

"Con fundamento en los artículos 21 y 27 de la Ley Federal del Derecho de Autor y como titular de los derechos moral y patrimonial de la obra titulada **"Solución a la ecuación diferencial de Poisson-Boltzmann de la teoría de coloides mediante el Método de Elemento Finito."**, Tesis para obtener el grado de **Maestro en Ciencias (Física)**, otorgo de manera gratuita y permanente a la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, la autorización para que difunda la obra en cualquier medio, incluido el electrónico, y la divulgue entre sus usuarios, profesores, estudiantes o terceras personas, sin que pueda percibir por tal divulgación una contraprestación"

Fecha presentación: 16/12/2019

Fecha autorización: 9/12/2019

Nombre y Firma de AUTORES

Guillermo

Guillermo Guevara Zapata

Estudiante



Asesor

Co-asesor (si aplica)

Página Intencionalmente en Blanco.

Instituto de Física, Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de San Luis Potosí



**Solución a la ecuación diferencial de
Poisson-Boltzmann de la teoría de
coloides mediante el Método de
Elemento Finito**

Tesis para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Física)

Presenta
Guillermo Guevara Zapata

Asesor
Dr. Enrique González Tovar

San Luis Potosí, S. L. P

Diciembre 2019

Página Intencionalmente en Blanco.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada, con No. de apoyo 475448, durante la realización de este proyecto y los dos años de estudios.

Deseo expresar mi agradecimiento al director de esta tesis, Dr. Enrique González Tovar, quien ha sido mi maestro desde hace varios años atrás, por la dedicación y apoyo que ha brindado, por su tiempo prestado, le agradezco las múltiples sugerencias y consideraciones durante el desarrollo de este trabajo.

También, quiero dar las gracias a mis compañeros, amigos de generación que me brindaron su apoyo y tiempo estos últimos años. Sus bromas y amosadas han hecho de ello algo muy divertido.

A mi familia, mis padres y mi hermano, de quienes recibí todo su apoyo, y porque están siempre a mi lado en mis logros académicos, sinceramente, gracias.

Página Intencionalmente en Blanco.

Resumen

Se resolvió numéricamente la ecuación diferencial de Poisson-Boltzmann de la teoría de coloides por el Método de Elemento Finito. Los resultados obtenidos demuestran la robustez y eficiencia de esta moderna técnica numérica. Adicionalmente, se halló una representación muy adecuada de la ecuación de Poisson-Boltzmann en términos de variables reducidas apropiadas, lo que permitió exhibir la existencia de familias de soluciones. El presente estudio abre la posibilidad de aplicar el esquema de Elemento Finito al desarrollo de formalismos teóricos del problema la Doble Capa Eléctrica que van más allá del modelo clásico de iones puntuales.

Página Intencionalmente en Blanco.

Índice general

Índice de figuras	III
Índice de cuadros	V
1. Introducción	1
1.1. Objetivos Generales	1
1.2. Desarrollo Fenomenológico	2
1.2.1. Coloides	2
1.2.2. La Doble Capa Eléctrica	3
1.3. Descripción matemática de la DCE	4
1.3.1. La ecuación de Poisson-Boltzmann y la ecuación barométrica	4
1.4. Solución a la ecuación de P-B y el Método de Elemento Finito	8
1.4.1. Breve historia y descripción del Método de Elemento Finito	8
2. Marco Teórico	11
2.1. Ecuación de Poisson-Boltzmann	11
2.2. El Método de Elemento Finito y una primera aplicación	14
2.2.1. Formulación matemática del MEF	14
2.2.2. Bases de funciones y Residuos Ponderados	17
2.2.3. El MEF para el Oscilador Armónico	19
2.3. Solución numérica de la Ecuación de P-B	30
3. Resultados	35
3.1. Caracterización del método	37
3.1.1. Aproximación asintótica	38
3.1.2. Divergencia del algoritmo	43
3.1.3. PBCell	45
3.2. Aspectos físicos de la solución	48
3.2.1. Invariancia de la solución	48
3.2.2. Familias de soluciones	50
4. Conclusiones y Perspectivas	57
A. Formulación mecánico-estadística	60
A.1. Funciones de Correlación	60
A.2. DCE y la ecuación de P-B	64

B. Algunos fundamentos matemáticos	67
B.1. Espacio vectorial	67
B.2. Base Vectorial	68
B.3. Base nodal de Lagrange	69
B.3.1. Base lineal de Lagrange	71
C. Formas Analíticas de la ecuación de P-B	73
C.1. Aproximación asintótica y redefinición de las condiciones de frontera .	73
C.2. Variables reducidas o escaladas	74
C.3. Un potencial reducido alterno	76
C.4. Una solución analítica de la ecuación de P-B para el caso plano . . .	78
D. Códigos en MATLAB	81
D.1. Oscilador Armónico	81
D.1.1. Código del Oscilador Armónico	82
D.2. Ecuación de P-B	85
D.2.1. Densidad superficial de carga σ_0	85
D.2.2. Código de la Ecuación de P-B	87
E. Bibliografía	92

Índice de figuras

1.1. El tamaño de un <i>coloide</i>	2
1.2. Doble capa eléctrica alrededor de un coloide cargado positivamente. La partícula esta rodeada por una nube ionica, en la cual la concentración de contraiones es mucho mayor que la de coiones cerca de la intercara.	4
1.3. Modelo de la DCE plana.	5
1.4. Analogía entre la DCE y la atmósfera gaseosa en las cercanías de la Tierra.	6
1.5. Método exhaustivo usado por Arquímedes.	9
2.1. Una función base <i>sombrero</i>	20
2.2. Combinación lineal de funciones <i>sombrero</i>	20
2.3. Intersección entre las funciones base ϕ_j	21
2.4. Sistema con $k = 5, m = 20, y(0) = 0, y(14) = 1$	28
2.5. Sistema con $k = -1, m = 80, y(3) = 16, y(100) = 16$	29
2.6. Sistema con $k = 5, m = 20, y(0) = 0, y(70) = 1$	30
3.1. Solución para el potencial electrostático como función de la distancia para un sistema típico, graficada tanto en unidades <i>cgs</i> como en unidades reducidas.	35
3.2. Comparacion de la solución exacta y la aproximación usando dos valores representativos de N , para un sistema $+2 : -1$, con $\psi_0 = 25 mV$	37
3.3. Ilustración del efecto de utilizar distintos valores de $L^* = \kappa_D L$. Se consideró un sistema típico $+1 : -1$ con $\psi_0 = 25 mV$	38
3.4. Una muestra de la validez de la aproximación de D-H para un electrolito $+1 : -1$	40
3.5. Comparativa entre la solución aproximada, sin y con la aproximación de D-H, contra la solución exacta (graficada con puntos), para un sistema $+1 : -1$, con distintos valores de L	41
3.6. Valores límites para los cuales el método de iteración de punto fijo comienza a diverger.	44
3.7. Se muestran el sistema $+2 : -2$ con ψ_0 límite de $102 mV$	45
3.8. Interfaz de usuario de PBCell.	46
3.9. Ventana con la solución visualizada.	47
3.10. Comparación entre el las soluciones del algoritmo propio y PBCell.	47
3.11. Invarianza de la solución bajo ϵ y ρ_+ , para el sistema $+3 : -1$. Se muestra en puntos la solución obtenida por PBCell.	48
3.12. Invarianza de ψ^* bajo Λ , para valores pequeños de ψ_0	49

3.13. Se muestran el límite de la aproximación para ψ_0 's grandes con distintos valores de Λ	50
3.14. Sistema $+2 : -1$ para diferentes valores de T , la solución exacta se muestra en puntos.	51
3.15. Soluciones con condiciones de frontera equivalentes para distintos sistemas.	51
3.16. Se muestran el sistemas $+3 : -3$ en ambas variables con $\psi_0 = 25.6774 mV$	52
3.17. Se tiene $\psi_0 = 25.6774 mV$ para todos los sistemas.	52
3.18. Comparación para los mismos sistemas cuando se balancean los parámetros ψ_0 y T , con $s = 1$ y r variable.	53
3.19. Error para sistemas que cumplen $r/s = z_+/z_+^{(2)}$	54
3.20. Distintas familias de soluciones, para un ψ_0 inicial de $25.6774 mV$	55
3.21. Las soluciones pertenecientes a distintas familias no presentan universalidad.	55
A.1. En el modelo de la DCE, a una cierta distancia de la superficie, las partículas también se encuentran en el bulto, esto sucede cuando $\psi(x) \approx 0$	65
B.1. Un elemento de la base de Lagrange para los primeros tres órdenes de k	69
B.2. Primeros dos grados de la base nodal de Lagrange, se puede apreciar que cada elemento individual es continuo a trozos y cumple con la condición $\ell_i^k(x_j) = \delta_{ij}$	70

Índice de cuadros

2.1. Unidades fundamentales del sistema <i>cgs</i> (centímetro-gramo-segundo).	11
3.1. Error absoluto para un sistema +2 : -1, con $\psi_0 = 25$ mV y $L^* = 30$, usando distintos números de nodos, N	43
3.2. Equivalencia entre los parámetros físicos utilizados en PBCell y el algoritmo propio.	46
D.1. Error absoluto como función de N , para el oscilador armónico con $m = 2$, $k = 2$ y $y(0) = 0$, $y(10) = 1$	82
D.2. Algunas unidades derivadas con su equivalencia en el sistema SI.	85
D.3. Conversión de las constantes físicas necesarias.	86

Página Intencionalmente en Blanco.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Objetivos Generales

A continuación se enlistan los objetivos más importantes de esta tesis:

1. Entender los fundamentos de la electrostática y la mecánica estadística asociados a la descripción de la Doble Capa Eléctrica (DCE) próxima a un coloide o a una superficie cargada.
2. Entender los fundamentos teóricos del Método de Elemento Finito (MEF) y de su aplicación a la teoría de Poisson-Boltzmann para la DCE.
3. Deducir las ecuaciones del Método de Elemento Finito para la solución de la teoría de Poisson-Boltzmann en geometría plana.
4. Resolver numéricamente la ecuación de Poisson-Boltzmann para la DCE plana, mediante una implementación computacional propia de la técnica de Elemento Finito.

1.2. Desarrollo Fenomenológico

1.2.1. Coloides

En la fisicoquímica, un *coloide* se puede definir como cualquier partícula material con un diámetro comprendido entre 10 \AA ($10^{-9}m$) y $1 \mu m$ ($10^{-6}m$). En otras palabras, para definir un coloide lo único que importa son las dimensiones de la partícula y no sus demás propiedades. A pesar de tener un tamaño muy pequeño en la escala humana, desde un punto de vista más general, las partículas coloidales son objetos medianos o *mesoscópicos*.

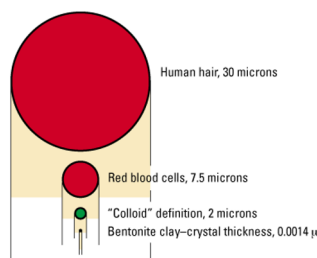


Figura 1.1: El tamaño de un *coloide*.

Por su definición, los coloides comprenden una gran variedad de sistemas, todos ellos materiales de enorme interés científico y tecnológico; debido a que, en el laboratorio, el alto grado de uniformidad que se consigue en la forma y tamaño de las partículas coloidales las hace especialmente útiles como precursores cerámicos, filtros ópticos, tamices porosos, encapsulantes y acarreadores de compuestos activos.

En general, un sistema o dispersión coloidal está conformado por dos o más fases; típicamente, una de ellas es continua y otra que es discreta (que corresponde, precisamente, a la componente coloidal). La fase discontinua o dispersa es la que se halla en menor proporción. Cuando las partículas coloidales se encuentran disueltas en un solvente (p.ej. agua o aire) constituyen múltiples variedades de dispersiones, como las espumas, emulsiones, aerosoles y/o suspensiones (estas últimas con un solvente líquido). Entre los casos más conocidos de estos sistemas pueden citarse el esmog, las tintas, los cristales líquidos y el petróleo, así como algunos otros de obvia importancia biológica como el ADN en condiciones fisiológicas [1].

Disciplina	Ejemplos
Química analítica	Indicadores de absorción, intercambio de iones, cromatografía, filtración de precipitados y decoloración
Fisicoquímica	Nucleación, super-enfriamiento, super-calentamiento y líquidos cristalinos
Bioquímica y biología molecular	Cataforesis, ósmosis, equilibrio de Donnan y otros fenómenos membranales, virus, ácidos nucleicos, proteínas y hematología
Fabricación de químicos	Catálisis, sopas y detergentes, pinturas, adhesivos, tintas, papel recubierto, pigmentos y lubricantes
Ciencia del medio ambiente	Aerosoles, niebla y humo, agua purificada y tratada, sembrado de nubes y tecnología para cuarto limpio
Ciencia de materiales	Aleaciones, cerámicos, cemento, fibras y plásticos de todas clases
Ciencia del petróleo, geología y ciencia de suelos	Aceite tratado, emulsificación, porosidad de suelos, sedimentación y minerales
Imagenología	Emulsiones fotográficas, xerografía y pigmentos

Resulta así evidente la naturaleza interdisciplinaria de la ciencia coloidal, puesto que su campo de estudio es de una enorme relevancia para la física, la biología, la química y muchas otras ramas de la ciencia y la tecnología.

1.2.2. La Doble Capa Eléctrica

El agua es una de los líquidos más importantes en nuestra vida. Debido al alto valor de su constante dieléctrica, el agua es un muy buen solvente para los iones, y es por esta razón que cualquier superficie en un medio acuoso se cargará eléctricamente. En específico, procesos como la adsorción de iones por una superficie o la correspondiente disociación pueden llevar a esta electrificación superficial. Otra manera de cargar una superficie es aplicar un potencial eléctrico externo sobre un electrodo [2]. Si las partículas coloidales no estuvieran cargadas, tenderían a formar grandes cúmulos, pero, en vista de su carga superficial, se repelen y se mantienen en suspensión.

Cuando un coloide se halla disuelto en un solvente polar y rodeado por iones positivos y negativos (es decir, formando un electrolito), como ya se dijo, dicha macropartícula se carga eléctricamente (por efecto de la desorción o adsorción de iones superficiales y libres, respectivamente). La carga coloidal influye en la distribución de los iones vecinos en el medio, de tal manera que los iones de carga opuesta a la superficie (o contraiones) son atraídos hacia la superficie del coloide (neutralizando la carga superficial del mismo), en tanto que los iones con carga del mismo signo (o coiones) son repelidos de la intercara. Ahora bien, debido a los efectos de agitación térmica de los iones hay una disminución de la acumulación de los mismos, lo que lleva a la formación de una nube de iones alrededor de la interfase [3]. En la nube de iones la concentración de contraiones es bastante grande en las proximidades de la pared, mientras que la distribución del resto de iones del electrolito toma una forma difusa. La nube de iones junto, con la superficie del coloide, forman una estructura conocida como *Doble Capa Eléctrica* (DCE), la cual es el tema central de la presente investigación.

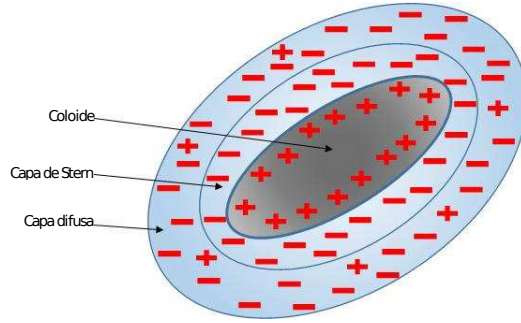


Figura 1.2: Doble capa eléctrica alrededor de un coloide cargado positivamente. La partícula está rodeada por una nube iónica, en la cual la concentración de contraiones es mucho mayor que la de coiones cerca de la interfase.

La estructura de esta DCE consiste en dos capas paralelas (de ahí su nombre) que rodean a la macropartícula. La primera (capa de Stern), y más interna, está formada predominantemente por las cargas en la superficie de la macropartícula. La segunda capa (o capa difusa) corresponde a la nube de iones originada por las fuerzas coulombianas y de agitación térmica presentes.

El principal objetivo de esta tesis es la determinación de la estructura iónica en la DCE en las cercanías de la superficie cargada.

1.3. Descripción matemática de la DCE

1.3.1. La ecuación de Poisson-Boltzmann y la ecuación barométrica

El tratamiento teórico clásico para el problema de la DCE consiste en derivar la ecuación que gobierna el potencial eléctrico. Usualmente, se asume que la electrificación del coloide o superficie frontera es uniforme. Para desarrollar una descripción teórica, ha de tomarse en cuenta que los iones electrolíticos son especies cargadas y, en el caso general de un electrolito compuesto por m especies iónicas, cada una de ellas tiene una valencia z_i y una densidad de bulto ρ_i^∞ ($i = 1, 2, \dots, m$).

Si $\rho_c(\mathbf{r})$ es la densidad *total* de carga a una distancia \mathbf{r} de la partícula, entonces $\psi(\mathbf{r})$, el potencial electrostático, medido con respecto al soluto en el bulto, estará dado por la ecuación de Poisson-Boltzmann (P-B):

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^m q_i \rho_i^\infty \exp(-\beta q_i \psi(\mathbf{r})) , \quad (1.1)$$

donde ∇ es el laplaciano, ϵ es la permitividad relativa del electrolito, $\beta = 1/(k_B T)$ y ρ_i^∞ es la **densidad de bulto**, que representa la concentración iónica de la especie i lejos de la superficie coloidal, o bien, la concentración iónica cuando la interacción electrostática es despreciable.

De manera similar a la densidad de bulto, podemos obtener una condición sobre la carga total del sistema en infinito:

$$\sum_{i=0}^m \rho_i^\infty q_i = 0.$$

Esta se denomina como *la condición de electroneutralidad*.

Por su relevancia, en este estudio nos enfocaremos en el potencial eléctrico cerca de una superficie plana. Es decir, trataremos el caso de la DCE *plana*. Si recordamos que una partícula coloidal puede visualizarse como una esfera de un radio muy grande (~ 1 micra), entonces los iones minúsculos (~ 1 Å) “verán” a la macropartícula virtualmente como una pared plana.

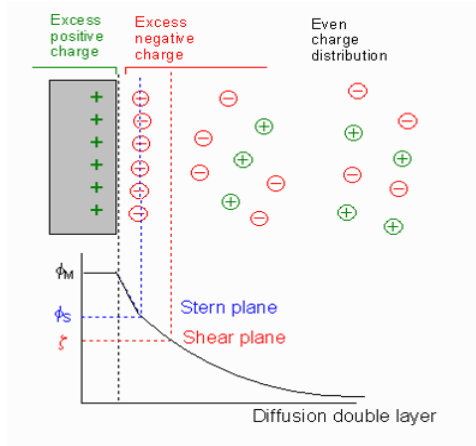


Figura 1.3: Modelo de la DCE plana.

Para una superficie plana que se extiende infinitamente, y tomando el eje x como perpendicular a la superficie localizada en $x = 0$ (de forma que la solución corresponde a la región $x > 0$), el potencial no varía en z ni en y ; esto por la simetría del problema, por lo que solo queda la ecuación diferencial unidimensional:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^m q_i \rho_i^\infty \exp(-\beta q_i \psi(x)). \quad (1.2)$$

A fin de desarrollar un entendimiento básico de porqué en el problema de la DCE la distribución iónica es boltzmanniana, utilizaremos como analogía la derivación de la fórmula barométrica para la distribución de un gas sujeto a un campo externo (gravitacional).

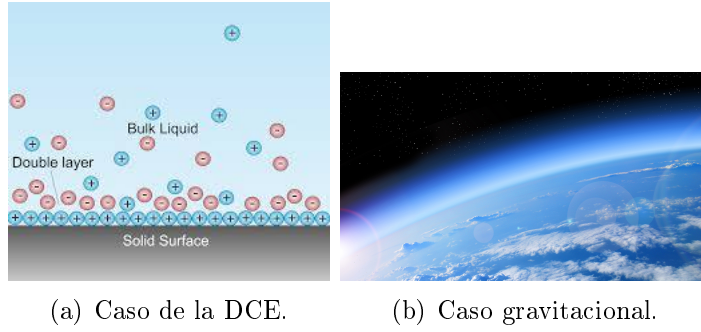
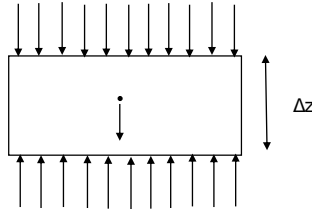


Figura 1.4: Analogía entre la DCE y la atmósfera gaseosa en las cercanías de la Tierra.

Si consideramos una pequeña porción de gas, con masa Δm y en un volumen ΔV , entonces, las partículas entran y salen de ese volumen, y, si el sistema está en equilibrio, podemos tratar de determinar el número local de partículas que hay, en *promedio*, dentro del elemento ΔV en un instante dado.



Por simetría, la presión total sobre las caras laterales de ΔV es cero. Pero, ese no es el caso para las superficies inferior y superior. Por equilibrio de fuerzas:

$$\begin{aligned}
 F_{total} &= 0 \\
 P_i A - P_s A - \Delta m g &= 0 \\
 A(P(\Delta z) - P(\Delta z + z)) &= \Delta m g \\
 P(\Delta z) - P(\Delta z + z) &= -\frac{\Delta m g}{A} = -\frac{\rho(z)g\Delta V}{A},
 \end{aligned}$$

como $\Delta V = \Delta z A$,

$$\begin{aligned}
 P(\Delta z) - P(\Delta z + z) &= -\rho(z)g\Delta z \\
 \frac{P(\Delta z) - P(\Delta z + z)}{\Delta z} &= -\rho(z)g,
 \end{aligned}$$

y, si se toma el límite cuando $\Delta z \rightarrow \infty$, se obtiene que

$$\begin{aligned}
 \frac{dP(z)}{dz} &= -\rho(z)g \\
 \frac{dP(z)}{dz} &= -mg\rho_n(z),
 \end{aligned}$$

tal que $\rho_n(z)$ es la densidad de número para las partículas del fluido. Suponiendo que el gas se comporta *localmente* como uno ideal:

$$\begin{aligned} PV &= Nk_B T \\ P &= \frac{N}{V} k_B T = \rho_n k_B T \\ P(z) &= \rho_n(z) k_B T(z). \end{aligned}$$

Si, además, $T(z + \Delta z)/T(z) \approx 1$, o, equivalentemente, que T es constante en el rango de interés, se llega a:

$$\frac{d\rho_n(z)}{dz} = -\frac{mg}{k_B T} \rho_n(z).$$

Luego de integrar:

$$\rho_n(z) = \rho_{n,0} \exp\left(\frac{-mgz}{k_B T}\right).$$

Reescribiendo la expresión anterior en términos de la densidad de masa,

$$\rho(z) = \rho_0 \exp\left(\frac{-mgz}{k_B T}\right),$$

siendo ρ_0 la densidad en la superficie ($z = 0$). Finalmente, ya que mgz es el potencial gravitacional, podemos expresar el resultado anterior como

$$\rho(z) = \rho_0 \exp\left(\frac{-U_g(z)}{k_B T}\right).$$

Resultando así que las partículas del gas, sujeto a un campo gravitacional, obedecerán la distribución de Boltzmann.

Así, y haciendo un símil entre el problema barométrico y nuestra DCE (véase la figura (1.3)), podemos pensar en el efecto de la carga superficial del plano como un equivalente a la gravedad que actúa sobre las partículas del gas, por lo que podemos plantear que la distribución de los iones en el problema de la DCE será semejante al del fluido próximo a la superficie terrestre. Bajo tal hipótesis, el potencial de interacción en el argumento de la boltzmanniana corresponderá ahora al de la energía electrostática $U_i(x) = q_i\psi(x)$, esto es

$$\rho_i(x) = \rho_i^\infty \exp(-\beta q_i \psi(x))$$

(nótese que, a diferencia de la fórmula barométrica, en la anterior distribución iónica la densidad de referencia es, en este caso, la densidad en infinito ρ_i^∞). La subsecuente sustitución de esta densidad iónica en la ecuación de Poisson para el potencial electrostático en la DCE lleva directamente a la ecuación (1.2). De esta manera, se completa la deducción “fenomenológica”, o informal, de la ecuación de P-B. Es importante puntualizar que esta primera visión de la ecuación (1.2) se refinará en el siguiente capítulo, en donde se obtendrá rigurosamente dentro del esquema de la mecánica estadística.

1.4. Solución a la ecuación de P-B y el Método de Elemento Finito

De manera general, la ecuación (1.1) no puede resolverse de manera analítica para los casos en donde las partículas coloidales tienen una forma esférica o cilíndrica. En tales geometrías solo existe solución en el caso límite en el que el potencial electrostático es pequeño [3]. En la descripción de la DCE plana, la ecuación diferencial unidimensional (1.2) tampoco puede ser resuelta para un electrolito cualquiera, no obstante, si existe una solución analítica para un electrolito simétrico en valencia [4] e, igualmente, se ha derivado una expresión cerrada para el potencial para los casos particulares $+1 : -2$ y $+2 : -1$ [3, 4]. Por lo anterior, resulta evidente la necesidad de un tratamiento numérico de la ecuación de P-B. Por supuesto que sería deseable que dicho tratamiento fuese a la par preciso y eficiente en su implementación.

En el análisis numérico, área que pretende obtener soluciones aproximadas a problemas matemáticos, para atacar problemas de ecuaciones diferenciales ordinarias o parciales, los algoritmos utilizados suelen basarse en la discretización de la o las ecuaciones asociadas. Específicamente, en la integración de ecuaciones diferenciales los métodos más conocidos son el de Euler y, naturalmente, todos aquellos denominados como de Runge-Kutta.

Más allá de las técnicas usuales, en los últimos tiempos ha surgido un novedoso esquema numérico que propone una solución aproximada a una ecuación diferencial considerando un subespacio de dimensión finita. Este nuevo formalismo se conoce como el **Método de los Elementos Finitos** o, de manera más corta, como el **Método de Elemento Finito** (MEF). Esta metodología, muy en boga actualmente, es idónea para ser programada en computadora y permite resolver ecuaciones diferenciales asociadas a problemas físicos en geometrías complicadas, entre otros beneficios.

Brevemente, el MEF es una técnica numérica que permite obtener una solución *aproximada* sobre una región o dominio, en el que están definidas ciertas ecuaciones diferenciales o integrales, dividiendo la región en un número finito de *subdominios* no intersectantes entre sí, denominados *elementos finitos*. El conjunto de todos esos sectores finitos forman una partición del dominio (o discretización). La simplicidad, exactitud y ventajas computacionales del MEF le han convertido en una herramienta de solución para una gran variedad de cuestiones de enorme utilidad en la ciencia y la tecnología.

En el próximo apartado, presentaremos una descripción básica del MEF y su historia, y dejaremos para el capítulo subsiguiente la formulación rigurosa de la aplicación del MEF a la ecuación de Poisson-Boltzmann.

1.4.1. Breve historia y descripción del Método de Elemento Finito

Es difícil rastrear los orígenes de la técnica de elemento finito debido, principalmente, a la falta de una definición precisa de lo que constituye realmente la esencia del método de elemento finito (MEF). Aunque su formulación matemática rigurosa es relativamente nueva, su estructura básica es conocida desde hace mucho tiempo. Así, por ejemplo, diversos autores han considerado que incluso Arquímedes utilizó ya un

procedimiento semejante al de elemento finito al determinar el área de un círculo, inscribiendo polígonos regulares con un número creciente de lados. Sin embargo, esta antigua aplicación tiene una relación muy pobre con el MEF actual.

