



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

“Análisis espectral de la difusión colectiva de
partículas Brownianas confinadas en una
superficie esférica”

Tesis que presenta

Abraham Montañez Rodríguez

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Física

Director de tesis: Dr. Pedro González Mozuelos



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Unidad Zacatenco

Departamento de Física

“Análisis espectral de la difusión colectiva de
partículas Brownianas confinadas en una superficie
esférica”

Tesis que presenta
Abraham Montañez Rodríguez
para obtener el Grado de
Doctor en Ciencias
en la Especialidad de
Física

Director de Tesis:
Dr. Pedro González Mozuelos

*Esta tesis está dedicada a mi madre querida, cariñosa y hermosa.
Que siempre estará en la mente y el corazón de todos aquellos que la amamos.*

Agradecimientos

Agradezco a mis padres por haberme dado la oportunidad de estudiar en la Ciudad de México. A mi madre, aunque ya no te encuentras con nosotros, me hubiese gustado darte las gracias por motivarme a estudiar el posgrado en el programa de doctorado directo y decirte que al fin termine este proyecto. A mi padre, que con su ejemplo de trabajo me ha enseñado que para lograr el día hay que plantearse objetivos junto con las administración correcta del tiempo.

Agradezco a mis hermanos: Esaú, Isaac y Rut Celina por su apoyo y consejos que me han dado.

A ti, mi sustento diario de cariño y amor, gracias por apoyarme en este largo trayecto de estudio que he vivido contigo: licenciatura, maestría y doctorado. Te agradezco mucho, amor mio, Laura.

Pedro te agradezco por ser más que un director de tesis, fuiste durante este trayecto un buen guía, un buen asesor, un buen ser humano con tus conocidos y alumnos. Y espero que sigas así. De nuevo, te agradezco por haberme aceptado para ser parte de tus alumnos y enseñarme con hechos que más sabe el diablo por viejo que por diablo.

Agradezco a los doctores Mauricio Carbajal Tinoco, Iván Heredia de la Cruz, Ricardo López Fernández y Miguel Eduardo Uribe Paczka, por ser parte del comité de sinodales. Gracias por su apoyo en la revisión de la tesis.

Agradezco al CONACYT por otorgarme la beca de posgrado.

Resumen

Una comprensión más fundamental de los fenómenos fuera del equilibrio que involucran fluidos confinados en geometrías presenta, de hecho, un desafío difícil. En el presente estudio exploramos un enfoque espectral de la difusión colectiva de partículas Brownianas confinadas en espacios métricos completos adaptando la teoría dinámica de los funcionales de la densidad (DDFT, siglas en inglés). Encontramos una perspectiva más simple de la ecuación de difusión asociada a dicha teoría en términos del operador Laplaciano. Consecuentemente el enfoque espectral aquí diseñado es posible si es conocido el problema de eigenfunciones del operador de Laplace en el espacio de estudio.

Como caso particular, consideramos la difusión de nanopartículas funcionalizadas que se encuentran en la interfaz aceite-agua de una gota de aceite en una emulsión Pickering. Naturalmente, la descomposición espectral queda en términos de los armónicos esféricos. Realizamos un par de estudios en este sistema: El primero se basa en la evolución de la densidad de número cuando una de las nanopartículas funcionalizadas eventualmente sale de la interfaz aceite-agua. En este caso, el estudio fue complementado con simulación de dinámica Browniana (BD, siglas en inglés) realizado con una extensión innovadora del algoritmo de Ermak- McCammon desarrollado previamente por C. Quintana y P. González Mozuelos [16]. El enfoque DDFT simple aquí considerado proporciona una buena descripción de los resultados de BD. En particular, las predicciones teóricas para las tasas de decaimiento inicial de los modos de densidad local resultan ser casi exactas y encontramos que esto puede explicarse en términos de los valores y los vectores propios correspondientes a un potencial inicial. El segundo estudio es la electrodifusión de las partículas confinadas en la superficie de la gota. Los campos externos considerados son combinación lineal de campos electromagnéticos. La densidad de número inicialmente es constante y a medida que transcurre el tiempo se exhibe un par regímenes en la evolución espectral: régimen transitorio y régimen estacionario. En el régimen estacionario encontramos que el sistema exhibe resistencia ante la evolución temporal del campo externo.

Abstract

A more fundamental understanding of non-equilibrium phenomena involving fluids confined in geometries presents, indeed, a difficult challenge. In the present study we explore a spectral approach to the collective diffusion of Brownian particles confined in complete metric spaces adapting the dynamical density functional theory (DDFT). We find a simpler view of the diffusion equation associated with this theory in terms of the Laplacian operator. Consequently, the spectral approach designed here is possible if the problem of eigenfunctions of the Laplace operator in the study space is known.

As a particular case, we consider the diffusion of functionalized nanoparticles found at the oil-water interface of a drop of oil in a Pickering emulsion. Naturally, the spectral output remains in terms of spherical harmonics. We performed a couple of studies on this system: The first one is based on the evolution of the number density when one of the functionalized nanoparticles eventually leaves the oil-water interface. In this case, it was complemented with Brownian dynamics (BD) simulation performed with an innovative study extension of the Ermak-McCammon algorithm previously developed by C. Quintana and P. González Mozuelos [16]. The simple DDFT approach considered here provides a good description of BD results. In particular, the theoretical predictions for the initial decay rates of local density modes turn out to be almost exact and we find that this can be explained in terms of the values and eigenvectors corresponding to an initial potential. The second study is the electrodiffusion of the particles confined to the surface of the drop. The external fields considered are linear combinations of electromagnetic fields. The initial number density is constant and as time elapses a pair of regimes in the spectral evolution is exhibited: transient regime and steady regime. In the stationary regime we find that the system exhibits resistance to the temporal evolution of the external field.

Índice general

| | |
|--|-----------|
| Introducción | 1 |
| 1. Teoría dinámica de los funcionales de la densidad | 4 |
| 1.1. Ecuación de difusión | 5 |
| 1.2. Funcionales generalizados: energía libre, potencial químico y función de correlación. | 6 |
| 2. Descomposición espectral de la DDFT. | 8 |
| 2.1. Ecuación de la DDFT en términos del operador de Laplace. | 8 |
| 2.2. Gas ideal en presencia de un campo externo independiente del tiempo. | 10 |
| 2.3. Descomposición espectral | 10 |
| 3. Simulación de dinámica Browniana (BD) | 14 |
| 3.1. Dinámica Browniana | 14 |
| 4. Difusión colectiva de un sistema de nanopartículas sobre una superficie esférica | 17 |
| 4.1. Modelo del sistema y aproximaciones | 18 |
| 4.2. Resultados | 20 |
| 5. Electrodifusión | 33 |
| 5.1. Superposición de campos electromagnéticos. Potencial externo $\beta\phi(\mathbf{x}, t)$. | 34 |
| 5.2. Modelo y aproximaciones | 35 |
| 5.3. Campo eléctrico uniforme oscilatorio | 36 |
| 5.4. Resultados; $A_z = 1000$, $T = 100\tau_0$ | 36 |
| 5.5. Campo eléctrico elíptico | 38 |
| 5.6. Resultados; $A_z = 1000$, $A_y = 1/2\sqrt{3/\pi}A_z$ y $T = 100\tau_0$ | 39 |
| Conclusiones | 42 |

| | |
|--|----|
| A. Operadores diferenciales | 47 |
| B. El problema generalizado de Sturm-Liouville | 49 |
| C. La ecuación de Orstein-Zernike para superficies esféricas | 53 |
| D. Enfoque de BD para superficies esféricas | 54 |
| Bibliografía | 55 |

Índice de figuras

| | | |
|------|---|----|
| 4.1. | Representación esquemática de nuestro sistema. Las partículas Brownianas (puntos rojos) están restringidas a moverse sobre la esfera de radio R , cada posición de cada una de las partículas está caracterizada por θ y ϕ . En este instante el campo externo es generado por una partícula localizada en \mathbf{r}^0 | 20 |
| 4.2. | Coefficientes $\tilde{h}^\circ(l t_0) = 4\pi R^2 \tilde{\rho}^\circ(l t_0)/N - \delta_{l0}$ correspondientes a $N = 20$ y $N = 60$ obtenidos de simulaciones de BD con $r_0 = R$ (es decir, la partícula externa es inicialmente localizada en la superficie de la esfera). Los parámetros son $R = 100$ nm, $\kappa^{-1} = 96$ nm, $A = 1146.6$ nm y $\alpha^{-1} = 0.1$ nm. | 22 |
| 4.3. | Evolución temporal de $\rho(\theta, t)/\rho_B$ (DDFT) para $N = 20$ con: (A) $t = t_0$, (B) $t = t_0 + 200\tau_o$, (C) $t = t_0 + 500\tau_o$. Los otros parámetros son los valores mostrados en la Figura 4.2. | 26 |
| 4.4. | Evolución de $Q(l t)$ para $N = 20$ y tres ejemplos de l ; DDFT vs BD. Los demás parámetros son como en la Figura 4.3 | 27 |
| 4.5. | Evolución de $Q(l t)$ para $N = 20$ y dos ejemplos de l ; DDFT vs BD. Los demás parámetros son como en la Figura 4.3 | 27 |
| 4.6. | Evolución de $Q(l t)$ para $N = 20$ y dos ejemplos de l ; DDFT vs BD. Los demás parámetros son como en la Figura 4.3 | 28 |
| 4.7. | Evolución de $Q(l t)$ para $N = 60$ y tres ejemplos de l ; DDFT vs BD. Los demás parámetros son como en la Figura 4.3 | 28 |
| 4.8. | Evolución de $Q(l t)$ para $N = 60$ y dos ejemplos de l ; DDFT vs BD. Los demás parámetros son como en la Figura 4.3 | 29 |
| 4.9. | Razones de los eigenvalores $\lambda^{(R)}(l, t_0)$, correspondientes al potencial externo renormalizado $\phi^{(R)}(\hat{x}, t_0)$, respecto a sus valores asintóticos $l(l + 1)D_0/R^2$ para las condiciones dadas en la Figura 4.2 | 29 |

| | |
|---|----|
| 4.10. Tres casos representativos de $\mathfrak{s}(l; r t_0)$, definidos en la Ecuación 4.8, correspondiente a las condiciones de las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6. | 30 |
| 4.11. Otros casos representativos de $\mathfrak{s}(l; r t_0)$, definidos en la Ecuación 4.8, correspondiente a las condiciones de las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6. | 30 |
| 4.12. Tres casos representativos de $\mathfrak{s}(l; r t_0)$, definidos en la Ecuación 4.8, correspondiente a las condiciones de las Figuras 4.7 y 4.8. | 31 |
| 4.13. Otros casos representativos de $\mathfrak{s}(l; r t_0)$, definidos en la Ecuación 4.8, correspondiente a las condiciones de las Figuras 4.7 y 4.8. | 31 |
| 4.14. Comparación entre los resultados de BD y DDFT para las pendientes iniciales de las funciones $Q(l t)$ para las condiciones de la Figura 4.2 . . . | 32 |
| 5.1. Evolución de los coeficientes $Q(l, m t^*)$ con $m = 0$ y $l = 0, 1, 2, 4$. Intervalo del régimen transitorio de $t^* = 0$ a $t^* = 300$. Intervalo del régimen estacionario de $t^* = 3250$ a $t^* = 3500$ | 38 |
| 5.2. Evolución de los coeficientes $Q(l, m t^*)$ con $m = 0$ y $l = 0, 1, 2, 4, 5, 6$ en el periodo $t^* \in [3396, 3496]$ | 39 |
| 5.3. Serie de tiempo de la densidad normalizada $\rho(\mathbf{x}, t)/\rho_B$. En todo momento la densidad se encuentra simétricamente distribuida respecto al eje de simetría Z. Inicialmente la densidad es mayor cerca del polo norte, posteriormente evoluciona hacia el polo sur (por efecto del campo eléctrico). En el instante de tiempo ($t^* = 25$) se encuentra alrededor del ecuador. | 40 |
| 5.4. Serie de tiempo de la densidad ($\rho(\mathbf{x}, t)/\rho_B$). En todo momento las partículas se encuentran simétricamente distribuidas respecto al eje de simetría. En el tiempo $t^* = 50$ se encuentran en el polo sur, posteriormente se desplazan hacia el polo norte (por efecto del campo eléctrico). En un instante de tiempo ($t^* = 75$) se encuentran alrededor del ecuador. | 41 |
| 5.5. Evolución de los coeficientes $Q(l, m t^*)$ con $l = 0, 1, 2, 4$ y $l \geq m \geq -l$. Intervalo del régimen transitorio de $t^* = 0$ a $t^* = 300$. Intervalo del régimen estacionario de $t^* = 3350$ a $t^* = 3500$ | 42 |
| 5.6. Evolución de los coeficientes $Q(l, m t^*)$ con $l = 0, 1, 2$ y $l \geq m \geq -l$ en el periodo $t^* \in [3396, 3496]$ | 43 |

- 5.7. Serie de tiempo de la densidad $(\rho(\mathbf{x}, t)/\rho_B)$ (vista de frente al plano XZ). Conforme transcurre el tiempo la densidad de partículas rota hacia el frente y cambia de forma; al inicio ($t^* = 0$) la densidad alcanza valores más grandes en el polo norte que al tiempo $t^* = 25$. En el instante $t^* = 25$ se aprecian un par de lóbulos (regiones amarillas) que se desvanecen al rededor. 43
- 5.8. Serie de tiempo de la densidad $(\rho(\mathbf{x}, t)/\rho_B)$ (vista de frente al plano XY). Conforme transcurre el tiempo la densidad de partículas rota hacia el frente y cambia de forma; al tiempo ($t^* = 0$) la densidad alcanza valores más grandes en el polo norte que al tiempo $t^* = -25$. En el instante $t^* = 0$ se aprecian un par de lóbulos (regiones café-rojo) que se desvanecen al rededor. 44

Introducción

El desarrollo de teorías y técnicas necesarias para el estudio de fluidos coloidales restringidos a moverse en caminos o superficies se ha convertido en tema de interés en los últimos años [5, 6, 7, 8, 9, 16]. Aumentar nuestro entendimiento de las propiedades estáticas o dinámicas de estos sistemas debería proporcionar información útil sobre muchos procesos notables en la fisicoquímica, por ejemplo: la difusión lateral de proteínas en membranas [23], el arreglo de membranas magnetoelásticas [24], etc. El conocimiento obtenido de este esfuerzo no sólo debería aclarar muchos de los fenómenos fisicoquímicos y/o biológicos sobresalientes que aún permanecen en su mayoría sin explicación, sino también mejorar y ampliar nuestra capacidad para controlar y manipular importantes aplicaciones industriales y biomédicas de este tipo de sistemas complejos [25].

La teoría dinámica de los funcionales de la densidad (DDFT) proporciona una excelente descripción de la evolución de la densidad de número de las partículas Brownianas [1, 3], incluso para dos dimensiones [2]. La suposición básica de este enfoque es que el sistema tiene una dinámica de relajación, es decir, una en que los momentos y la energía cinética se disipan a través de las colisiones a un ritmo mucho más rápido que el cambio en las configuraciones espaciales de las partículas observables; por lo tanto, la distribución y las correlaciones de las velocidades no juegan un papel relevante en la descripción dinámica de dicho sistema. De hecho, esta es una situación típica para las suspensiones coloidales en general, incluso para las partículas surfactantes que estabilizan las gotas de aceite esféricas suspendidas en agua en las emulsiones Pickering [26].

Una realización particular de estos tensioactivos mesoscópicos se logra con nanopartículas de oro funcionalizadas con polietilenglicol hidrofílico y alcanotiol hidrofóbico [27]. De esta forma, el componente hidrofóbico ancla cada nanopartícula a la superficie de una gota de aceite, mientras que sus cadenas hidrofílicas permanecen inmersas en el entorno acuoso; las capas coloidales resultantes que encierran cada gota de aceite evitan su coalescencia. Dado el tamaño relativamente pequeño de estas nanopartículas y la viscosidad bastante alta que experimentan en la interfaz aceite-agua, este sistema

experimental se convierte así en un ejemplo de un fluido bidimensional con el tipo de dinámica de relajación susceptible de una descripción DDFT: la emulsión de fondo fija la temperatura y las velocidades de las nanopartículas adsorbidas decaen comparativamente mucho más rápido que sus configuraciones espaciales. Una descripción más completa de este tipo de sistemas sin duda debería mejorar nuestra comprensión de las emulsiones de Pickering en general, que de hecho tienen muchas aplicaciones potenciales [28].

En esta primera aproximación al problema, las interacciones hidrodinámicas entre las partículas brownianas se desprecian por simplicidad, por lo que asumimos la forma $D_{ij} = D_0 \mathbf{I} \delta_{ij}$ para el tensor de difusión correspondiente que involucra dos partículas ubicadas en \mathbf{r}_i y \mathbf{r}_j , respectivamente, donde D_0 es la constante de difusión de partículas libres pertinentes e \mathbf{I} es el tensor de identidad. Luego, este manuscrito presenta una implementación del enfoque DDFT para partículas brownianas confinadas para moverse en una superficie esférica mediante el uso de expansiones en armónicos esféricos que transforman la ecuación de difusión de interés en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas. Posteriormente, este conjunto de ecuaciones se puede resolver fácilmente con métodos numéricos comunes. Estas expansiones permiten, también, el análisis espectral de los procesos de relajación resultantes de una distribución inicial de partículas fuera del equilibrio. Los resultados de DDFT se comparan con los resultados de simulaciones numéricas realizadas con el método desarrollado previamente para este tipo de sistemas [16], que es una extensión del conocido enfoque de Ermak-McCammon [29] para superficies esféricas. Encontramos que la teoría de líquidos proporciona una buena descripción de las características más notables observadas en los resultados de la simulación.