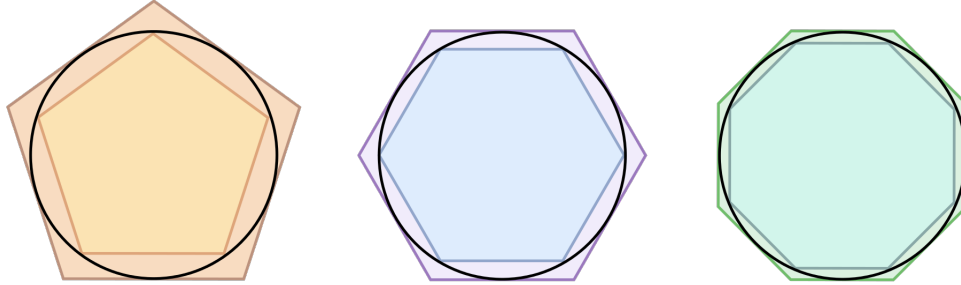


Figura 1.5: Método exhaustivo usado por Arquímedes.

En una primera instancia, el MEF se caracteriza por el empleo de polinomios continuos por partes como aproximantes de una ecuación diferencial o integral. Basado en esa "definición" podría considerarse que el nacimiento de esa técnica se da en un artículo de Courant [5,6], en el cual se utilizaron funciones lineales definidas a trozos para resolver un problema de tipo Dirichlet. Por otra parte si pensamos en el MEF como un formalismo que construye la solución aproximada a un problema en un subespacio de dimensión finita, el cual pertenece a un espacio V (de dimensión infinita) que contiene a la solución, entonces su origen podría hallarse alternativamente en la disertación doctoral de Hrennikoff [7], en donde se calcula el esfuerzo (*stress*) en problemas de elasticidad bidimensional mediante la subdivisión del dominio de los desplazamientos en pequeñas secciones individuales.

Asimismo, y como una nota histórica más, es interesante señalar que uno de los primeros trabajos en los que se empleó específicamente el nombre de elemento finito para designar a ese método numérico corresponde a una publicación sobre análisis estructural [8], realizado para la empresa *Boeing Airplane Company*, cuyo objetivo era determinar la rigidez de una estructura aeronáutica en base a un conjunto de funciones interpolantes para el desplazamiento.

En cuanto a su evolución más reciente, hacia finales de los 1960's y a lo largo del siguiente decenio, se realizaron copiosos esfuerzos con el fin de establecer unos cimientos rigurosos para el MEF y, además, tuvo lugar una importante expansión de sus usos en un amplio espectro de ramas de la ciencia y tecnología. En particular, durante ese mismo lapso, apareció un número muy significativo de trabajos que reportaron el uso intensivo del MEF en distintos problemas de ecuaciones diferenciales (p. ej., en el caso de ecuaciones elípticas con condiciones de contorno y de algunas ecuaciones hiperbólicas), así como en ciertos problemas no lineales y de valores propios. Respecto a sus fundamentos teóricos, en 1968 vio la luz una investigación de Ciarlet que incluye un análisis detallado acerca de la convergencia de las aproximaciones vía elemento finito en su forma variacional [9].

Por último, a partir de los 1980's, y como resultado del explosivo auge de la computación digital y de los avances informáticos, el MEF ha experimentado un notable desarrollo y se difundido muy ampliamente. a tal grado que, en la actualidad, existe una enorme cantidad de *software* libre y/o comercial que pone al alcance d los

usuarios implementaciones muy poderosas y eficientes del MEF para la solución de múltiples cuestiones de interés en áreas del conocimiento muy diversas.

Capítulo 2

Marco Teórico

Desde hace muchas décadas, la teoría de Poisson-Boltzmann constituye un formalismo paradigmático y de fundamental importancia en la ciencia coloidal. La ecuación de Poisson-Boltzmann está presente en la teoría de Gouy-Chapman de la Doble Capa Eléctrica [10], en la inveterada descripción de un electrolito de Debye-Hückel, y en el ampliamente conocido tratamiento de las dispersiones coloidales de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek [4]. Sin embargo, en este trabajo nos referiremos específicamente a ella como la ecuación que describe la distribución de un electrolito en las proximidades de una superficie o macropartícula cargada y, en particular, nos ocuparemos aquí del importante caso de geometría plana.

La ecuación de Poisson-Boltzmann representa un modelo de un solvente continuo, y provee una descripción simplificada de distribución de las partículas iónicas dispersas en ese medio. En pocas palabras, la ecuación de P-B modela la formación de la Doble Capa Eléctrica (en el equilibrio) a consecuencia de las interacciones electrostáticas y el movimiento térmico.

Debido a su uso recurrente en la literatura experimental, en lo que sigue, el desarrollo de la ecuación de P-B y su solución se llevarán a cabo utilizando el sistema de unidades *cgs*.

Símbolo	Unidad	Representa
<i>cm</i>	centímetro	distancia
<i>esu</i>	unidad electrostática	carga
<i>mol</i>	moles	cantidad
<i>K</i>	Kelvin	temperatura

Cuadro 2.1: Unidades fundamentales del sistema *cgs* (centímetro-gramo-segundo).

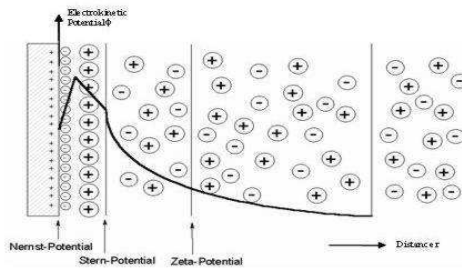
2.1. Ecuación de Poisson-Boltzmann

El potencial eléctrico $\Psi(\mathbf{r}, t)$ en una posición \mathbf{r} , con respecto a una superficie cargada, y medido con respecto al *bulto* (en donde $\Psi(\mathbf{r}, t) = 0$), está relacionado con la densidad de carga $\rho_c(\mathbf{r}, t)$ por la ecuación de Poisson, esto es:

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho_c(\mathbf{r}, t). \quad (2.1)$$

Arriba, $\rho_c(\mathbf{r}, t)$ es la densidad de carga debido a m especies iónicas ideadas como cargas puntuales y ϵ es la permitividad relativa del medio.

El primer problema que encontramos es que, debido a las interacciones presentes, estrictamente hablando la posición de los iones cambia en el tiempo, por lo tanto, la densidad de carga total y el potencial eléctrico también. Debido a esto y al número de partículas que componen el sistema, es ideal tratar al sistema de manera estadística. Primero, en la Doble Capa Eléctrica (DCE) hay un número dado de partículas, y el volumen y la temperatura del sistema son igualmente fijos, por lo que es conveniente utilizar el ensamble canónico de la mecánica estadística para describir al sistema.



Tomando el promedio sobre el tiempo para la ec. (2.1)

$$\nabla^2 \langle \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle_t = -\frac{4\pi}{\epsilon} \langle \rho_c(\mathbf{r}, t) \rangle_t,$$

definimos:

$$\begin{aligned} \langle \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle_t &= \psi(\mathbf{r}) \\ \langle \rho_c(\mathbf{r}, t) \rangle_t &= \rho(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Considerando que el sistema está en equilibrio, por el teorema ergódico, el promedio en el tiempo es igual al promedio en el espacio [11], lo cual implica que $\rho_c(\mathbf{r})$ describirá la distribución espacial promedio de la carga, y $\psi(\mathbf{r})$ será el promedio local del potencial eléctrico debido a la distribución de carga.

Entonces, llegamos a la expresión:

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Dado que $\rho(\mathbf{r})$ describe la densidad volumétrica de carga eléctrica, podemos representarla como la densidad total de carga iónica, tanto positiva como negativa, alrededor de la superficie cargada, de forma que:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^m \rho_i(\mathbf{r})$$

donde m es el número total de especies iónicas. Por otra parte,

$$\rho_i(\mathbf{r}) = q_i N_i(\mathbf{r})$$

Con q_i siendo la carga de la especie i , y $N_i(\mathbf{r})$ la densidad numérica de ese tipo de iones (que mide el número de partículas por unidad de volumen en cada punto del espacio).

Ahora, necesitamos encontrar una expresión para $\psi(\mathbf{r})$. Para ello recordemos que la densidad de carga eléctrica representa la cantidad de carga eléctrica por unidad de volumen que se encuentra en una región del espacio. En otras palabras, el producto $VN_i(\mathbf{r})$ describe la distribución espacial de las partículas cargadas del sistema, por lo que podemos relacionar directamente a la densidad de carga con la distribución de probabilidad asociada al ensamble canónico.

$$N_i(\mathbf{r}) \propto \rho_i(\mathbf{r})$$

Para encontrar el factor de proporcionalidad, en el *bulto*, es decir, a una distancia muy grande de la pared, la densidad de carga es constante,

$$\rho_i(1 \ll \mathbf{r}) = \rho_i^\infty$$

Donde ρ_i^∞ representa la concentración iónica de la especie i muy lejos de la superficie coloidal.

Sustituyendo todo lo anterior:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^m q_i \rho_i^\infty \rho_i(\mathbf{r})$$

Del Apéndice A.1 ecuación (A.3), tenemos que la densidad de probabilidad se puede escribir como:

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \exp(-\beta W_i(\mathbf{r})), \quad \text{con} \quad \beta = \frac{1}{k_B T},$$

donde $W_i(\mathbf{r})$ es el potencial promedio, el cual representa el trabajo necesario para llevar un ion, con carga q_i , desde el infinito hasta una posición \mathbf{r} .

Combinando estas dos últimas ecuaciones junto con (2.2), llegamos finalmente a la ecuación general de Poisson-Boltzmann.

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^m q_i \rho_i^\infty \exp(-\beta W_i(\mathbf{r})) \quad (2.3)$$

En principio $W_i(\mathbf{r})$ contiene información de todas las interacciones presentes en el sistema, como, por ejemplo, potenciales de campo medio, tales como el potencial de Van der Waals o el potencial de Lennard-Jones. También puede incluir campos eléctricos, magnéticos y gravitacionales. Por supuesto, ahí se toman igualmente en cuenta otras propiedades del sistema como serían el tamaño y forma de las partículas constitutivas.

En el modelo que se estudia en esta tesis, el modelo de Poisson-Boltzmann, consideramos que la interacción más importante entre las partículas es la debida a la carga eléctrica de las mismas. Por ello, se hace la *aproximación*:

$$W_i(\mathbf{r}) \approx q_i \psi(\mathbf{r})$$

De donde obtenemos, precisamente, la ecuación de P-B.

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^m q_i \rho_i^\infty \exp(-\beta q_i \psi(\mathbf{r})) \quad (2.4)$$

2.2. El Método de Elemento Finito y una primera aplicación

En seguida incluimos una presentación formal del MEF (que es la técnica numérica que se empleará para resolver la ecuación de P-B) y, únicamente como ilustración, en una sección aparte lo utilizaremos primero en la solución de la ecuación diferencial del oscilador armónico.

2.2.1. Formulación matemática del MEF

Por los propósitos de este trabajo, y con el fin de propiciar un mejor entendimiento de las bases del método, en las próximas líneas nos restringiremos a problemas unidimensionales; sin embargo, todos los conceptos y ecuaciones aquí desarrollados pueden ser fácilmente generalizados al caso multidimensional.

Consideremos inicialmente una ecuación de la forma

$$\mathcal{L}[u] = f, \quad (2.5)$$

en donde f es una función arbitraria, \mathcal{L} es un operador lineal, y la solución u es una cierta función definida sobre un dominio $\Omega \subset \mathbb{R}$ (para la cual se ha especificado un conjunto adecuado de condiciones de contorno). Suponiendo que la función incógnita es un elemento de un espacio prehilbertiano, entonces, si $\{\phi_i : i = 1, 2, 3, \dots\}$ es un conjunto de funciones base, la solución se puede desarrollar como

$$u(x) = \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i \phi_i(x), \quad \alpha_i \in \mathbb{R}. \quad (2.6)$$

Insertando la anterior expresión de $u(x)$ en la ecuación (2.5), y por la linealidad de \mathcal{L} , obtenemos

$$\sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i \mathcal{L}[\phi_i(x)] - f = 0. \quad (2.7)$$

Ahora partiremos de una observación muy sencilla: el único elemento de un espacio prehilbertiano que es ortogonal a todos los demás elementos es el cero. La demostración de lo anterior es bastante simple y se da a continuación.

Teorema 1. *Sea V un espacio prehilbertiano con producto interno definido $\langle \cdot, \cdot \rangle$. Un elemento $v_* \in V$ satisface $\langle v_*, v \rangle = 0$ para todo $v \in V$ si y solo si $v_* = 0$.*

Demostración. En particular v_* debe ser ortogonal a si mismo, por lo que $\langle v_*, v_* \rangle = 0 = \|v_*\|^2$, lo cual implica que $v_* = 0$. \square

2.2. EL MÉTODO DE ELEMENTO FINITO Y UNA PRIMERA APLICACIÓN

En particular, para el sistema inhomogeneo (2.5), y siendo $\mathcal{L} : U \rightarrow V$ una aplicación lineal entre espacios prehilbertianos, al tomar el producto interno se tiene:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle \mathcal{L}[u] - f, w \rangle \\ &= \langle \mathcal{L}[u], w \rangle - \langle f, w \rangle, \quad \text{para todo } w \in V. \end{aligned} \quad (2.8)$$

La ecuación (2.8) es la formulación débil del problema original (2.5). Específicamente, la última igualdad se cumplirá para w_i el cual es un elemento de un conjunto cualquiera defunciones base $\{w_i : i = 1, 2, 3, \dots\}$.

En realidad, hasta ahora, no hemos hecho nada substancial, sin embargo, ahora se considerará una *función de aproximación* \tilde{u} en un subespacio de dimensión finita, $S \subset V$, tal que

$$\tilde{u} = \sum_{i=1}^N \alpha_i \phi_i, \quad (2.9)$$

tal que N es la dimensión de S y $\{\phi_i : i = 1, 2, 3, \dots\}$ es una base arbitraria de funciones para ese subespacio, entonces, de manera sencilla, hemos encontrado una descripción discreta del problema original, en la que, como se explica en los siguientes párrafos, al elegir un subespacio apropiado, podremos obtener la mejor aproximación a (2.5) contenida en S . De manera concisa el *quid* de ese procedimiento para determinar a la mejor \tilde{u} consistirá en usar como criterio de idoneidad la condición de que la diferencia $(\mathcal{L}[u] - \mathcal{L}[\tilde{u}])$ ha de ser ortogonal a S .

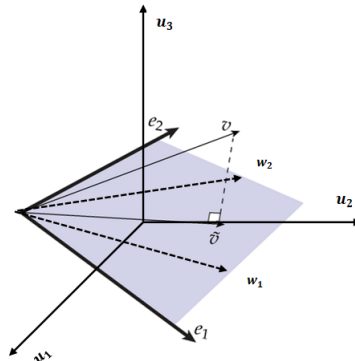
Como ya se ha visto, la función \tilde{u} es una aproximación, en el sentido de que $\langle \mathcal{L}[\tilde{u}], w \rangle - \langle f, w \rangle \neq 0$. De esta manera, y de acuerdo con la ecuación (2.7), tenemos

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i \mathcal{L}[\phi_i(x)] - f = R(x) \neq 0 \quad (2.10)$$

(a $R(x)$ se le conoce como *residual*). Tal expresión solo se convierte en una igualdad en el sentido de que

$$\lim \int_{\Omega'} \left| u(x) - \sum_{i=1}^N \alpha_i \phi_i(x) \right|^2 dx \rightarrow 0, \quad \text{cuando } N \rightarrow \infty.$$

Por otra parte, una manera geométrica de entender la ecuación (2.10) es considerar un problema más sencillo [12]. Supongamos que tenemos un vector $\vec{v} \in V$, donde V está generado por la base $\{u_1, u_2, u_3\}$, y queremos encontrar la mejor aproximación a \vec{v} dentro del subespacio generado por dos vectores base $e_1, e_2 \in V$:



Ya que \tilde{v} está forzado a permanecer en el plano (un subespacio de V), la mejor aproximación que podemos hacer es asegurarnos que el error apunte en la dirección normal al plano, es decir, queremos que el error $(v - \tilde{v})$ sea ortogonal a ambos vectores base:

$$\begin{aligned}(v - \tilde{v}) \cdot e_1 &= 0, \\ (v - \tilde{v}) \cdot e_2 &= 0,\end{aligned}$$

Lo cual establece un sistema de ecuaciones para encontrar la aproximación óptima. En analogía con lo anterior, y aplicando la condición en (2.8) a (2.9), obtenemos

$$\langle \mathcal{L}[\tilde{u}_i], w_j \rangle_{\Omega'} - \langle f, w_j \rangle_{\Omega'} = \langle R, w_j \rangle_{\Omega'} = 0, \quad \text{para } i, j = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (2.11)$$

Recordando que la función residual solo es igual a cero cuando está asociada a la solución exacta de (2.5), entonces estas condiciones pueden entenderse como requerir que el residual sea cero en el subespacio finito de dimensión N . Desarrollando el producto:

$$\begin{aligned}0 &= \int_{\Omega'} \sum_{i=1}^N \alpha_i \mathcal{L}[\tilde{u}_i(x)] w_j(x) - f w_j(x) dx. \\ &= \sum_{i=1}^N \alpha_i \int_{\Omega'} \mathcal{L}[\tilde{u}_i(x)] w_j(x) dx - \int_{\Omega'} f w_j(x) dx. \\ &= \sum_{i=1}^N \alpha_i \langle \mathcal{L}[\tilde{u}_i], w_j \rangle_{\Omega'} - \langle f, w_j \rangle_{\Omega'}.\end{aligned} \quad (2.12)$$

pero este no es más que un sistema de ecuaciones inhomogeneo, el cual se puede reescribir como:

$$\mathbf{K}\tilde{\mathbf{u}} = \mathbf{f}, \quad (2.13)$$

siendo $\tilde{\mathbf{u}} = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)$ el vector solución, \mathbf{K} es la “matriz de rigidez” (*stiffness matrix*) y:

$$\begin{aligned}\mathbf{K}_{ij} &= \langle \mathcal{L}[\tilde{u}_i], w_j \rangle_{\Omega'}, \\ \mathbf{f}_j &= \langle f, w_j \rangle_{\Omega'},\end{aligned}$$

Así, y en esencia, el método de elemento finito provee un formalismo que permite generar algoritmos discretos para encontrar soluciones aproximadas a diversos problemas. Como hemos mostrado, resolver el sistema de ecuaciones (2.13) es equivalente a resolver la ecuación (2.5). Para un sistema cuadrado como lo es (2.13), sabemos que la unicidad de la solución es equivalente a su existencia, ya que es un sistema finito de ecuaciones. Por tanto, si $f \in L^2(\Omega')$ entonces (2.13) tiene solución única [13, 14].

2.2.2. Bases de funciones y Residuos Ponderados

Hasta ahora no hemos discutido la naturaleza de los conjuntos de funciones $\{\phi_i\}$ y $\{w_i\}$. Solo les hemos pedido que sean una base, es decir, que cumplan con ser un conjunto completo y ser linealmente independientes. Esto es, esas familias no necesitan ser ortogonales.

El *método de residuo ponderados* es un procedimiento general para obtener soluciones a ecuaciones como (2.5), en el cual la solución se expande en una serie de funciones prueba, las cuales se ajustan convenientemente para encontrar la mejor aproximación posible. Si las funciones de prueba fueran la solución exacta el residual sería cero, por lo que en el método de residuos ponderados dichos parámetros ajustables son seleccionados de tal forma que a las ecuaciones de restricción (2.11) sean igualados, en promedio, a cero. Las funciones de peso $\{w_i\}$ pueden ser escogidas con diversos criterios para dar con la solución óptima [15, 16].

a) Subdominios.

El dominio de la ecuación Ω' es dividido en N subdominios γ_i con

$$w_i(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \in \gamma_i \\ 0 & \text{si } x \notin \gamma_i \end{cases}$$

b) Colocación.

Se seleccionan N puntos P_i en Ω' tal que

$$w_i(x) = \delta(x - x_i) ,$$

de tal forma que el residual es cero en los puntos especificados.

c) Bubnov-Galerkin.

Este es quizá el más conocido de los métodos de residuos ponderados. En este se elige que las funciones de peso, w_i , sean de la misma base que las funciones de prueba.

$$w_i(x) = \phi_i(x) .$$

d) Momentos.

Este método, originalmente desarrollado para estudiar ecuaciones de difusión no lineal, solicita que los momentos sucesivamente mayores del residual sean cero. Las funciones de peso se toman, entonces, como:

$$w_i(x) = x^i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N .$$

e) Colocación ortogonal

Se escogen los puntos de colocación como las raíces de un polinomio ortogonal.

$$w_i(x) = P_i(x), \quad i = 1, 2, 3, \dots, N$$

donde $\{P_i\}$ son una familia de polinomios ortogonales en Ω' .

Para la construcción del subespacio constituido por los elementos finitos debemos introducir de manera formal las funciones base $\{\phi_i\}$. Recordemos que no es necesaria la ortogonalidad.

El MEF es, fundamentalmente, un procedimiento para construir espacios S es los cuales la formulación de las funciones base sea sencilla, aún en el caso de dominios Ω' con formas complejas. Desde un punto de vista computacional, lo que hace de esta técnica algo muy atractivo es que las funciones base pueden tomarse continuas a trozos y nulas en todo Ω' , excepto en una pequeña parte. La construcción de estos espacios está caracterizada por propiedades específicas [17, 18], a saber:

- Se establece una *triangulación* sobre Ω' . En otras palabras, se discretiza el dominio Ω' en un número finito de subconjuntos o particiones (elementos finitos).
- Se identifican ciertos puntos, llamados nodos, en el dominio subdividido. El conjunto de todos esos puntos se denomina $\mathcal{N} = \{x_1, x_2, \dots, x_N\}$.
- Por último, se procede a la construcción de las funciones base $\{\phi_i : i = 1, 2, 3, \dots, N\}$. Para ello debe considerarse que el espacio S de dimensión finita tiene que ser un subespacio de V , y deben cumplir con las condiciones de contorno preestablecidas (por lo general de tipo Dirichlet). Las funciones base deben tener las siguientes propiedades:
 - . Son continuas y acotadas.
 - . Hay exactamente N funciones base, una por cada nodo.

El conjunto de elementos y nodos se denomina malla de elementos finitos.

Dada una base de funciones $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\}$ que cumple con las condiciones anteriores, si además es tal que

$$\phi_i(x_j) = \delta_{ij}, \quad i \geq 1, j \geq 1, \quad (2.14)$$

dicha base es llamada **base nodal**.

Ahora consideremos un caso particular, y muy útil, de funciones base conformadas por polinomios definidos por trozos, los llamados *elementos finitos de Lagrange*.

Un Elemento Finito dado por la terna $\{K, P, \mathcal{N}\}$, donde

- . K es un poliedro de \mathbb{R}^d .
- . P es un espacio vectorial de funciones de dimensión finita cuyos elementos son funciones de $K \in \mathbb{R}$.
- . \mathcal{N} es un conjunto de N puntos de K .

Si \mathcal{N} es P -unisolvente se dice que la terna $\{K, P, \mathcal{N}\}$ es un elemento finito de Lagrange [18, 19].

Para completar la definición debemos aclarar el concepto de P -unisolvencia, siendo P el espacio de dimensión N de la definición anterior. Diremos que un conjunto de puntos \mathcal{N} es P -unisolvente si y solo si dados N escalares reales cualesquiera $\alpha_j \in \mathbb{R}, j = 1, 2, \dots, N$ existe una función $p \in P$, y solo una, tal que

$$p(x_j) = \alpha_j, \quad \forall j = 1, 2, \dots, N.$$

El conjunto de pares ordenados $\{p(x_j), \alpha_j\}$ puede ser visto como un sistema de ecuaciones diagonal para $p(x)$, y como solo importa que la función cumpla con ese requerimiento, podemos utilizar una interpolación polinómica. En ese sentido, dichas funciones $p(x)$ son los polinomios de interpolación de Lagrange (de allí el nombre de los elementos finitos) para un grupo dado de puntos. En nuestro caso usaremos $\{x_i\}$.

Ya que en este trabajo nos restringimos a problemas unidimensionales, el polinomio de Lagrange de grado k centrado en el nodo i está dado en las referencias [20, 21]:

$$\ell_i^k(x) = \prod_{j \neq i}^k \frac{(x - x_j)}{(x_i - x_j)}, \quad \forall i, j \leq k \in \mathcal{N} \quad (2.15)$$

Puede verificarse que el conjunto $\{\ell_i^k\}$ es una base para P [17]. Notemos que $\ell_i^k(x_i) = 1$, y $\ell_i^k(x_j) = 0$, para $j \neq i$, lo que convierte a los elementos de Lagrange en una base nodal.

2.2.3. El MEF para el Oscilador Armónico

Para ejemplificar el empleo del MEF, utilizaremos como un ejemplo inicial, el caso del oscilador armónico, ya que es un sistema físico de enorme importancia y, al contar con una solución exacta, nos ayudara a comparar los resultados obtenidos mediante el MEF.

$$\begin{aligned} \ddot{y}(t) + \frac{k}{m}y(t) &= 0, \\ y(\mathbf{t}) &= y_{min}, \quad y(\boldsymbol{\tau}) = y_{max}, \quad t \in [\mathbf{t}, \boldsymbol{\tau}]. \end{aligned} \quad (2.16)$$

En primer lugar, construiremos un subespacio S de V . Para ello, definimos $\mathbf{t} = t_1 < t_2 < \dots < t_N = \boldsymbol{\tau}$ como una partición del dominio (nodos) $\Omega' = \{\mathbf{t} \leq t \leq \boldsymbol{\tau} \mid \mathbf{t}, \boldsymbol{\tau} \in \mathbb{R}\}$, en $N - 1$ sub-intervalos $I = [t_{i-1}, t_i]$ (o elementos), cada uno de longitud $h_i = t_i - t_{i-1}$, $i = 1, \dots, N$. La separación entre nodos h no tiene que ser necesariamente igual, esto es, los elementos no tienen que ser del mismo tamaño. Al ser un problema unidimensional, las funciones base más sencillas de este espacio serán los polinomios lineales de Lagrange, los cuales son continuos a trozos:

$$\phi_i(t) = \begin{cases} \frac{t-t_{i-1}}{t_i-t_{i-1}}, & t_{i-1} \leq t < t_i \\ \frac{t_{i+1}-t}{t_{i+1}-t_i}, & t_i \leq t \leq t_{i+1} \\ 0, & t < t_{i-1} \text{ ó } t > t_{i+1} \end{cases} \quad (2.17)$$

Estas funciones, como ya se mostró, cumplen además con

$$\phi_i(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} = \delta_{ij}$$

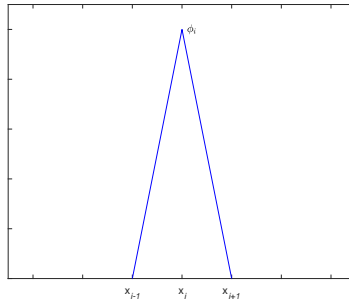


Figura 2.1: Una función base *sombbrero*.

Entonces, de acuerdo a (2.9), la función de aproximación $\tilde{y}(t)$, se puede escribir como una combinación lineal única de las funciones base. Luego entonces,

$$\tilde{y}(t) = \sum_{i=1}^N \alpha_i \phi_i(t), \quad t \in [t, \tau] \quad (2.18)$$

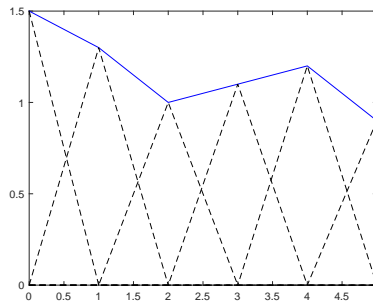


Figura 2.2: Combinación lineal de funciones *sombbrero*.