El diseño de la tesis es el siguiente: En el Capítulo 1 se da una breve descripción de la ecuación de difusión de la función de densidad de número diseñada por Marconi y Tarazona, la descomposición espectral de la DDFT es estudiada de forma general en el Capítulo 2, en el Capítulo 3 se expone de forma breve el algoritmo, desarrollado por C. Quintana y P. González Mozuelos [16], de la simulación de dinámica Brownianas sobre una superficie esférica, en el Capítulo 4 se estudia el fenómeno de auto-organización de las nanopartículas funcionalizadas, cuando eventualmente una de estas partículas se desprende de la interfaz aceite-agua, en el Capítulo 5 se estudia la difusión colectiva de las nanopartículas funcionalizadas sobre la superficie esférica debido a campos eléctricos, fenómeno conocido como electrodifusión. En estos últimos dos capítulos se incluyen los resultados obtenidos.

Por último, el manuscrito contiene cuatro apéndices: En el Apéndice A se presentan los operadores diferenciales en espacios de Riemann, una breve explicación del problema generalizado de Sturm-Liouville es dada en el Apéndice B, en el Apéndice C se detalla el procedimiento para obtener la función de correlación c_B de bulto en la esfera, y el Apéndice D presenta la ecuación estocástica de la torca, que es el punto de partida de la dinámica Browniana.

Capítulo 1

Teoría dinámica de los funcionales de la densidad

En el año de 1998 Umberto M. B. Marconi y Pedro Tarazona [1] llevaron a cabo una idea, diseñar una teoría con la cual fuera posible estudiar la dinámica de relajación de un sistema de partículas que interactúan sujetas a ruido térmico. Trabajando con la teoría dinámica de Langevin junto con el cálculo estocástico de Ito encontraron una ecuación de difusión para la densidad promedio de número. La cual, por la naturaleza de su forma, es un tipo de generalización de la ecuación de Fick que describe el proceso de difusión de materia o energía en un medio en el que no existe equilibrio químico o térmico.

La teoría, por diseño, tiene algunas deficiencias, por ejemplo, no cumple a priori el teorema de fluctuación-disipación que relaciona la respuesta de un sistema a una perturbación externa con la correlación de fluctuaciones en el equilibrio térmico. Sin embargo, es grato encontrar que tiene un gran éxito y aceptación dentro de la comunidad científica [2]. De acuerdo con distintos trabajos de diversas disciplinas en los cuales ha sido aplicada se ha demostrado que es una buena aproximación teórica de los sistemas que se están fuera del equilibrio, lo cual da validez de la misma. Además, la publicación de esta teoría fue parteaguas para que otros investigadores propusieran nuevas perspectivas sobre los sistemas fuera del equilibrio. Entre estos enfoques se tiene, por ejemplo, el trabajo realizado unos años más tarde por Archer y Evans [3] donde encontraron una ecuación de difusión semejante a la ecuación de Marconi y Tarazona. Considerando la ecuación de Schmoluchowsky - que describe la evolución temporal de la función de probabilidad N partículas brownianas- junto con cálculos y aproximaciones, encontraron una teoría que no estaba limitada a sistemas de partículas que están

expuestas un potencial dependiente de la posición (hipótesis de Marconi y Tarazona) sino que también da la posibilidad de considerar potenciales externos que dependen del tiempo.

Hoy en día existen diferentes interpretaciones y/o teorías de la dinámica de los funcionales de la densidad que se aplican en diferentes campos, a saber: ciencia de materiales, química, biología, hidrodinámica, etc. Y que se han utilizado para estudiar diferentes fenómenos, como: segregación, cristalización, etc.

Una breve descripción de la ecuación de difusión de la función de densidad de número diseñada por Marconi y Tarazona se expondrá aquí. Además, algunos conceptos de la teoría clásica de los funcionales de la densidad (DFT) serán generalizados.

1.1. Ecuación de difusión

La ecuación de difusión de la teoría dinámica de los funcionales de la densidad diseñada por Marconi y Tarazona está dada por

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = D_0 \nabla \cdot (\rho(\mathbf{x}, t) \nabla \frac{\delta \beta F[\rho(\mathbf{x}, t)]}{\delta \rho(\mathbf{x}, t)}), \quad (1.1)$$

junto con

$$F[\rho(\mathbf{x}, t)] = \beta^{-1} \int_{\Omega} dw \rho(\mathbf{x}, t) (\log(\Lambda_D^d \rho(\mathbf{x}, t)) - 1) + \int_{\Omega} dw \rho(\mathbf{x}, t) \phi(\mathbf{x}, t) + \Delta F[\rho(\mathbf{x}, t)], \quad (1.2)$$

donde D_0 es el coeficiente de difusión de las partículas en el medio (obtenido a través de la medición del desplazamiento cuadrático medio de las partículas inmersas en el solvente), $\beta \equiv (k_B T)^{-1}$ con k_B la constante de Boltzmann, Λ_D la correspondiente longitud de onda térmica de De Broglie, la densidad promedio de número está dada por $\rho(\mathbf{x}, t)$, el funcional $F[\rho(\mathbf{x}, t)]$ depende de la función de la densidad, del campo externo y la energía de exceso –la cual está relacionada con el funcional de correlación directa, estudiada más adelante–. Los dos primeros términos corresponden al gas ideal sujeto a un campo externo; se verá más adelante que si las partículas no interactúan y el campo externo es independiente del tiempo el problema en cuestión es idéntico al problema de Smoluchowsky correspondiente, y la solución estacionaria es la distribución de Boltzmann. Propiedades como esta para el gas ideal serán estudiadas más adelante.

Reescribiendo la ecuación (1.1) como:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{x}, t) = 0, \quad (1.3)$$

se obtiene la ecuación de continuidad del modelo teórico. Esta ecuación relaciona la variación temporal de la densidad promedio de número en el volumen infinitesimal localizado en \mathbf{x} al tiempo t con el flujo de partículas que atraviesa la frontera de dicho volumen. El campo vectorial $\mathbf{J}(\mathbf{x}, t)$ es conocido como flujo de densidad –este flujo puede ser irrotacional o puede tener vórtices. Naturalmente, el flujo de densidad se define por:

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}, t) = -D_0 \rho(\mathbf{x}, t) \nabla \frac{\delta \beta F[\rho(\mathbf{x}, t)]}{\delta \rho(\mathbf{x}, t)}. \quad (1.4)$$

La densidad promedio de número, por definición, tiene la siguiente propiedad

$$\int_{\Omega} dw \rho(\mathbf{x}, t) = N, \quad (1.5)$$

donde N es el número de partículas que se encuentran en la región Ω en un instante de tiempo y dw es la medida o diferencial de volumen.

1.2. Funcionales generalizados: energía libre, potencial químico y función de correlación.

Por su similitud con la forma del funcional de energía libre en equilibrio llamaremos ahora en adelante al funcional $F[\rho(\mathbf{x}, t)]$ “funcional de energía libre generalizado”.

Las ecuaciones (1.1) y (1.2) forman un sistema abierto de ecuaciones, y el trabajo intelectual para resolver este tipo de ecuación es proponer/diseñar una expresión exacta ó dar una aproximación del funcional de energía de exceso generalizado¹ –actividad realizada recurrentemente en la teoría clásica de DFT, por ejemplo, la ecuación de HNC como complemento de la ecuación de Orstein-Zernike.

¹Marconi y Tarazona como aproximación para la función de energía de exceso ($\Delta F[\rho(\mathbf{x}, t)]$) de un sistema unidimensional de varillas macizas utilizaron la misma forma de la expresión exacta del funcional de energía de exceso del mismo sistema en equilibrio termodinámico (deducido por J.K Percus en 1976)

Desarrollando cálculos variacionales del funcional de energía libre generalizado respecto a la densidad de número en cada instante de tiempo, se obtiene

$$\beta\mu(\mathbf{x}, t) =: \frac{\delta\beta F[\rho(\mathbf{x}, t)]}{\delta\rho(\mathbf{x}, t)} = \log(\Lambda_D^d \rho(\mathbf{x}, t)) + \beta\phi(\mathbf{x}, t) - C^{(1)}[\rho(\mathbf{x}, t)], \quad (1.6)$$

donde la función definida en esta ecuación, $\beta\mu(\mathbf{x}, t)$, es llamada potencial químico generalizado, dado que tiene la misma forma que su homóloga de la teoría clásica de DFT. Naturalmente, el funcional $-C^{(1)}[\rho(\mathbf{x}, t)]$ es definido como la derivada variacional de la energía de exceso generalizada respecto a densidad de número en cada instante de tiempo. A este funcional lo llamaremos función de correlación directa generalizada –por las mismas razones que el potencial químico generalizado–. La ecuaciones (1.1) y (1.6) siguen formando un sistema abierto de ecuaciones, dado que el funcional de correlación directa generalizado no se conoce a priori. Por lo menos, para el caso de partículas no interactuantes ($C^{(1)}[\rho(\mathbf{x}, t)] = 0$) el sistema de ecuaciones es soluble, dado que la evolución del sistema sólo depende del potencial externo y del estado inicial del sistema.

Capítulo 2

Descomposición espectral de la DDFT.

Como se vio anteriormente, la ecuación de difusión diseñada por Marconi y Tarazona es una ecuación diferencial parcial en términos de las derivadas parciales temporal y espacial. Más aún, está en términos del operador divergencia y gradiente, sin embargo, es una ecuación escalar. Resolver analíticamente este tipo de ecuaciones representa un trabajo arduo y generalmente no existen muchas soluciones analíticas. Un método para solucionar este tipo de problemas es transformar la ecuación correspondiente en un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales ordinarias, y posteriormente solucionarlo analítica o numéricamente. En este capítulo expondremos tal proceso, el cual es una contribución original de nuestro trabajo hacia posibles investigaciones en esta rama del conocimiento, además ha sido parteaguas en nuestra línea de investigación.

2.1. Ecuación de la DDFT en términos del operador de Laplace.

Utilizando las propiedades de los operadores divergencia y gradiente obtuvimos una perspectiva más simple de la ecuación de difusión. Esta se basa en que la ecuación de difusión queda en términos del operador laplaciano. La ventaja de esta perspectiva es que si es conocido el problema de eigenfunciones y eigenvalores del operador de Laplace en la región de estudio –como sucede en nuestro caso–, entonces siempre es posible simplificar el problema que está basado en derivadas parciales a un problema de un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales ordinarias. A continuación, se mostrará el

procedimiento con el cual se obtuvo esta perspectiva de la ecuación de difusión.

Primero, aplicando las operaciones del operador divergencia en el miembro derecho de la ecuación (1.1) junto con la ecuación (1.6), donde hemos definido $\beta\phi^{(R)}(\mathbf{x}, t) = \beta\phi(\mathbf{x}, t) - C^{(1)}[\rho(\mathbf{x}, t)]$ por comodidad, encontramos

$$\frac{\partial\rho(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = D_0[\nabla^2\rho(\mathbf{x}, t) + \nabla \cdot (\rho(\mathbf{x}, t)\nabla\beta\phi^{(R)}(\mathbf{x}, t))]. \quad (2.1)$$

Ahora desarrollando el segundo término, se obtiene

$$\nabla \cdot (\rho(\mathbf{x}, t)\nabla\beta\phi^{(R)}(\mathbf{x}, t)) = \nabla\rho(\mathbf{x}, t) \cdot \nabla\beta\phi^{(R)}(\mathbf{x}, t) + \rho(\mathbf{x}, t)\nabla^2\beta\phi^{(R)}(\mathbf{x}, t), \quad (2.2)$$

utilizando (B.6) en el primer término de esta ecuación queda expresado como

$$\begin{aligned} \nabla\rho(\mathbf{x}, t) \cdot \nabla\beta\phi^{(R)}(\mathbf{x}, t) &= \frac{1}{2}\nabla^2(\rho(\mathbf{x}, t)\beta\phi^{(R)}(\mathbf{x}, t)) - \frac{1}{2}\rho(\mathbf{x}, t)\nabla^2\beta\phi^{(R)}(\mathbf{x}, t) \\ &\quad - \frac{1}{2}\beta\phi^{(R)}(\mathbf{x}, t)\nabla^2\rho(\mathbf{x}, t). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Sustituyendo esta relación en la ecuación (2.2) y posteriormente el resultado en la ecuación (2.1) se concluye que la ecuación de difusión ya no depende de la divergencia ni del gradiente y solo ha quedado en función del laplaciano, la cual tienen la siguiente forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial\rho(\mathbf{x}, t)}{\partial t} &= D_0[\nabla^2\rho(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{2}\nabla^2(\rho(\mathbf{x}, t)\beta\phi^{(R)}(\mathbf{x}, t)) + \frac{1}{2}\rho(\mathbf{x}, t)\nabla^2\beta\phi^{(R)}(\mathbf{x}, t) \\ &\quad - \frac{1}{2}\beta\phi^{(R)}(\mathbf{x}, t)\nabla^2\rho(\mathbf{x}, t)]. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Más aún, este procedimiento no depende de la región de interés ni del sistema de coordenadas con el cual se describe. Entonces, en principio, se pueden estudiar distintos sistemas en diversos espacios. Lo cual lo vuelve un resultado general y original de esta investigación.

2.2. Gas ideal en presencia de un campo externo independiente del tiempo.

Antes de avanzar con el estudio espectral se estudiará el caso del gas ideal en presencia de un campo externo independiente del tiempo. En esta situación $\beta\phi^{(R)}(\mathbf{x}, t) = \beta\phi(\mathbf{x})$, dado que la función de correlación es nula ($C^{(1)}[\rho(\mathbf{x}, t)] = 0$). Con lo anterior, la ecuación (2.1) se reduce a

$$\frac{\partial\rho(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = D_0[\nabla^2\rho(\mathbf{x}, t) + \nabla \cdot (\rho(\mathbf{x}, t)\nabla\beta\phi(\mathbf{x}))]. \quad (2.5)$$

Luego, sustituyendo en la ecuación anterior el ansatz $\rho(\mathbf{x}, t) = R(\mathbf{x})\exp(-\lambda t)$ encontramos

$$-\lambda R(\mathbf{x}) = D_0[\nabla^2 R(\mathbf{x}) + \nabla \cdot (R(\mathbf{x})\nabla\beta\phi(\mathbf{x}))], \quad (2.6)$$

por último, si consideramos la transformación $R(\mathbf{x}) = \exp(-\beta\phi(\mathbf{x}))\xi(\mathbf{x})$ obtenemos

$$D_0\nabla \cdot [\exp(-\beta\phi(\mathbf{x}))\nabla\xi(\mathbf{x})] = -\lambda \exp(-\beta\phi(\mathbf{x}))\xi(\mathbf{x}). \quad (2.7)$$

Este resultado tiene la forma del problema generalizado de Sturm-Liouville (estudiado en el Apéndice B) –Si el espacio es unidimensional el problema se reduce al problema clásico de Sturm-Liouville–. En este caso $w(\mathbf{x}) = \exp(-\beta\phi(\mathbf{x}))$, $p(\mathbf{x}) = D_0w(\mathbf{x})$, y $q(\mathbf{x}) = 0$; lo cual nos garantiza, con las debidas hipótesis, que todos los eigenvalores λ son reales no negativos, y que la solución general para la evolución del perfil de densidad puede expresarse como la superposición de modos ortonormales decrecientes. Cabe destacar que este resultado no depende del espacio, es decir, es un resultado general –deducido en esta investigación–.

2.3. Descomposición espectral

Como se vio anteriormente, la ecuación de DDFT (ver Ecuación 2.4) puede ser descrita en términos del operador laplaciano: como producto de funciones, etc. Por otro lado, para diseñar el sistema acoplado de ecuaciones diferenciales ordinarias descrito al inicio del capítulo es necesario conocer un par de propiedades fundamentales de los espacios completos. Además, conocer el problema de Helmholtz.

Aquí se darán estas propiedades para el sistema en cuestión (superficie esférica). Sin embargo, la metodología puede aplicarse a todo espacio en donde se conozcan dichas propiedades. A continuación, se muestran estas propiedades fundamentales:

- El conjunto de funciones $Y_{lm}(\hat{x})$ conocidas como armónicos esféricos forman una base completa de la esfera $S^2 \in R^3$. Por consecuencia, cualquier función $f(\hat{x})$ se puede expresar como

$$f(\hat{x}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \tilde{f}(l, m) Y_{lm}(\hat{x}), \quad (2.8)$$

con $\mathbf{x} = R\hat{x}$, donde R es el radio de la esfera y $\hat{x} = (\sin \phi \cos \theta, \sin \phi \sin \theta, \cos \theta)$ es el vector unitario radial, además

$$\tilde{f}(l, m) = \oint d\hat{x} f(\hat{x}) Y_{lm}^*(\hat{x}). \quad (2.9)$$

En particular cualquier producto de armónicos esféricos es combinación lineal de armónicos esféricos, dado por:

$$Y_{rs}(\hat{x}) Y_{uv}(\hat{x}) = \sum_{l, m} \mathcal{H}(r, s; u, v; l, m) Y_{lm}(\hat{x}), \quad (2.10)$$

donde

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(r, s; u, v; l, m) &= \oint Y_{rs}(\hat{x}) Y_{uv}(\hat{x}) Y_{lm}^*(\hat{x}) \\ &= \sqrt{\frac{(2r+1)(2u+1)}{4\pi(2l+1)}} \langle r, s; u, v | l, m \rangle \langle r, 0; u, 0 | l, 0 \rangle \end{aligned} \quad (2.11)$$

y los símbolos $\langle r, s; u, v | l, m \rangle$ son los coeficientes de Clebsch-Gordan [12].

- Problema de Helmholtz. En este espacio las eigenfunciones del operador de Laplace son los armónicos esféricos, con

$$R^2 \nabla^2 Y_{lm}(\hat{x}) = -l(l+1) Y_{lm}(\hat{x}). \quad (2.12)$$

Considerando las anteriores propiedades junto con la Ecuación 2.4 se obtiene el siguiente arreglo matricial (sistema acoplado de ecuaciones diferenciales ordinarias):

$$\frac{R^2}{D_0} \frac{\tilde{\rho}(l, m|t)}{dt} = - \sum_{r,s} L(l, m; r, s|t) \tilde{\rho}(r, s|t) \quad (2.13)$$

donde

$$L(l, m; r, s|t) = l(l+1)\delta_{lr}\delta_{ms} - M(l, m; r, s|t) \quad (2.14)$$

con

$$M(l, m; r, s|t) = \frac{1}{2} \sum_{u,v} \mathcal{G}(r, s; u, v; l, m) \beta \tilde{\phi}^{(R)}(u, v|t) \quad (2.15)$$

y

$$\mathcal{G}(r, s; u, v; l, m) = [r(r+1) - u(u+1) - l(l+1)] \mathcal{H}(r, s; u, v; l, m). \quad (2.16)$$

Estas últimas cuatro ecuaciones comprenden la descomposición espectral de la ecuación de DDFT, y ahora en adelante nos referiremos a este sistema de ecuaciones como “sistema espectral”. Este resultado permite resolver la ecuación de DDFT sin la necesidad de resolver ecuaciones diferenciales parciales.