Siguiendo el procedimiento de elemento finito, al sustituir (2.18) en (2.16) tenemos:

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i \left[\ddot{\phi}_i(t) + \frac{k}{m} \phi_i(t) \right] = R(x) . \quad (2.19)$$

Realizando el producto interno con $\{w_j\}$ llegamos a las ecuaciones de restricción (lo que es equivalente a (2.11))

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i \left[\langle \ddot{\phi}_i(t) w_j(t) \rangle_{\Omega'} + \frac{k}{m} \langle \phi_i(t) w_j(t) \rangle_{\Omega'} \right] = 0 . \quad (2.20)$$

Ahora, hacemos la elección de Bubnov-Galerkin, esto es $w_j(t) = \phi_j$, por lo cual solo necesitamos calcular los siguientes productos

$$\langle \ddot{\phi}_i, \phi_j \rangle_{\Omega'} = (\mathbf{K}_1)_{ij} , \quad (2.21)$$

$$\langle \phi_i, \phi_j \rangle_{\Omega'} = (\mathbf{K}_2)_{ij} , \quad (2.22)$$

que son los elementos del sistema de ecuaciones asociado a (2.20).

2.2. EL MÉTODO DE ELEMENTO FINITO Y UNA PRIMERA APLICACIÓN

A continuación, para obtener de manera explícita cada uno de los elementos, necesitaremos calcular las primeras derivadas de las funciones base $\{\phi_i\}$. Del apéndice B.3.1 tenemos:

$$\dot{\phi}_i(t) = \begin{cases} \frac{1}{t_i - t_{i-1}}, & t_{i-1} \leq t < t_i \\ \frac{1}{t_{i+1} - t_i}, & t_i \leq t \leq t_{i+1} \\ 0, & t \notin [t_{i-1}, t_{i+1}] \end{cases}$$

$$\ddot{\phi}_i(t) = \frac{1}{t_i - t_{i-1}} \delta(t - t_{i-1}) - \left(\frac{1}{t_i - t_{i-1}} + \frac{1}{t_{i+1} - t_i} \right) \delta(t - t_i) + \frac{1}{t_{i+1} - t_i} \delta(t - t_{i+1}).$$

Podemos ver que de $\ddot{\phi}_i(t)$ es un impulso centrado en los nodos, por lo que la función $\phi_i(t)$ está lejos de ser una solución a (2.16).

Empezaremos por calcular el producto (2.22), pero primero notemos que las funciones base son distintas de cero en un pequeño intervalo. Además, en el intervalo $\{t_{i-1}, t_{i+1}\}$, $\phi_j(t)$ es cero excepto si $j \in \varphi_i$, con $\varphi_i = i-1, i, i+1$. Es decir, al realizar la suma, los productos serán cero excepto si $i = j-1, j, j+1$

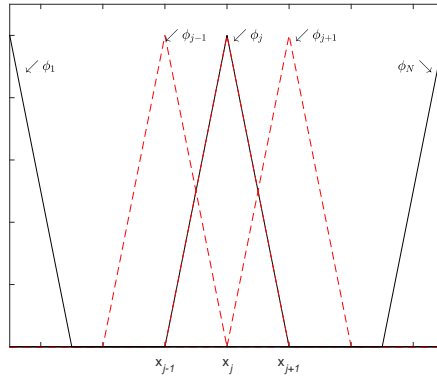


Figura 2.3: Intersección entre las funciones base ϕ_j .

Esto simplifica en gran medida el álgebra ya que no es necesario hacer el cálculo para los valores restantes de i . El sistema de ecuaciones que se obtiene es de la forma:

$$\mathbf{K}_2 = \begin{pmatrix} \langle \phi_1, \phi_1 \rangle & \langle \phi_2, \phi_1 \rangle & 0 & \cdots & 0 \\ \langle \phi_1, \phi_2 \rangle & \langle \phi_2, \phi_2 \rangle & \langle \phi_3, \phi_2 \rangle & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \\ 0 & \cdots & \langle \phi_{N-2}, \phi_{N-1} \rangle & \langle \phi_{N-1}, \phi_{N-1} \rangle & \langle \phi_N, \phi_{N-1} \rangle \\ 0 & \cdots & 0 & \langle \phi_{N-1}, \phi_N \rangle & \langle \phi_N, \phi_N \rangle \end{pmatrix}$$

Como $\phi_j(t)$ es 0, excepto si $j = i-1, i, i+1$, para los valores $i = 1, N$ hay cierta ambigüedad en las ecuaciones, ya que las funciones asociadas a los nodos 0 y $N+1$ no están definidas sobre Ω' , de manera que para hacer más sencillo el procedimiento dividimos el cálculo en tres casos:

※ Primer caso, $i = 2, \dots, N-1$. Se tiene

$$\begin{aligned}\langle \phi_i, \phi_j \rangle_{\Omega'} &= \int_0^\tau \phi_i(t) \phi_j(t) dt \\ &= \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} \phi_i(t) \phi_j(t) dt\end{aligned}$$

Los tres posibles valores para j son los siguientes:

- $j = i - 1$

Como $\phi_{i-1}(t) = 0$, si $t > t_i$,

$$\begin{aligned}\int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} \phi_i(t) \phi_j(t) dt &= \int_{t_{i-1}}^{t_i} \phi_i(t) \phi_j(t) dt \\ &= \int_{t_{i-1}}^{t_i} \left(\frac{t - t_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} \right) \left(\frac{t_i - t}{t_i - t_{i-1}} \right) dt \\ &= \left(\frac{1}{t_i - t_{i-1}} \right)^2 \int_{t_{i-1}}^{t_i} t - t_{i-1}t_i - t dt\end{aligned}$$

Utilizamos ahora, el cambio de variable

$$\begin{aligned}u &= t - t_{i-1}, & t &= u + t_{i-1}; \\ du &= dt, & t_i - t &= t_i - t_{i-1} - u.\end{aligned}$$

Entonces

$$\begin{aligned}\left(\frac{1}{t_i - t_{i-1}} \right)^2 \int_{t_{i-1}}^{t_i} t - t_{i-1}t_i - t dt &= \left(\frac{1}{t_i - t_{i-1}} \right)^2 \int_0^{t_i - t_{i-1}} u(t_i - t_{i-1} - u) du \\ &= \left(\frac{1}{t_i - t_{i-1}} \right)^2 \left[(t_i - t_{i-1}) \frac{u^2}{2} - \frac{u^3}{3} \right] \Big|_0^{t_i - t_{i-1} - 1} \\ &= (t_i - t_{i-1}) [1/2 - 1/3] = \frac{1}{6} (t_i - t_{i-1})\end{aligned}$$

- $j = i$

$$\begin{aligned}\int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} \phi_i(t) \phi_i(t) dt &= \int_{t_{i-1}}^{t_i} \phi_i(t)^2 dt + \int_{t_i}^{t_{i+1}} \phi_i(t)^2 dt \\ &= \left(\frac{1}{t_i - t_{i-1}} \right)^2 \int_{t_{i-1}}^{t_i} (t - t_{i-1})^2 dt + \left(\frac{1}{t_{i+1} - t_i} \right)^2 \int_{t_i}^{t_{i+1}} (t_{i+1} - t)^2 dt \\ &= \left(\frac{1}{t_{i+1} - t_i} \right)^2 \frac{(t - t_{i-1})^3}{3} \Big|_{x_{i-1}}^{x_i} - \left(\frac{1}{t_{i+1} - t_i} \right)^2 \frac{(t_{i+1} - t)^3}{3} \Big|_{t_i}^{t_{i+1}} \\ &= \frac{t_i - t_{i-1}}{3} + \frac{t_{i+1} - t_i}{3} = \frac{2}{3} (t_{i+1} - t_{i-1})\end{aligned}$$

- $j = i + 1$

$$\begin{aligned}\int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} \phi_i(t) \phi_{i+1}(t) dt &= \int_{t_{i-1}}^{t_i} \phi_i(t) \phi_{i+1}(t) dt + \int_{t_i}^{t_{i+1}} \phi_i(t) \phi_{i+1}(t) dt \\ &= \int_{t_i}^{t_{i+1}} \left(\frac{t_{i+1} - t}{t_{i+1} - t_i} \right) \left(\frac{t - t_i}{t_{i+1} - t_i} \right) dt = \left(\frac{1}{t_{i+1} - t_i} \right)^2 \int_{t_i}^{t_{i+1}} (t_{i+1} - t)(t - t_i) dt\end{aligned}$$

Realizando el cambio de variable

$$\begin{aligned} u &= t - t_i, & t &= u + t_i, \\ du &= dt, & t_{i+1} - t &= t_{i+1} - t_i - u, \end{aligned}$$

se tiene

$$\begin{aligned} \int_{t_i}^{t_{i+1}} \phi_i(t) \phi_{i+1}(t) dt &= \left(\frac{t - t_i}{t_{i+1} - t_i} \right) \int_0^{t_{i+1} - t_i} (t_{i+1} - t_i - u) u du \\ &= \left(\frac{t - t_i}{t_{i+1} - t_i} \right) \left[(t_{i+1} - t_i) \frac{u^2}{2} - \frac{u^3}{3} \right] \Big|_0^{t_{i+1} - t_i} \\ &= \frac{(t_{i+1} - t_i)}{2} - \frac{(t_{i+1} - t_i)}{3} = \frac{1}{6} (t_{i+1} - t_i). \end{aligned}$$

※ Segundo caso, $i = 1$,

$$\begin{aligned} \langle \phi_1, \phi_j \rangle_{\Omega'} &= \int_0^\tau \phi_1(t) \phi_j(t) dt \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \phi_1(t) \phi_j(t) dt. \end{aligned}$$

De (2.17), podemos ver que la integral es 0, excepto cuando $j = 1, 2$.

• $j = 1$

$$\begin{aligned} \int_{t_1}^{t_2} \phi_1(t)^2 dt &= \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{t_2 - t}{t_2 - t_1} \right)^2 dx \\ &= - \left(\frac{1}{t_2 - t_1} \right)^2 \frac{(t_2 - t)^3}{3} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{3} (t_2 - t_1). \end{aligned}$$

• $j = 2$

$$\begin{aligned} \int_{t_1}^{t_2} \phi_1(t) \phi_2(t) dt &= \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{t_2 - t}{t_2 - t_1} \right) \left(\frac{t - t_1}{t_2 - t_1} \right) dx \\ &= \left(\frac{1}{t_2 - t_1} \right)^2 \int_{t_1}^{t_2} (t_2 - t)(t - t_1) dt. \end{aligned}$$

Aplicando el cambio de variable

$$\begin{aligned} u &= t - t_1, & t &= u + t_1, \\ du &= dt, & t_2 - t &= t_2 - t_1 - u, \end{aligned}$$

llegamos a

$$\begin{aligned} \int_{t_1}^{t_2} \phi_1(t) \phi_2(t) dt &= \left(\frac{1}{t_2 - t_1} \right)^2 \int_{t_1}^{t_2} u(t_2 - t_1 - u) du \\ &= \left(\frac{1}{t_2 - t_1} \right)^2 \left[(t_2 - t_1) \frac{u^2}{2} - \frac{u^3}{3} \right] \Big|_0^{t_2 - t_1} \\ &= \frac{(t_2 - t_1)}{2} - \frac{(t_2 - t_1)}{3} = \frac{1}{6} (t_2 - t_1). \end{aligned}$$

※ Tercer caso, $i = N$,

$$\begin{aligned}\langle \phi_N, \phi_j \rangle_{\Omega'} &= \int_0^\tau \phi_N(t) \phi_j(t) dt \\ &= \int_{t_{N-1}}^{t_N} \phi_N(t) \phi_j(t) dt .\end{aligned}$$

De (2.17), podemos ver que es 0, excepto cuando $j = N - 1, N$.

• $j = N - 1$

$$\begin{aligned}\int_{t_{N-1}}^{t_N} \phi_N(t) \phi_j(t) dt &= \int_{t_{N-1}}^{t_N} \left(\frac{t - t_{N-1}}{t_N - t_{N-1}} \right) \left(\frac{t_N - t}{t_N - t_{N-1}} \right) dx \\ &= \left(\frac{1}{t_N - t_{N-1}} \right)^2 \int_{t_{N-1}}^{t_N} (t - t_{N-1})(t_N - t) dx ,\end{aligned}$$

si hacemos otro cambio de variable

$$\begin{aligned}u &= t - t_{N-1}, & t &= u + t_{N-1}, \\ du &= dt, & t_N - t &= t_N - t_{N-1} - u ,\end{aligned}$$

obtenemos

$$\begin{aligned}\int_{t_{N-1}}^{t_N} \phi_N(t) \phi_{N-1}(t) dt &= \left(\frac{1}{t_N - t_{N-1}} \right)^2 \int_0^{t_N - t_{N-1}} u(t_N - t_{N-1} - u) du \\ &= \left(\frac{1}{t_N - t_{N-1}} \right)^2 \left[(t_N - t_{N-1}) \frac{u^2}{2} - \frac{u^3}{3} \right] \Big|_0^{t_N - t_{N-1}} \\ &= \frac{(t_N - t_{N-1})}{2} - \frac{(t_N - t_{N-1})}{3} = \frac{1}{1} (t_N - t_{N-1}) .\end{aligned}$$

• $j = N$

$$\begin{aligned}\int_{t_{N-1}}^{t_N} \phi_N(t)^2 dt &= \int_{t_{N-1}}^{t_N} \left(\frac{t - t_{N-1}}{t_N - t_{N-1}} \right)^2 dx \\ &= - \left(\frac{1}{t_N - t_{N-1}} \right)^2 \frac{(t - t_{N-1})^3}{3} \Big|_{t_{N-1}}^{t_N} = \frac{1}{3} (t_N - t_{N-1}) .\end{aligned}$$

Con esto terminamos de calcular (2.22).

Ahora siguiendo con el producto (2.21), pero, por la propiedad de la delta de Dirac el cálculo será mucho más sencillo. De manera general, en Ω' tenemos:

$$\begin{aligned}
 \langle \ddot{\phi}_i, \phi_j \rangle_{\Omega'} &= \int_0^\tau \ddot{\phi}_i(t) \phi_j(t) dt \\
 &= \frac{1}{t_i - t_{i-1}} \int_0^\tau \phi_j(t) \delta(t - t_{i-1}) dt \\
 &\quad + \frac{1}{t_{i+1} - t_i} \int_0^\tau \phi_j(t) \delta(t - t_{i+1}) dt \\
 &\quad - \left(\frac{1}{t_i - t_{i-1}} + \frac{1}{t_{i+1} - t_i} \right) \int_0^\tau \phi_j(t) \delta(t - t_i) dt \\
 &= \frac{1}{t_i - t_{i-1}} \phi_j(t_{i-1}) \\
 &\quad + \frac{1}{t_{i+1} - t_i} \phi_j(t_{i+1}) \\
 &\quad - \left(\frac{1}{t_i - t_{i-1}} + \frac{1}{t_{i+1} - t_i} \right) \phi_j(t_i) .
 \end{aligned}$$

Por ser una base nodal,

$$\begin{aligned}
 \langle \ddot{\phi}_i, \phi_j \rangle_{\Omega'} &= \frac{1}{t_i - t_{i-1}} \delta_{j,i-1} \\
 &\quad + \frac{1}{t_{i+1} - t_i} \delta_{j,i+1} \\
 &\quad - \left(\frac{1}{t_i - t_{i-1}} + \frac{1}{t_{i+1} - t_i} \right) \delta_{j,i} .
 \end{aligned}$$

Recordemos que $i = 1, \dots, N$ por lo que la ecuación anterior solo es válida para ciertos casos, para los valores de $i = 1, N$ hay que hacer un análisis más cuidadoso.

※ Si $i = 1$, los elementos que contengan un índice de la forma $i - 1$ generarán un nodo que está afuera del intervalo Ω' , y debido la propiedad la delta de Dirac, dichos elemento serán cero.

$$\begin{aligned}
 \langle \ddot{\phi}_1, \phi_j \rangle_{\Omega'} &= \frac{1}{t_2 - t_1} \delta_{2,j} - \frac{1}{t_2 - t_1} \delta_{1,j} \\
 &= \frac{1}{t_2 - t_1} (\delta_{2,j} - \delta_{1,j}) .
 \end{aligned}$$

※ Si $i = N$, los elementos que contengan un índice de la forma $i + 1$ generarán un nodo que está afuera del intervalo Ω' , de manera similar

$$\begin{aligned}
 \langle \ddot{\phi}_N, \phi_j \rangle_{\Omega'} &= \frac{1}{t_N - t_{N-1}} \delta_{N-1,j} - \frac{1}{t_N - t_{N-1}} \delta_{N,j} \\
 &= \frac{1}{t_N - t_{N-1}} (\delta_{N-1,j} - \delta_{N,j}) .
 \end{aligned}$$

※ Si $i = 2, \dots, N - 1$, la ecuación general funciona sin problemas.

2.2. EL MÉTODO DE ELEMENTO FINITO Y UNA PRIMERA APLICACIÓN

Antes de continuar, introducimos las condiciones de contorno dadas en (2.16) que, hasta ahora, no se habían utilizado.

$$\tilde{y}(\mathbf{t}) = y_{min}, \quad \tilde{y}(\boldsymbol{\tau}) = y_{max} .$$

Utilizando (2.14) y (2.18),

$$\begin{aligned} \tilde{y}(\mathbf{t}) &= \sum_{i=1}^N \alpha_i \phi_i(\mathbf{t}) = \alpha_1 , \\ \tilde{y}(\boldsymbol{\tau}) &= \sum_{i=1}^N \alpha_i \phi_i(\boldsymbol{\tau}) = \alpha_N , \end{aligned}$$

Por tanto, los coeficientes α_1 y α_N son conocidos:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= y_{min} \\ \alpha_N &= y_{max} \end{aligned}$$

Esto hace que el sistema de ecuaciones $N \times N$ tenga ahora dos incógnitas sobrantes, por lo que es necesario eliminar dos ecuaciones del sistema, en este caso las correspondientes a los índices $j = 1, N$. En otras palabras, reducimos el número de ecuaciones válidas a aquellas con $j = 2, \dots, N - 1$.

El sistema de ecuaciones reducido queda:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \alpha_i \left[\langle \ddot{\phi}_i(t), \phi_j(t) \rangle_{\Omega'} + \frac{k}{m} \langle \phi_i(t), \phi_j(t) \rangle_{\Omega'} \right] &= \alpha_{j-1} \left[\langle \ddot{\phi}_{j-1}(t), \phi_j(t) \rangle_{\Omega'} + \frac{k}{m} \langle \phi_{j-1}(t), \phi_j(t) \rangle_{\Omega'} \right] \\ &+ \alpha_j \left[\langle \ddot{\phi}_j(t), \phi_j(t) \rangle_{\Omega'} - \frac{k}{m} \langle \phi_j(t), \phi_j(t) \rangle_{\Omega'} \right] \\ &+ \alpha_{j+1} \left[\langle \ddot{\phi}_{j+1}(t), \phi_j(t) \rangle_{\Omega'} + \frac{k}{m} \langle \phi_{j+1}(t), \phi_j(t) \rangle_{\Omega'} \right] \\ &= 0 \end{aligned} \tag{2.23}$$

$$\text{con } j = 2, \dots, N - 1.$$

Calculando explícitamente los coeficientes de la ecuación anterior:

$$\begin{aligned} \langle \ddot{\phi}_{j-1}, \phi_j \rangle_{\Omega'} &= \frac{1}{t_{j-1} - t_{j-2}} \delta_{j,j-2} + \frac{1}{t_j - t_{j-1}} \delta_{j,j} - \left(\frac{1}{t_{j-1} - t_{j-2}} + \frac{1}{t_j - t_{j-1}} \right) \delta_{j,j-1} \\ &= \frac{1}{t_j - t_{j-1}} , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \ddot{\phi}_j, \phi_j \rangle_{\Omega'} &= \frac{1}{t_j - t_{j-1}} \delta_{j,j-1} + \frac{1}{t_{j+1} - t_j} \delta_{j,j+1} - \left(\frac{1}{t_j - t_{j-1}} + \frac{1}{t_{j+1} - t_j} \right) \delta_{j,j} \\ &= -\frac{1}{t_j - t_{j-1}} - \frac{1}{t_{j+1} - t_j} , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle \ddot{\phi}_{j+1}, \phi_j \rangle_{\Omega'} &= \frac{1}{t_{j+1} - t_j} \delta_{j,j} + \frac{1}{t_{j+2} - t_{j+1}} \delta_{j,j+2} - \left(\frac{1}{t_{j+1} - t_j} + \frac{1}{t_{j+2} - t_{j+1}} \right) \delta_{j,j+1} \\ &= \frac{1}{t_{j+1} - t_j},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle \phi_{j-1}(t), \phi_j(t) \rangle_{\Omega'} &= \frac{1}{6}(t_j - t_{j-1}), \\ \langle \phi_j(t), \phi_j(t) \rangle_{\Omega'} &= \frac{2}{3}(t_{j+1} - t_{j-1}), \\ \langle \phi_{j+1}(t), \phi_j(t) \rangle_{\Omega'} &= \frac{1}{6}(t_{j+1} - t_j).\end{aligned}$$

Substituyendo los valores obtenidos de $\langle \ddot{\phi}_i(t), \phi_j(t) \rangle_{\Omega'}$ y $\langle \phi_i(t), \phi_j(t) \rangle_{\Omega'}$, se llega a:

$$\begin{aligned}\alpha_{j-1} \left[\frac{1}{t_j - t_{j-1}} - \frac{1}{6} \frac{k}{m} (t_j - t_{j-1}) \right] + \alpha_j \left[-\frac{1}{t_j - t_{j-1}} - \frac{1}{t_{j+1} - t_j} - \frac{2}{3} \frac{k}{m} (t_{j+1} - t_{j-1}) \right] \\ + \alpha_{j+1} \left[\frac{1}{t_{j+1} - t_j} - \frac{1}{6} \frac{k}{m} (t_{j+1} - t_j) \right] = 0.\end{aligned}$$

Estas ecuaciones son válidas para cualquier tamaño h_i de los sub-intervalos. Con motivo de simplificar el cálculo, hemos escogido que todos los elementos tengan el mismo tamaño, esto es que $h_i = t_i - t_{i-1} = h, \forall i$. Se obtienen así las nuevas ecuaciones:

$$\alpha_{j-1} \left[\frac{1}{h} + \frac{k}{m} \frac{h}{6} \right] + \alpha_j \left[-\frac{2}{h} + 4 \frac{k}{m} \frac{h}{6} \right] + \alpha_{j+1} \left[\frac{1}{h} + \frac{k}{m} \frac{h}{6} \right] = 0, \quad j = 2, \dots, N-1.$$

Multiplicando por h ,

$$\alpha_{j-1}(1 + \gamma) + \alpha_j(-2 + 4\gamma) + \alpha_{j+1}(1 + \gamma) = 0, \quad \gamma = \frac{k}{m} \frac{h^2}{6}.$$

El sistema completo de ecuaciones puede escribirse en la forma siguiente:

$$\begin{aligned}\alpha_1(1 + \gamma) + \alpha_2(-2 + 4\gamma) + \alpha_3(1 + \gamma) + 0 + \dots + 0 &= 0 \\ 0 + \alpha_2(1 + \gamma) + \alpha_3(-2 + 4\gamma) + \alpha_4(1 + \gamma) + \dots + 0 &= 0 \\ &\vdots \\ 0 + \dots + 0 + \alpha_{N-2}(1 + \gamma) + \alpha_{N-1}(-2 + 4\gamma) + \alpha_N(1 + \gamma) &= 0\end{aligned}$$

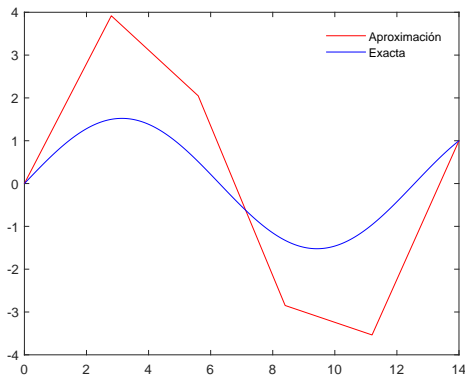
Como los coeficientes α_1 y α_N son conocidos, si despejamos dichos coeficientes y dividimos por $(1 + \gamma)$, tenemos el sistema no homogéneo:

$$\left(\begin{array}{cccccc|c} \mathfrak{B} & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & -\alpha_1 \\ 1 & \mathfrak{B} & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \mathfrak{B} & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & & & & & \vdots & \vdots \\ 0 & \cdots & 1 & \mathfrak{B} & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & 1 & \mathfrak{B} & 1 & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 & \mathfrak{B} & -\alpha_N \end{array} \right)$$

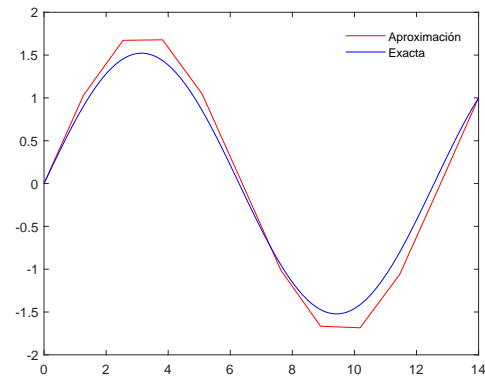
con $\mathfrak{B} = -2\left(\frac{1-2\gamma}{1+\gamma}\right)$.

Los coeficientes α_i con $i = 2, \dots, N - 1$, corresponden a la solución del sistema de ecuaciones lineales anterior. En los apéndices D.1 se incluye el código en MATLAB que encuentra (mediante la inversión de una matriz) los coeficientes α_i .

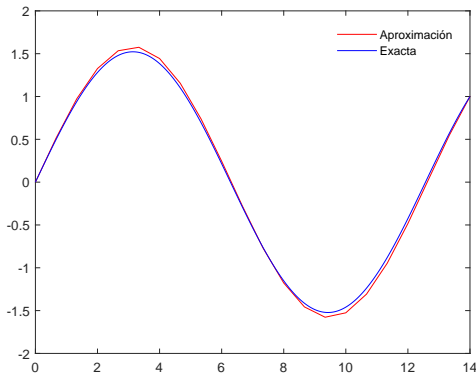
A continuación se presenta la solución numérica a (2.16) para algunos sistemas en particular.



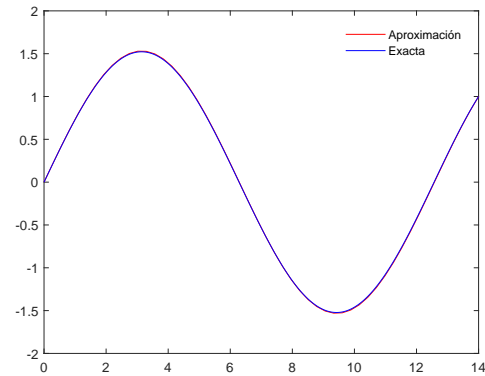
(a) $N=6$



(b) $N=12$



(c) $N=22$



(d) $N=52$

Figura 2.4: Sistema con $k = 5, m = 20, y(0) = 0, y(14) = 1$.

En la figura (2.3) se puede observar la convergencia del método para valores crecientes de N , sin embargo, al ser las funciones base ϕ_i funciones continuas por trozos, es

2.2. EL MÉTODO DE ELEMENTO FINITO Y UNA PRIMERA APLICACIÓN

difícil asemejarse a las funciones suaves y continuamente diferenciables tales como las que son solución a (2.16).