Un resultado importante de este sistema de ecuaciones es que $L(0, 0; r, s|t) = 0$ para cualquier (r, s) , consecuentemente $\tilde{\rho}(0, 0|t)$ es independiente del tiempo. Por otro lado, se tiene $4\pi R^2 \tilde{\rho}(0, 0|t) = \sqrt{4\pi} N$; lo cual concuerda con la conservación del número de partículas.

El sistema de ecuaciones de dicha descomposición espectral, naturalmente, es un sistema incompleto, y se necesita complementar con una expresión para la función de correlación ($C^{(1)}(\mathbf{x}, t)$).

Observando el sistema espectral se tiene la concepción de resolver un sistema infinito de ecuaciones. Sin embargo, muchos coeficientes $\tilde{\rho}'s$ son despreciables, es decir, existe un l_{corte} para el cual cualquier $l \geq l_{corte}$ se tiene $\tilde{\rho}(l, m) \approx 0$; l_{corte} depende del problema de estudio. Por lo cual existe un conjunto finito de modos que son de estudio, y el problema se simplifica a un sistema finito de ecuaciones. Este problema puede ser resuelto a través de métodos numéricos, por ejemplo: método de Euler o algún método de Runge-Kutta.

En el caso del gas ideal en presencia de un campo externo independiente del tiempo ($\beta \phi^{(R)}(l, m|t) = \beta \phi(l, m)$) la matriz $L(l, m; r, s|t)$, consecuentemente, es independiente

del tiempo. Es más conveniente en este caso reformular (2.7) en la forma de la Ecuación (B.12), donde $\tilde{q}(r, s) = 0$, $\tilde{p}(r, s) = D_0\tilde{w}(r, s)$, y

$$\tilde{w}(r, s) = \oint d\hat{x} \exp(-\beta\phi(\hat{x}))Y_{rs}^*(\hat{x}). \quad (2.17)$$

Esto nos permite encontrar los correspondientes modos $\tilde{\chi}_0(r, s)$, y por lo tanto determinar cada $\tilde{\rho}(r, s|t)$ como la suma de estos modos:

$$\tilde{\rho}(l, m|t) = \sum_{r,s} U(l, m; r, s) \exp\{-\lambda(r, s)(t - t_x)\}\tilde{\chi}_0(r, s) \quad (2.18)$$

donde $\lambda(r, s)$ es el eigenvalor asociado al modo $\tilde{\chi}_0(r, s)$ (ver Ecuación (B.5)) y la matriz con elementos $U(l, m; r, s)$ tiene las propiedades indicadas al término del Apéndice B. Es útil, para futuras referencias, reformular la Ecuación 2.18 en la notación matricial:

$$\tilde{\rho}(t) = U \exp\{-\Lambda(t - t_x)\}U^{-1}\tilde{\rho}(t_x), \quad (2.19)$$

ya que $\tilde{\chi}_0 = U^{-1}\tilde{\rho}(t_x)$, donde Λ es la matriz diagonal de eigenvalores $\lambda(r, s)$. Finalmente, en el caso de $\beta\tilde{\phi}(u, v) = 0$ para cualquier (r, s) uno recupera el resultado establecido $\lambda(l, m) = l(l+1)D_0/R^2$ con $U(l, m; r, s) = \delta_{lr}\delta_{ms}$ obtenido por P. Casto-Villareal y sus colaboradores [8].

Capítulo 3

Simulación de dinámica Browniana (BD)

En el presente capítulo se expondrá de manera breve el algoritmo utilizado para realizar la simulación de dinámica Browniana; desarrollado por C. Quintana y P. González-Mozuelos [16]. Este algoritmo considera rotaciones de cada una de las partículas sobre círculos máximos en la superficie esférica. Estas rotaciones, naturalmente, son producidas por: la interacción partícula-partícula; la interacción partícula-campo externo; por el ruido estocástico debido a las partículas del solvente; y naturalmente, por la restricción del desplazamiento de dichas partículas sobre la superficie. Los resultados de aplicar este enfoque a distintos sistemas –considerando las condiciones pertinentes del sistema– se comparan con los resultados obtenidos de la DDFT para un sistema en específico; como se verá en el Capítulo 4.

3.1. Dinámica Browniana

Considerando un sistema de N partículas Brownianas confinadas a moverse sobre una superficie esférica. La dinámica Browniana (BD por sus siglas en inglés) aplicada en el presente estudio es dada básicamente por los pasos elementales

$$\mathbf{r}^i(t + \Delta t) = \mathbf{r}^i(t) \cos(\Delta\chi^i(t)) + [\hat{n}^i(t) \times \mathbf{r}^i(t)] \sin(\Delta\chi^i(t)) \quad (3.1)$$

para $i = 1, 2, \dots, N$, los cuales generan una nueva configuración $\{\mathbf{r}^i(t + \Delta t), \dots, \mathbf{r}^N(t + \Delta t)\}$ dada previamente la configuración $\{\mathbf{r}^i(t), \dots, \mathbf{r}^N(t)\}$.

Las cantidades $\Delta\chi^i(t)$ y $\hat{n}^i(t)$ empleadas aquí son obtenidas a partir de la relación:

$$\Delta\chi^i(t)\hat{n}^i(t) = \frac{1}{R^2}\mathbf{r}^i(t) \times (\mathbf{K}^i(t) + \beta\mathbf{F}_D(t)D_0\Delta t) \quad (3.2)$$

ver Apéndice D; esto es, el ángulo $\Delta\chi^i(t)$ es dado por la magnitud de la torca neta dada por el miembro derecho de esta ecuación, mientras que $\hat{n}^i(t)$ es el vector unitario dado por su dirección. El correspondiente desplazamiento aleatorio $\mathbf{K}^i(t)$ es construido de la forma siguiente: en cada instante de tiempo y para cada partícula los tres números aleatorios K_η^i provienen de una distribución Gaussiana multivariable con condiciones

$$\langle K_\eta^i \rangle = 0 \quad (3.3)$$

y

$$\langle K_\eta^i(t)K_\xi^j(t + \Delta t) \rangle = 2\delta_{ij}\delta_{\eta\xi}\Delta t \quad (3.4)$$

son generados para $\eta, \xi = x, y, z$ y $i, j = 1, 2, \dots, N$. Esta prescripción, consecuentemente, incorpora la relación de fluctuación-disipación para el movimiento Browniano de cada partícula (ver Ecuación D.2). El término determinista, por otro lado, es calculado a partir

$$\mathbf{F}_D(t) = -\frac{\partial\hat{V}_N(\mathbf{r}^1, \dots, \mathbf{r}^i|t)}{\partial\mathbf{r}^i(t)} \quad (3.5)$$

donde $\hat{V}_N(\mathbf{r}^1, \dots, \mathbf{r}^i|t)$ es la energía potencial: contiene términos de interacción entre partículas e interacción con algún campo externo. Ésta es evaluada instantáneamente en la configuración $\{\mathbf{r}^i(t), \dots, \mathbf{r}^N(t)\}$. Ciertamente, el paso de tiempo Δt debe ser lo suficientemente pequeño para garantizar que el cambio de la fuerza determinista durante este desplazamiento sea lo suficientemente pequeño.

Las propiedades dependientes del tiempo de nuestro modelo se determinan considerando los promedios sobre el ensamble de un número G de diferentes configuraciones iniciales, que se generan colocando aleatoriamente N partículas sobre la superficie esférica. Hemos usado la interpretación generalizada de promedio en el ensamble sobre una colección de sistemas cuyos microestados son preparados de acuerdo con ciertas condiciones iniciales [17]. Denotamos por t_{in} el tiempo correspondiente a este conjunto de configuraciones iniciales.

Luego se permite que las configuraciones evolucionen en cada instante de acuerdo con el algoritmo descrito anteriormente, considerando el potencial externo $\beta\phi(\mathbf{r})$. El valor del potencial $\hat{V}_N(\mathbf{r}^1, \dots, \mathbf{r}^i|t)$ es también monitoreado para cada elemento del ensamble durante este proceso, por lo que después de una secuencia suficientemente grande de pasos elementales (3.1) todos los elementos del ensamble alcanzan, como se esperaba, una condición límite similar caracterizada por pequeñas fluctuaciones de esta cantidad alrededor del mismo valor asintótico. Denotamos por t_{est} ($> t_{in}$) el momento en que el sistema alcanza este estado estacionario. Si se desea, cualquier propiedad estática del sistema modelo correspondiente a $\phi^{in}(\mathbf{r})$ se puede determinar posteriormente usando el promedio de tiempo de la propiedad microscópica relacionada mientras se mantiene el mismo potencial externo con el mismo algoritmo de evolución [16].

El valor en $t = t_0 + m\Delta t$ ($m = 0, 1, 2, \dots$) de cualquier propiedad dinámica de interés es obtenida a partir de promedios en el ensamble

$$\langle \hat{A}(t) \rangle_{ens} = \frac{1}{G} \sum_{g=1}^G \hat{A}_N(\mathbf{r}_g^1, \dots, \mathbf{r}_g^N | t) \quad (3.6)$$

donde $\hat{A}_N(\mathbf{r}_g^1, \dots, \mathbf{r}_g^N | t)$ es la propiedad microscópica pertinente evaluada en la configuración $\{\mathbf{r}^i(t), \dots, \mathbf{r}^N(t)\}$. En particular, la densidad de número de partículas involucrada en las ecuaciones (1.1) a la (1.5) es dada por $\rho(\mathbf{x}, t) = \langle \hat{\rho}(\mathbf{x}, t) \rangle$, donde

$$\hat{\rho}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{R^2} \sum_{i=1}^N \delta^{(2)}(\mathbf{x} - \mathbf{r}^i(t)) \quad (3.7)$$

es la densidad de partícula microscópica en el espacio. En nuestro caso, difusión sobre una superficie esférica, la densidad de número de partículas se puede calcular por [16]

$$\tilde{\rho}(l, m|t) = \frac{1}{R^2} \left\langle \sum_{i=1}^N Y_{lm}(\hat{r}^i(t)) \right\rangle \quad (3.8)$$

la cual proporciona una forma más conveniente de calcular los coeficientes relacionados a partir de las simulaciones de BD.

Capítulo 4

Difusión colectiva de un sistema de nanopartículas sobre una superficie esférica

Un sistema de nanopartículas funcionalizadas localizadas en la interfaz agua-aceite de una gota esférica de aceite inmersa en una emulsión Pickering, es el sistema de interés aquí. Las nanopartículas tienen un tamaño promedio de doce nanómetros de diámetro con un núcleo de oro y “pelos” hidrofóbicos e hidrofílicos colocados homogéneamente en su superficie, mientras que la gota de aceite tiene un radio de cien nanómetros. Los pelos en la interfaz de la gota se “peinan”, los hidrofílicos en el agua e hidrofóbicos hacia el aceite. Este mecanismo favorece que las nanopartículas se puedan adsorber en la interfaz. Las nanopartículas por lo tanto cargadas por la presencia de las colas hidrofílicas. Sin embargo, debido a que hay iones de sal en el agua en dicha emulsión, el potencial de interacción no es de Coulomb sino de Yukawa. En vista de los iones que visten a cada partícula, el potencial de interacción es apantallado.

Entre los fenómenos que suceden en las emulsiones una posibilidad es que eventualmente una de las nanopartículas que se encuentra en la interfaz se desprende de la interfaz y se desplaza en el agua, mientras que las demás partículas del sistema se reacomodan en la superficie. Inicialmente, el sistema tiene $N + 1$ partículas y después de un tiempo t_0 tiene N . Este es el fenómeno físico de interés estudiado aquí. El estudio se hace a través de simulación de dinámica Browniana y la teoría DDFT. A continuación, se detalla el modelo de nuestro sistema, y los resultados obtenidos con BD y DDFT se comparan.

4.1. Modelo del sistema y aproximaciones

En el enfoque de DDFT discutido anteriormente (Capítulo 1) es costumbre asumir que la energía potencial para una sistema microscópico dado tiene la forma siguiente

$$\hat{V}_N(\mathbf{r}^1, \dots, \mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}^i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N u(|\mathbf{r}^i - \mathbf{r}^j|) \quad (4.1)$$

es decir, para cualquier par de partículas Brownianas, el potencial de interacción sólo depende de la distancia entre ellas. Además, el campo externo realiza trabajo sobre cada una de las N partículas Brownianas localizada en $\mathbf{r}^i = R\hat{r}^i$. Por lo tanto, el sistema en consideración está determinado y modelado con el plantamiento de estos potenciales, los cuales se describirán a continuación. Supondremos que las nanopartículas del surfactante adsorbidas en una gota de aceite dada tienen un diámetro efectivo σ de esfera dura y una carga desnuda $q_M e_p$, donde e_p es la carga elemental y q_M la valencia. Además, hemos asumido por simplicidad que las interacciones entre nanopartículas pueden describirse, como primera aproximación, por el potencial apantallado de Coulomb:

$$\beta u(r) = \frac{A}{r} \exp(-\kappa r) (1 - \exp(-\alpha r)), \quad (4.2)$$

donde r es la distancia (3-dimENSIONAL) euclidiana entre dos partículas y κ^{-1} es la longitud de apantallamiento de Debye inducido por los iones suspendidos en el agua. Por otro lado, el parámetro de fuerza A tiene la forma $A = l_B [W(\kappa\sigma/2)q_M]^2$, donde $W(x) = \exp(x)/(1+x)$, $l_B = \beta e_p^2 / 4\pi\epsilon_w\epsilon_0$ es la correspondiente longitud de Bjerrum, ϵ_w es la constante dieléctrica del agua, y ϵ_0 es la permitividad del vacío. La distancia de corte α^{-1} , por otra parte, es introducida para simplificar los cálculos involucrados en la interacción partícula-partícula –lo cual remueve la divergencia en estas interacciones para $r/\sigma = 0$, y como $\alpha^{-1} \ll \kappa^{-1}$, el parámetro no tiene efecto en los resultados finales. El modelo del potencial en consideración, basado en la teoría estándar de DLVO [18, 19], es ciertamente una aproximación para la interacción de las nanopartículas del surfactante colocadas en la interfaz aceite-agua, donde la constante dieléctrica y la distribución de iones en torno a la interfaz son discontinuas. Sin embargo, debe proporcionar una buena descripción cualitativa de la física subyacente del presente estudio.

Respecto a la función de correlación generalizada $C^{(1)}(\mathbf{x}, t)$, una función de cerradura para la DDFT estudiada en el Capítulo 1, se consideró la siguiente aproximación [16, 1, 3]:

$$C^{(1)}[\hat{x}_1; \rho(t)] = C^{(1)}[\rho_B] + R^2 \oint d\hat{x} c_B(\hat{x}_1 \cdot \hat{x}_2) (\rho(\hat{x}_2, t) - \rho_B), \quad (4.3)$$

la cual corresponde a una expansión, truncada a primer orden, de la densidad local instantánea respecto a un sistema uniforme con $\rho_B = N/4\pi R^2$. Por lo cual, $C^{(1)}[\rho_B]$ es el valor constante de este funcional para este sistema en el estado uniforme; debido a que se realizará el gradiente de $C^{(1)}(\mathbf{x}, t)$, esta constante puede ser ignorada. La función de correlación directa de bulto $c_B(\hat{x}_1 \cdot \hat{x}_2)$, por otra parte, codifica la interacción de las partículas confinadas y es determinada usando la ecuación de Ornstein-Zernike en el bulto junto con la aproximación de cadena hipernetizada (HNC, por sus siglas en Inglés), donde $\beta u(r)$ con $r = \sqrt{2 - 2\hat{x}_1 \cdot \hat{x}_2}$ es utilizada (ver Apéndice C). Empleando la expansión (2.8) para $\rho(\hat{x}, t)$ y la serie correspondiente de Legendre para $c_B(\hat{x}_1 \cdot \hat{x}_2)$, teniendo en cuenta el teorema de suma así como la ortonormalidad de los armónicos esféricos, entonces obtenemos que

$$\beta\tilde{\phi}^{(R)}(l, m|t) = \beta\tilde{\phi}(l, m|t) - \frac{\tilde{c}_B(l)}{2l+1} (4\pi R^2 \tilde{\rho}(l, m|t) - \sqrt{4\pi} N) \quad (4.4)$$

para los coeficientes empleados en el sistema espectral, donde $\tilde{c}_B(l)$ es el l -ésimo coeficiente que aparece en la serie de Legendre de $c_B(x)$ (ver Ecuación (4.6)). Con esto, nuestro sistema espectral es un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales de segundo grado respecto a la densidad. Para simplificar los cálculos, hemos colocado la partícula saliente sobre un eje de simetría en la posición \mathbf{r}^0 (ver Figura 4.1) –por comodidad, en el eje Z_- , por lo cual el campo externo tiene la forma siguiente

$$\beta\phi(\mathbf{x}) = \beta u(|\mathbf{x} - \mathbf{r}^0|). \quad (4.5)$$

El radio de corte α^{-1} hace posible que se puedan realizar simulaciones de BD (ver Capítulo 3) cuando $|\mathbf{r}^0| = R$. En particular, asumimos que \mathbf{r}^0 cambia repentinamente al tiempo $t = t_0$, siendo fijado antes y después de ese instante. Además, el movimiento de la nanopartícula externa es sobre el eje de simetría Z , por lo cual en todo instante de tiempo el sistema tiene una simetría azimutal, es decir, $\beta\phi(\mathbf{x}) = \beta\phi(\theta)$, y consecuentemente $\rho(\mathbf{x}, t) = \rho(\theta, t)$.

De lo anterior se sigue que $\tilde{f}(l, m) = \sqrt{4\pi/(2l+1)}\tilde{f}^\circ(l)\delta_{m0}$ para $\tilde{f} = \tilde{\phi}, \tilde{\rho}$, etc., con los coeficientes $\tilde{f}^\circ(l)$ dados por

$$\tilde{f}^\circ(l) = \int_{-1}^1 dx_\theta f(x_\theta) P_l(x_\theta) \quad (4.6)$$

donde $x_\theta \equiv \cos(\theta)$ y $P_l(x)$ es el polinomio de Legendre de grado l . Por lo tanto, las sumas dobles en las Ecuaciones (2.13) a la (2.16), por ejemplo, se reducen a sumas simples, lo que reducen en gran medida el número de cálculos.

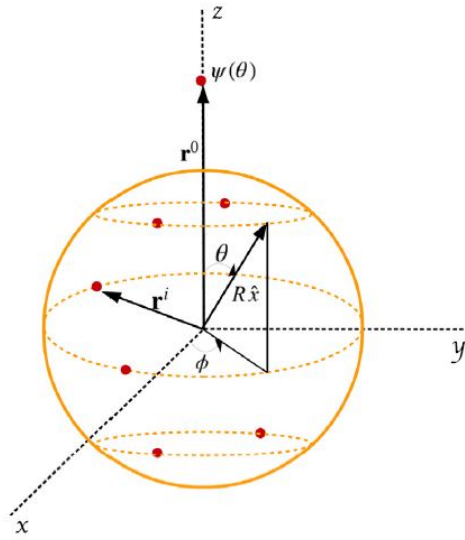


Figura 4.1: Representación esquemática de nuestro sistema. Las partículas Brownianas (puntos rojos) están restringidas a moverse sobre la esfera de radio R , cada posición de cada una de las partículas está caracterizada por θ y ϕ . En este instante el campo externo es generado por una partícula localizada en \mathbf{r}^0

4.2. Resultados

Los perfiles de densidad de equilibrio correspondientes a las condiciones iniciales discutidas en esta sección fueron examinados en el trabajo previamente estudiado por C. Quintana y P. González-Mozuelos [16]. Consideramos aquí dos valores para el número de partículas confinadas, $N = 20$ y $N = 60$, y como se mencionó anteriormente el radio de la gota es de $R = 100$ nm y la longitud de apantallamiento $\kappa^{-1} = 96$ nm, la cual da una microestructura más distintiva.

Consideramos $\tau_0 \equiv l'^2/D_0$, es decir, el tiempo que necesita una partícula libre para difundirse una distancia l' . Suponiendo que $\Delta t = 0.04\tau_0$ con $l' = 1$ nm garantiza que los pasos elementales son mucho más pequeños que la distancia promedio entre los primeros vecinos, la longitud de apantallamiento de Coulomb, y el tamaño de la gota de aceite. Como se menciona en [16], determinar el valor exacto de τ_0 es difícil, ya que depende de la fricción efectiva experimentada por las nanopartículas funcionalizadas en la interfaz agua-aceite, pero asumiendo una rango factible de valores para la viscosidad y el radio hidrodinámico obtenemos que $1.2 \times 10^{-9}s \leq \tau_0 \leq 3.6 \times 10^{-7}s$. Los otros parámetros bajo consideración son: $q_M = -40$ y $\sigma = 12$ nm para la carga y tamaño de cada nanopartícula, respectivamente, con lo cual obtenemos $A = 1146.69$ nm; $R \leq r_0 \leq 5R$ para la posición de la partícula externa; y $\alpha^{-1} = 0.1$ nm ($\ll \kappa^{-1}$). El valor q_M se ha estimado considerando la cantidad y la longitud de las cadenas (“pelos”) funcionalizadas de cada nanopartícula, pero su valor exacto se desconoce, al mismo tiempo que existe una gran incertidumbre también sobre el modelo utilizado para el parámetro de fuerza A que aparece en (4.2) [20, 21]. No obstante, el orden de magnitud debería ser más o menos correcto y adecuado para nuestros objetivos actuales.

Siguiendo con la discusión sobre la simulación dinámica, la partícula externa es localizada en la posición $(0, 0, \mathbf{r}_0^{in})$ en el intervalo $t_{in} \leq t \leq t_0$, donde $t_0 \geq t_{est}$. Típicamente, $(t_0 - t_{in})/\Delta t \approx 100000$ es el número máximo de pasos elementales necesarios para establecer el estado termalizado inicial, lo cual se comprueba comparando la $\rho(\mathbf{x}, t)$ obtenida a través del promedio en el ensamble (3.6) con la correspondiente en equilibrio (promediado en el tiempo) $\rho(\mathbf{x})$ colocando la partícula en la misma posición $(0, 0, \mathbf{r}_0^{in})$ [16]. Instantáneamente al tiempo $t = t_0$ la partícula externa es colocada en la posición final $(0, 0, \mathbf{r}_0)$; este cambio repentino es, por supuesto, solo una aproximación de un proceso físico real en que la partícula externa salta entre dos posiciones debido a las fluctuaciones térmicas. Nuestro objetivo aquí es describir la evolución de $\rho(\mathbf{x}, t)$ bajo estas condiciones idealizadas para obtener algunas de las características fundamentales relacionadas con este tipo de procesos, con la expectativa de que este análisis ayude a dilucidar condiciones más realistas. Para facilitar la discusión es conveniente introducir las funciones normalizadas

$$Q(l|t) = \frac{\tilde{\rho}^\circ(l|t) - \tilde{\rho}^\circ(l|\infty)}{\tilde{\rho}^\circ(l|t_0) - \tilde{\rho}^\circ(l|\infty)} \quad (4.7)$$

para $l \geq 1$, los cuales tienen los límites $Q(l|t_0) = 1$ y $Q(l|\infty) = 0$; sus gráficas ilustran más claramente la progresión de cada modo individual al tiempo que hacen que la comparación entre modos sea más sencilla.

El número de ensayos empleados para determinar los promedios en el ensamble en la simulación de BD es $G = 300000$ para $N = 20$ y $G = 100000$ para $N = 60$; los valores de $\tilde{\rho}^\diamond(l|t_0)$ así obtenidos se utilizan como entrada inicial para los cálculos de DDFT.

Considerando el caso en que la partícula externa es inicialmente localizada sobre la superficie, en tal caso $r_0^{in} = R$ para $t \leq t_0$ y entonces abruptamente salta a la posición $r_0 = 5R$ en $t = t_0$ (en tal caso los valores $\tilde{\rho}^\diamond(l|\infty)$ son despreciables, en comparación con sus valores iniciales $\tilde{\rho}^\diamond(l|t_0)$, aunque no exactamente nulas). La Figura 4.2 muestra los coeficientes $\tilde{h}_\omega^\diamond(l|t_0) = 4\pi R^2 \tilde{\rho}^\diamond(l|t_0)/N - \delta_{l0}$ correspondientes a $N = 20$ y $N = 60$ obtenidos a partir de simulaciones de BD. Estos resultados de BD son utilizados como condiciones iniciales para los cálculos correspondientes de DDFT. La evolución global de $\rho(\theta, t)/\rho_B$ para $N = 20$, según el enfoque de DDFT, es ilustrado en la Figura 4.3, donde las imágenes superior, media e inferior corresponden, respectivamente, a $t = t_0$, $t = t_0 + 200\tau_0$ y $t = t_0 + 500\tau_0$. Como era de esperar, el agujero en el polo norte desaparece y la distribución de partículas en la superficie se vuelve más uniforme a medida que pasa el tiempo. Sin embargo, el análisis espectral adoptado en este estudio proporciona una descripción más matizada de esta evolución. La evolución de $Q(l|t)$ para algunos valores típicos de l se ilustran en las Figuras 4.4 a la 4.8, donde $t^* = (t - t_0)/\tau_0$ y $t \geq t_0$.

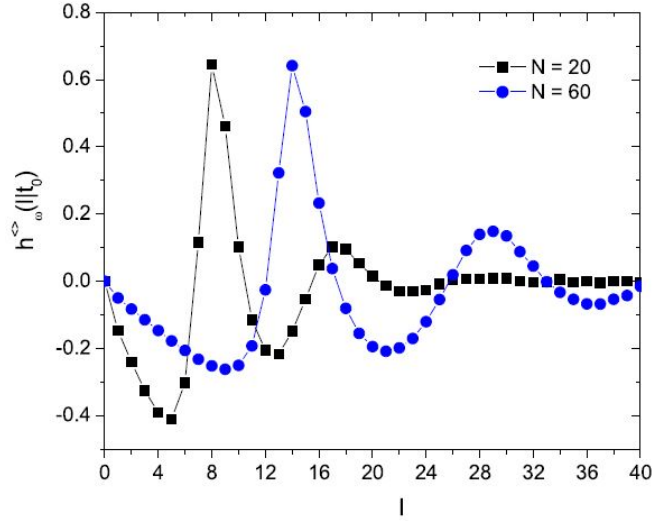


Figura 4.2: Coeficientes $\tilde{h}_\omega^\diamond(l|t_0) = 4\pi R^2 \tilde{\rho}^\diamond(l|t_0)/N - \delta_{l0}$ correspondientes a $N = 20$ y $N = 60$ obtenidos de simulaciones de BD con $r_0 = R$ (es decir, la partícula externa es inicialmente localizada en la superficie de la esfera). Los parámetros son $R = 100$ nm, $\kappa^{-1} = 96$ nm, $A = 1146.6$ nm y $\alpha^{-1} = 0.1$ nm.

El caso para $N = 20$ es presentado en las Figuras 4.4 a la 4.6, donde observamos comportamientos claramente distinguibles de $Q(l|t)$ para los valores de l mostrados en estas figuras. En particular, $Q(l = 1|t)$ decae monótonamente de 1 a 0, y los resultados de DDFT siguen bastante de cerca a los de BD. Para $Q(l = 2|t)$, por otro lado, también observamos un comportamiento monótono, con una tasa de decaimiento más rápida, pero la discrepancia entre DDFT y BD es más evidente. No obstante, la tasa inicial de descomposición de los resultados de la simulación parece ser retratada con precisión por el enfoque de la DDFT. Se observa una progresión más interesante para $l = 5$, que corresponde al punto en la parte inferior del primer mínimo de $\tilde{h}_\omega^\circ(l|t_0)$ para $N = 20$ que se muestra en la Figura 4.2: aquí $Q(l = 5|t)$ inicialmente sube, alcanza un máximo local y luego decae nuevamente hacia cero. En este caso, la diferencia entre la simulación y la teoría es aún más notable, con una tasa de decaimiento mucho más rápida vista por los resultados de DDFT. Una vez más, sin embargo, la pendiente inicial del resultado de BD está bien representada por el enfoque de DDFT.

Esta tendencia en la comparación entre BD y DDFT se mantiene para los valores de l entorno al primer máximo de $\tilde{h}_\omega^\circ(l|t_0)$, que como se observa en la Figura 4.2, se ubica en $l = 8$. El coeficiente $Q(l = 6|t)$ muestra el mismo comportamiento de $Q(l = 5|t)$, pero con un impulso inicial mayor. Para $Q(l = 7|t)$, en cambio, la pendiente inicial es negativa, hasta el punto de que este coeficiente se vuelve negativo, alcanza un mínimo local y luego crece hasta cero de forma monótona. La gráfica de $Q(l = 9|t)$ muestra que el modo decae en todo tiempo, pero con una tasa inicial algo más lenta que la tasa a largo plazo. Se encuentra una situación más interesante para $Q(l = 10|t)$, ya que este coeficiente inicialmente crece a un máximo local, luego decrece a un mínimo local negativo (que para los resultados de BD es menos aparente, pero aún está presente), y posteriormente se eleva monótonamente a cero. Respecto a la precisión de las predicciones de DDFT, la conclusión general es que el enfoque de la teoría de líquidos proporciona una buena descripción general del comportamiento observado en los resultados de la simulación, con representaciones particularmente satisfactorias de las pendientes iniciales, pero con tasas de decaimiento a largo plazo más pronunciadas.

Estas observaciones se confirman para el caso con $N = 60$, que se muestran en las Figuras 4.7 y 4.8. Los coeficientes correspondientes para los valores pequeños en l , por ejemplo $Q(l = 1|t)$ y $Q(l = 3|t)$, decaen monótonamente. Para $Q(l = 8|t)$ la pendiente inicial es ligeramente positiva y luego decae constantemente. Este comportamiento es aún más notorio para $Q(l = 9|t)$, que, como se ve en la Figura 4.2, corresponde al primer mínimo de $\tilde{h}_\omega^\circ(l|t_0)$, y $Q(l = 10|t)$: en ambos casos la pendiente es positiva, especialmen-

te para $l = 10$, y después de alcanzar un máximo local los coeficientes vuelven a decaer constantemente. Una vez más, el enfoque DDFT produce descripciones particularmente buenas de las pendientes iniciales.

Para profundizar nuestra comprensión de esta última característica aplicamos el siguiente argumento. En un momento dado t_x , según las Ecuaciones 2.13 a la 2.16, la evolución de un fluido de partículas que interactúan sujetas al potencial externo $\phi(\mathbf{x})$ puede reinterpretarse, durante un lapso de tiempo suficientemente corto $\delta t = t - t_x$, como idéntica a la evolución de un gas ideal sujeto al potencial externo $\phi^{(R)}(\mathbf{x}, t_x)$. En consecuencia, se puede recurrir al resultado (2.19) para describir la evolución de nuestro sistema interactivo durante δt después de reemplazar $\tilde{\phi}(u, v)$ con $\tilde{\phi}^{(R)}(u, v|t_x)$. Aquí usamos la notación $\lambda^{(R)}(l, m|t_x)$ y $U^{(R)}(l, m; r, s|t_x)$ para los valores propios y la matriz unitaria correspondientes. La evolución para tiempos cortos de $\tilde{\rho}(l, m|t)$ viene dada por la superposición de modos de la forma $\exp\{-\lambda^{(R)}(r, s|t_0)(t - t_0)\}$. Linealizando estos exponentes, obtenemos que

$$Q(l|t) \approx 1 - \left[\sum_{r=1}^{lmax} \mathfrak{s}(l; r|t_0) \lambda^{(R)}(r|t_0) \right] (t - t_0) \quad (4.8)$$

para nuestro sistema con simetría azimutal, donde los coeficientes $\mathfrak{s}(l; r|t_0)$ son determinados por la matriz $U^{(R)}(t_0)$ y el estado inicial $\tilde{\rho}(t_0)$. Por lo tanto, la suma dentro del paréntesis cuadrado da el negativo de la pendiente inicial $\dot{Q}(l|t_0)$

La Figura 4.9 ilustra el comportamiento de los valores propios $\lambda^{(R)}(l|t_0)$ para las condiciones de la Figura 4.2. Claramente, para valores suficientemente grandes de l , estos valores propios se aproximan al límite $l(l + 1)D_0/R^2$, mientras que para valores más pequeños de l , su magnitud se mantiene por encima de este límite de gas ideal libre. También es evidente que el aumento de la concentración superficial de partículas tiene un efecto significativo sobre la magnitud de estos valores propios.

Las Figuras 4.10 y 4.11 muestran el comportamiento de $\mathfrak{s}(l; r|t_0)$ para algunos valores representativos de l en la situación correspondiente a las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6. Dado que $\lambda^{(R)}(l|t_0)$ siempre es positivo, al menos algunos de los coeficientes $\mathfrak{s}(l; r|t_0)$ deben alcanzar valores negativos grandes para explicar los casos en los que $\dot{Q}(l|t_0) > 0$, para $l = 5$, por ejemplo, esto sucede para $r = 8$ y $r = 9$. Sin embargo, el comportamiento general de la matriz $\mathfrak{s}(l; r|t_0)$ es bastante complejo y el resultado $\dot{Q}(l|t_0)$ depende del balance entre los valores propios $\lambda^{(R)}$ y los valores relativos de las componentes de esta matriz. Esto es ilustrado en las Figuras 4.12 y 4.13 que corresponden a la situación de

las Figuras 4.7 y 4.8. Aquí los mismos tres coeficientes se trazan en diferentes rangos de r ($0 \leq r \leq 20$ para la Figura 4.12 y $20 \leq r \leq 40$ para la Figura 4.13) para exhibir la notable amplificación de la magnitud de los coeficientes correspondientes a $l = 9$ y $l = 10$.

Las pendientes iniciales $\dot{Q}(l|t)$ resultantes del enfoque teórico anterior se contrastan en la Figura 4.14 con los resultados de la simulación de BD. Como se observa en dicha figura, los valores obtenidos de la DDFT son muy cercanos a los valores correspondientes obtenidos en BD. Claramente, este análisis espectral no sólo brinda una excelente descripción cualitativa de los resultados de BD, sino que también cuantitativamente son muy parecidos, particularmente para valores pequeños de l , que juegan el papel más importante en la determinación de la evolución de $\rho(\hat{x}, t)$.