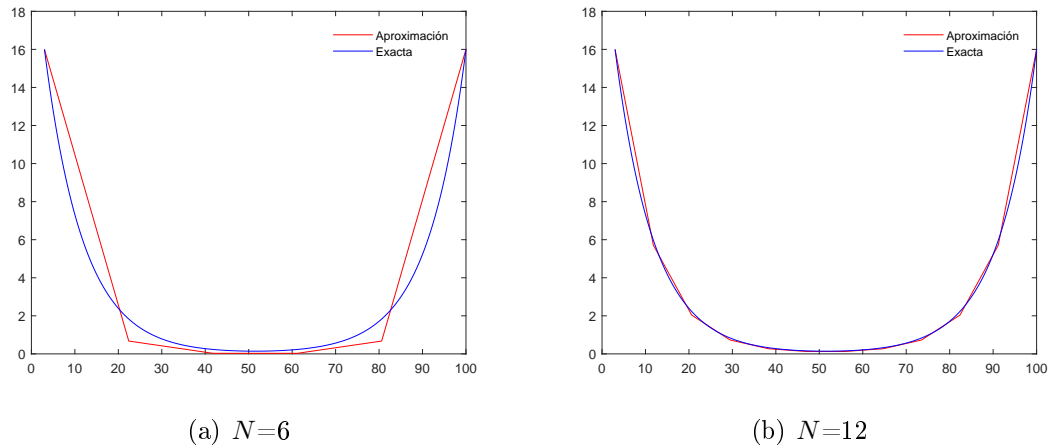


Figura 2.5: Sistema con $k = -1$, $m = 80$, $y(3) = 16$, $y(100) = 16$.

Contrario a lo que se puede concluir al comparar la figura (2.4) con la (2.5), la convergencia de las funciones base sigue teniendo las mismas dificultades, ya que el error absoluto de ambos sistemas con un mismo N es del mismo orden.

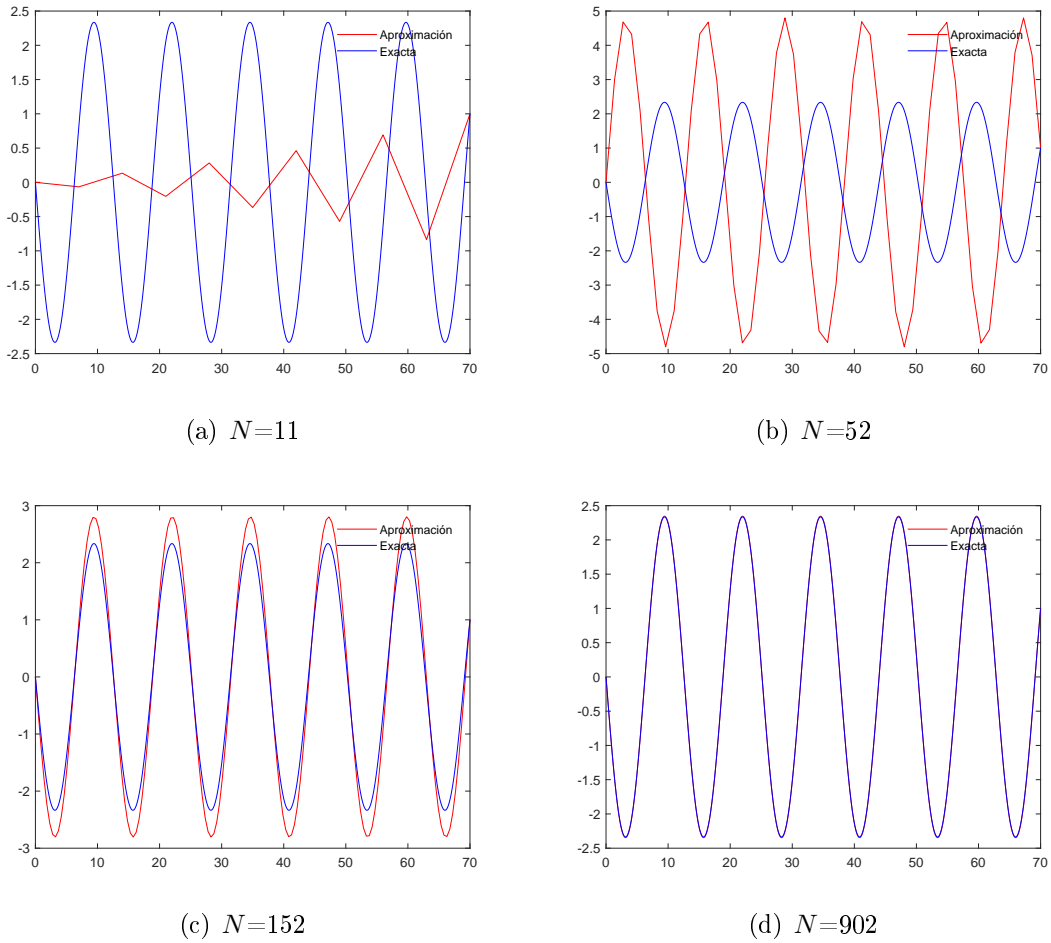


Figura 2.6: Sistema con $k = 5, m = 20, y(0) = 0, y(70) = 1$.

Si se eligen valores grandes para los parámetros m, k, τ , y con valores pequeños de N , el método presenta comportamientos erráticos, algo fácil de corregir aumentando el número de nodos, como se aprecia en la figura anterior. Sin embargo, deja de ser práctico para valores demasiado grandes de dichos parámetros (se requeriría $N > 10^5$).

2.3. Solución numérica de la Ecuación de P-B

En seguida se presenta uno de los principales puntos de esta tesis: la obtención de las ecuaciones del MEF para resolver aproximadamente la ecuación de P-B. Por ser el caso más usual, consideraremos la ecuación de Poisson-Boltzmann para $m = 2$ especies iónicas (z_+ y z_-). De la ecuación (2.4) tenemos que el potencial electrostático promedio está determinado por:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} [q_+\rho_+^\infty \exp(-\beta q_+\psi(x)) + q_-\rho_-^\infty \exp(-\beta q_-\psi(x))] , \quad (2.24)$$

$$\psi(0) = \psi_0 , \quad \psi(L) = 0 . \quad (2.25)$$

Con base en los resultados mostrados en el caso del oscilador armónico, se decidió aproximar la solución de la ecuación de P-B, obtenida en la sección anterior, mediante una malla compuesta por funciones base lineales, las cuales cubren el dominio computacional (por cuestiones prácticas) de la solución $\Omega' = \{0 \leq x \leq L \mid L \in \mathbb{R}\}$, ($[L] = m^{-10} = \text{Å}$), de la misma manera definimos como partición del dominio $0 = x_1 < x_2 < \dots < x_N = L$, por simplicidad cada sub-intervalo tendrá la misma longitud $h_i = x_i - x_{i-1} = h, \forall i$.

Ahora generamos la aproximación por elementos finitos de la función aproximación, en una base lineal de Lagrange, la cual es de la forma:

$$\psi(x) \approx \tilde{\psi}(x) = \sum_{i=1}^N \alpha_i \phi_i(x), \quad (2.26)$$

Sustituyendo en la ec. (2.24) y despejando.

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \alpha_i \frac{d^2 \phi_i(x)}{dx^2} + \frac{4\pi}{\epsilon} \left[q_+ \rho_+^\infty \exp\left(-\beta q_+ \sum_{i=1}^N \alpha_i \phi_i(x)\right) \right. \\ \left. + q_- \rho_-^\infty \exp\left(-\beta q_- \sum_{i=1}^N \alpha_i \phi_i(x)\right) \right] \\ = R(x) \neq 0. \end{aligned}$$

Multiplicando por $w_j(x)$ y tomando la opción de Bubnov-Galerkin e integrando sobre el dominio

$$\begin{aligned} \int_{\Omega'} R(x) \phi_j(x) dx &= 0 \\ &= \sum_{i=1}^N \alpha_i \int_{\Omega'} \frac{d^2 \phi_i(x)}{dx^2} \phi_j(x) dx \\ &+ \frac{4\pi}{\epsilon} \left[q_+ \rho_+^\infty \int_{\Omega'} \exp\left(-\beta q_+ \sum_{i=1}^N \alpha_i \phi_i(x)\right) \phi_j(x) dx \right. \\ &\left. + q_- \rho_-^\infty \int_{\Omega'} \exp\left(-\beta q_- \sum_{i=1}^N \alpha_i \phi_i(x)\right) \phi_j(x) dx \right], \end{aligned}$$

con, $j = 1, 2, \dots, N$.

Para poder hacer la integral de manera sencilla definimos:

$$\Gamma_i(x) \equiv q_+ \rho_+^\infty \exp\left(-\beta q_+ \sum_{i=1}^N \alpha_i \phi_i(x)\right) + q_- \rho_-^\infty \exp\left(-\beta q_- \sum_{i=1}^N \alpha_i \phi_i(x)\right). \quad (2.27)$$

Ya que la función anterior es continua y la ecuación (2.9) es válida para este tipo de funciones, entonces podemos escribir $\Gamma_i(x)$ como (aproximación de Swartz-Wendroff).

$$\Gamma(x) \approx \sum_{i=1}^N \varsigma_i \phi_i(x) .$$

La ecuación de restricción queda

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i \int_{\Omega'} \frac{d^2 \phi_i(x)}{dx^2} \phi_j(x) dx + \frac{4\pi}{\epsilon} \left[\int_{\Omega'} \sum_{i=1}^N \varsigma_i \phi_i(x) \phi_j(x) dx \right] = 0 .$$

por otra parte, la base de Lagrange es una base nodal, entonces

$$\begin{aligned} \Gamma(x_j) &= \rho_+^\infty \exp(-\beta q_+ \alpha_j) + q_- \rho_-^\infty \exp(-\beta q_- \alpha_j) \\ &\approx \sum_{i=1}^N \varsigma_i \phi_i(x_j) = \varsigma_j . \end{aligned} \quad (2.28)$$

Substituyendo este resultado obtenemos el sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \alpha_i \int_{\Omega'} \frac{d^2 \phi_i(x)}{dx^2} \phi_j(x) dx + \frac{4\pi}{\epsilon} \left[\int_{\Omega'} \sum_{i=1}^N \left(\rho_+^\infty \exp(-\beta q_+ \alpha_j) + q_- \rho_-^\infty \exp(-\beta q_- \alpha_j) \right) \phi_i(x) \phi_j(x) dx \right] = \\ \sum_{i=1}^N \alpha_i \int_{\Omega'} \frac{d^2 \phi_i(x)}{dx^2} \phi_j(x) dx + \frac{4\pi}{\epsilon} \left[\sum_{i=1}^N \varsigma_i \int_{\Omega'} \phi_i(x) \phi_j(x) dx \right] = 0 . \end{aligned}$$

Donde los elementos estan dados por los productos

$$\langle \phi_i'', \phi_j \rangle_{\Omega'} = \mathbf{D}_{ij} , \quad (2.29)$$

$$\langle \phi_i, \phi_j \rangle_{\Omega'} = \mathbf{F}_{ij} . \quad (2.30)$$

De forma que

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i \mathbf{D}_{ij} dx + \frac{4\pi}{\epsilon} \left[\sum_{i=1}^N \varsigma_i \mathbf{F}_{ij} \right] = 0 . \quad (2.31)$$

En su forma matricial:

$$\vec{\alpha} \mathbf{D} + \frac{4\pi}{\epsilon} \vec{\varsigma} \mathbf{F} = \vec{0} .$$

A continuación, hay que resolver los elementos (2.29) y (2.30), pero estos son muy parecidos a los productos calculados en la sección anterior, de hecho, son las ecuaciones (2.21) y (2.22), respectivamente. Es por esta razón que se escogió como ejemplo el oscilador armónico y se trabajó de manera detallada.

Ya que los productos (2.29) y (2.30) son conocidos, introducimos las condiciones de contorno en (2.25).

$$\begin{aligned}\tilde{\psi}(0) = \tilde{\psi}(x_1) &= \sum_{i=1}^N \alpha_i \phi_i(x_1) = \alpha_1 , \\ \tilde{\psi}(L) = \tilde{\psi}(x_N) &= \sum_{i=1}^N \alpha_i \phi_i(x_N) = \alpha_N .\end{aligned}$$

Al igual que el ejemplo de la sección anterior, las condiciones de contorno nos proporcionan dos de las N incógnitas del sistema (2.31), por lo que ahora solo necesitamos resolver para el resto de las incógnitas lo cual implica que el sistema de ecuaciones se reduce a uno de $N - 2 \times N - 2$ y $j = 2, 3, \dots, N - 1$.

De manera semejante al caso del oscilador, las funciones están definidas distinto de cero en un pequeño intervalo y sobre $\{x_{i-1}, x_{i+1}\}$, $\phi_j(x)$ es cero excepto si $j \in \wp_i$, con $\wp_i = i - 1, i, i + 1$. Pero como $i = 1, 2, \dots, N$ y $j = 2, 3, \dots, N - 1$, entonces habrá tres casos posibles, cuando $i = 1, j$ solo puede ser igual a 1, 2, para $i = 2, \dots, N - 1, j \in \wp_i$, por ultimo si $i = N, j$ solo puede ser igual a $N - 1, N$.

Regresando el sistema de ecuaciones

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i \mathbf{D}_{ij} + \frac{4\pi}{\epsilon} \left[\sum_{i=1}^N \varsigma_i \mathbf{F}_{ij} \right] = 0 .$$

En general, al realizar la suma para los tres casos no nulos, se llega a:

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^N \alpha_i \mathbf{D}_{ij} + \frac{4\pi}{\epsilon} \left[\sum_{i=1}^N \varsigma_i \mathbf{F}_{ij} \right] &= \alpha_{j-1} \mathbf{D}_{j-1j} + \frac{4\pi}{\epsilon} \left[\varsigma_{j-1} \mathbf{F}_{j-1j} \right] \\ &+ \alpha_j \mathbf{D}_{jj} + \frac{4\pi}{\epsilon} \left[\varsigma_j \mathbf{F}_{jj} \right] \\ &+ \alpha_{j+1} \mathbf{D}_{j+1j} + \frac{4\pi}{\epsilon} \left[\varsigma_{j+1} \mathbf{F}_{j+1j} \right] \\ &= 0 .\end{aligned}$$

De la sección anterior, conocemos el resultado de los productos

$$\begin{aligned}\mathbf{D}_{j-1j} &= \langle \phi_{j-1}^{\ddot{\cdot}}, \phi_j \rangle_{\Omega'} = \frac{1}{t_j - t_{j-1}} = \frac{1}{h} , \\ \mathbf{D}_{jj} &= \langle \phi_j^{\ddot{\cdot}}, \phi_j \rangle_{\Omega'} = -\frac{1}{t_j - t_{j-1}} - \frac{1}{t_{j+1} - t_j} = -\frac{2}{h} , \\ \mathbf{D}_{j+1j} &= \langle \phi_{j+1}^{\ddot{\cdot}}, \phi_j \rangle_{\Omega'} = \frac{1}{t_{j+1} - t_j} = \frac{1}{h} .\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{j-1j} &= \langle \phi_{j-1}(t), \phi_j(t) \rangle_{\Omega'} = \frac{1}{6}(t_j - t_{j-1}) = \frac{h}{6} , \\ \mathbf{F}_{jj} &= \langle \phi_j(t), \phi_j(t) \rangle_{\Omega'} = \frac{2}{3}(t_{j+1} - t_{j-1}) = \frac{2}{3}h , \\ \mathbf{F}_{j+1j} &= \langle \phi_j(t), \phi_j(t) \rangle_{\Omega'} = \frac{1}{6}(t_{j+1} - t_j) = \frac{h}{6} .\end{aligned}$$

Sustituyendo estos valores

$$\alpha_{j-1} \frac{1}{h} + \frac{4\pi}{\epsilon} \left[\varsigma_{j-1} \frac{h}{6} \right] - \alpha_j \frac{2}{h} + \frac{4\pi}{\epsilon} \left[\varsigma_i \frac{2}{3} h \right] + \alpha_{j+1} \frac{1}{h} + \frac{4\pi}{\epsilon} \left[\varsigma_{j+1} \frac{h}{6} \right] = 0,$$

agrupando por coeficientes, y recordando que $j = 2, \dots, N - 1$, el sistema de ecuaciones resultante es:

$$\frac{1}{h} (\alpha_{j-1} - 2\alpha_j + \alpha_{j+1}) + \frac{2\pi h}{\epsilon} \frac{1}{3} (\varsigma_{j-1} + 4\varsigma_i + \varsigma_{j+1}) = 0. \quad (2.32)$$

Las formas matriciales de las ecuaciones (2.29) y (2.30) son:

$$D = \frac{1}{h} \begin{pmatrix} 1 & -2 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & & & & & \vdots \\ 0 & \dots & 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 1 & -2 & 1 \end{pmatrix}, \quad F = \frac{h}{6} \begin{pmatrix} 1 & 4 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 4 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & & & & & \vdots \\ 0 & \dots & 1 & 4 & 1 & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 1 & 4 & 1 \end{pmatrix}$$

Notemos que la matriz D es la misma que se obtuvo para el ejemplo del oscilador armónico. Lo que implica que, en la base de Lagrange, el sistema de ecuaciones de la ecuación de P-B es el mismo que el oscilador más un término no lineal (2.28). Debido a este término, es necesario utilizar una técnica numérica para poder resolver el sistema de ecuaciones en (2.32). Tomando en cuenta su sencilla implementación y el hecho de que es un método de convergencia global, nos decidimos por el Método de Iteración de Punto Fijo (MIPF) como el algoritmo ideal a emplear.

En el siguiente capítulo se discuten los aspectos más importantes de los resultados obtenidos vía el método combinado de Elemento Finito/Iteración de Punto Fijo y, para mayores detalles, en los apéndices D.2 se puede hallar el código específico en MATLAB que se utilizó para resolver la ecuación (2.24) y determinar los coeficientes α_i .

Capítulo 3

Resultados

A continuación, se presenta un análisis de los detalles numéricos más relevantes del algoritmo de elemento finito utilizado, así como las soluciones de la ecuación de P-B para diferentes valores de los parámetros del sistema.

Antes de continuar, deseamos puntualizar que para referirse a un electrolito binario es común emplear la notación $z_+ : z_-$, que especifica las valencias de los cationes y aniones (en donde la carga iónica de las dos especies está dada por $q_{\pm} = ez_{\pm}$). Dicha notación será, por tanto, utilizada en todo lo que sigue.

En el capítulo anterior se ha estudiado la ecuación de P-B expresada en el sistema de unidades *cgs*, sin embargo, tomando en cuenta que tanto el potencial electrostático ψ , en *statvolts*, como la distancia a la superficie x , en *cm*, tienen valores muy pequeños (ver Figura 3.1a), en las secciones siguientes trabajaremos con las variables *reducidas* ψ^* y x^* , las cuales serán adimensionalizadas convenientemente para que sus valores sean del orden de 1 (ver Figura 3.1b). Como se verá a lo largo de este capítulo, el empleo de ψ^* y x^* facilitará la discusión de los resultados y, más importante aún, nos permitirá encontrar la forma más adecuada de escribir la ecuación de P-B.

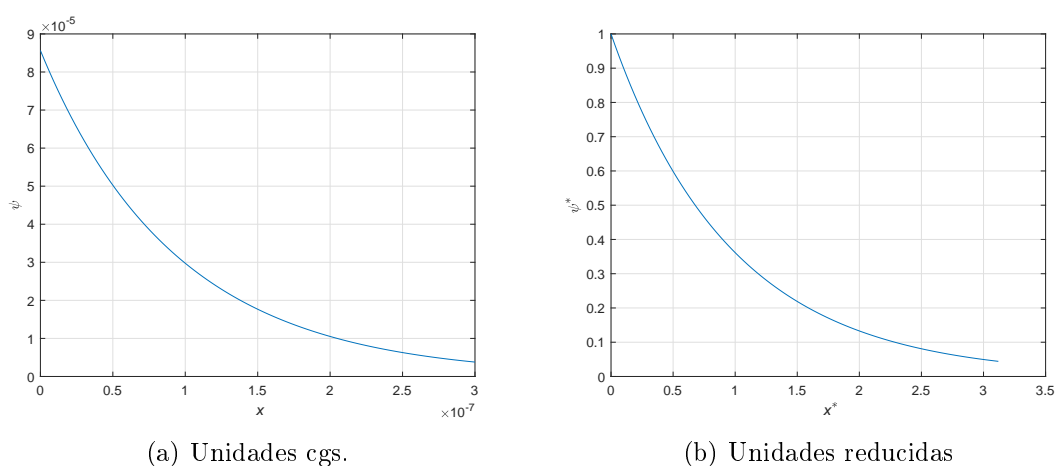


Figura 3.1: Solución para el potencial electrostático como función de la distancia para un sistema típico, graficada tanto en unidades *cgs* como en unidades reducidas.

Para introducir las variables escaladas pertinentes, en lugar de aquellas en unidades *cgs*, requerimos que sean adimensionales y del orden de unidades. Esto es:

$$\psi^* = C_1 \psi \sim 1 \quad y \quad x^* = C_2 x \sim 1.$$

Consideremos, primeramente, la combinación $e\psi(x)/(k_B T)$. Es bastante directo demostrar que tal cociente es adimensional:

$$\left[\frac{1}{k_B T} e\psi(x) \right]_{dim} = \frac{1}{\frac{erg}{K}} \frac{erg}{statV} (statV) = 1$$

(en la anterior expresión, el operador $[\cdot]_{dim}$ implica análisis dimensional). Así pues, es natural definir $C_1 = \frac{e}{k_B T}$. Por otra parte, dado que ψ_0 es el valor más grande (en magnitud) que el potencial puede tomar en la región de solución, determinaremos en seguida el valor que el potencial superficial reducido, $\psi_0^* = e\psi_0/(k_B T)$, tomaría para un valor típico de $\psi_0 = 25.667 \text{ mV}$:

$$\psi_0^* = \frac{e}{k_B T} \psi_0 = \frac{(4.803 \times 10^{-10} \text{ erg} \cdot \text{statV}^{-1})((25.6774 \text{ mV})/(2.99793 \times 10^5 \text{ mV} \cdot \text{statV}^{-1}))}{(1.3806488 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1})(298 \text{ K})} = 1.$$

Lo que muestra que la energía electrostática asociada a un valor usual para ($e\psi_0$) es del orden de la energía térmica del sistema $k_B T$. Consecuentemente, y como se deseaba, a temperatura ambiente los potenciales reducidos, ψ^* , estarán en el rango de 1 para potenciales electrostaticos en el orden de las decenas.

Por otra parte, analicemos dimensionalmente el producto $\kappa_D x$, en donde κ_D es el parámetro de Debye:

$$\begin{aligned} [\kappa_D x]_{dim} &= \frac{((erg^2 \cdot statV^{-2})(cm^{-3}))^{\frac{1}{2}}}{\left(\left(\frac{erg}{K}\right) K\right)^{\frac{1}{2}}} \cdot cm \\ &= \left(\frac{erg}{statV^2 \cdot cm^3}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot cm = (cm^{-2})^{\frac{1}{2}} \cdot cm = 1. \end{aligned}$$

Luego entonces, definimos $C_2 = \kappa_D$ y, para saber el orden de magnitud de la distancia reducida, $x^* = \kappa_D x$, evaluaremos L^* para $L = 30 \text{ \AA}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho_+ = 0.1 \text{ M}$, y $z_+ = -z_- = +1$:

$$\kappa_D x \sim \frac{\sqrt{4\pi}(30 \times 10^{-8} \text{ cm})}{\left((78.5) \frac{1}{(1.3806488 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1})(298 \text{ K})}\right)^{\frac{1}{2}}} \frac{(4.803 \times 10^{-10} \text{ erg} \cdot \text{statV}^{-1})}{(0.1 \text{ M})^{\frac{1}{2}}} = 3.1195.$$

Por todo lo anterior, en el resto de este capítulo utilizaremos las siguientes variables para presentar nuestros resultados (pues ello dará lugar a gráficas más sencillas):

$$x^* \equiv \kappa_D x, \quad \psi^*(x^*) \equiv \frac{1}{k_B T} e\psi(x^*). \quad (3.1)$$

Asimismo, en la sección final del presente capítulo se mostrará que estas nuevas variables escaladas ($x^*, \psi^*(x^*)$) no son tan solo una forma más práctica de graficar el potencial electrostatico sino que proveen una manera óptima de expresar la ecuación de P-B.

3.1. Caracterización del método

En primer lugar, analizaremos la precisión del método de elemento finito como función de N (que es el número de subintervalos en el que se divide la región de solución). Para ello, se calculará el error *a posteriori*, lo cual requiere conocer la solución exacta del problema; sin embargo, tal información solo se sabe para el caso de electrolitos $+1 : -1$ y $+2 : -1$ (o bien $-2 : +1$) [3,4]. En las gráficas de la Figura 3.2 se muestran algunos resultados de este análisis:

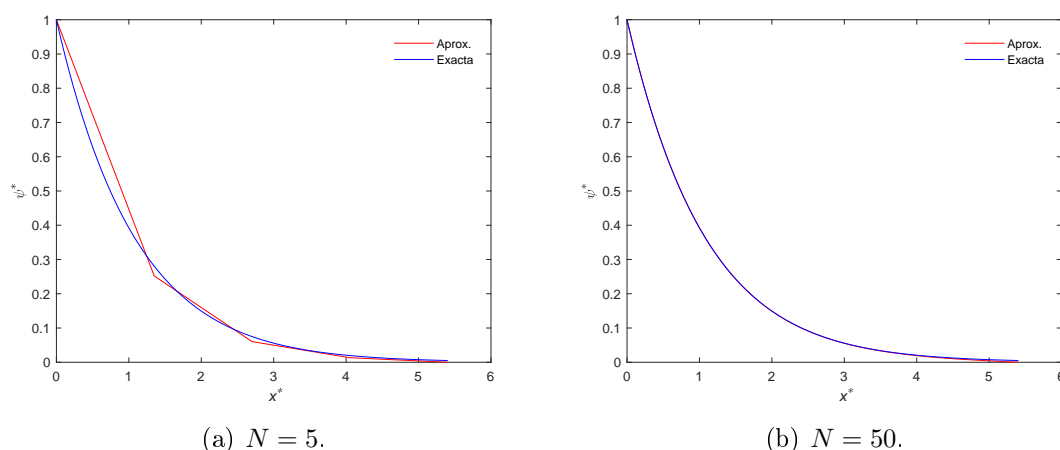


Figura 3.2: Comparación de la solución exacta y la aproximación usando dos valores representativos de N , para un sistema $+2 : -1$, con $\psi_0 = 25 \text{ mV}$.

Haciendo uso de la forma analítica del potencial electrostático, se obtuvo el error absoluto (ϵ) para distintos valores de N :

No. de nodos (N)	$\epsilon = \psi(x) - \tilde{\psi}(x) $
5	0.0111
50	0.0047
100	9.8219e-04
400	9.5183e-04
800	9.4892e-04
2000	9.4747e-04

A partir de la información gráfica de la Figura 3.2, podríamos aventurar que si $N = 50$ la aproximación parece “bastante buena”, no obstante, al ponderar más cuantitativamente los datos de la tabla correspondiente notaremos que para ese número de subintervalos el error no es tan pequeño como pudiera desearse. Naturalmente, si se refina progresivamente la “malla”, la precisión aumenta, sin embargo, eso implica un incremento muy grande en el tiempo de ejecución de nuestro código. Razón por la cual, y con el fin de lograr un compromiso entre el tiempo de cómputo y la precisión del algoritmo, escogimos el valor $N = 400$ para calcular el conjunto completo de resultados presentados en lo que resta de esta sección.