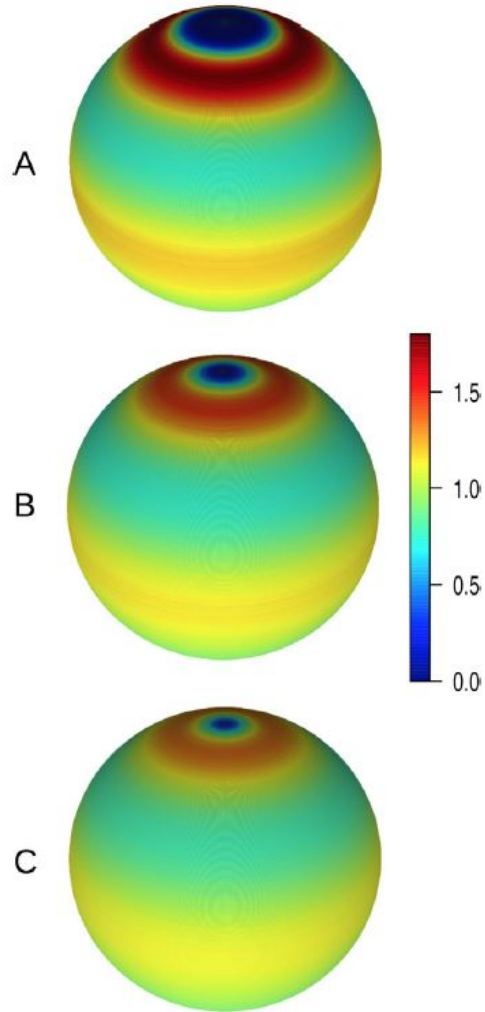


Figura 4.3: Evolución temporal de $\rho(\theta, t)/\rho_B$ (DDFT) para $N = 20$ con: (A) $t = t_0$, (B) $t = t_0 + 200\tau_o$, (C) $t = t_0 + 500\tau_o$. Los otros parámetros son los valores mostrados en la Figura 4.2.

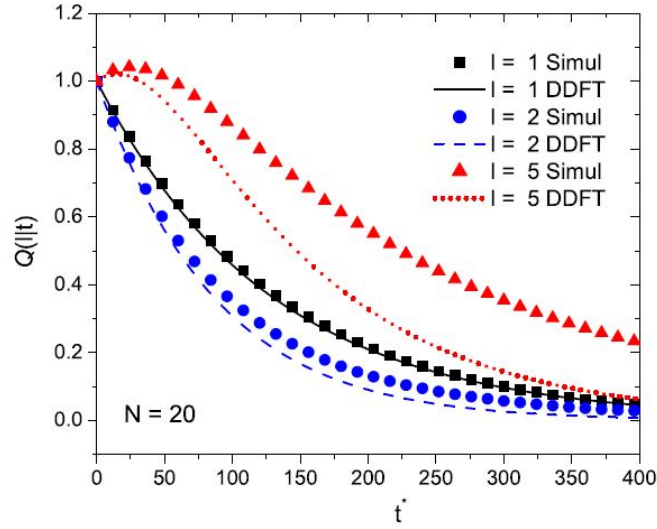


Figura 4.4: Evolución de $Q(l|t)$ para $N = 20$ y tres ejemplos de l ; DDFT vs BD. Los demás parámetros son como en la Figura 4.3

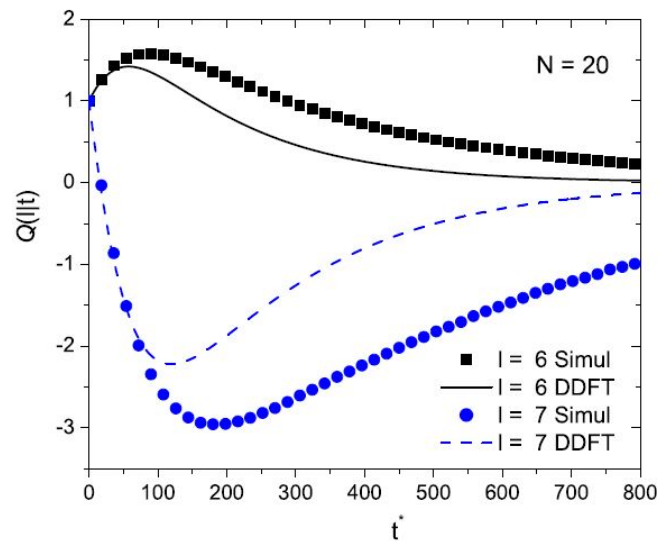


Figura 4.5: Evolución de $Q(l|t)$ para $N = 20$ y dos ejemplos de l ; DDFT vs BD. Los demás parámetros son como en la Figura 4.3

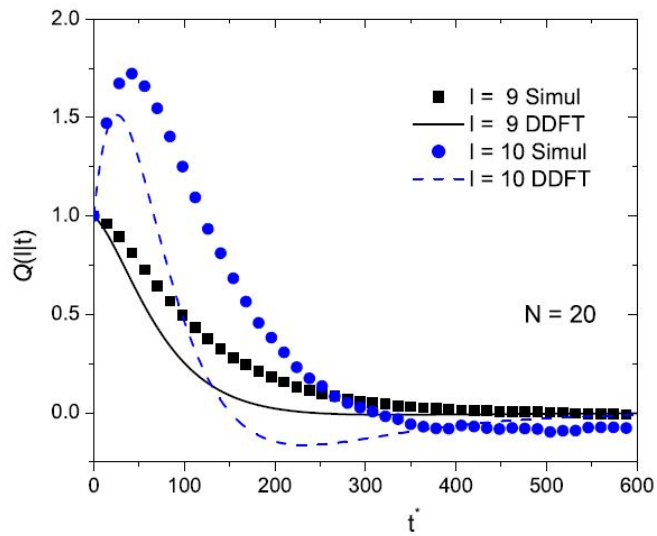


Figura 4.6: Evolución de $Q(l|t)$ para $N = 20$ y dos ejemplos de l ; DDFT vs BD. Los demás parámetros son como en la Figura 4.3

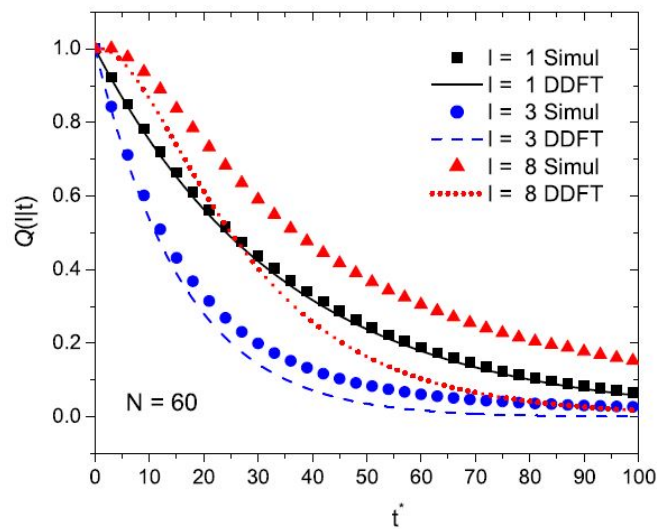


Figura 4.7: Evolución de $Q(l|t)$ para $N = 60$ y tres ejemplos de l ; DDFT vs BD. Los demás parámetros son como en la Figura 4.3

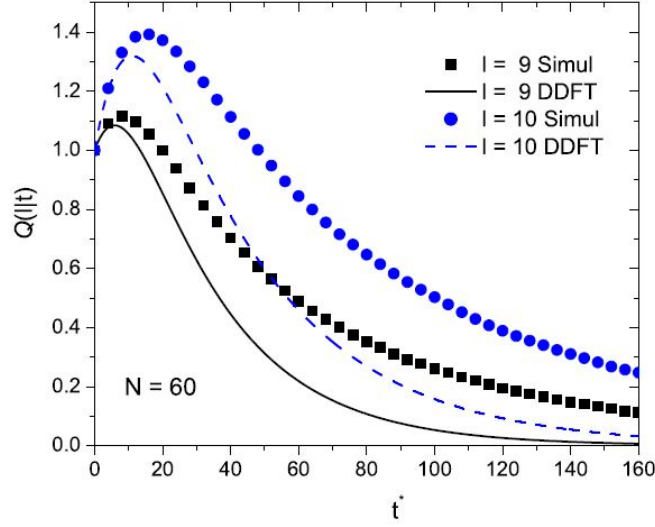


Figura 4.8: Evolución de $Q(l|t)$ para $N = 60$ y dos ejemplos de l ; DDFT vs BD. Los demás parámetros son como en la Figura 4.3

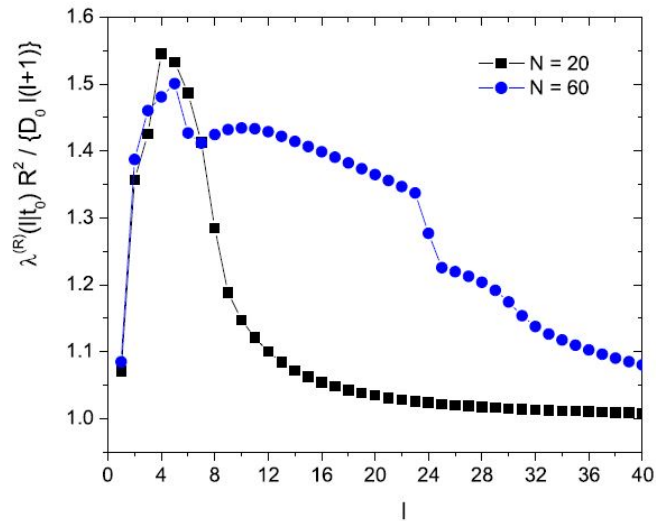


Figura 4.9: Razones de los eigenvalores $\lambda^{(R)}(l, t_0)$, correspondientes al potencial externo renormalizado $\phi^{(R)}(\hat{x}, t_0)$, respecto a sus valores asintóticos $l(l+1)D_0/R^2$ para las condiciones dadas en la Figura 4.2

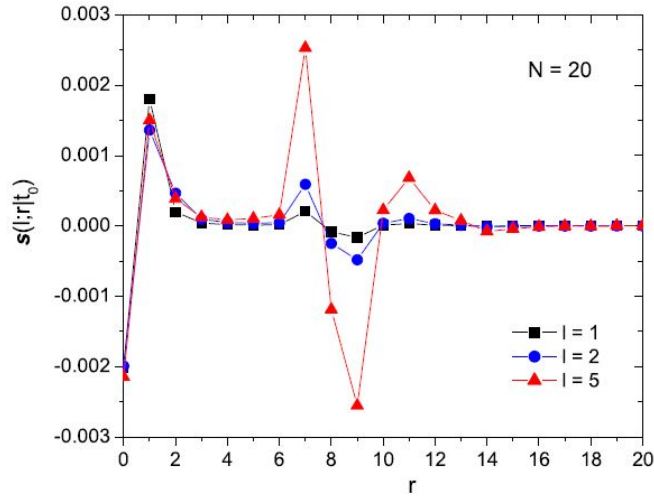


Figura 4.10: Tres casos representativos de $s(l; r|t_0)$, definidos en la Ecuación 4.8, correspondiente a las condiciones de las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6.

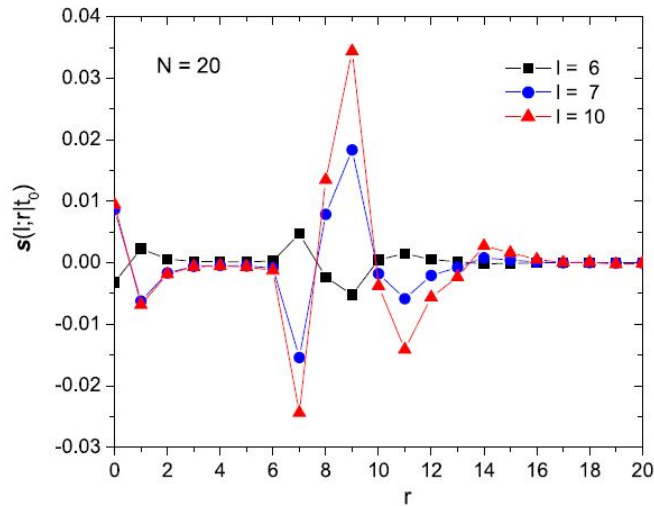


Figura 4.11: Otros casos representativos de $s(l; r|t_0)$, definidos en la Ecuación 4.8, correspondiente a las condiciones de las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6.

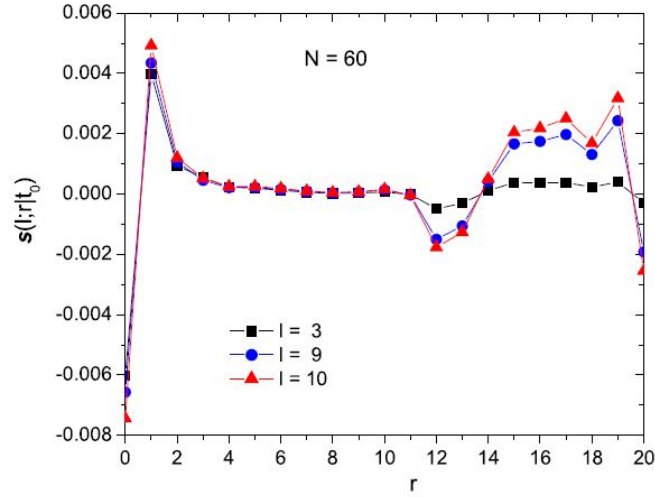


Figura 4.12: Tres casos representativos de $s(l; r|t_0)$, definidos en la Ecuación 4.8, correspondiente a las condiciones de las Figuras 4.7 y 4.8.

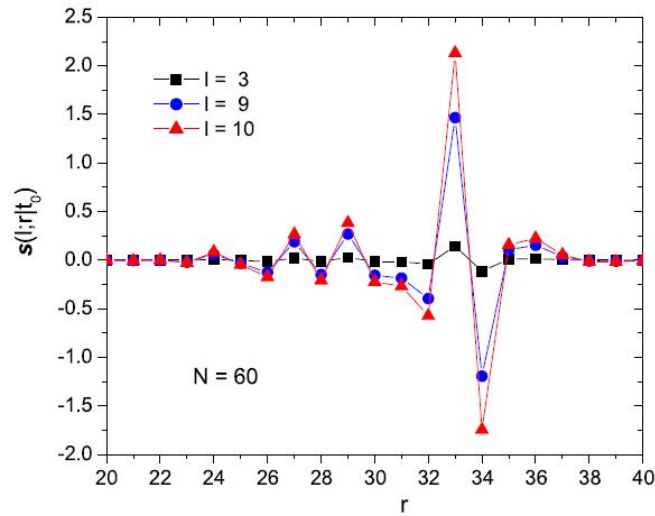


Figura 4.13: Otros casos representativos de $s(l; r|t_0)$, definidos en la Ecuación 4.8, correspondiente a las condiciones de las Figuras 4.7 y 4.8.

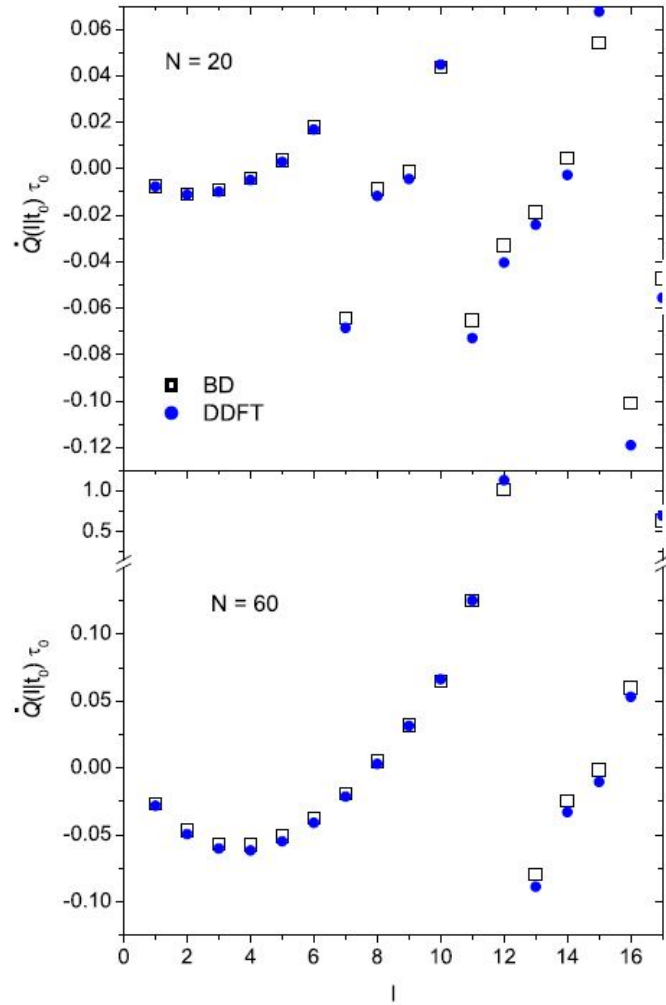


Figura 4.14: Comparación entre los resultados de BD y DDFT para las pendientes iniciales de las funciones $Q(l|t)$ para las condiciones de la Figura 4.2

Capítulo 5

Electrodifusión

Un tema de interés dentro de la dinámica browniana es la respuesta de las partículas Brownianas a campos eléctricos que varían tanto en el tiempo como en el espacio. Entre los fenómenos de estudio con campos eléctricos se encuentra la electrodifusión, el cual es la difusión lateral de partículas sobre membranas [10]. Entre estos campos, los más sencillos, son las ondas eléctricas planas sinusoidales. Estas pueden ser realizados en un laboratorio mediante el uso de placas metálicas planas paralelas junto con una corriente eléctrica alterna. Usualmente son utilizados en experimentos como segregación de mezclas o electroforesis.

Desde hace tiempo estos campos han sido aplicados en emulsiones Pickering, sin embargo, las teorías utilizadas para describir la evolución de la densidad de número han sido macroscópicas, por ejemplo: usando la teoría electromagnética de Maxwell junto con la teoría de fluidos de Navier-Stokes, Sir Geoffrey Taylor [11] demostró que la deformación de la interfaz aceite-agua de una gota es producto del cambio de la tensión superficial, la cual es función del campo eléctrico uniforme oscilante externo; la gota esférica se deformó en un volumen elipsoidal. Tiempo después Z. Rozynek [13] junto con sus colaboradores realizaron experimentos de difusión de partículas sobre gotas de emulsiones Pickering. Ellos encontraron que las partículas se reacomodan sobre el ecuador de las gotas; lo cual es consistente con la teoría de Taylor. Sin embargo, la teoría de Taylor y los experimentos de Z. Rozynek y sus colaboradores suponen que el campo eléctrico es tan rápido que las partículas situadas sobre la superficie sólo sienten la deformación de la gota y que el potencial (debido a la tensión superficial) que actúa sobre las partículas es proporcional al cociente de los radios de las partículas y de la gota y de la tensión superficial. Siendo la teoría aplicable para escalas de micras a centímetros y para distribuciones de partículas estáticas.

En este capítulo estudiamos la dinámica de la función de densidad promedio de número de un sistema de partículas Brownianas confinadas en una superficie esférica como respuesta a este tipo de campos eléctricos. El estudio está limitado a dos tipos de campos: campo eléctrico uniforme oscilatorio y campo eléctrico elíptico. El sistema de interés es el mismo que estudiamos anteriormente, es decir, el radio de la gota de aceite es de cien nanómetros ($R = 100$ nm), mientras que el radio de las nanopartículas funcionalizadas es de seis nanómetros ($r = 6$ nm), las partículas interactúan con el potencial de Yukawa descrito anteriormente (4.2) y el número de partículas restringidas en la superficie es veinte ($N = 20$). Los otros parámetros bajo consideración son: $q_M = -40$ para la carga de cada nanopartícula, con lo cual se obtiene: $A = 1146.69$ nm; longitud de apantallamiento $\kappa^{-1} = 96$ nm; y el parámetro auxiliar $\alpha = 0.1$ nm.

5.1. Superposición de campos electromagnéticos. Potencial externo $\beta\phi(\mathbf{x}, t)$.

La notación estándar de una onda plana es

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{E}_A \cos(\mathbf{x} \cdot \mathbf{k} - \omega t), \quad (5.1)$$

donde el vector \mathbf{E}_A posee la magnitud y orientación del campo eléctrico, al vector \mathbf{k} se le conoce como vector de número o vector de propagación y nos indica la dirección de propagación de la onda plana, por último, la frecuencia de oscilación está dada por ω .

El resultado de superponer dos o más ondas eléctricas planas perpendiculares puede ser: una onda eléctrica plana, una onda eléctrica circular, una onda eléctrica elíptica, etc. Lo anterior depende de las amplitudes, del vector de número y de las frecuencias de oscilación correspondiente de cada onda plana.

Sin pérdida de generalidad, supongamos que la superposición de dos ondas planas coplanares y perpendiculares está dada por

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = E_{z0} \cos(w_z t) \hat{\mathbf{k}} + E_{y0} \cos(w_y t) \hat{\mathbf{j}}, \quad (5.2)$$

aquí hemos considerado que el primer campo eléctrico es paralelo al eje Z y se propaga perpendicularmente al plano XY, mientras que el segundo campo eléctrico es paralelo al eje Y y se propaga perpendicularmente al plano XZ. Además hemos supuesto que $|\mathbf{k}| \approx 0$.

Este campo vectorial es derivable de un potencial, a saber

$$\phi(\mathbf{x}, t) = -E_{z0}z \cos(\omega_z t) - E_{y0}y \cos(\omega_y t). \quad (5.3)$$

Si consideramos la geometría de la superficie, las coordenadas z 's y y 's sobre la superficie se transforman como:

$$z = R \cos(\theta), y = R \cos(\gamma) \quad (5.4)$$

donde θ es el ángulo azimutal y γ es el ángulo medido desde el eje Y. Por otro lado, la función $\cos(\gamma)$ (utilizando el Teorema de la suma) se puede representar como la suma de dos armónicos esféricos, y está dada por:

$$\cos(\gamma) = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_1^{-1}(\theta, \phi) + Y_1^1(\theta, \phi)), \quad (5.5)$$

donde i es la unidad imaginaria. De lo anterior, la función del campo externo $\beta\phi(\mathbf{x}, t)$ tiene la siguiente forma:

$$\beta\phi(\mathbf{x}, t) = A_z \cos(\omega_z t) Y_1^0(\theta, \phi) + \frac{A_y i}{\sqrt{2}} \cos(\omega_y t) (Y_1^{-1}(\theta, \phi) + Y_1^1(\theta, \phi)). \quad (5.6)$$

Esta representación es importante, dado que el potencial está en serie de armónicos esféricos, es decir, se conocen los coeficientes de la descomposición espectral. En el caso del campo eléctrico uniforme oscilatorio se cumple $\omega_x t = \omega_y t$, en el caso elíptico las amplitudes son distintas ($A_x \neq A_y$) junto con $\omega_x t = \omega_y t + \pi/2$.

5.2. Modelo y aproximaciones

Aunque el sistema (gota-partículas) en consideración sea el mismo que el capítulo anterior, lo que diferencia ahora en el estudio de interés es el campo externo. Y los efectos de dicho campo externo en la emulsión Pickering, formada por iones de sal, partículas surfactantes, agua y aceite, etc., son, por ejemplo: un campo efectivo apantallado dentro de la emulsión, pérdida de energía del campo eléctrico, discontinuidad del campo eléctrico en la interfaz de cada gota, etc. Sin embargo, consideraremos aquí que el campo externo efectivo en la interfaz aceite-agua tiene la misma forma (5.6) que el campo eléctrico que lo produce –en condiciones cuasiestáticas–. Donde hemos “barrido bajo la alfombra” todas aquellas propiedades pertinentes obtenidas de las condiciones de frontera del problema en las amplitudes A_z y A_y . Esto como una primera aproximación de la descripción cualitativa de la física subyacente del presente estudio.

5.3. Campo eléctrico uniforme oscilatorio

Como se mencionó anteriormente, en el presente estudio se considera un sistema de 20 partículas Brownianas, las cuales interactúan a través del potencial de Yukawa junto con los parámetros anteriormente descritos. Dichas partículas se encuentran confinadas en una superficie esférica formada por la interfaz agua-aceite de una gota localizada en una emulsión Pickering. El sistema gota-partículas está en presencia de un campo eléctrico efectivo uniforme cuyo potencial $\beta\phi(\mathbf{x}, t)$ en la interfaz aceite-agua tiene la siguiente forma

$$\beta\phi(\mathbf{x}, t) = A_z \cos(\omega_z t) Y_1^0(\theta, \phi), \quad (5.7)$$

es decir, el campo eléctrico efectivo es paralelo al eje Z. Por la simetría del sistema es de esperar que las $Q(l, m|t^*)$ sean cero cuando $m \neq 0$. Los parámetros considerados son: amplitud de $A_z = 1000$; paso de tiempo $\Delta t = 0.01\tau_0$; frecuencia transcurrida $w_z t = 2\pi N 0.01\tau_0/T$ donde N el número de pasos de tiempo transcurridos; y periodo de oscilación $T = 100\tau_0$.

El sistema se encuentra inicialmente ($t_{in}^* = 0$) en equilibrio con una densidad uniforme ($\rho_B = 20/4\pi R^2$). En este instante el campo eléctrico es generado y realiza trabajo sobre las partículas. Los efectos del campo eléctrico sobre la interfaz son despreciados.

5.4. Resultados; $A_z = 1000$, $T = 100\tau_0$

Con el objetivo de simplificar la discusión es conveniente introducir las funciones normalizadas

$$Q(l, m|t) = \frac{\tilde{\rho}(l, m|t)}{\tilde{\rho}(0, 0)} \quad (5.8)$$

para (l, m) con $l = 0, 1, \dots$ junto con $l \geq m \geq -l$.

La solución numérica se realizó en el intervalo de tiempo con inicio en $t_{in}^* = 0$ y fin $t_{fin}^* = 3500$. Como se observa en la Figura 5.1 existen dos regímenes en la evolución de las $Q(l, m|t^*)$: transitorio y estacionario; el régimen transitorio se distingue por la no periodicidad de las Q 's (excepto para $Q(0, 0|t)$); en el régimen estacionario se observa lo contrario al transitorio, encontrándose que la solución es periódica con periodo igual al campo externo ($t_{ext}^* = T_{ext}/\tau_0 = 100$). Estos regímenes, naturalmente, son se esperar

en estos fenómenos. Debido a que el sistema es expuesto a un campo externo periódico.

En el régimen estacionario (ver Figura 5.1) se muestran dos periodos; el modo dominante distinto al $Q(0, 0|t^*)$ y de mayor amplitud es $Q(1, 0|t^*)$, este es similar a la función $\cos(w_o t)$, naturalmente era de esperar ya que es respuesta a la excitación del campo externo (que tiene la misma forma). En la Figura 5.2 se muestra la evolución de algunas Q 's ($l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$, y 6 con $m = 0$) en el periodo de observación T_{obs} con $t^* \in [3396, 3496]$. Un resultado importante es que el periodo T_{obs} está ligeramente desfasado respecto al periodo del campo externo (dado que este es múltiplo de 100), lo cual significa que la densidad $\rho(\hat{x}, t)$ no responde linealmente en el tiempo con el campo externo. Además, $\rho(\hat{x}, t)$ tampoco actúa linealmente con el campo externo en el espacio dado que hay otros modos excitados, por ejemplo $Q(2, 0|t^*)$. Lo anterior no dista de la teoría clásica DFT; cabe recordar que la distribución producida por un campo externo es la distribución de Boltzmann, la cual no es proporcional al campo.

En las Figuras 5.3 y 5.4 se muestra una serie de tiempo de la función $\rho(\mathbf{x}, t)/\rho_B$, respectivamente; donde se ha considerado el valor inicial de T_{obs} como $t^* = 0$. En la Figura 5.3 para algunos tiempos ($t^* = 0, 8, 12, 19, 25, \dots$) se muestra la gráfica de la densidad normalizada $\rho(\mathbf{x}, t)/\rho_B$ en la superficie esférica. La densidad inicialmente ($t^* = 0$) es mayor en la región vecina al polo norte de la esfera que en el resto de ella. Mientras transcurre el tiempo, la densidad evoluciona desde el polo norte hasta el polo sur. En el instante $t^* = 25$ la densidad está distribuida alrededor del ecuador. Después del tiempo $t^* = 50$ (ver Figura 5.4) la densidad evoluciona en el sentido contrario, y análogamente al tiempo $t^* = 25$, en el tiempo $t^* = 75$ la densidad se encuentra distribuida alrededor del ecuador. Todo lo anterior está de acuerdo con el comportamiento de las Q 's visto anteriormente, es decir, la función de densidad normalizada en el estado estacionario tiene un comportamiento periódico.

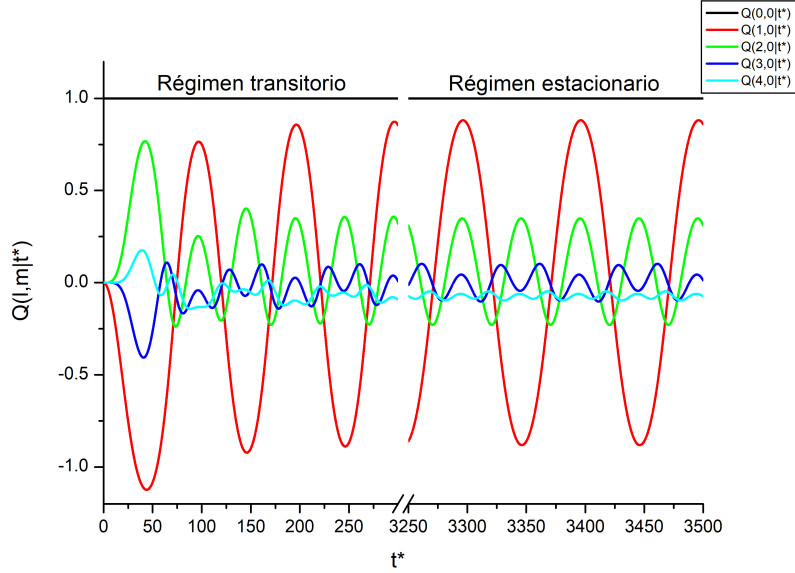


Figura 5.1: Evolución de los coeficientes $Q(l, m|t^*)$ con $m = 0$ y $l = 0, 1, 2, 4$. Intervalo del régimen transitorio de $t^* = 0$ a $t^* = 300$. Intervalo del régimen estacionario de $t^* = 3250$ a $t^* = 3500$.

5.5. Campo eléctrico elíptico

Al igual que en la sección anterior, el sistema tiene 20 partículas Brownianas, las cuales interactúan a través del potencial de Yukawa y están confinadas en una superficie esférica formada por la interfaz agua-aceite de una gota localizada en una emulsión Pickering. El sistema gota-partículas está en presencia de un campo eléctrico efectivo elíptico cuyo potencial $\beta\phi(\mathbf{x}, t)$ en la interfaz aceite-agua tiene la siguiente forma

$$\beta\phi(\mathbf{x}, t) = A_z \sin(\omega_z t) Y_1^0(\theta, \phi) + \frac{A_y i}{\sqrt{2}} \cos(\omega_y t) (Y_1^{-1}(\theta, \phi) + Y_1^1(\theta, \phi)), \quad (5.9)$$

es decir, el campo tiene dos componentes: una componente paralela al eje Z y perpendicular al plano XY; una componente paralela al eje Y y perpendicular al plano XZ.

Con el objetivo de entender lo que se espera del fenómeno de estudio, consideremos lo siguiente: a medida que transcurre el tiempo, el campo eléctrico traza una elipse en un plano que es paralelo al plano YZ. Si restringimos el movimiento de una carga en esta elipse, ésta desplazaría en el sentido de rotación del vector de campo eléctrico. Ahora imaginemos que estamos de frente al plano XZ –el cual es perpendicular al plano YZ–,

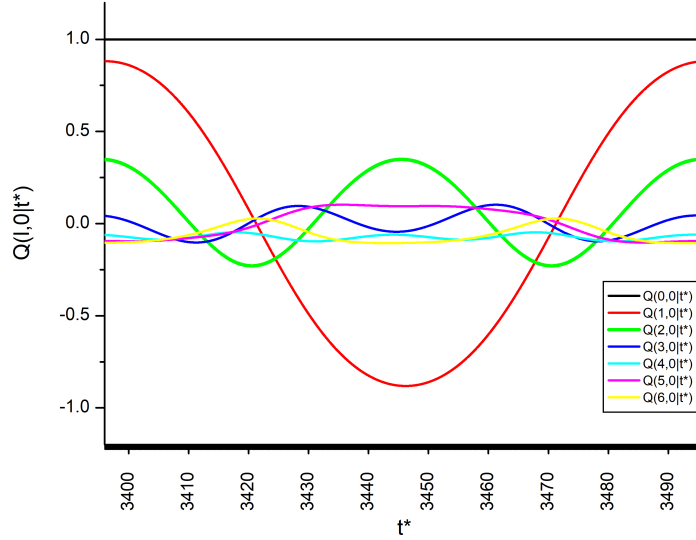


Figura 5.2: Evolución de los coeficientes $Q(l, m|t^*)$ con $m = 0$ y $l = 0, 1, 2, 4, 5, 6$ en el periodo $t^* \in [3396, 3496]$.

lo que observaríamos es una partícula que sube y baja (o baja y sube). Análogamente es lo que se veríamos si nos colocamos de frente al plano XY –el cual es perpendicular al plano XY–, la partícula se movería de un lado a otro. De todo lo anterior, concluimos que el mismo fenómeno físico tiene diferentes perspectivas, y dependen del lugar de observación.

Los parámetros considerados son: amplitudes de $A_z = 1000$ y $A_y = 1/2\sqrt{3/\pi}A_z$; paso de tiempo $\Delta t = 0.01\tau_0$; frecuencia transcurrida $w_z t = w_y t = 2\pi N 0.01\tau_0/T$ donde N el número de pasos de tiempo transcurridos; y periodo de oscilación $T = 100\tau_0$.

5.6. Resultados; $A_z = 1000$, $A_y = 1/2\sqrt{3/\pi}A_z$ y $T = 100\tau_0$

La solución numérica se realizó en el intervalo de tiempo con inicio en $t^* = 0$ y fin $t^* = 3500$. Como se observa en la Figura 5.5 existen dos regímenes en la evolución de las $Q(l, m|t^*)$: transitorio y estacionario; el régimen transitorio se distingue por la no periodicidad de las Q 's (excepto para $Q(0, 0|t)$); en el régimen estacionario se observa lo contrario al transitorio, encontrándose que la solución es periódica con periodo igual

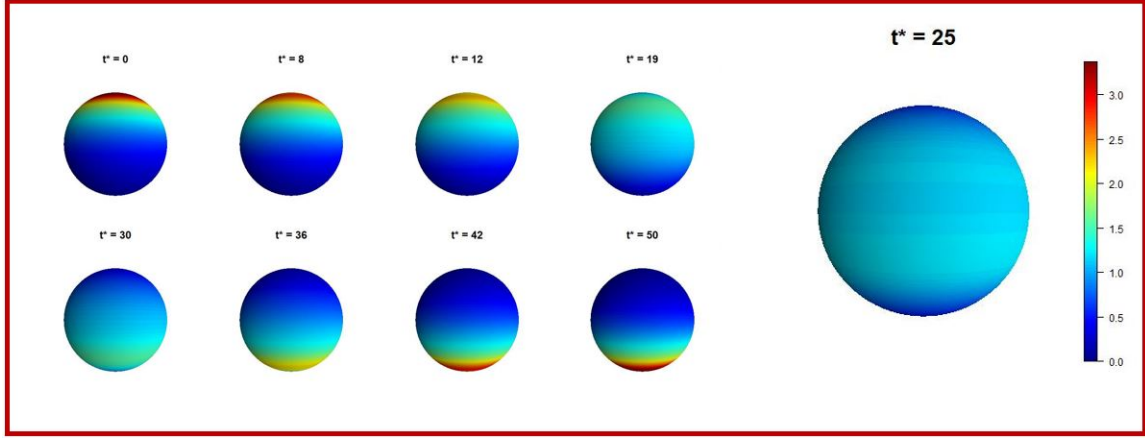


Figura 5.3: Serie de tiempo de la densidad normalizada $\rho(\mathbf{x}, t)/\rho_B$. En todo momento la densidad se encuentra simétricamente distribuida respecto al eje de simetría Z. Inicialmente la densidad es mayor cerca del polo norte, posteriormente evoluciona hacia el polo sur (por efecto del campo eléctrico). En el instante de tiempo ($t^* = 25$) se encuentra alrededor del ecuador.

al campo externo ($t_{ext}^* = T_{ext}/\tau_0 = 100$). Cabe mencionar que las funciones $Q's$ son complejas a diferencia del estudio anterior (dada la simetría todas eran reales). Sin embargo, debido a que la función de densidad $\rho(\mathbf{x}, t)$ es real se sigue que las funciones $Q's$ son puramente imaginarias o puramente reales, es decir, su parte real es cero o su parte imaginaria es cero en cualquier tiempo, respectivamente. Considerando el orden de las $Q's$ mostrado en la Figura 5.5, se tiene que las $Q's$ en posición par son puramente real, mientras que las impares son puramente imaginarias. En todos los casos se grafican las partes reales o imaginarias no nulas.