3.1.1. Aproximación asintótica

Dada la naturaleza discreta de cualquier método numérico y, de manera muy importante, de las condiciones de frontera asociadas a nuestra particular ecuación diferencial (las cuales involucran el valor del potencial en $x^* = \infty$), en la práctica, nos vemos forzados a utilizar un punto de “corte”, L , para el dominio de solución; lo que da lugar al, así denominado, “dominio computacional”, que es un subintervalo finito contenido en la región original $S = [0, \infty)$. En otras palabras, las condiciones de contorno se modificarán de la manera siguiente:

$$\psi(0) = \psi_0, \quad \psi(\infty) = 0 \quad \longrightarrow \quad \psi(0) = \psi_0, \quad \psi(L) = 0.$$

Antes de proceder, podemos anticipar que, si el valor asignado al parámetro L es demasiado pequeño, estaremos forzando a la solución a ser 0 antes de $x^* = \infty$. Por el contrario, si L es demasiado grande, la extensión del intervalo h será muy amplia, y considerando que los nodos están uniformemente distribuidos, esto provocará que para distancias cercanas a la pared, donde el potencial decae más rápidamente, perderemos información valiosa del comportamiento del potencial. Si tratásemos de evitar este problema, aumentando el número de nodos, eso conllevaría, como ya se discutió, un indeseable aumento en el tiempo de cálculo. En los párrafos siguientes, presentaremos una alternativa analítica para evitar los inconvenientes de una mala elección del parámetro L .

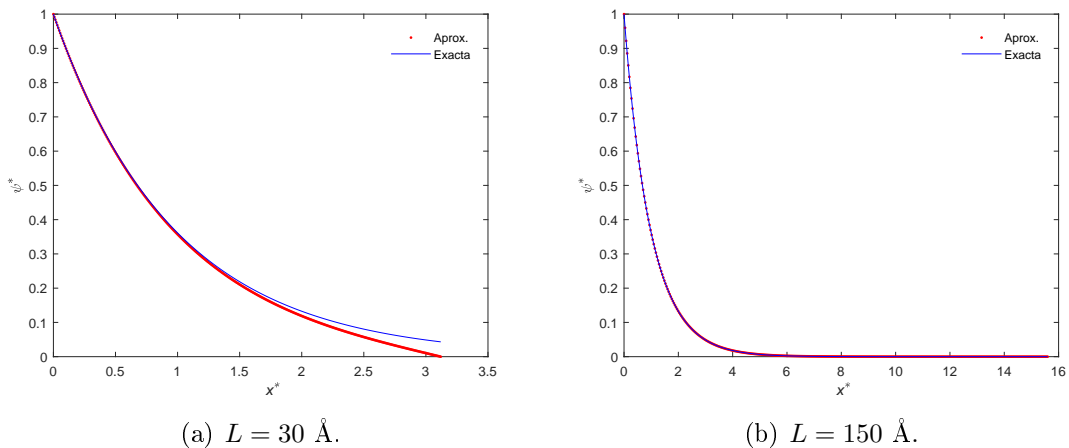


Figura 3.3: Ilustración del efecto de utilizar distintos valores de $L^* = \kappa_D L$. Se consideró un sistema típico $+1 : -1$ con $\psi_0 = 25 \text{ mV}$.

Precisamente, en la Figura 3.3 podemos notar los inconvenientes de seleccionar una L muy pequeña. El contraste entre los resultados vía elemento finito y la solución exacta demuestra claramente que el potencial aproximado $\psi(L)$ se hace cero cuando evidentemente no debería serlo. Para remediar esta falla, obtendremos una forma *asintótica* de $\psi(x)$ a partir de la expresión correspondiente a la ecuación de P-B para potenciales pequeños (esto es, en la aproximación de Debye-Hückel, D-H):

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^m q_i \rho_i^\infty \exp(-\beta q_i \psi(x)).$$

Si $\beta q_i |\psi| \ll 1$, o lo que es equivalente $q_i |\psi| \ll k_B T$, se desarrolla la exponencial en serie de Taylor alrededor de $\psi(x) = 0$ y, a primer orden, se tiene

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} &= -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^m q_i \rho_i^\infty \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-\beta q_i \psi(x))^j}{j!} \approx -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^m q_i \rho_i^\infty \left[1 - (\beta q_i \psi(x)) \right] \\ &\approx -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^m q_i \rho_i^\infty + \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^m q_i \rho_i^\infty (\beta q_i \psi(x)). \end{aligned}$$

Por la condición de electroneutralidad

$$\sum_{i=1}^m q_i \rho_i^\infty = 0,$$

la ecuación de P-B, a primer orden, se simplifica a

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \left[\frac{4\pi\beta}{\epsilon} \sum_{i=1}^m q_i^2 \rho_i^\infty \right] \psi(x).$$

Esta última es, específicamente, la aproximación de Debye-Hückel, también conocida como la ecuación linealizada de Poisson-Boltzmann. Usando la definición de la constante de Debye, κ_D :

$$\kappa_D^2 \equiv \frac{4\pi\beta}{\epsilon} \sum_{i=1}^m q_i^2 \rho_i^\infty, \quad (3.2)$$

la ecuación linealizada de P-B (o de D-H) toma la conocida forma

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \kappa^2 \psi(x).$$

Bajo las condiciones de frontera originales, $\psi(0) = \psi_0$ y $\psi(\infty) = 0$, el potencial de D-H estará dado por:

$$\psi^{[D-H]}(x) = \psi_0 \exp(-\kappa_D x), \quad (3.3)$$

A temperatura ambiente, la aproximación de D-H es válida para potenciales superficiales en el rango $\psi_0 \leq 25mV$; no obstante, y afortunadamente, para muchas aplicaciones la forma exponencial de D-H es todavía útil para potenciales mayores (del orden de $50 - 80 mV$) [2]. Esto último se ejemplifica en la Figura 3.4.

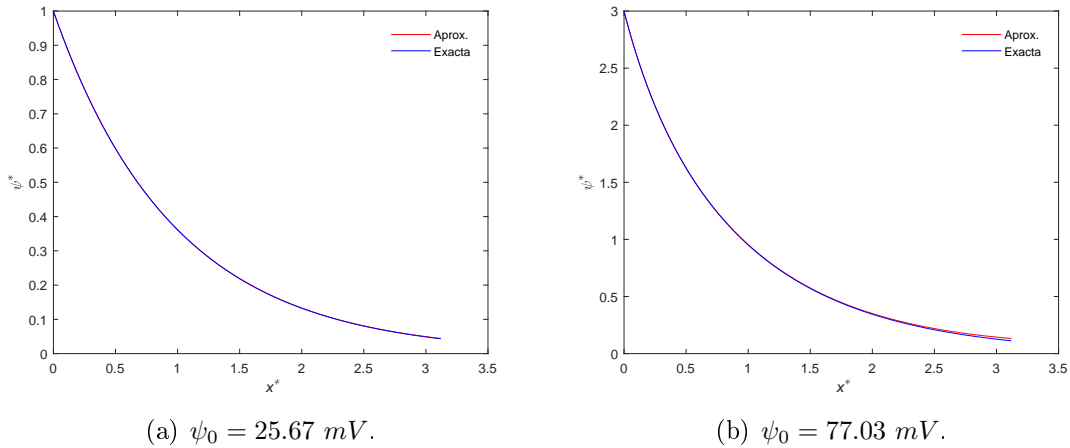


Figura 3.4: Una muestra de la validez de la aproximación de D-H para un electrolito $+1 : -1$.

En cuanto a evitar una solución incorrecta o muy costosa por una elección inadecuada de L , podemos recurrir al empleo de una forma asintótica para $\psi(x)$ a distancias largas (como lo sería en L). Específicamente, *en todos los resultados finales que se reportarán abajo, se hará uso de D-H para tal fin*. En consonancia, en tales casos, las condiciones de frontera alternativas serán:

$$\psi(0) = \psi_0, \quad \psi(L) = \psi_0 \exp(-\kappa_D L).$$

En principio, este cambio en las condiciones de frontera modificaría las expresiones obtenidas para el MEF, empero, en el caso de la ec. de P-B, las condiciones de frontera son las que determinan el primero y el último coeficiente, α_1 y α_N , respectivamente. En tanto que, las ecuaciones restantes son válidas para $j = 2, \dots, N-1$, por lo que, en realidad, las ecuaciones obtenidas por el MEF no se verán alteradas de manera alguna por el cambio en las condiciones de frontera, a excepción del último coeficiente (que de hecho está dado por $\alpha_N = \tilde{\psi}(L)$). Así pues, si se utiliza la aproximación asintótica, α_N estará dado por la forma exponencial de D-H en $x = L$. A continuación se muestra un análisis de la conveniencia de incorporar la forma asintótica en la solución numérica de la ecuación de P-B por el MEF. En tal estudio se hará un contraste con los correspondientes datos tomando $\psi(L) = 0$.

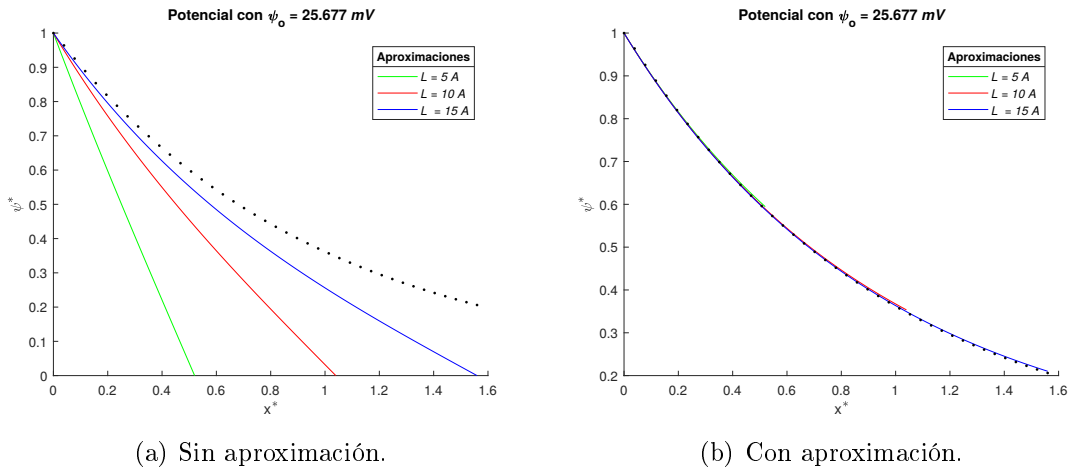
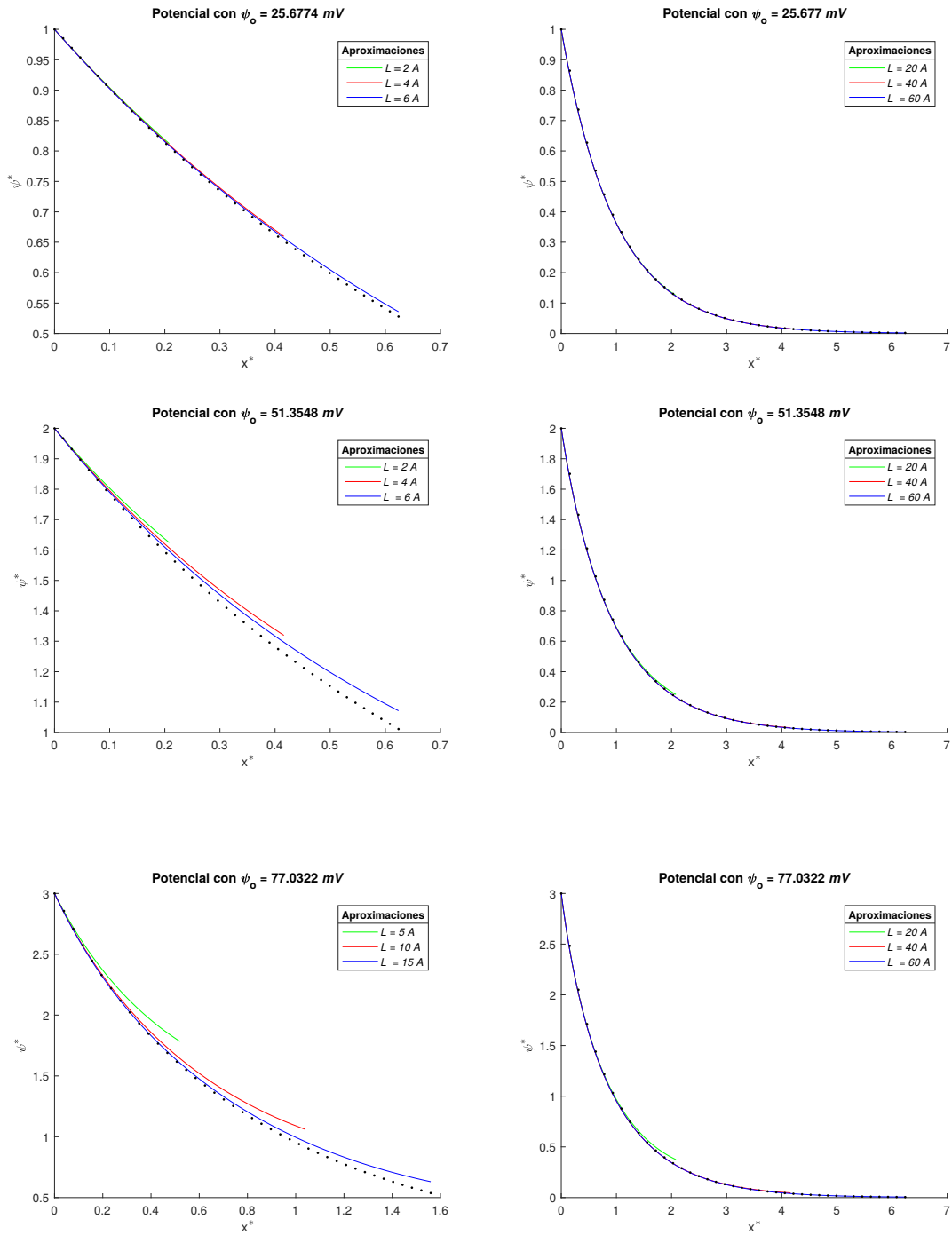


Figura 3.5: Comparativa entre la solución aproximada, sin y con la aproximación de D-H, contra la solución exacta (graficada con puntos), para un sistema $+1 : -1$, con distintos valores de L .

Como se observa en la Figura 3.5a, si se integra la ecuación de P-B con $\psi(L) = 0$ hay una gran separación entre la aproximación vía el MEF y la curva del potencial exacto, para todos los valores de L explorados ($5 \text{ \AA} \leq L \leq 15 \text{ \AA}$). En cambio (véase la Figura 3.5b), la alternativa asintótica para la condición de frontera, $\psi(L) = \psi_0 \exp(-\kappa_D L)$, resulta en una evidente mejora de las predicciones del algoritmo de elemento finito, las cuales coinciden muy bien con el potencial electrostático exacto para los tres casos de L analizados, *aún y cuando estos implican distancias de “corte” bastante pequeñas*. En base a lo anterior, se concluye que nuestro tratamiento numérico de la ecuación de P-B, vía el MEF, se beneficia sustancialmente al incluir la aproximación asintótica de D-H para asignar el valor del potencial en la distancia de “corte”, L . Una ventaja adicional de tal procedimiento es que para distancias mayores a L , para las cuales el MEF no proporciona valores del potencial, se puede recurrir a la forma exponencial de D-H para hacer una “continuación” de la solución $\tilde{\psi}(x)$.

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL MÉTODO



Las gráficas anteriores corresponden a sistemas $+1 : -1$, en donde se comparan los resultados del MEF (para una condición a la frontera en ∞ asignada asintóticamente) con la solución analítica (indicada por los puntos), para distintos valores de ψ_0 y de L . Se puede apreciar que, al incrementarse el valor de ψ_0 (véase, por ejemplo, el caso $\psi_0 = 77.0322 \text{ mV}$), el MEF se torna inexacto para distancias L menores ($L \leq 15 \text{ \AA}$).

Por otra parte, cuantitativamente hablando, la aproximación de D-H también mejora el error absoluto. Esto puede verificarse consultando el Cuadro D.1, que reporta los correspondientes errores para un sistema asimétrico en valencia $+2 : -1$.

No. de nodos (N)	$\epsilon = \psi(x) - \tilde{\psi}(x) $
5	0.0098
50	1.9173e-04
100	1.3058e-04
400	1.1091e-04
800	1.0978e-04
2000	1.0938e-04

Cuadro 3.1: Error absoluto para un sistema $+2 : -1$, con $\psi_0 = 25$ mV y $L^* = 30$, usando distintos números de nodos, N .

3.1.2. Divergencia del algoritmo

Como ya se discutió en el capítulo pasado, el MEF da lugar a un sistema de ecuaciones algebraicas que, posteriormente, son resueltas con el método de iteración de punto fijo. Asimismo, en la sección anterior se han mostrado los aciertos y limitaciones del MEF; no obstante, los casos en donde el método no es tan preciso, forman parte intrínseca y muy importante del propio MEF. Así pues, la siguiente discusión está centrada en los problemas que presenta nuestro procedimiento al resolver numéricamente el sistema de ecuaciones algebraicas, lo que no atañe al MEF *per se*, sino al método de iteración de punto fijo.

Definición 1. Decimos que c es un punto fijo de de la función $g(x)$ si se cumple que $g(c) = c$.

El sistema de ecuaciones algebraico está dado por la ecuación (31) del Capitulo 2:

$$\frac{1}{h}(\alpha_{j-1} - 2\alpha_j + \alpha_{j+1}) + \frac{4\pi h}{\epsilon} \frac{1}{6}(\varsigma_{j-1} + 4\varsigma_j + \varsigma_{j+1}) = 0 ,$$

donde

$$\varsigma_j = q_+\rho_+^\infty \exp(-\beta q_+\alpha_j) + q_-\rho_-^\infty \exp(-\beta q_-\alpha_j) . \quad (3.4)$$

para $j = 2, \dots, N-1$. De manera breve, el método de iteración de punto fijo aplicado a nuestro problema consiste en dar una estimación inicial del vector solución $\alpha^{(0)}$, la cual se “refina” iterativamente hasta hallar (si el proceso converge) un **punto fijo** de cierta ecuación “auxiliar” (que ha sido obtenida tras “despejar” conveniente la incógnita a partir de la expresión original). En nuestro caso, se escogió el siguiente despeje de la componnte α_j :

$$\alpha_j = g_j(\alpha) ,$$

con

$$g_j(\alpha) \equiv \frac{1}{h} \left[\alpha_{j-1} + \alpha_{j+1} + a(\varsigma_{j-1} + 4\varsigma_j + \varsigma_{j+1}) \right] , \quad (3.5)$$

en donde $a = \frac{2\pi h^2}{\epsilon} \frac{1}{3}$. Para esta ecuación de iteración, si $j = 2$ ó $j = N - 1$, será necesario utilizar α_1 y α_N , las cuales son conocidas a partir de las condiciones a la frontera en $x = 0$ y $x = \infty$.

En cuanto al criterio de convergencia del método de iteración de punto fijo, si las derivadas parciales de $g_j(\boldsymbol{\alpha})$ son continuas y existe un $K < 1$, tal que

$$\left| \frac{\partial g_j(\boldsymbol{\alpha}^{(k)})}{\partial \alpha_i} \right| < \frac{K}{N-2}, \quad \boldsymbol{\alpha}^{(k)} \in \Omega',$$

entonces, $\boldsymbol{\alpha}^{(k)}$ converge a un único punto fijo \mathbf{p} en Ω' . En donde:

$$\|\boldsymbol{\alpha}^{(k)} - \mathbf{p}\|_{\infty} \leq \frac{K^k}{1-K} \|\boldsymbol{\alpha}^{(1)} - \boldsymbol{\alpha}^{(0)}\|_{\infty}. \quad (3.6)$$

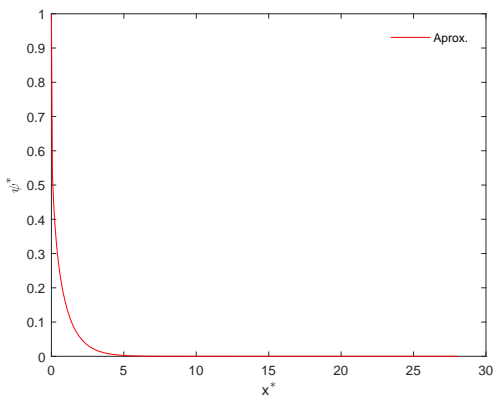
En la anterior desigualdad, $\boldsymbol{\alpha}^{(k)}$ es la k -ésima iteración para $\boldsymbol{\alpha}$, y $\|\cdots\|_{\infty}$ indica que, cuando $k \rightarrow \infty$, la expresión (3.6) se convierte en una igualdad. En nuestro problema de P-B, las derivadas parciales de (3.5) pueden ser calculadas directamente, resultando que:

$$\left| \frac{\partial g_j(\boldsymbol{\alpha})}{\partial \alpha_i} \right| = \frac{1}{h} \left| \left[\delta_{j-1,i} + \delta_{j+1,i} + a \left(\frac{\partial \varsigma_{j-1}}{\partial \alpha_i} + 4 \frac{\partial \varsigma_j}{\partial \alpha_i} + \frac{\partial \varsigma_{j+1}}{\partial \alpha_i} \right) \right] \right|,$$

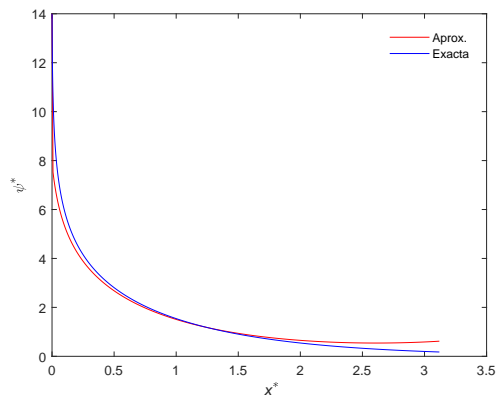
con

$$\frac{\partial \varsigma_j}{\partial \alpha_i} = -\beta q_{\pm} \varsigma_j \delta_{j,i}.$$

Por tanto, si el término $|\beta q_{\pm} \alpha_j|$, que está presente de manera implícita en las ecuaciones (3.4) y (3.5), es demasiado grande, la condición dada en (3.6) no se cumplirá. Tal situación podría ocurrir si q_{\pm} y/o α_j son grandes y, en específico, para el rango de parámetros usados en esta tesis, pudimos determinar que el proceso iterativo experimentaba dificultades a partir de $z_{\pm} \sim 10$ y/o $\alpha_1 \sim 300$ mV. En este punto cabe recordar que, en cualquiera de las aproximaciones sucesivas, $\alpha_1^{(k)} = \psi_0$; por lo que, en pocas palabras, la convergencia de nuestra solución aproximada dependerá fuertemente tanto de las valencias iónicas como del potencial superficial. A manera de ilustración de esta cuestión sobre la convergencia de nuestro algoritmo, incluimos algunos resultados *ad-hoc* en la Figura 3.6.



(g) Sistema +9 : -9, con $\psi_0 = 25.67$ mV.



(h) Sistema +1 : -1, con $\psi_0 = 359.48$ mV.

Figura 3.6: Valores límites para los cuales el método de iteración de punto fijo comienza a diverger.

Si bien el sistema del primer gráfico (y cualquier otro sistema con $z_{\pm} \geq 10^1$) no representa un sistema físico, podemos usar ese ejemplo para señalar que la aproximación tiene valores muy grandes para distancias cercanas a la pared y que decae rápidamente. En la segunda gráfica, es evidente que la solución aproximada se aleja de la solución real, principalmente para valores grandes de x^* . Como ya se discutió, la aproximación de D-H “debería” funcionar, pero al ser ψ_0 muy grande, y por consiguiente también lo será $|\beta q_{\pm} \alpha_j|$, el error en el método de punto fijo será apreciable. Para sistemas reales con z_{\pm} o ψ_0 grandes, en los cuales no existe una solución exacta, se ideó una manera de extender un poco el rango de convergencia para z_{\pm} y ψ_0 . Dados $z_+ : z_-$ y ψ_0 para los cuales la solución aproximada converge a α' , si se quiere extender, por ejemplo, el rango de solución para ψ_0 , definimos como primer estimación $\alpha_1^{(0)} = \alpha'$, y las iteraciones siguientes se calculan a partir de esta “semilla”. Igualmente, iniciando de esta nueva solución se puede seguir extendiendo de ψ_0 a otro valor ψ'_0 , esto es, se vuelve a definir como primer aproximación $\alpha_2^{(0)} = \alpha_1^{(k)}$, para repetir el proceso.

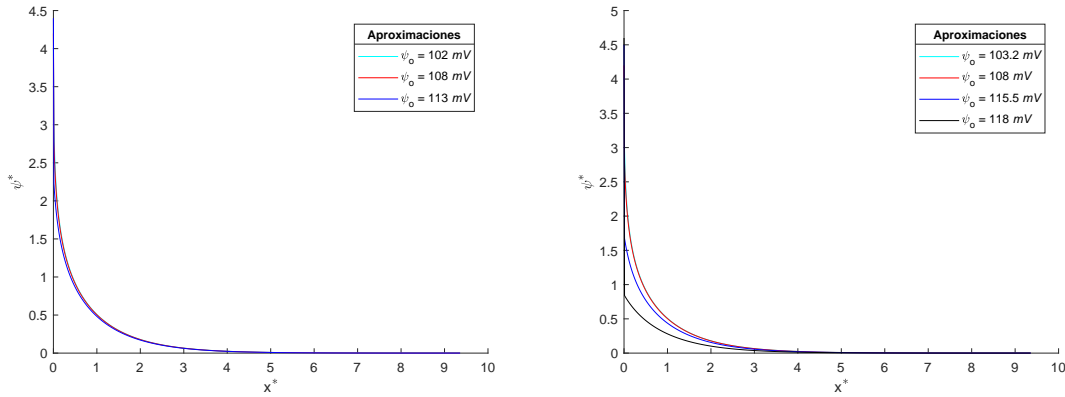


Figura 3.7: Se muestran el sistema $+2 : -2$ con ψ_0 límite de 102 mV .

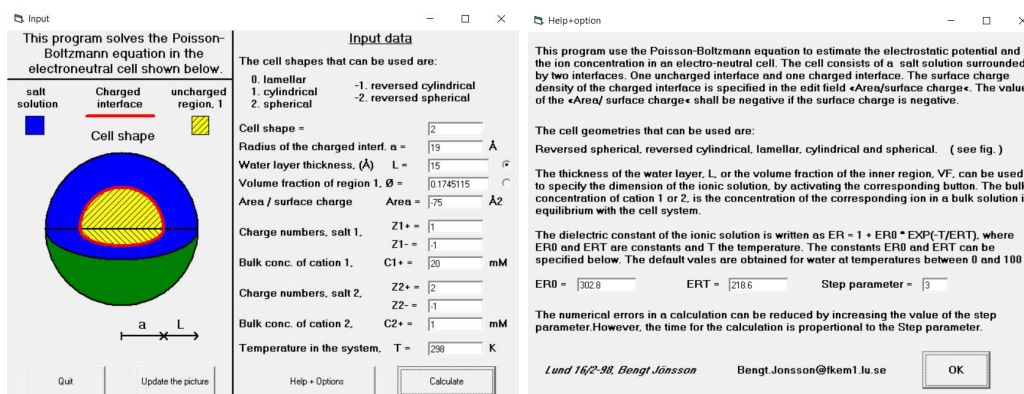
Como se ve en la Figura 3.7, la aproximación extendida converge en un rango limitado de ψ_0 y solo cuando el salto de ψ_0 a ψ'_0 sea pequeño, hasta que eventualmente, la aproximación deja de converger. El proceso funciona de manera similar para extender el rango de convergencia para valores grandes de z_{\pm} .

3.1.3. PBCell

Hasta ahora, solo se han examinado sistemas cuya solución analítica existe ($+1:-1$ y $+2:-1$), y dado que estos casos representan una limitada cantidad de los posibles sistemas físicos, para poder comparar otras situaciones hemos recurrido a un programa de acceso libre (PBCell) [22], para hacer una comparativa entre las soluciones obtenidas por dicho programa y las propias.