Al igual que el caso anterior, es decir, campo uniforme, en el régimen estacionario (ver Figura 5.5) se muestran dos periodos; los modos dominantes distintos al $Q(0, 0|t^*)$ y de mayor amplitud son $Q(1, 0|t^*)$, $Q(1, -1|t^*)$ y $Q(1, 1|t^*)$, estos son similares a la función $\cos(w_o t)$, naturalmente era de esperar ya que es respuesta a la excitación de los campos externos (que tiene la misma forma, en cada dirección). Los coeficientes $Q(1, -1|t^*)$ y $Q(1, 1|t^*)$ están superpuestos en la Figura 5.6, al igual que todos ellos que tienen esa simetría en m , debido a que la función $\rho(\mathbf{x}, t)$ es real. En la Figura 5.6 se muestra la evolución de algunas $Q's$ ($l = 0, 1, 2$ con $l \geq m \geq -l$) en el periodo de observación T_{obs} con $t^* \in [3396, 3496]$. Un resultado importante es que el periodo de observación esta ligeramente desfasado del periodo del campo externo (dado que este

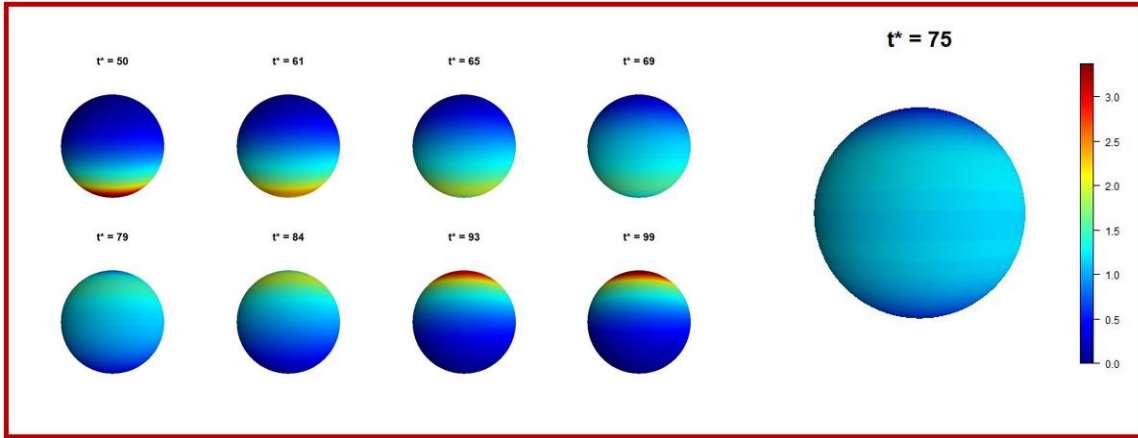


Figura 5.4: Serie de tiempo de la densidad ($\rho(\mathbf{x}, t)/\rho_B$). En todo momento las partículas se encuentran simétricamente distribuidas respecto al eje de simetría. En el tiempo $t^* = 50$ se encuentran en el polo sur, posteriormente se desplazan hacia el polo norte (por efecto del campo eléctrico). En un instante de tiempo ($t^* = 75$) se encuentran alrededor del ecuador.

es múltiplo de 100), lo cual significa que la densidad $\rho(\hat{x}, t)$ no responde linealmente en el tiempo con el campo externo. Además, $\rho(\hat{x}, t)$ tampoco actúa linealmente con el campo externo en el espacio dado a que hay otros modos excitados.

En cada figura, Figura 5.7 y Figura 5.8, se muestra una serie de tiempo de la función $\rho(\mathbf{x}, t)/\rho_B$, respectivamente; donde se ha considerado el valor inicial de T_{obs} como $t^* = 0$. En la Figura 5.7 para algunos tiempos ($t^* = 0, 8, 14, 18, 25, \dots$) se muestra la gráfica de la densidad normalizada $\rho(\mathbf{x}, t)/\rho_B$ en la superficie esférica. La densidad inicialmente ($t^* = 0$) es mayor en el polo norte de la esfera que en el resto de ella. Mientras transcurre el tiempo, la densidad evoluciona desde el polo norte hasta el polo sur; en el instante $t^* = 25$ la densidad abarca una mayor área que al tiempo $t^* = 0$.

Estas regiones anteriormente mencionadas (dado el color, ver Figuras 5.7 y 5.8) son más intensas en el polo norte que en el ecuador. Como se observa en cada figura, la forma que tienen dichas regiones son similar a la forma que tienen los “lóbulos frontales del cerebro”. Y como se observa en las figuras, estas regiones van cambiando de forma y tamaño conforme la magnitud del campo externo varía en el tiempo.

En el tiempo $t^* = 0$ los lóbulos tienen un color rojo-oscuro (valor más grande) y coincide en donde el campo eléctrico es más intenso (ver Figura 5.8); mientras que los lóbulos en el tiempo $t^* = 25$ tienen la forma contraria al tiempo $t^* = 0$ y su color varío

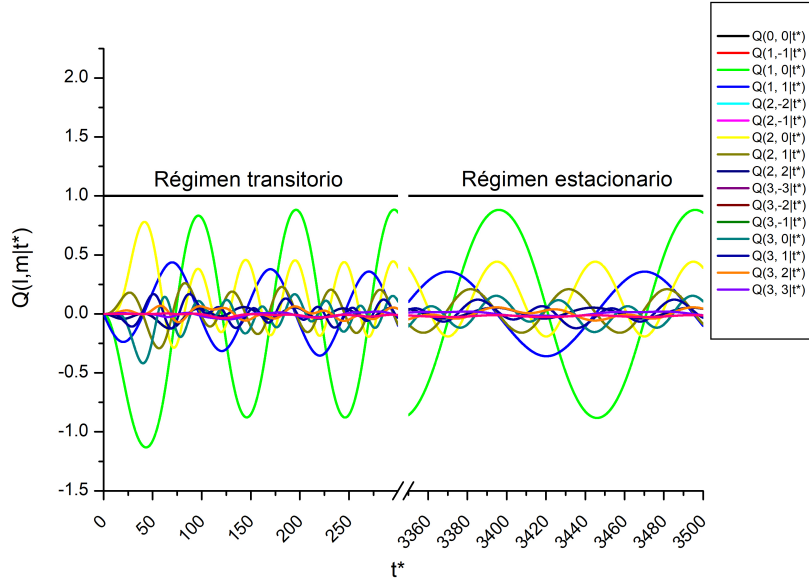


Figura 5.5: Evolución de los coeficientes $Q(l, m|t^*)$ con $l = 0, 1, 2, 4$ y $l \geq m \geq -l$. Intervalo del régimen transitorio de $t^* = 0$ a $t^* = 300$. Intervalo del régimen estacionario de $t^* = 3350$ a $t^* = 3500$.

entre el amarillo al celeste, lo cual indica un valor menor que al tiempo $t^* = 0$; el campo eléctrico en el tiempo $t^* = 0$ es perpendicular y más intenso que al tiempo $t^* = 25$. De lo anterior junto con la evolución vista en ambas Figuras 5.7 y 5.8, se sigue que la difusión colectiva de las partículas exhibe resistencia a la variación del campo externo, lo cual es contraintuitivo dado que la teoría de DDFT [1] no considera este término de inercia para cada partícula (en el diseño de esta).

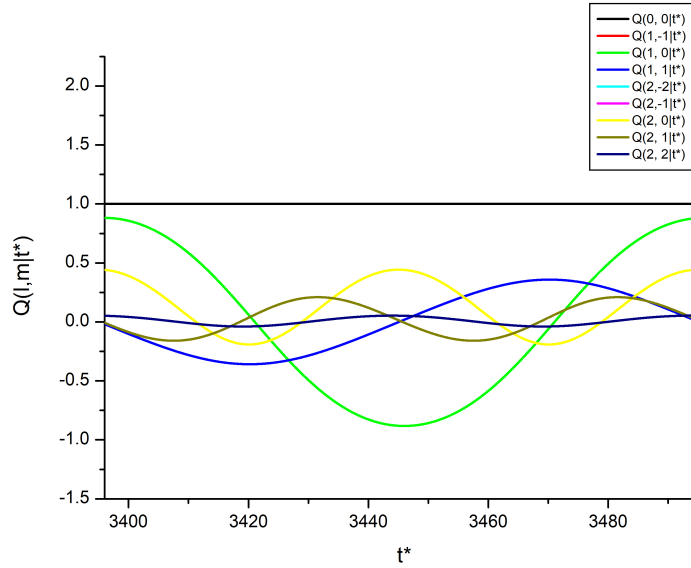


Figura 5.6: Evolución de los coeficientes $Q(l, m|t^*)$ con $l = 0, 1, 2$ y $l \geq m \geq -l$ en el periodo $t^* \in [3396, 3496]$.

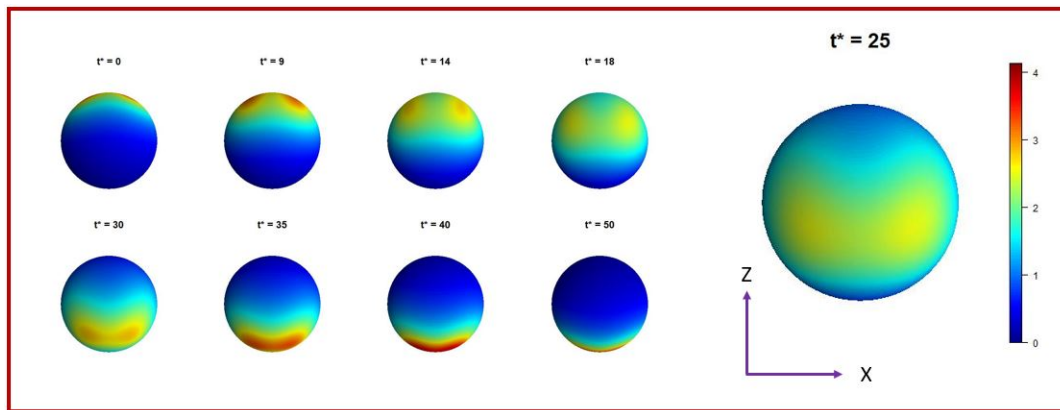


Figura 5.7: Serie de tiempo de la densidad $(\rho(\mathbf{x}, t)/\rho_B)$ (vista de frente al plano XZ). Conforme transcurre el tiempo la densidad de partículas rota hacia el frente y cambia de forma; al inicio ($t^* = 0$) la densidad alcanza valores más grandes en el polo norte que al tiempo $t^* = 25$. En el instante $t^* = 25$ se aprecian un par de lóbulos (regiones amarillas) que se desvanecen al rededor.

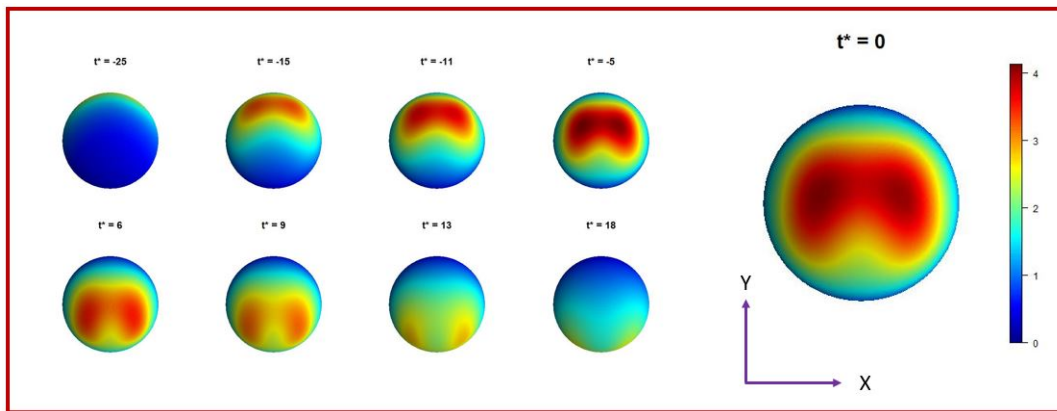


Figura 5.8: Serie de tiempo de la densidad ($\rho(\mathbf{x}, t)/\rho_B$) (vista de frente al plano XY). Conforme transcurre el tiempo la densidad de partículas rota hacia el frente y cambia de forma; al tiempo ($t^* = 0$) la densidad alcanza valores más grandes en el polo norte que al tiempo $t^* = -25$. En el instante $t^* = 0$ se aprecian un par de lóbulos (regiones café-rojo) que se desvanecen al rededor.

Conclusiones

La versatilidad de la representación de la ecuación de la DDFT, en términos del operador del Laplace: obtenida en este estudio, hace posible estudiar una gran variedad de sistemas. En diferentes espacios métricos junto con diferentes sistemas de coordenadas. Siempre y cuando se conozca el problema de Helmholtz asociado al espacio. Junto con esto se obtuvieron las propiedades más generales para caso del gas ideal en presencia de un campo externo, como su evolución espectral en términos de modos decrecientes.

La representación espectral obtenida aquí, en particular, se utilizó en el estudio de la difusión colectiva de nanopartículas funcionalizadas en la interfaz aceite-agua de una gota esférica. En donde, naturalmente, se consideraron a los armónicos esféricos para realizar dicha descomposición espectral. Esta descomposición ayuda a estudiar algunos sistemas de interés junto con aproximaciones para la función de correlación generalizada $C^{(1)}(\mathbf{x}, t)$.

Una de las ventajas de este método es que evita la implementación de mallas ad hoc en la superficie esférica, que son necesarias en el enfoque de elementos finitos [22]. Además, también permite realizar estudios más detallados de la evolución de las componentes espectrales, revelando así detalles relevantes sobre la forma en que la estructura general relaja hacia un estado de equilibrio (o fuera de equilibrio). Los resultados obtenidos previamente por C. Quintana y P. González-Mozuelos con BD ayudaron para probar la validez de la DDFT, incluso para las situaciones simples consideradas aquí, mostraron que cada componente espectral puede tener algunas características inesperadas.

Las aproximaciones principales utilizadas para complementar la DDFT fueron la Ecuación (4.3) y la relación de cerradura de HNC para la función de correlación de bulto $c_B(\hat{x}_1 \cdot \hat{x}_2)$. Los resultados obtenidos con este esquema sobrestiman los resultados de BD, puntualmente, en la tasa de decaimiento a largo plazo, sin embargo, ofrece una buena descripción cualitativa de la evolución de los coeficientes cuando se comparan con la simulación de BD. Y lo más relevante es que este nivel de aproximación proporciona

una representación muy precisa de las pendientes iniciales de los modos $\tilde{\rho}(l|t)$. Esto parece indicar que la información contenida en la distribución inicial $\tilde{\rho}(\hat{x}, t_0)$ junto con la función de correlación directa $c_B(\hat{x}_1 \cdot \hat{x}_2)$ es suficientemente buena para caracterizar adecuadamente la fase inicial del proceso de difusión colectiva.

Por último, esta representación nos permite estudiar otros tipos de fenómenos que se pueden realizar en un laboratorio, como lo es la electrodifusión de partículas funcionalizadas en la interfaz aceite-agua de gotas en emulsiones Pickering. Con la cual encontramos patrones interesantes de la función de densidad y que son contraintuitivos dada la teoría misma de DDFt.

Apéndice A

Operadores diferenciales

Los operadores diferenciales que nos conciernen son definidos en un espacio de Riemann d -dimensional con métrica g , donde \mathbf{x} es un punto en el espacio ($\mathbf{x} \in \mathbf{R}^d$). Dada cualquier curva suave $\mathbf{x}(\lambda)$ con $\lambda_0 < \lambda < \lambda_f$ y una función diferenciable $f(\mathbf{x})$ definida en la región $\Omega \subset \mathbf{R}$, entonces la expresión

$$\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} d\lambda \frac{d\mathbf{x}}{d\lambda} \cdot \nabla f(\mathbf{x}(\lambda)) = f(\mathbf{x}(\lambda_f)) - f(\mathbf{x}(\lambda_0)) \quad (\text{A.1})$$

define el gradiente $\nabla f(\mathbf{x})$; ciertamente, $\frac{d\mathbf{x}}{d\lambda}$ es el correspondiente vector tangente (sin normalizar). Ahora consideremos una región simplemente conexa finita $\Omega \subset \mathbf{R}^d$ tal que su frontera $\partial\Omega$ sea una superficie cerrada $(d-1)$ -dimensional contenida en \mathbf{R}^d . Podemos parametrizar la frontera como $\mathbf{x}_s(\vartheta^1, \vartheta^2, \dots, \vartheta^{d-1}) \in \Omega$, y denotando por $\hat{\nu}$ el vector unitario normal a la superficie $\partial\Omega$ en \mathbf{x}_s tal que apunta hacia el exterior de la región Ω ; en otras palabras, $\hat{\nu}$ es ortogonal a todas las curvas que pasan a través de \mathbf{x}_s que son obtenidas a partir de que se fija alguno de los parámetros $\{\nu\}$. Entonces, para cualquier campo vectorial diferencial $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ definido en \mathbf{R}^d , y cualquier abierto $\Omega \subset \mathbf{R}^d$, la relación

$$\int_{\Omega} dv_x \nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}) = \int_{\partial\Omega} da_s \hat{\nu} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}_s) \quad (\text{A.2})$$

donde dv_x es el correspondiente elemento de d -volumen en \mathbf{x} y da_s es el correspondiente elemento de $(d-1)$ -área en \mathbf{x}_s , define la divergencia $\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x})$. La anterior relación generaliza el teorema de Gauss.

Si introducimos apropiadamente un sistema de coordenadas $F(\mathbf{x}) = \{u^1, u^2, \dots, u^d\}$ tal que define la región de interés, entonces los elementos de matriz $g_{\alpha\gamma}$ son las componentes del tensor métrico en esta base, y $\mathbf{A} = A^\alpha \mathbf{e}_\alpha$ con $\mathbf{e}_\alpha \equiv \partial_\alpha \mathbf{x}$. Por supuesto,

$\partial_\alpha \square \equiv \partial \square / \partial u^\alpha$, empleando la convención de Einstein, $\mathbf{A} \cdot \mathbf{W} = g_{\alpha\gamma} A^\alpha W^\gamma$, y la expresión $g_{\alpha\mu} g^{\mu\gamma} = \delta_\alpha^\gamma$ define el inverso del tensor métrico. Los operadores diferenciales mencionados anteriormente se pueden expresar en términos de las derivadas covariantes: $D_\alpha f \equiv \partial_\alpha f$ para un campo escalar, y $D_\alpha A^\gamma \equiv \partial_\alpha A^\gamma + \Gamma_{\alpha\mu}^{\gamma} A^\mu$ para un campo vectorial, donde $2\Gamma_{\alpha\gamma}^\eta = g^{\eta\mu} \partial_\alpha g_{\gamma\mu} + g^{\eta\mu} \partial_\gamma g_{\alpha\mu} - g^{\eta\mu} \partial_\mu g_{\alpha\gamma}$ provee la conexión correspondiente a g . Por lo tanto, $\nabla f = g^{\mu\nu} \mathbf{e}_\mu D_\nu f$ y $\nabla \cdot \mathbf{A} = D_\nu A^\nu$.

Apéndice B

El problema generalizado de Sturm-Liouville

Ahora consideremos la ecuación homogénea

$$\mathcal{L}\psi(\mathbf{x}) + \lambda w(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}) = 0 \quad (\text{B.1})$$

para $\mathbf{x} \in \Omega$ (una región en nuestro espacio d -dimensional). Donde el operador diferencial \mathcal{L} tiene la forma

$$\mathcal{L}\psi(\mathbf{x}) \equiv \nabla \cdot (p(\mathbf{x})\nabla\psi(\mathbf{x})) + q(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}), \quad (\text{B.2})$$

con $p^*(\mathbf{x}) = p(\mathbf{x}) \geq 0$, $q^*(\mathbf{x}) = q(\mathbf{x})$ y $w^*(\mathbf{x}) = w(\mathbf{x}) \geq 0$ (ver Apéndice A). Considerando las condiciones de frontera, denotadas por $\Gamma(\partial\Omega)$, como también otros prerequisites necesarios, existe un conjunto de valores λ numerable, tal que

$$\mathcal{L}u_n(\mathbf{x}) = -\lambda_n w(\mathbf{x})u_n(\mathbf{x}) \quad (\text{B.3})$$

para $\mathbf{x} \in \Omega$, y las eigenfunciones $u_n(\mathbf{x})$ con eigenvalores λ_n con $0 \leq \lambda_n \leq \lambda_{n+1}$. Como veremos más adelante, la condición de ortogonalidad

$$\int_{\Omega} dv_x w(\mathbf{x}) u_n^*(\mathbf{x}) u_m(\mathbf{x}) = W_m \delta_{mn} \quad (\text{B.4})$$

puede ser demostrada. Además, bajo algunas circunstancias este conjunto de eigenfunciones forma un conjunto completo, es decir,

$$F(\mathbf{x}) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n u_n(\mathbf{x}) \quad (\text{B.5})$$

para cualquier función que cumpla las condiciones de frontera $\Gamma(\Omega)$.

Considerando las relaciones

$$\nabla \cdot (\eta p \nabla \chi) = \eta \nabla \cdot (p \nabla \chi) + p \nabla \eta \cdot \nabla \chi \quad (\text{B.6})$$

y

$$\nabla \cdot (\chi p \nabla \eta) = \chi \nabla \cdot (p \nabla \eta) + p \nabla \chi \cdot \nabla \eta \quad (\text{B.7})$$

en combinación con el teorema generalizado de Gauss, encontramos que

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} dv_x (\eta \mathcal{L} \chi - \chi \mathcal{L} \eta) &= \int_{\Omega} dv_x [\eta \nabla \cdot (p \nabla \chi) - \chi \nabla \cdot (p \nabla \eta)] \\ &= \int_{\Omega} dv_x \nabla \cdot p [\eta \nabla \chi - \chi \nabla \eta] \\ &= \oint_{\partial \Omega} da_s p \left(\eta \frac{\partial \chi}{\partial n} - \chi \frac{\partial \eta}{\partial n} \right), \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

donde $\partial f / \partial n \equiv \hat{v} \cdot \nabla f$. Por tanto, si tomamos cualesquier par de funciones φ y ϑ tal que $\mathcal{L} \varphi = -\lambda w \varphi$ y φ y ϑ tal que $\mathcal{L} \vartheta = -\mu w \vartheta$, y que cumplan las condiciones $\Gamma(\partial \Omega)$ tal que

$$\oint_{\partial \Omega} da_s p \left(\vartheta^* \frac{\partial \varphi}{\partial n} - \varphi \frac{\partial \vartheta^*}{\partial n} \right) = 0; \quad (\text{B.9})$$

inferimos la ortogonalidad B.4 cuando consideramos $\mu \neq \lambda$, así como el hecho de que los eigenvalores λ_n son reales si consideramos $\varphi = \vartheta$. Como es habitual, en el caso de multiplicidad, es decir, diferentes eigenfunciones con el mismo eigenvalor, uno puede emplear el proceso de Gram-Schmidt para construir las eigenfunciones ortogonales correspondientes.

Otra relación útil que se puede encontrar a partir de la combinación de la ecuaciones B.6 y B.7. Tomando $p=1$ y sumando ambas expresiones es

$$\begin{aligned} 2 \nabla \eta \cdot \nabla \chi &= \nabla \cdot (\eta \nabla \chi) + \nabla \cdot (\chi \nabla \eta) - \eta \nabla^2 \chi - \chi \nabla^2 \eta \\ &= \nabla^2 (\eta \chi) - \eta \nabla^2 (\chi) - \chi \nabla^2 (\eta) \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

donde $\nabla^2 f \equiv \nabla \cdot \nabla f$, la cual simplifica muchos cálculos cuando se involucran este tipo de producto escalar cuando η y χ son eigenfunciones del Laplaciano y se conoce la base de eigenfunciones del este operador en el conjunto Ω que cumplen las condiciones de

frontera $\Gamma(\partial\Omega)$.

En particular en el caso de la superficie esférica, primero utilizamos las expansiones (Ecuación (2.8)) correspondientes de $\phi(\mathbf{x})$, $w(\mathbf{x})$, $p(\mathbf{x})$ y $q(\mathbf{x})$ junto con las ecuaciones (B.1) y (B.2), por último empleando las ecuaciones (2.10) y (2.12), obtenemos la ecuación matricial siguiente

$$\sum_{u,v} A(l, m; u, v) \tilde{\phi}(u, v) = -\lambda \sum_{u,v} W(l, m; u, v) \tilde{\phi}(u, v), \quad (\text{B.11})$$

donde

$$\begin{aligned} A(l, m; u, v) = & \frac{1}{2R^2} \sum_{r,s} \gamma(r, s; u, v; l, m) \tilde{p}(r, s) \\ & + \sum_{r,s} \kappa(r, s; u, v; l, m) \tilde{q}(r, s) \end{aligned}$$

y

$$W(l, m; u, v) = \sum_{r,s} \kappa(r, s; u, v; l, m) \tilde{w}(r, s). \quad (\text{B.12})$$

Utilizando la siguiente propiedad de los armónicos esféricos

$$Y_{lm}^*(\hat{x}) = Y_{l-s}(\hat{x}) \quad (\text{B.13})$$

en las expansiones de $p(\hat{x})$, $q(\hat{x})$ y $w(\hat{x})$ y considerando la ortogonalidad de los armónicos esféricos, se obtiene que los coeficientes de la expansión heredan la misma propiedad que los armónicos esféricos:

$$\tilde{\chi}^*(r, s) = (-1)^s \tilde{\chi}(r, -s), \quad (\text{B.14})$$

debido a que las funciones p , q y w son reales.

Además, si utilizamos la ecuación (B.13) en

$$\kappa^*(r, s; l, m; u, v) = \oint d\hat{x} Y_{rs}^*(\hat{x}) Y_{lm}^*(\hat{x}) Y_{uv}(\hat{x}), \quad (\text{B.15})$$

se obtiene

$$\kappa^*(r, s; l, m; u, v) = (-1)^s \kappa(r, -s; u, v; l, m) \quad (\text{B.16})$$

y derivado de esto

$$\gamma^*(r, s; l, m; u, v) = (-1)^s \gamma(r, -s; u, v; l, m), \quad (\text{B.17})$$

utilizando las ecuaciones (B.14), (B.16) y (B.17) en la expresión correspondiente de $A^*(u, v; l, m)$ y recordando la simetría en la suma en s , se obtiene

$$A^*(u, v; l, m) = A(l, m; u, v), \quad (\text{B.18})$$

lo cual demuestra que $A(l, m; u, v)$ es hermitiana, análogamente $W(l, m; u, v)$ también lo es, por lo tanto, $A(l, m; u, v)$ y $W(l, m; u, v)$ tienen eigenvalores reales. Más aún, $W(l, m; u, v)$ es definida positiva. En efecto, recordando que $w(\hat{x}) > 0$, luego

$$\int_{\Omega} d\hat{x} \varphi^*(\hat{x}) w(\hat{x}) \varphi(\hat{x}) \geq 0, \quad (\text{B.19})$$

para cualquier $\varphi(\hat{x}) \in F(\Omega, \Gamma(\partial\Omega))$, considerando las expansiones (Ecuación 2.8) correspondientes de los factores del integrando e integrando, se llega a

$$\sum_{l, m} \sum_{u, v} \tilde{\varphi}^*(u, v) W(l, m; u, v) \tilde{\varphi}(u, v) \geq 0, \quad (\text{B.20})$$

lo cual demuestra lo dicho anteriormente. Por lo tanto, asumiendo un l de corte (l_{corte}), tal que $\tilde{\varphi}(u, v) \approx 0$ para $l > l_{corte}$, podemos determinar una matrix U de tal manera que $U^\dagger W U = I$ y $U^\dagger A U = \Lambda$, donde $I(l, m; r, s) = \delta_{lr} \delta_{ms}$ y $\Lambda(l, m; r, s) = \lambda(l, m) \delta_{lr} \delta_{ms}$, con $0 \leq \lambda(l, m)$ ($\lambda(l, m) \in \mathbb{R}$). Lo anterior es resultado de los teoremas: el problema generalizado de eigenvalores y el teorema max-min [15].

Apéndice C

La ecuación de Orstein-Zernike para superficies esféricas

La función de correlación de bulto $c_B(\gamma)$ es determinada al solucionar la ecuación de OZ

$$h(\hat{x}_1 \cdot \hat{x}_2) = c_B(\hat{x}_1 \cdot \hat{x}_2) + \frac{N}{4\pi} \oint d\hat{x}_3 c_B(\hat{x}_1 \cdot \hat{x}_3) h(\hat{x}_3 \cdot \hat{x}_2) \quad (\text{C.1})$$

complementando con la ecuación de cerradura HNC

$$c_B(\gamma) = -\beta u\left(R\sqrt{2-2\gamma}\right) + h(\gamma) - \ln(1+h(\gamma)) \quad (\text{C.2})$$

donde $\gamma = \hat{x}_1 \cdot \hat{x}_2$ y $h(\gamma)$ es la función de correlación total de bulto. Introduciendo las series de Legendre de la función $c_B(\gamma)$ y la función $h(\gamma)$ en (C.1) la ecuación integral se transforma en una ecuación algebraica

$$\tilde{h}(l) = \tilde{c}_B(l) + \frac{N}{2l+1} \tilde{c}_B(l) \tilde{h}(l) \quad (\text{C.3})$$

para los coeficientes $\tilde{c}_B(l)$ y $\tilde{h}(l)$. Introduciendo la función de correlación indirecta $\tilde{\eta}(\gamma) = \tilde{h}(\gamma) - \tilde{c}_B(\gamma)$, podemos convertir (C.2) en una ecuación para obtener $c_B(\gamma)$ a partir de $\eta(\gamma)$ y (C.3) en una relación que obtiene $\tilde{\eta}(l)$ dada como entrada $\tilde{c}_B(l)$. Complementada con la serie de Legendre correspondiente y la transformación de Legendre obtenemos así un algoritmo iterativo básico para calcular $h(\gamma)$ y $c_B(\gamma)$ que debe de inicializarse estableciendo $\eta(\gamma) = 0$ [4, 16].

Apéndice D

Enfoque de BD para superficies esféricas

Considerando $\mathbf{L}^i \equiv \mathbf{r}^i(t) \times m\mathbf{v}^i$ con $\mathbf{v}^i = d\mathbf{r}^i/dt$, podemos reescribir la ecuación de Langevin para la i – esima partícula como

$$\frac{d\mathbf{L}^i(t)}{dt} = \mathbf{r}^i(t) \times (\mathbf{F}_D^i(t) + \mathbf{F}_R^i(t) - \epsilon\mathbf{v}^i) \quad (\text{D.1})$$

donde m es la masa, ϵ es el coeficiente de fricción efectivo (dado por $D_0 = (\beta\epsilon)^{-1}$), $\mathbf{F}_D^i(t)$ la fuerza determinista, y $\mathbf{F}_R^i(t)$ es asociada a la fuerza estocástica que cumple:

$$\langle \mathbf{F}_R^i(t) \rangle = 0 \quad (\text{D.2})$$

y

$$\langle \mathbf{F}_R^i(t) \mathbf{F}_R^j(t') \rangle = 2\epsilon k_B T \delta_{ij} \mathbb{I} \delta(t - t'). \quad (\text{D.3})$$

Donde $\mathbf{v}^i = \boldsymbol{\omega}^i \times \mathbf{r}^i$ con $\boldsymbol{\omega}^i = \hat{\eta} d\chi^i(t)/dt$, y dado que se mueven a lo largo de círculos máximos se cumple $\mathbf{r}^i \cdot \boldsymbol{\omega}^i = 0$.

Bibliografía

- [1] Umberto M. B. Marconi and Pedro Tarazona, *J. Chem. Phys.*, **110**, 8032 (1999)
- [2] Michael te Vrugt, Hartmut Löwen, Raphael Wittkowski (2020) Classical dynamical density functional theory: from fundamentals to applications, *Advances in Physics*, 69:2,121-247.
- [3] A. J. Archer and R. Evans, *J. Chem. Phys.*, **121**, 4246 (2004)
- [4] M. Chávez-Páez, P. González-Mozuelos, M. Medina-Noyola, J. M. Méndez-Alcaraz, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 7461.
- [5] P.X. Viveros-Méndez, J.M. Méndez-Alcaraz, P. González-Mozuelos, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 014701.
- [6] P. Castro-Villarreal, *J. Stat. Mech. Theory Exp.* 2010 (2010) P08006.
- [7] P. Castro-Villarreal, *J. Stat. Mech. Theory Exp.* 2014 (2014) P05017.
- [8] P. Castro-Villarreal, A. Villada-Balbuena, J.M. Méndez-Alcaraz, R. Castañeda-Priego, S. Estrada-Jiménez, *J. Chem. Phys.* **140** (2014) 214115.
- [9] O. A. Ramírez-Garza, J.M. Méndez-Alcaraz, P. González-Mozuelos, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021,23, 8661-8672
- [10] David E. Goldman, *Electrodiffusion in Membranes, Membrane Transport People and Ideas*, Springer 1989
- [11] Taylor Geoffrey Ingram, 1966, *Studies in electrohydrodynamics. I. The circulation produced in a drop by an electric field.* *Proc. R. Soc. Lond.* A291159–166
- [12] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum Mechanics*, Wiley, New York, 1977.

- [13] Rozynek, Z., Dommersnes, P., Mikkelsen, A. et al. Electrohydrodynamic controlled assembly and fracturing of thin colloidal particle films confined at drop interfaces. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 223, 1859–1867 (2014).
- [14] O. Neufeld, O. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 120, 133206
- [15] M. Reed and B. Simon, *Methods of Modern Mathematical Physics IV; Analysis of Operators*, Academic Press, (1978)
- [16] C. Quintana, P. González-Mozuelos, *J. Chem. Phys.* 148 (2018) 234901.
- [17] J. Keizer, *Statistical Thermodynamics of Nonequilibrium Processes*, Springer-Verlag, New York, 1987.
- [18] J.K.G. Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids*, Elsevier Science, Amsterdam, 1996.
- [19] W.B. Russel, D.A. Saville, W.R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [20] P. González-Mozuelos, G.I. Guerrero-García, M. Olvera de la Cruz, *J. Chem. Phys.* 139 (2013) 064709.
- [21] P. González-Mozuelos, *J. Chem. Phys.* 144 (2016) 054902.
- [22] A.L. Krause, A.M. Burton, N.T. Fadai, R.A. Van Gorder, *Phys. Rev. E* 97 (2018) 042215.
- [23] R. Metzler, J.-H. Jeon, A.G. Cherstvy, *Biochim. Biophys. Acta* 1858 (2016) 2451.
- [24] C.A. Brisbois, M. Tasinkevych, P. Vázquez-Montejo, M. Olvera de la Cruz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 116 (2019) 2500.
- [25] V.N. Manoharan, *Science* 349 (2015) 1253751.
- [26] R. Fantoni, J.W.O. Salari, B. Klumperman, *Phys. Rev. E* 85 (2012) 061404.
- [27] K. Larson-Smith, D.C. Pozzo, *Langmuir* 28 (2012) 11725.
- [28] Y. Chevalier, M.-A. Bolzinger, *Colloids Surf. A* 439 (2013) 23.
- [29] D.L. Ermak, J.A. McCammon, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 1352.