PBCell puede resolver la ec. de P-B para cinco geometrías distintas, las cuales se pueden elegir como primera opción en la ventana de inicio, también es capaz de describir una mezcla de dos electrolitos. Cabe mencionar que PBCell cuenta con una opción para reducir el error numérico mediante el parámetro *step*.

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL MÉTODO



(a) Ventana de selección de parámetros.

(b) Selección del parámetro *step*.

Figura 3.8: Interfaz de usuario de PBCell.

Los demás parámetros físicos manipulables son similares a los utilizados en el código propio:

Parámetro	PBCell	Equivalencia
<i>Radius of the charged inferface</i>	a	—
<i>Water layer thickness</i>	L	L
<i>Area/surface charge</i>	Area	$1/\sigma$
<i>Charge numbers, salt 1</i>	Z1+	z_+
	Z2+	z_-
<i>Bulk conc. of cation 1</i>	C1+	ρ_+
<i>Charge numbers, salt 2</i>	Z2+	$z_{i,+}$
	Z2+	$z_{i,-}$
<i>Bulk conc. of cation 2</i>	C2+	$\rho_{i,+}$
<i>Temperature in the system</i>	T	T

Cuadro 3.2: Equivalencia entre los parámetros físicos utilizados en PBCell y el algoritmo propio.

La solución calculada por PBCell (para un máximo de 50 puntos) se grafica en la pantalla del ordenador y puede guardarse en un archivo de texto.

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL MÉTODO

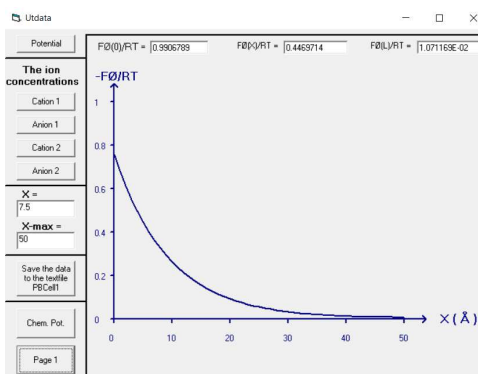
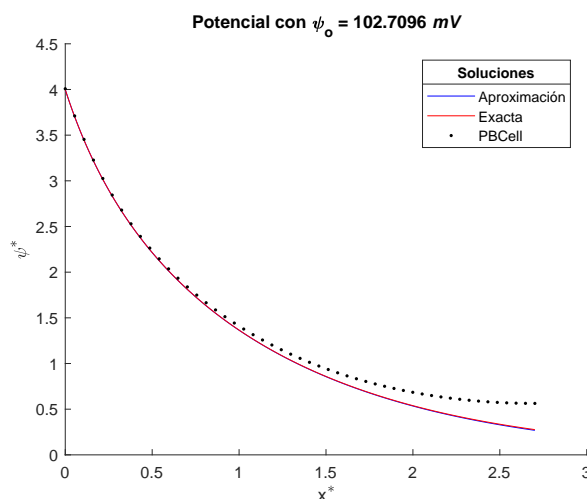
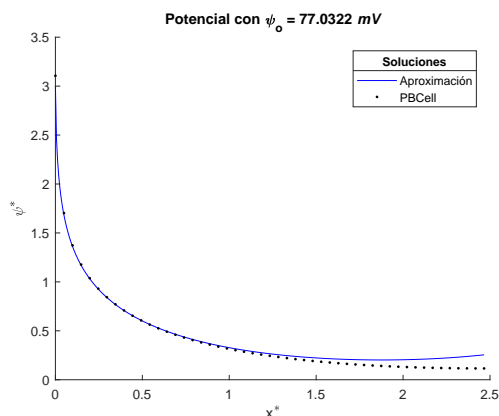


Figura 3.9: Ventana con la solución visualizada.

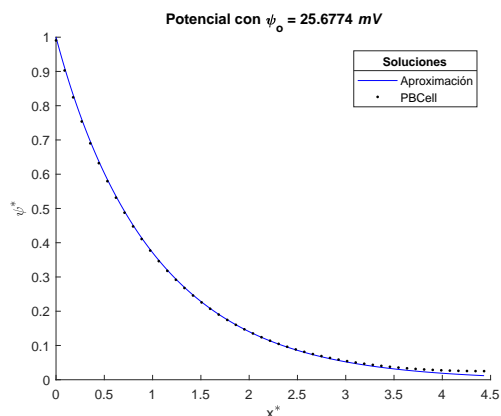
Los siguientes sistemas son unos de los muchos resultados que se calcularon para comparar la solución aproximada por el algoritmo propio contra la generada por PBCell.



(a) Sistema +2 : 1.



(b) Sistema +1 : -4.



(c) Sistema +π : -2.

Figura 3.10: Comparación entre el las soluciones del algoritmo propio y PBCell.

A partir del primer gráfico, donde el sistema tiene solución analítica, es evidente

que la solución generada por PBCell se aleja de la solución real, especialmente para valores grandes de x^* , mientras que la aproximación calculada por el algoritmo propio es casi igual que el potencial exacto. Para los sistemas sin solución analítica, y aunque no se cuente con un cálculo del error absoluto, el contraste con PBCell confirmó que el MEF, en condiciones no extremas, genera una muy buena aproximación para la solución de la ecuación de P-B.

3.2. Aspectos físicos de la solución

3.2.1. Invariancia de la solución

A partir de las variables reducidas definidas en la sección inicial, podemos encontrar propiedades interesantes de la solución dado este cambio de variable. Del apéndice C.2, ecuación (C.3):

$$\frac{d^2\psi^*(x)}{d(x^*)^2} = \frac{1}{z_+(1-\Lambda)} \left[\exp(-z_+\Lambda\psi^*(x^*)) - \exp(-z_+\psi^*(x^*)) \right], \quad \Lambda = \frac{z_-}{z_+}$$

A diferencia de la ecuación (1.24), la ecuación anterior solo depende de los parámetros z_+ y Λ , por lo que, en estas variables, la solución a la ec. de P-B no dependerá de ciertas propiedades específicas de la DCE, como lo son, p. ej., ϵ y ρ_{\pm} .

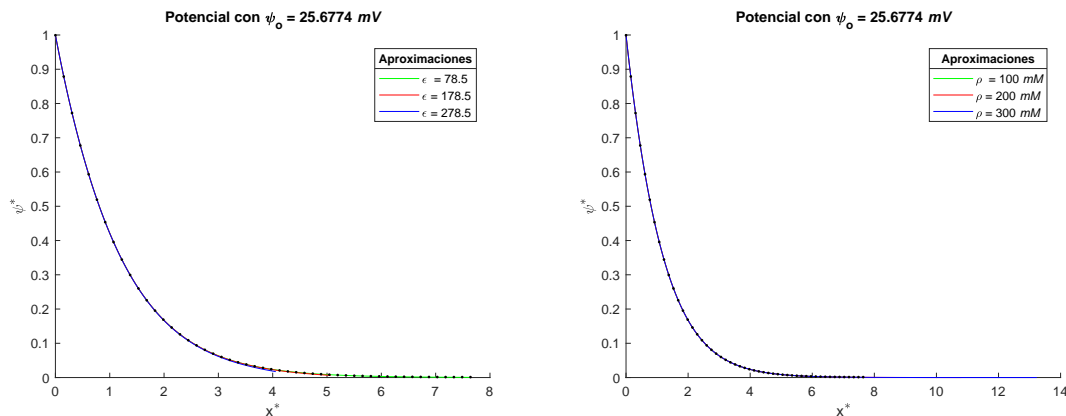


Figura 3.11: Invariancia de la solución bajo ϵ y ρ_+ , para el sistema $+3 : -1$. Se muestra en puntos la solución obtenida por PBCell.

La solución en ambos casos es idéntica. En específico, debido a (3.2), κ_D depende inversamente de ϵ y proporcionalmente de ρ_+ , por lo que x^* será más grande o pequeño según el caso, haciendo que el potencial parezca estirado.

Considerando una aproximación tipo D-H, esto es, $|z_+\psi^*| \ll 1$, se llega a la expresión

$$\frac{d^2\psi^*(x)}{d(x^*)^2} \approx \frac{1}{z_+(1-\Lambda)} (z_+\psi^*(x) - z_-\psi^*(x)) = \psi^*(x) \quad (3.7)$$

y, tras el cambio de variable, las condiciones de contorno toman la forma (ver apéndice C.2):

$$\begin{aligned}\psi^*(0) &= \psi_0^* = \frac{e}{k_B T} \psi_0, \\ \psi^*(L^*) &= \psi_0^* \exp(-L^*).\end{aligned}$$

Para potenciales pequeños, todas las soluciones de $\psi^*(x^*)$ son parecidas, sin importar **ningún** otro parámetro físico.

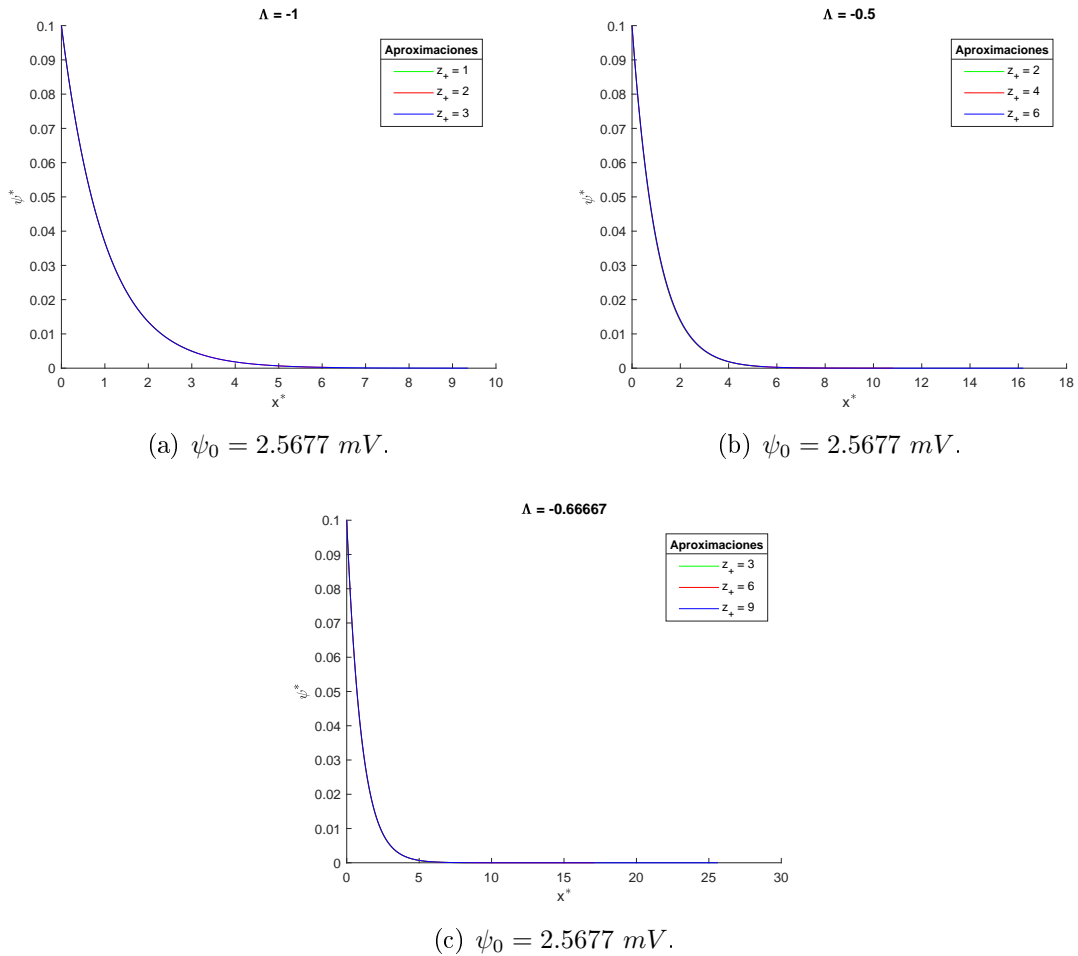


Figura 3.12: Invarianza de ψ^* bajo Λ , para valores pequeños de ψ_0 .

Como se observa, la solución aproximada es prácticamente igual para los tres sistemas independientemente del valor de z_+ , esto para valores pequeños del potencial, lo cual es consistente con la ecuación (3.7). Sin embargo, si se aumenta el valor de ψ_0 (ó de z_+), entonces inevitablemente la invarianza de ψ^* ante los parámetros físicos no se mantendrá.

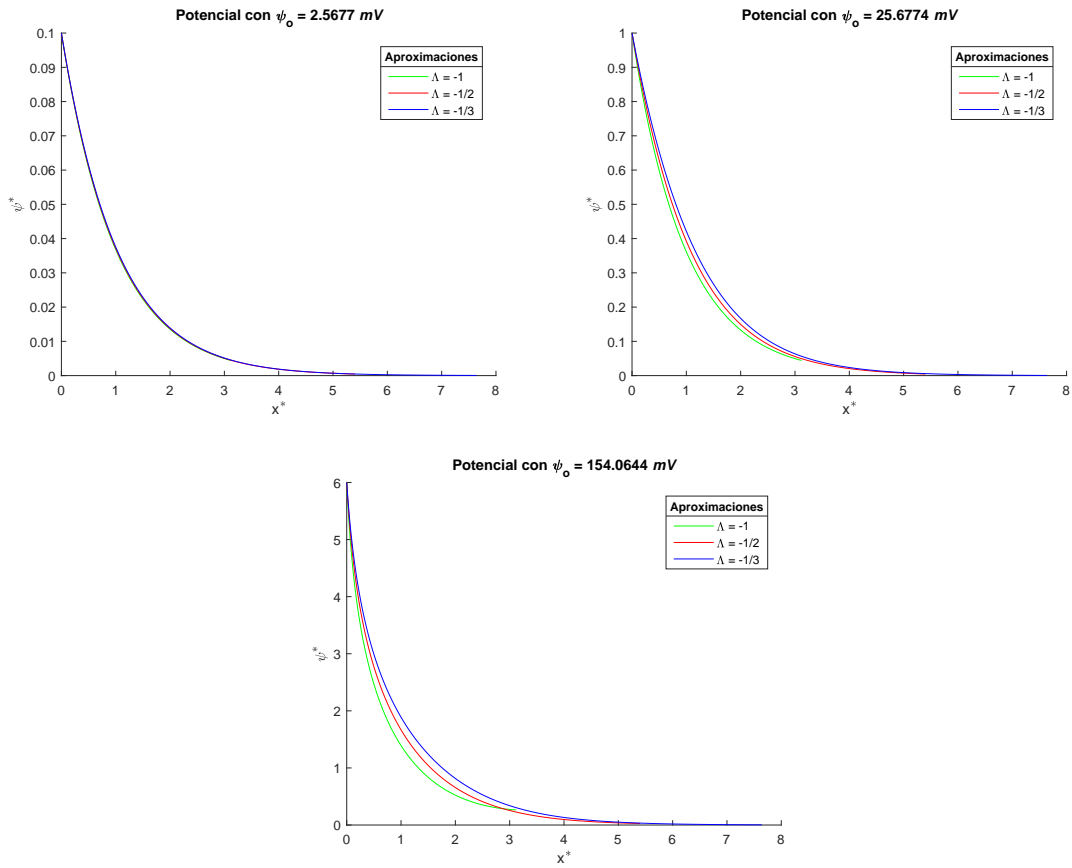


Figura 3.13: Se muestran el límite de la aproximación para ψ_0 's grandes con distintos valores de Λ .

Aunque la regularidad de las soluciones ya no exista cuando ψ_0 es grande, dado el tipo de aproximación utilizada en esta sección (en esencia, la aproximación de D-H), para valores grandes de L , y debido a que el potencial decae rápidamente, el término $|z_+ \psi^*|$ será pequeño y por tanto la aproximación se mantiene. Algo que, de hecho, se puede apreciar en la figura previa.

3.2.2. Familias de soluciones

Por otra parte, si consideramos la ecuación (C.3), vemos que esta no depende explícitamente de los parámetros T ó ρ_{\pm} , por lo que en principio la solución no debería ser función de dichos parámetros.

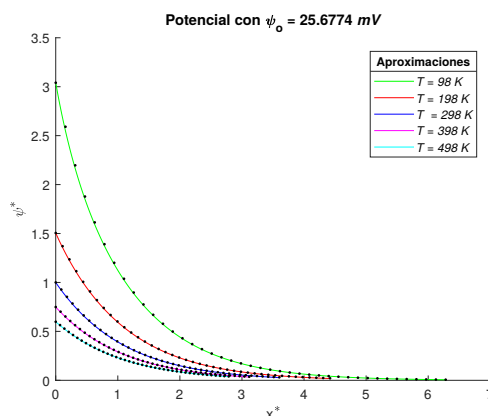
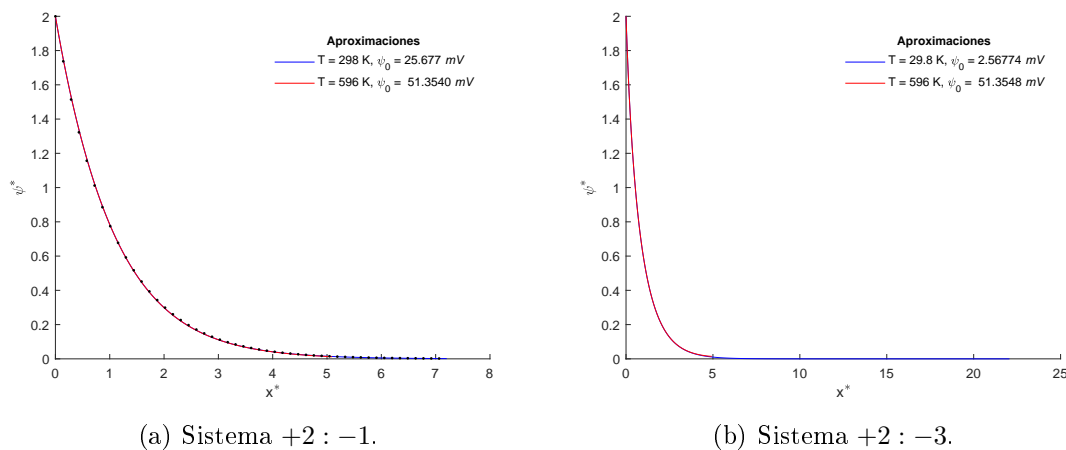


Figura 3.14: Sistema +2 : -1 para diferentes valores de T , la solución exacta se muestra en puntos.

Sin embargo, es claro que la solución depende de T , esto es debido a que no hemos tomado en cuenta que las condiciones de frontera si dependen de T ; y son este par de ecuaciones, junto con la ecuación diferencial, las que determinan la solución de manera unívoca, aunque la ecuación de P-B no dependa explícitamente de T ó ρ_{\pm} . Por tanto, si se desea encontrar una solución $\psi^{(2)}$ equivalente a otra ψ , para distintos valores de T , es necesario “balancear” los parámetros de los cuales dependen las condiciones de frontera (que son únicamente T y ψ_0) y, como la ecuación diferencial no depende de estos, las soluciones $\psi^{(2)}$ y ψ (en estas unidades) serán iguales aunque no representen al mismo sistema.



(a) Sistema +2 : -1.

(b) Sistema +2 : -3.

Figura 3.15: Soluciones con condiciones de frontera equivalentes para distintos sistemas.

Introduciendo un nuevo cambio de variable, apéndice C.3, encontramos que para sistemas con Λ fijo, y bajo ciertas condiciones, las soluciones son equivalentes. De la ecuación (C.5):

$$\frac{d^2\tilde{\psi}(x^*)}{d(x^*)^2} = \frac{1}{(1-\Lambda)} [\exp(-\Lambda\tilde{\psi}(x^*)) - \exp(-\tilde{\psi}(x^*))]$$

Esta es la ecuación de P-B para el potencial **escalado** alterno $\tilde{\psi}$, con las condiciones de frontera:

$$\tilde{\psi}(0) = z_+ \psi_0^* = \frac{q_+}{k_B T} \psi_0, \quad (3.8a)$$

$$\tilde{\psi}(\infty) = 0. \quad (3.8b)$$

De nuevo, la ecuación no depende de T o ρ_+ , y a diferencia de lo que ocurre con $\psi^*(x^*)$, la ecuación de P-B solo depende de un solo parámetro Λ más, lo cual nos permitirá exhibir la existencia de familias de soluciones equivalentes.

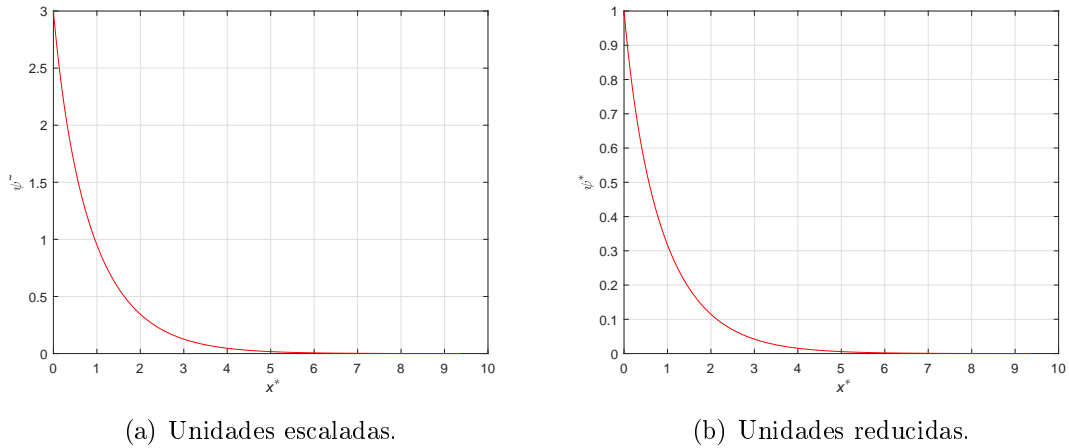


Figura 3.16: Se muestran el sistemas $+3 : -3$ en ambas variables con $\psi_0 = 25.6774 \text{ mV}$.

Es importante notar que estas variables mantienen todas las propiedades de las variables definidas anteriormente, incluyendo el comportamiento de la solución para ψ 's pequeños predicho por la aproximación de D-H. Esto es claro ya que la ecuación diferencial mantiene la misma forma funcional que la ecuación origina de P-B, y se puede encontrar una solución asintótica similar a (3.7).

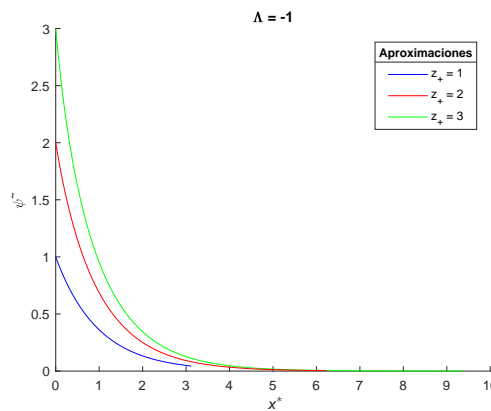


Figura 3.17: Se tiene $\psi_0 = 25.6774 \text{ mV}$ para todos los sistemas.

Como se aprecia en la figura anterior, incluso para sistemas con una misma Λ todas las soluciones son distintas. Para encontrar familias de soluciones partiremos de la

ecuación de P-B en variables escaladas, de la cual, manteniendo Λ constante, dos soluciones distintas $\psi(x)$ y $\psi^{(2)}(x)$ serán equivalentes si de la condición de frontera (3.8a) se manipulan los parámetros z_+ , T y ψ_0 , de tal forma que:

$$\tilde{\psi}(0) = \tilde{\psi}^{(2)}(0) . \quad (3.9)$$

Si Λ es el mismo, se tiene que

$$\frac{z_+ e}{k_B T} \psi_0 = \frac{z_+^{(2)} e}{k_B T^{(2)}} \psi_0^{(2)} ,$$

$$\frac{z_+ \psi_0}{T} = \frac{z_+^{(2)} \psi_0^{(2)}}{T^{(2)}} .$$

Para cualesquiera $r, s \in \mathbb{R}_{>0}$ se cumple

$$\psi_0^{(2)} = r \psi_0 \quad \text{y} \quad T^{(2)} = s T ,$$

de manera que

$$\frac{r}{s} = \frac{z_+}{z_+^{(2)}} .$$

En principio, las soluciones $\psi(x)$ y $\psi^{(2)}(x)$ representan sistemas distintos, ya que, en general, $r \neq 1$ y $s \neq 1$, pero si se cumple la condición anterior, ambos sistemas serán iguales en la representación de $\tilde{\psi}$ y x^* , y formarán parte de una mismo conjunto o familia de soluciones.

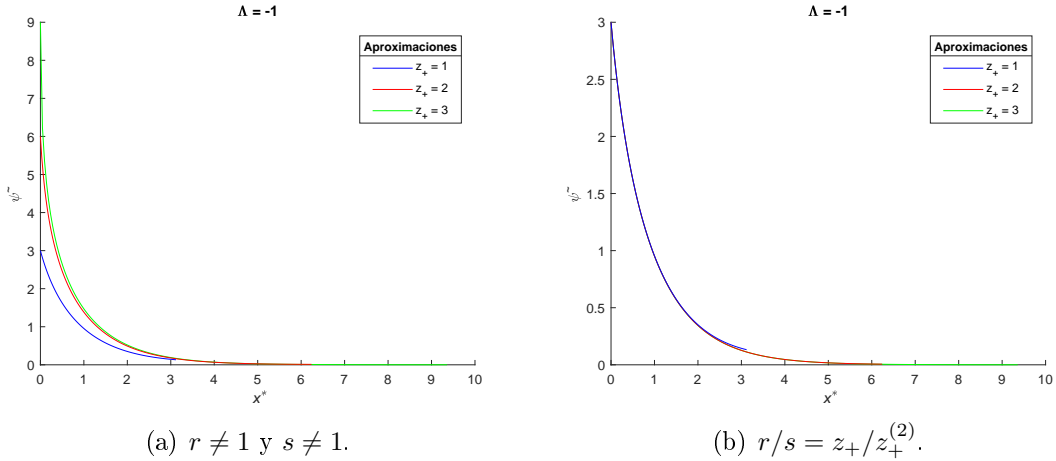


Figura 3.18: Comparación para los mismos sistemas cuando se balancean los parámetros ψ_0 y T , con $s = 1$ y r variable.

3.2. ASPECTOS FÍSICOS DE LA SOLUCIÓN

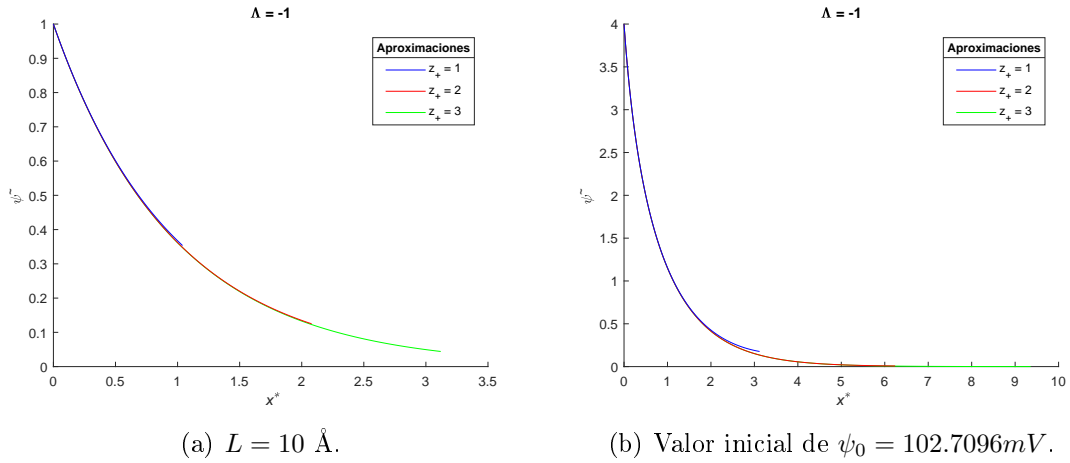
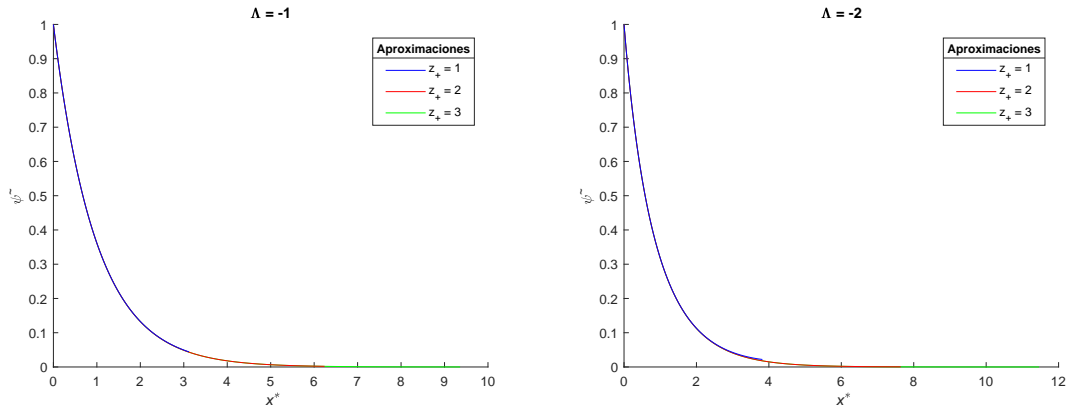


Figura 3.19: Error para sistemas que cumplen $r/s = z_+/z_+^{(2)}$.

A pesar de que los sistemas anteriores cumplen con todas las condiciones para que sean iguales, se puede observar una pequeña diferencia entre las soluciones presentadas en la figura anterior, esto se debe a que en realidad no hemos estado utilizando la ecuación (3.8b), sino que se ha empleado la aproximación asintótica, la cual depende del valor de la función en $L^* = \kappa_D L$, pero κ_D depende de T, q_{\pm}, ρ_{\pm} , por lo que, aunque las soluciones son en efecto las mismas, el intervalo $[0, L^*]$ que cubren es distinto y también lo es el valor en la frontera.



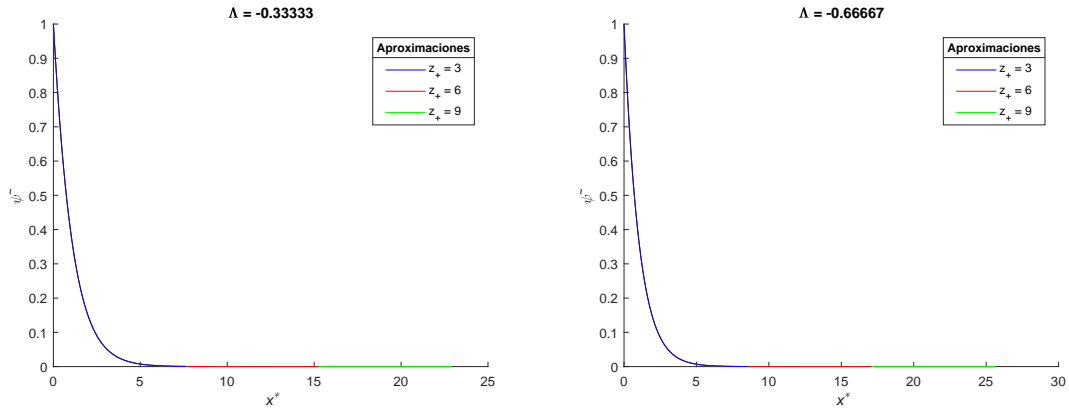


Figura 3.20: Distintas familias de soluciones, para un ψ_0 inicial de 25.6774 mV.

La “construcción” de familias de soluciones **no** se puede aplicar tal cual como se ha descrito para la ecuación de P-B expresada en términos de ψ^* , ya que esta depende de los parámetros Λ y z_+ , y si se quiere considerar sistemas con Λ fijo, como en el caso anterior, z_+ será distinto para cada sistema (aunque Λ sea el mismo) y, por tanto, no habrá equivalencia. Es por esto que, en la representación $\psi^*(x^*)$, para Λ y z_+ fijos, sí que se pueden generar soluciones equivalentes. Es decir, múltiples ψ 's que son solución a la misma ecuación y con las mismas condiciones de frontera pero con los valores ψ_0 y T distintos entre sí, de tal forma que se cumple con la ecuación (3.9). A todas aquellas ψ 's que cumplen con estos requerimientos podemos asociarles una única solución. Una muestra de ello es lo que se presenta en la figura (3.15).

Para sistemas con un mismo Λ se pueden encontrar familias de soluciones, pero si este parámetro no se mantiene igual, y solo se garantiza la igualdad de las condiciones iniciales, obviamente se perderá la universalidad de las soluciones de la ecuación de P-B en la representación $\tilde{\psi}(x^*)$.

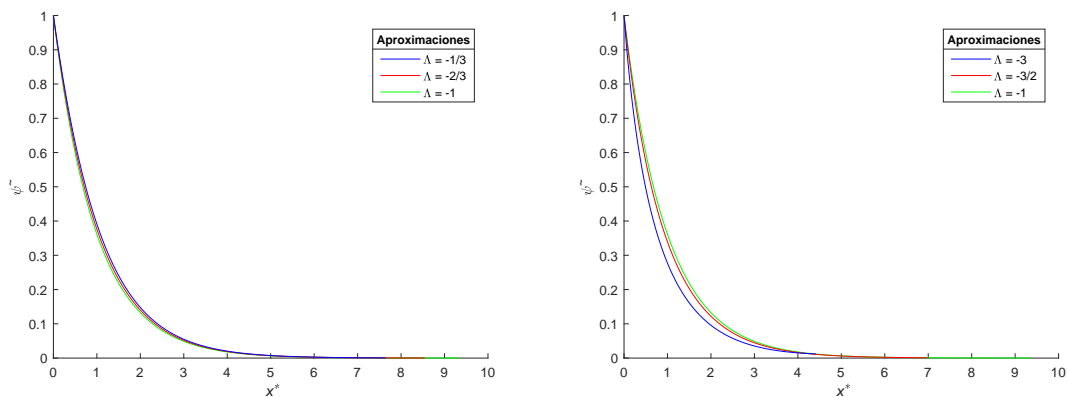


Figura 3.21: Las soluciones pertenecientes a distintas familias no presentan universalidad.

Es por todo lo anterior que x^* y $\tilde{\psi}$ dan lugar a la mejor representación para la ecuación de P-B, puesto que en esta descripción la función solución depende de la menor cantidad de parámetros. En símbolos,

$$\tilde{\psi} = \tilde{\psi}(x^*; \Lambda, \tilde{\psi}_0).$$

Capítulo 4

Conclusiones y Perspectivas

Como se ha mostrado a lo largo de los capítulos anteriores de este trabajo, la descripción clásica de la DCE, esto es, la ecuación de Poisson-Boltzmann, produce resultados bastante satisfactorios a pesar de estar basada en un modelo muy “simple”. Es por ello que esta ecuación posibilita un mejor entendimiento de la fenomenología asociada a la DCE.

El objetivo primordial de esta tesis fue resolver numéricamente la ecuación de P-B para el caso de geometría plana. Esa meta fue alcanzada satisfactoriamente haciendo uso del moderno y eficiente *Método de Elemento Finito*, cuya idea fundamental consiste en considerar un subespacio de funciones y encontrar la mejor aproximación posible dentro de ese subespacio. Tal metodología se introdujo en los apartados iniciales de este trabajo, en donde se presentó un desarrollo formal del MEF, aplicable a cualquier tipo de problema (más allá del caso particular de la ecuación de P-B). En dicho tratamiento formal se expuso una técnica numérica bastante robusta y eficiente capaz de solucionar cualquier cuestión de la forma $\mathcal{L}[u] = f$. Siendo así que la solución de algún otro problema de ese mismo tipo podría, en principio, ser obtenida, sin demasiado esfuerzo, mediante la implementación de un código muy semejante al aquí empleado para la ecuación de P-B.

De forma breve, podemos señalar que la primera aportación científica de esta tesis es haber probado que el MEF provee una manera correcta y provechosa de resolver la ecuación de P-B en su forma *diferencial*. Todos los resultados obtenidos mediante nuestro código del MEF están en perfecta concordancia con las expresiones analíticas para los casos simétricos en valencia, $+1 : -2$ y $+2 : -1$, así como con los datos predichos por la aproximación de Debye y por el programa PBCell para electrolitos $z_+ : z_-$. En este punto, es importante remarcar que en la literatura relacionada con este tema se pueden encontrar aplicaciones previas y exitosas del enfoque de Elemento Finito para la solución de la ecuación *integral* de P-B, sin embargo, en el pasado, su contraparte diferencial no se ha tratado con el MEF tan ampliamente. Razón por la cual, el estudio aquí realizado es relevante pues abre el camino para futuras aplicaciones de esta moderna técnica numérica al desarrollo de teorías coloidales semejantes a la de Poisson-Boltzmann, o incluso más avanzadas [23].

Ahora bien, aún y cuando nuestra investigación fue exitosa, quedan, por supuesto, distintos aspectos del trabajo que son susceptibles de mejorarse. De manera general, tales extensiones o adiciones pueden ser separadas en dos categorías principales, a saber: las mejoras propias del MEF, y aquellas relacionadas con el modelo de

la DCE. En el primer caso, nuestro algoritmo numérico podría perfeccionarse en la parte correspondiente a la resolución del sistema de ecuaciones algebraicas derivadas del MEF. Como se recordará, en nuestro estudio se empleó el Método de Iteración de Punto Fijo (el cual converge linealmente), que podría ser, obviamente, substituido por una técnica más potente, como lo sería el famoso Método de Newton-Raphson (que es cuadráticamente convergente), o incluso por alguna forma mixta de ambos procedimientos. Además, una segunda adición podría ser, naturalmente, la selección de una mejor base de funciones (un aspecto primordial del MEF), ya que cuanto mayor es el grado de la base escogida, p. ej., una base cuadrática de Lagrange, mejor será la aproximación en los coeficientes α_i de la expansión. Por supuesto, tal extensión tendrá el costo de un aumento en la complejidad del sistema de ecuaciones algebraicas a resolver. En todo caso, en cada problema habrá que evaluar la relación costo-beneficio resultante del uso de una base de mayor grado en el MEF.

Por otra parte, cuando se habló de que la formulación del MEF no se abundó en el análisis detallado del error en las aproximaciones, ya que para ello se requerirían técnicas de análisis matemático, lo que sobrepasaría los alcances de un trabajo de este nivel. No obstante, una manera sencilla de entender porqué dichas técnicas son necesarias, es pensar que el MEF es una manera de obtener la solución como una serie infinita (que, finalmente, será truncada) en términos de una base de funciones en un espacio de Hilbert. Específicamente, si esa base fuese ortogonal, el MEF consistiría en una serie generalizada de Fourier y, por tanto, para obtener el error asociado a la estimación tendríamos que considerar el uso del análisis armónico. En cambio, para la base de Lagrange, que es un conjunto de polinomios continuos a trozos, la determinación del error podría hacerse vía el Teorema de Stone-Weierstrass, que afirma que las funciones reales continuas y definidas en un intervalo cerrado y acotado pueden ser aproximadas tanto como se desee por una función polinomial [24, 25].

Retomando el tema de perfeccionar el modelo de la DCE, cabe mencionar que una de las extensiones más simples a realizar es la de considerar que las partículas coloidales pueden tener una geometría no plana, v. gr., esférica, cilíndrica o elipsoidal. Lo anterior conllevaría la solución de una ecuación diferencial de P-B, ordinaria o parcial, distinta en cada caso. Aunque ciertamente esta modificación no está directamente relacionada con el MEF, si redundaría en un sistema de ecuaciones algebraicas con diversos grados de dificultad al ser resueltos por el MEF. Por otra parte, una mejora de mayor cuantía en torno al tratamiento *teórico* de la DCE tiene que ver con la posible inclusión de efectos de tamaño iónico finito en la representación del electrolito, los cuales se desprecian en el formalismo de Poisson-Boltzmann y que han probado ser esenciales en el desarrollo de tratamientos más rigurosos del fenómeno de la DCE. Es interesante apuntar que estos avances teóricos son equivalentes, “tan solo”, a proponer una mejor aproximación para el potencial de la fuerza promedio, $W_i(\vec{r})$, que aquella implícita en la ecuación de Poisson-Boltzmann (es decir, $W_i(\vec{r}) \approx ez_i\psi(\vec{r})$). Véase el Apéndice A.1. En otras palabras, en las descripciones de la DCE que van más allá del enfoque de P-B se plantea que

$$W_i(\vec{r}) = ez_i\psi(\vec{r}) + \theta_i(\vec{r}),$$

en donde $\theta_i(\vec{r})$ es un término o potencial de *exclusión-fluctuación* que incorpora todos aquellos efectos despreciados en la aproximación de Poisson-Boltzmann. Es aquí, precisamente, en donde se revela otra de las virtudes de este trabajo, sugerida

ya al inicio de este capítulo, puesto que la presente implementación del MEF para la ecuación diferencial de P-B *clásica* deja preparado el camino para una futura extensión al caso de una ecuación de Poisson-Boltzmann *mejorada o modificada*, tal como la derivada por el grupo de Outhwaite y sus colaboradores [23].

Finalmente, y no ello menos importante, quisieramos mencionar que, en nuestra opinión, una aportación extra y muy significativa de este trabajo ha sido la obtención de una formulación muy concisa y con profundas implicaciones físicas de la ecuación de P-B, *en términos de las variables escaladas* x^* y $\tilde{\psi}$. Tal hallazgo nos permitió “hacer física”, al explorar las cualidades de universalidad y corroborar la existencia de familias de soluciones de la ecuación de Poisson-Boltzmann.

Apéndice A

Formulación mecánico-estadística

A.1. Funciones de Correlación

Empecemos por considerar que nuestro sistema de la DCE esta compuesto por varias especies de iones libres, disueltos en algún solvente (ej. agua). Dicho sistema cuenta con un número fijo de partículas, N , en un volumen fijo, V . Después de que la DCE se ha formado, ésta se encuentra en el equilibrio, lo que implica que el sistema tendrá una temperatura T . Por el gran número de partículas presentes, podemos tratar al sistema mediante el formalismo de la mecánica estadística; en particular, consideraremos un ensamble canónico. La discusión que incluimos en seguida está basada parcialmente en el Capítulo 13 del texto de McQuarrie [26].

En principio se debería utilizar una descripción cuántica para estudiar el sistema, pero afortunadamente, para las condiciones a las que está dispuesto el sistema, $T \gg 1$, $\rho_{total} \gg 1$, la estadística de fermiones/bosones se reduce a la estadística clásica.

Todos los micro estados comparten los mismos valores N, V, T constantes, pero tienen posiciones y velocidades distintas.

$$\{\mathbf{r}_1^{[1]}, \dots, \mathbf{v}_N^{[1]}\} \dots \{\mathbf{r}_1^{[l]}, \dots, \mathbf{v}_N^{[l]}\}.$$

Teniendo en cuenta el *espacio fase*, una construcción que permite representar el conjunto de posiciones y momentos de un sistema de partículas, todos los puntos satisfacen la condición de N, V, T fijos, si conocemos \mathbf{r} y \mathbf{v} , para conocer alguna propiedad termodinámica, solo debemos calcular el promedio de dicha propiedad sobre una región del espacio fase:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \int \mathcal{A}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{v}_N) \rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{v}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{v}_N,$$

donde $\rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{v}_N)$ es la densidad de distribución del ensamble canónico, que da la probabilidad de que el sistema esté en un estado con ciertas posiciones y velocidades. Si los estados accesibles de un sistema no cambian en el tiempo, es decir, el sistema está en equilibrio

$$\rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{v}_N) = \frac{n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{v}_N)}{N_{total}} = \frac{\# \text{ de estado con } \rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{v}_N)}{\# \text{ de estados totales}}$$

Para el ensamble canónico

$$\rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{v}_N) = \frac{\exp \left[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{v}_N) \right]}{\mathcal{Z}_N}$$

\mathcal{Z}_N es la función de partición del ensamble

$$\mathcal{Z}_N = \int \cdots \int \exp \left[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{v}_N) \right] d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{v}_N.$$

Pero la probabilidad de que una variable aleatoria continua X quede ubicada entre los valores a y b está dada por

$$\Pr(a \leq X \leq b) = \int_a^b f(x) dx,$$

si consideramos un intervalo infinitesimal $[x, x + dx]$, la probabilidad es igual a

$$\Pr(x \leq X \leq x + dx) = f(x)dx.$$

En el caso del ensamble canónico, la probabilidad de que la partícula 1 este en un volumen ΔV_1 alrededor de \mathbf{r}_1 , que la partícula 2 este en un volumen ΔV_2 alrededor de \mathbf{r}_2 , etc, sin importar sus velocidades, es:

$$\mathbf{P} = \rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{v}_N) \Delta V_1 \Delta V_2 \cdots \Delta V_N .$$

Sin embargo, podemos obtener esta probabilidad de otra manera. Para un evento aleatorio A y dada una función de distribución continua, el teorema de la probabilidad total afirma que

$$\Pr(A) = \int \Pr(A|x) f(x) dx.$$

De acuerdo a lo anterior, si queremos que la probabilidad de que la partícula 1 esté en la posición \mathbf{r}_1 , que la partícula 2 esté en la posición \mathbf{r}_2 , etc., sin importar la velocidad (o momentos) de las partículas, entonces, por el teorema de la probabilidad total, podemos “sumar” sobre estas propiedades que no nos interesan. Por lo que tal probabilidad será:

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) (\Delta V)^N &= \int \cdots \int \rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N) d\mathbf{p}_1, \dots, d\mathbf{p}_N \\ &= \frac{\int \cdots \int \exp \left[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \right] d\mathbf{p}_1, \dots, d\mathbf{p}_N}{\int \cdots \int \exp \left[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \right] d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{p}_N} \end{aligned}$$

Supongamos que el hamiltoniano \mathcal{H} puede ser separado como:

$$\mathcal{H} = K(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{v}_N),$$

y si la energía potencial solo depende de la posición:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) (\Delta V)^N = \frac{\left[\int \cdots \int \exp \left[-\beta K(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \right] d\mathbf{p}_1, \dots, d\mathbf{p}_N \right]}{\left[\int \cdots \int \exp \left[-\beta K(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \right] d\mathbf{p}_1, \dots, d\mathbf{p}_N \right]} \frac{\exp \left[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right]}{\int \cdots \int \exp \left[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right] d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{p}_N}$$

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) (\Delta V)^N = \frac{\exp \left[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right]}{\int \cdots \int \exp \left[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right] d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{p}_N}$$

Si ahora consideramos k partículas sin importar la posición del resto, de igual manera que en el caso de los momentos, simplemente podemos “sumar” sobre los posibles valores de las posiciones, pero para hacer esto, debemos considerar el caso general de contar el total de maneras en las que podemos tener cualquiera de las N partículas en cualquier posición \mathbf{r}_i .

$$\frac{(N)}{\mathbf{r}_1} \frac{(N-1)}{\mathbf{r}_2} \cdots \frac{(N-(k-1))}{\mathbf{r}_k}$$

Así, el número total de maneras es

$$\begin{aligned} N(N-1) \cdots (N-(k-1)) &= N(N-1) \cdots (N-k+1) \frac{(N-k)(N-k-1) \cdots 2 \cdot 1}{(N-k)(N-k-1) \cdots 2 \cdot 1} \\ &= \frac{N!}{(N-k)!} \end{aligned}$$

Entonces, la probabilidad de que una partícula esté a $d\mathbf{r}_1$ alrededor de \mathbf{r}_1 , de que cualquier otra esté a $d\mathbf{r}_2$ alrededor de \mathbf{r}_2 , etc., se expresa como:

$$\tilde{\rho}^{[k]}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k) (\Delta V)^k = \frac{N!}{(N-k)!} \frac{\int \cdots \int \exp \left[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right] d\mathbf{r}_{k+1}, \dots, d\mathbf{r}_N}{\int \cdots \int \exp \left[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right] d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N} \quad (\text{A.1})$$

Por otra parte, para variables aleatorias independientes, la probabilidad conjunta está dada por

$$p_{X_1, \dots, X_k}(x_1, \dots, x_k) = p(x_1) \cdots p(x_k),$$

y ya que $\tilde{\rho}^{[k]}$ representa una probabilidad, podríamos representarla de la manera

$$\tilde{\rho}^{[k]}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k) = \tilde{\rho}^{[1]}(\mathbf{r}_1) \tilde{\rho}^{[1]}(\mathbf{r}_2) \cdots \tilde{\rho}^{[1]}(\mathbf{r}_k),$$

donde $\tilde{\rho}^{[1]}(\mathbf{r}_i)$ representa la probabilidad individual de que una partícula este a $d\mathbf{r}_i$ alrededor de \mathbf{r}_i . Pero esto no es posible, ya que las variables del sistema no son independientes, sin embargo, podemos escribir (A.1) en términos de otra “probabilidad”, de manera que definimos:

$$\tilde{\rho}^{[k]}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k) (\Delta V)^k = \tilde{\rho}^{[1]}(\mathbf{r}_1) \tilde{\rho}^{[1]}(\mathbf{r}_2) \cdots \tilde{\rho}^{[1]}(\mathbf{r}_k) g^{[k]}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k), \quad (\text{A.2})$$

siendo $g^{[k]}$ un factor de correlación, si las partículas no interactúan entre sí (sus distribuciones no dependen unas de las otras) $g^{[k]} = 1$, si las partículas interactúan $g^{[k]} \neq 1$, esto es, cuantifica cómo las variables microscópicas varían entre sí en promedio, y esto depende de las interacciones presentes en el sistema.

Igualado las ecuaciones (A.1) y (A.2), y resolviendo para $g^{[k]}$

$$g^{[k]}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k) = \frac{1}{\tilde{\rho}^{[1]}(\mathbf{r}_1)\tilde{\rho}^{[1]}(\mathbf{r}_2)\dots\tilde{\rho}^{[1]}(\mathbf{r}_k)} \frac{N!}{(N-k)!} \frac{\int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_{k+1}, \dots, d\mathbf{r}_N}{\int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N}$$

Si las partículas están muy separadas entre sí, esperamos que sus interacciones sean despreciables, por tanto $g^{[k]} \rightarrow 1$, por lo que proponemos:

$$g^{[k]}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k) = \exp[-\beta W^{[k]}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] \quad (\text{A.3})$$

Suponemos que $W^{[k]}$ está relacionada con la interacción total de las partículas; vemos que se cumple

$$\text{si } W^{[k]} \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad g^{[k]} \rightarrow 1,$$

despejando para $W^{[k]}$, se llega a la expresión

$$W^{[k]}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k) = -\frac{1}{\beta} \ln(g^{[k]}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k))$$

$$W^{[k]}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k) = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{N!}{(N-k)!} + \ln \frac{1}{\tilde{\rho}^{[1]}(\mathbf{r}_1)\tilde{\rho}^{[1]}(\mathbf{r}_2)\dots\tilde{\rho}^{[1]}(\mathbf{r}_k)} + \ln \frac{\int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_{k+1}, \dots, d\mathbf{r}_N}{\int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N}$$

Para un líquido, las partículas no están localizadas, lo que implica

$$\tilde{\rho}^{[1]}(\mathbf{r}_1) = \tilde{\rho}^{[1]}(\mathbf{r}_2) = \dots = \tilde{\rho}^{[1]}(\mathbf{r}_k) = \frac{N}{V}$$

Calculando el gradiente de $W^{[k]}$ con respecto de alguna partícula $j = 1, 2, \dots, k$, y por la propiedad anterior:

$$\begin{aligned}
\nabla_j W^{[k]}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k) &= -\frac{1}{\beta} \nabla_j \ln \frac{\int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_{k+1}, \dots, d\mathbf{r}_N}{\int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N} \\
&= -\frac{1}{\beta} \nabla_j \ln \left[\int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_{k+1}, \dots, d\mathbf{r}_N \right] \\
&= -\frac{1}{\beta} \frac{\nabla_j \left[\int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_{k+1}, \dots, d\mathbf{r}_N \right]}{\int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N} \\
&= -\frac{1}{\beta} \frac{\int \dots \int \nabla_j \left(\exp[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] \right) d\mathbf{r}_{k+1}, \dots, d\mathbf{r}_N}{\int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N} \\
&= -\frac{1}{\beta} \frac{\int \dots \int (\nabla_j U) \exp[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_{k+1}, \dots, d\mathbf{r}_N}{\int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N}
\end{aligned}$$

Como U es el potencial de interacción de todas las partículas del sistema, y la fuerza total que siente la partícula j en un sistema de partículas es:

$$\mathbf{F}_j = -\nabla_j U$$

En resumen, al “suma” sobre alguna propiedad del sistema ($g^{[k]}$), podemos considerar que, dentro de una región del espacio fase, dejamos “fijas” las k partículas mientras que el resto de ellas no lo están, de manera que al calcular el promedio de alguna propiedad solo tenemos que integrar sobre estas, obteniendo así, una fuerza promedio que siente la partícula j ($j = 1, 2, \dots, k$) debido a todas las posibles configuraciones de las partículas $k + 1$ en adelante.

Como $-\nabla_j W^{[k]}$ es una fuerza promedio, entonces, a $W^{[k]}$ lo llamamos *potencial de la fuerza promedio*.

A.2. DCE y la ecuación de P-B

Continuando con la discusión, y para mantener la continuidad, veamos una rápida deducción de la ecuación de P-B.

En la DCE, tenemos un fluido, y al menos, iones de dos tipos distribuidos en el medio. Si no hay ninguna carga externa, la densidad (distribución) de las partículas será uniforme en todo el espacio ($\rho_{\pm}(\mathbf{r}) = cte$), cuando esto sucede, se dice que las partículas *están en el bulbo* (ρ_{\pm}^{∞}). Cuando una de las paredes está cargada, los iones de carga contraria a la pared estarán más cerca de ella, y lo opuesto sucede con las partículas de la misma carga, de manera que, esto llevara a la formación de una DCE.

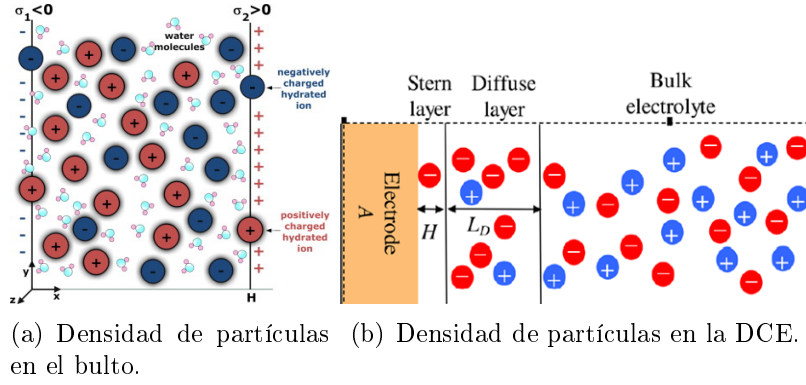


Figura A.1: En el modelo de la DCE, a una cierta distancia de la superficie, las partículas también se encuentran en el bulto, esto sucede cuando $\psi(x) \approx 0$.

Del capítulo 1, el potencial eléctrico $\Psi(\mathbf{r}, t)$ está relacionado a la densidad de carga $\rho_c(\mathbf{r}, t)$, descrita por la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho_c(\mathbf{r}, t)$$

Pero nos interesa calcular el promedio en el tiempo $\langle \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle_t$, así, la ecuación diferencial asociada al potencial electroestático promedio

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) &= -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{4\pi}{\epsilon} [\rho_+(\mathbf{r}) + \rho_-(\mathbf{r})] \\ &= -\frac{4\pi}{\epsilon} [q_+ N_+(\mathbf{r}) + q_- N_-(\mathbf{r})] , \end{aligned}$$

N_{\pm} es la densidad numérica de iones, en otras palabras, mide el número de partículas por unidad de volumen en cada punto del espacio. Pero, por la discusión anterior:

$$N_{\pm}(\mathbf{r}) \propto g_{\pm}^{[k]}(\mathbf{r}) ,$$

donde $g_{\pm}^{[k]}$ es la función de correlación. A una cierta distancia de la pared, la interacción electroestática es despreciable, por lo que las partículas se encuentran en el bulto

$$\begin{aligned} \text{si } \mathbf{r} \gg 1, N_{\pm}(\mathbf{r}) &\approx N_{\pm}^{\infty} = cte \\ \Rightarrow N_{\pm}(\mathbf{r}) &= \rho_{\pm}^{\infty} g_{\pm}^{[k]}(\mathbf{r}) . \end{aligned}$$

De la ec. (A.3), relacionamos $g_{\pm}^{[k]}$ con el potencial de la fuerza promedio. Pero la ecuación de P-B considera la fuerza promedio que siente una sola partícula, de especie i , en el punto \mathbf{r}_i , en presencia del campo externo del coloides o pared, por lo que consideramos el caso $k = 1$, de forma que la ecuación de P-B queda

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} [q_+ \rho_+^{\infty} + q_- \rho_-^{\infty}] \exp(-\beta W^{[1]}(\mathbf{r}))$$

Utilizando la aproximación $W^{[1]}(\mathbf{r}) \approx q_i\psi(\mathbf{r})$, obtenemos

$$\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \left[q_+\rho_+^\infty + q_-\rho_-^\infty \right] \exp(-\beta q_i\psi(\mathbf{r}))$$

Este resultado se puede generalizar para el caso de m especies iónicas.

Apéndice B

Algunos fundamentos matemáticos

B.1. Espacio vectorial

Para comenzar, permitámonos desarrollar un marco de trabajo e ideas claves necesarias para los fundamentos matemáticos del elemento finito. Consideremos las siguientes definiciones [27, 28].

Definición 2 (Espacio vectorial). *Sea V un conjunto no vacío, sobre un cuerpo \mathbf{F} , dotado de dos operaciones para las cuales será cerrado, a las cuales denotaremos “+” y “ \cdot ”, tal que se mantienen las siguientes propiedades.*

I. *Conmutatividad*

$$u + v = v + u, \quad \forall u, v \in V$$

II. *Asociatividad*

$$u + (v + w) = (u + v) + w, \quad \forall u, v, w \in V$$

III. *Identidad aditiva*

$$\exists e \in V : e + u = u, \quad \forall u \in V$$

IV. *Inverso aditivo*

$$\exists -u \in V : u + (-u) = e, \quad \forall u \in V$$

V. *Asociatividad multiplicativa*

$$a \cdot (b \cdot u) = (a \cdot b) \cdot u, \quad \forall a, b \in \mathbf{F}, \forall u \in V$$

VI. *Identidad multiplicativa*

$$\exists e \in \mathbf{F} : e \cdot u = u, \quad \forall u \in V$$

VII. *Distributividad bajo la suma y multiplicación*

$$a \cdot (u + v) = a \cdot u + a \cdot v, \quad \forall a \in \mathbf{F}, \forall u, v \in V, \\ (a + b) \cdot u = a \cdot u + b \cdot u, \quad \forall a, b \in \mathbf{F}, \forall u \in V$$

Definición 3 (Producto Interno). *Sea V un espacio vectorial definido sobre \mathbf{F} . Sea $\langle \cdot, \cdot \rangle$ una función bilineal $\langle \cdot, \cdot \rangle : V \times V \rightarrow \mathbf{F}$. Llamamos a $\langle \cdot, \cdot \rangle$ un producto interno si cumple con las siguientes condiciones.*

I. *Definido positivo*

$$\langle u, u \rangle \geq 0, \text{ y } \langle u, u \rangle = 0 \text{ si y solo si } u = 0, \quad \forall u \in V$$

II. *Hermiticidad* $\langle u, v \rangle = \langle v, u \rangle^*$, $\forall u, v \in V$

III. *Linealidad*

$$\begin{aligned} \langle u + v, w \rangle &= \langle u, w \rangle + \langle v, w \rangle , \quad \forall u, v, w \in V, \\ \langle au, v \rangle &= a\langle u, v \rangle , \quad \forall a \in \mathbf{F}, \forall u, v \in V \end{aligned}$$

Un espacio vectorial sobre el cuerpo \mathbb{R} o \mathbb{C} dotado de un producto escalar se denomina espacio prehilbertiano.

Para cuestiones de este trabajo, todos los espacios vectoriales estarán definidos sobre el cuerpo de los reales ($\mathbf{F} = \mathbb{R}$).

Definición 4 (Norma). *Sea V un espacio vectorial sobre un cuerpo \mathbf{F} y u un vector del espacio. Se dice que $\| \cdot \| : V \rightarrow \mathbb{R}$ es una operación que define la norma de u , que denotaremos como $\|u\|$, si cumple con los siguientes criterios.*

I. *Definido positivo*

$$\|u\| \geq 0 , \|u\| = 0 \text{ si y solo si } u = 0 , \quad \forall u \in V$$

II. *Homogeneidad*

$$\|au\| = |a|\|u\| , \quad \forall a \in \mathbf{F}, \forall u \in V$$

III. *Desigualdad triangular*

$$\|u + v\| \leq \|u\| + \|v\| , \quad \forall u, v \in V$$

Se dice que el espacio vectorial V junto con la norma $(V, \| \cdot \|)$ definen un espacio vectorial normado.

B.2. Base Vectorial

Definición 5 (Combinación Lineal). *Una combinación lineal de un conjunto $A = \{u_1, u_2, \dots, u_m\}$, de elementos de un espacio vectorial V , es un elemento de la forma*

$$a_1u_1 + a_2u_2 + \dots + a_mu_m = \sum_{i=1}^m a_iu_i$$

donde $u_1, u_2, \dots, u_m \in \mathbf{F}$.

Definición 6 (Sistema Generado). *Sea V un espacio vectorial sobre un cuerpo \mathbf{F} , y sea $A = \{u_1, u_2, \dots, u_m\}$ un conjunto cualquiera de vectores pertenecientes a V , se llama sistema generado (*span*) de A*

$$\text{span}(A) = \left\{ \sum_{i=1}^m a_iu_i : a_i \in \mathbf{F} \right\}.$$

De la definición se sigue que S está constituido por todas las combinaciones lineales posibles de los elementos de A , por lo que S es un subespacio de V .

Definición 7 (Sistema generador). *Si para todo elemento $u \in V$, $u \in \text{span}(A)$ decimos que el conjunto A genera a V .*

Definición 8 (Independencia Lineal). *Dado un conjunto cualquiera de vectores u_1, u_2, \dots, u_m , se dice que son linealmente independientes si dada la ecuación sobre una cierta combinación lineal*

$$a_1u_1 + a_2u_2 + \dots + a_mu_m = 0 ,$$

esta se satisface únicamente cuando $a_i = 0, \forall i$.

De lo anterior se puede concluir que el conjunto u_1, u_2, \dots, u_m es linealmente independiente si y solo si cada elemento en $\text{span}(A)$ tiene una sola representación como combinación lineal de u_1, u_2, \dots, u_m .

Ahora podemos introducir una idea fundamental en el desarrollo del MEF.

Definición 9 (Base). *Una base es un subconjunto B de un espacio vectorial V sobre un cuerpo \mathbf{F} si satisface las siguientes condiciones.*

- *Independencia Lineal*
Los elementos de B forman un sistema linealmente independiente.
- *Sistema Generador*
Todo elemento de V se puede escribir como combinación lineal de los elementos de la base B , es decir, B es un sistema generador de V .

B.3. Base nodal de Lagrange

De la fórmula de las bases polinómicas de Lagrange [20]:

$$\begin{aligned} \ell_i^k(x) &= \prod_{j=0, j \neq i}^k \frac{(x - x_j)}{(x_i - x_j)} \\ &= \frac{(x - x_0)(x - x_1) \cdots (x - x_{i-1})(x - x_{i+1}) \cdots (x - x_{k-1})(x - x_k)}{(x_i - x_0)(x_i - x_1) \cdots (x_i - x_{i-1})(x_i - x_{i+1}) \cdots (x_i - x_{k-1})(x_i - x_k)} \end{aligned} \tag{B.1}$$

donde $1 \leq k \leq N$. La función $\ell_i^k(x)$ es un polinomio de grado k centrado en el nodo i .

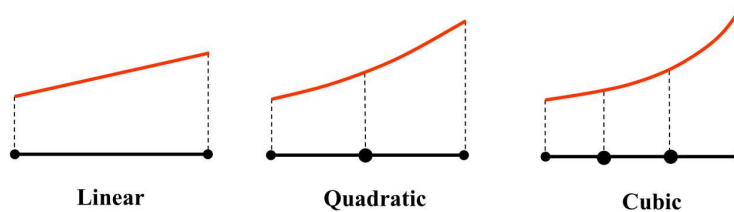


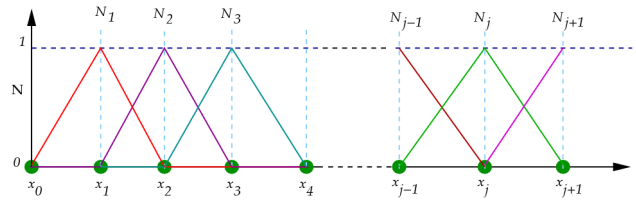
Figura B.1: Un elemento de la base de Lagrange para los primeros tres órdenes de k .

Notemos que la ecuación (B.1) no tiene ninguna raíz con el término x_i , pero si en todos los demás nodos, con una rápida evaluación se puede ver que $\ell_i^k(x_i) = 1$, y $\ell_i^k(x_j) = 0$, de manera compacta:

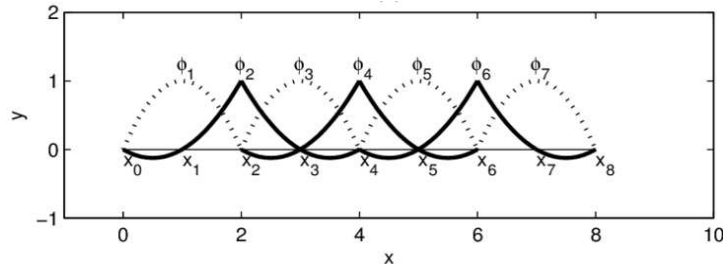
$$\ell_i^k(x_j) = \delta_{ij}, \quad j = 0, 1, \dots, k.$$

Por lo que podemos crear una base de funciones a partir de los polinomios de Lagrange, que, además, es una base nodal.

Se puede definir de manera sencilla la base nodal de Lagrange de dimensión k , como la base $\{\phi_i^k(x)\} : \phi_i^k(x) = \ell_i^k(x) \cup \ell_{i+1}^k(x), x \in [x_{i-1}, x_{i+1}], \forall k$.



(a) Base lineal.



(b) Base cuadrática.

Figura B.2: Primeros dos grados de la base nodal de Lagrange, se puede apreciar que cada elemento individual es continuo a trozos y cumple con la condición $\ell_i^k(x_j) = \delta_{ij}$.

Los elementos de esta base son polinomios continuos por partes, cuyas derivadas están indefinidas en ciertos puntos, esto es, son funciones 0-veces continuamente diferenciables $\phi_i^k(x) \in C^0[\Omega']$.

Las funciones definidas anteriormente forman una base para el subespacio S del elemento finito, para esto, tendremos que mostrar que el conjunto $\{\phi_i^k(x)\}$ es linealmente independiente y es un conjunto generador.

Demostración. Consideremos la siguiente combinación lineal $\sum_{i=1}^n c_i \phi_i(x) = \mathbf{0}$, donde $\mathbf{0}$ es la función cero. Por la propiedad $\ell_i^k(x_j) = \delta_{ij}$, y para un nodo x_k cualquiera, tenemos que

$$\sum_{i=1}^n c_i \phi_i(x_k) = c_1 \phi_1(x_k) + c_2 \phi_2(x_k) + \dots + c_k \phi_k(x_k) + \dots + c_n \phi_n(x_k) = \mathbf{0}(x_k).$$

Esto se simplificará a $c_k \phi_k(x_k) = \mathbf{0}(x_k)$, lo que es equivalente a $c_k = 0, \forall k$, esto implica independencia lineal.

Dado que $f \in C^0[\Omega']$ con $f(0) = 0$, definimos el interpolante de f como $f_p = \sum_{i=1}^n f(x_i) \phi_i(x)$. Notemos que el interpolante es una proyección de f hacia S (siendo S un subespacio de V). Para mostrar que $\{\phi_i^k(x)\}$ genera a S debemos mostrar que si $f \in V$ entonces f es una combinación lineal de las funciones ϕ_i^k 's. Ya que f_p está definido como una combinación lineal de las ϕ_i^k 's, si en vez mostramos que $f_p = f$,

para $f \in V$, entonces habremos terminado con la prueba. Notemos que $f - f_p \in V$, por consiguiente, y de la definición de S , $f(0) - f_p(0) = 0$, $f - f_p \in C^0[\Omega']$, y $f - f_p$ es a lo sumo de grado k en $[x_i, x_{i+1}]$, $\forall i$, entonces

$$f(x_i) - f_p(x_i) = f(x_i) - \sum_{j=1}^n f(x_j)\phi_j(x_i) ,$$

por la propiedad nodal, la ecuación anterior se reduce a $f(x_i) - f_p(x_i) = 0$, combinando este resultado junto con las propiedades anteriores, se concluye que $f = f_p$, por lo que $\{\phi_i^k(x)\}$ es un conjunto generador de S . \square

B.3.1. Base lineal de Lagrange

En particular, la base 1-dimensonal de Lagrange es:

$$\phi_i(x) = \begin{cases} \frac{x-x_{i-1}}{x_i-x_{i-1}}, & x_{i-1} \leq x < x_i \\ \frac{x_{i+1}-x}{x_{i+1}-x_i}, & x_i \leq x \leq x_{i+1} \\ 0, & x < x_{i-1} \text{ ó } x > x_{i+1} \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

Como ya se mencionó, son polinomios continuos a trozos, que no cuentan con derivadas en los puntos x_i, x_{i-1}, x_{i+1} . En esta sección calcularemos las derivadas necesarias para el análisis de la ecuación de P-B por medio del MEF.

La primera derivada de (B.2) se calcula de manera trivial:

$$\frac{d\phi_i(x)}{dx} = \begin{cases} \frac{1}{x_i-x_{i-1}}, & x_{i-1} \leq x < x_i \\ \frac{-1}{x_{i+1}-x_i}, & x_i \leq x \leq x_{i+1} \\ 0, & x \notin [x_{i-1}, x_{i+1}] \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

Que puede ser vista como la suma de dos funciones escalonadas.

$$\frac{d}{dx}\phi_i(x) = \frac{1}{x_i - x_{i-1}}E(x - x_i) - \frac{1}{x_{i+1} - x_i}E(x - x_{i+1})$$

En donde, a su vez

$$E(x - x_i) = H(x - x_{i-1}) - H(x - x_i) ,$$

siendo $H(x - x_i)$ la función escalón de Heaviside, de manera general

$$H(x - a) = \begin{cases} 0, & x < a \\ 1, & x > a \end{cases}$$

Para calcular la segunda derivada de (B.2), tenemos que conocer la derivada de $H(x - a)$, sin embargo, esta función no es derivable en $x = a$. Esto es debido a que la función de Heaviside no está definida en ese punto, pero, de hecho, la derivada si lo está en cualquier otra región. $H'(x - a) = 0$, para $x \neq a$. Esta función presenta otra propiedad extraña, del teorema fundamental del cálculo: si $x_0 < a < x_1$, tenemos

$$\int_{x_0}^{x_1} H'(x - a) dx = H(x - a)|_{x_0}^{x_1} = 1 - 0 = 1 .$$

En resumen

$$(1) H'(x - a) = 0, \text{ para } x \neq a$$

$$(2) \int_{x_0}^{x_1} H'(x - a) dx = 1,$$

pero ninguna función ordinaria cumple estas dos propiedades. A pesar de esto, definiremos una función generalizada que cumple con lo anterior, la función *delta de Dirac*.

$$\cdot \delta(x - a) = 0, \text{ para } x \neq a$$

$$\cdot \text{ si } x_0 < a < x_1, \text{ entonces } \int_{x_0}^{x_1} \delta(x - a) dx = 1.$$

Concluimos que $\frac{d}{dx}H(x - a) = \delta(x - a)$. Con este resultado, podemos seguir y calcularla derivada restante de $\phi_i(x)$. De manera que la derivada de la función escalón definida anteriormente es una suma de las deltas de Dirac.

$$\frac{d}{dx}E(x - x_i) = \delta(x - x_{i-1}) - \delta(x - x_i),$$

entonces, la segunda derivada es:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2}\phi_i(x) &= \frac{1}{x_i - x_{i-1}} \left(\delta(x - x_{i-1}) - \delta(x - x_i) \right) \\ &\quad - \frac{1}{x_{i+1} - x_i} \left(\delta(x - x_i) - \delta(x - x_{i+1}) \right) \end{aligned}$$

$$\frac{d^2}{dx^2}\phi_i(x) = \frac{1}{x_i - x_{i-1}}\delta(x - x_{i-1}) - \left(\frac{1}{x_i - x_{i-1}} + \frac{1}{x_{i+1} - x_i} \right)\delta(x - x_i) + \frac{1}{x_{i+1} - x_i}\delta(x - x_{i+1}) \quad (\text{B.4})$$

Lo que concluye el análisis de esta sección.

Por último, de lo mostrado anteriormente, sabemos que los elementos de la base de Lagrange $\phi_i^k(x) \in C^0(\Omega')$. Si los elementos de la matriz de rigidez involucran derivadas de orden m , entonces los requerimientos de las funciones base pueden ser formulados como:

1. Requerimiento de compatibilidad. Las funciones base deben ser de clase C^m entre los elementos, mientras que deben ser C^{m-1} diferenciables dentro de los elementos.
2. Requerimiento de completos. Los elementos deben representar todos los polinomios de orden m en el sistema cartesiano. Un conjunto de elementos que cumple con esto es llamado m -completo.

Los puntos anteriores aseguran que la solución será mejor cuantos más elementos sean introducidos; la base nodal de Lagrange puede cumplir con estos requerimientos para cualquier cantidad de puntos en cualquier región del espacio [29].

Apéndice C

Formas Analíticas de la ecuación de P-B

C.1. Aproximación asintótica y redefinición de las condiciones de frontera

Empezaremos por considerar la ecuación general de P-B para m especies iónicas para el caso de geometría plana [ec. 1.2 cap. 1] (1.2).

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^m q_i \rho_i^\infty \exp(-\beta q_i \psi(\mathbf{r}))$$

tomando las condiciones de frontera en el dominio original en el cual esta descrita la ecuación

$$\psi(0) = \psi_0, \quad \psi(\infty) = 0.$$

De manera similar al análisis descrito en el Capítulo [3], podemos encontrar una expresión cerrada para el caso asintótico de la ecuación de P-B. El término con exponente se puede expresar como una serie de Taylor, pero si $q_i |\psi| \ll k_B T$, podemos aproximar dicho término como un polinomio finito, esto es:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} &\approx -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^m q_i \rho_i^\infty \left(1 + (-\beta q_i \psi(x))\right) \\ &= -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^m q_i \rho_i^\infty + \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^m q_i \rho_i^\infty (\beta q_i \psi(x)) \end{aligned}$$

Pero de la condición de electroneutralidad $\sum_{i=1}^m q_i \rho_i^\infty = 0$, es claro que la primer suma es cero, lo que simplifica la ecuación a

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} \approx \frac{4\pi}{\epsilon} \beta \left[\sum_{i=1}^m q_i^2 \rho_i^\infty \right] \psi(x),$$

de la definición de la constante de Debye [ec. 3.2 cap. 3], la ecuación anterior obtiene una forma conocida

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \kappa_D^2 \psi(x) ,$$

pero esta, no es más que una ecuación diferencial ordinaria, cuya solución es fácil de calcular, y bajo las condiciones de frontera originales, la solución es de la forma

$$\psi(x) = \psi_0 \exp(-\kappa_D x) .$$

De esta manera, llegamos a la aproximación de Debye-Hückel [ec. 3.1 cap. 3] (1.3), que es una versión linearizada de la ecuación Poisson-Boltzmann. Lo importante de esto, es que hemos obtenido una solución analítica, para un caso límite, de la ecuación general de P-B para m especies iónicas bajo las condiciones de frontera originales.

Debido a la naturaleza discreta del método numérico, y de las condiciones de frontera, nos vemos forzados a redefinir el dominio en donde resolvemos para la solución, en un dominio computacional, de manera breve

$$\psi(\infty) = 0 \quad \longrightarrow \quad \psi(L) \approx 0$$

Sin embargo, podemos utilizar el resultado anterior para mejorar esta limitación computacional, y lo que es mejor, la aproximación de D-H será válida para cualquier sistema de electrolito. La nueva condición de frontera, será, por tanto:

$$\psi(\infty) = 0 \quad \longrightarrow \quad \psi(L) \approx \psi_0 \exp(-\kappa_D L) \quad (C.1)$$

C.2. Variables reducidas o escaladas

Ahora, a partir los resultados anteriores, tomando la ecuación de P-B para dos especies iónicas (1.24):

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} &= -\frac{4\pi}{\epsilon} [q_+\rho_+^\infty \exp(-\beta q_+\psi(x)) + q_-\rho_-^\infty \exp(-\beta q_-\psi(x))] \\ \psi(0) &= \psi_0, \quad \psi(L) = \psi_0 \exp(-\kappa_D L) , \end{aligned}$$

de la definición de las variables reducidas [falta asignar numero de ref.]

$$x^* \equiv \kappa_D x , \quad \psi^*(x^*) \equiv \frac{1}{k_B T} e\psi(x^*) ,$$

Haremos un sencillo análisis para describir la ecuación de P-B en estas variables. Primero, consideremos la condición de electroneutralidad para el caso de dos especies:

$$\begin{aligned} q_+\rho_+^\infty + q_-\rho_-^\infty &= 0 , \\ q_+\rho_+^\infty &= -q_-\rho_-^\infty , \end{aligned}$$

substituyendo el valor de $-q_-\rho_-^\infty$ en la ec. de P-B

$$\begin{aligned}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} &= -\frac{4\pi}{\epsilon} [q_+\rho_+^\infty \exp(-\beta q_+\psi(x)) + (-q_+\rho_+^\infty) \exp(-\beta q_-\psi(x))], \\ &= \frac{4\pi}{\epsilon} q_+\rho_+^\infty [\exp(-\beta q_-\psi(x)) - \exp(-\beta q_+\psi(x))].\end{aligned}$$

Remplazando $\beta e\psi(x)$ por el potencial reducido y multiplicando ambos lados de la ecuación por $\frac{q_+}{k_B T}$:

$$\frac{q_+}{k_B T} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{4\pi}{\epsilon} \frac{q_+^2 \rho_+^\infty}{k_B T} [\exp(-z_-\psi^*(x)) - \exp(-z_+\psi^*(x))]$$

El coeficiente del lado izquierdo de la ecuación es una constante, por lo que puede entrar a la derivada, y obtenemos el término $\frac{e}{k_B T}\psi(x)$ pero esto es el potencial reducido. Para el coeficiente del lado derecho de la ecuación hay que hacer un poco de álgebra, de la constante de Debye para dos especies iónicas

$$\kappa_\rho^2 = \frac{4\pi}{\epsilon k_B T} (\rho_+^\infty q_+^2 + \rho_-^\infty q_-^2),$$

del resultado que obtuvimos por la condición de electroneutralidad

$$\begin{aligned}\kappa_\rho^2 &= \frac{4\pi}{\epsilon k_B T} (\rho_+^\infty q_+^2 + (\rho_-^\infty q_-) q_-) \\ &= \frac{4\pi}{\epsilon k_B T} (\rho_+^\infty q_+^2 - (\rho_+^\infty q_+) q_-) = \frac{4\pi}{\epsilon k_B T} \rho_+^\infty q_+^2 \left(1 - \frac{q_-}{q_+}\right) \\ &= \frac{4\pi}{\epsilon k_B T} \rho_+^\infty q_+^2 (1 - \Lambda)\end{aligned}$$

En donde se ha definido el siguiente parámetro adimensional (si bien parece una definición trivial, ayudara a dar un mejor entendimiento de la ec.de P-B):

$$\Lambda \equiv \frac{q_-}{q_+} = \frac{z_-}{z_+} \quad (C.2)$$

De manera que el coeficiente del LD de la ecuación es

$$\frac{4\pi}{\epsilon k_B T} \rho_+^\infty q_+^2 = \frac{\kappa_\rho^2}{(1 - \Lambda)},$$

sustituyendo estos resultados en la ecuación y multiplicando por z_+/z_+ el exponente con el término z_-

$$z_+ \frac{d^2\psi^*(x)}{dx^2} = \frac{\kappa_\rho^2}{(1 - \Lambda)} [\exp(-(z_-/z_+)z_+\psi^*(x)) - \exp(-z_+\psi^*(x))]$$

veamos ahora como el cambio de variable $x^* = \kappa_D x$ modifica la derivada, por la regla de la cadena

$$\frac{d}{dx} = \frac{d}{dx^*} \frac{dx^*}{dx} = \kappa_D \frac{d}{dx^*}$$

al realizar el cambio de variable en la ecuación, en el LI obtendremos el término κ_D^2 debido a la segunda derivada, pero este se eliminará con el coeficiente del LD de la ecuación, y dividiendo por z_+ , la ecuación de P-B en las variables reducidas es:

$$\frac{d^2\psi^*(x^*)}{d(x^*)^2} = \frac{1}{z_+(1-\Lambda)} [\exp(-z_+\Lambda\psi^*(x^*)) - \exp(-z_+\psi^*(x^*))] \quad (C.3)$$

y las condiciones de frontera toman la forma

$$\psi(0) = \psi_0^* , \quad \psi(L^*) = \psi_0^* \exp(-L^*) .$$

ψ_0^* y L^* se calculan de acuerdo al cambio de variable.

Con esta nueva forma de la ecuación, trataremos de encontrar una solución para el caso asintótico. Partiendo de la ec. (C.3), y utilizando el mismo procedimiento de expresar el término exponencial como una serie de Taylor, si $z_+\psi^* \ll 1$:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi^*(x^*)}{d(x^*)^2} &\approx \frac{1}{z_+(1-\Lambda)} [(1 - z_+\Lambda\psi^*(x^*)) - (1 - z_+\psi^*(x^*))] \\ &= \frac{1}{z_+(1-\Lambda)} (z_+ - z_+\Lambda)\psi^*(x^*) = \frac{1}{z_+(1-\Lambda)} z_+(1-\Lambda)\psi^*(x^*) \\ &= \psi^*(x^*) \end{aligned}$$

De nuevo, la forma linearizada, es una ecuación diferencial ordinaria con solución simple, y considerando las condiciones de frontera originales, llegamos a una solución asintótica de la misma forma

$$\psi^*(x^*) = \psi_0^* \exp(-x^*) ,$$

lo cual concuerda con el resultado de las condiciones de frontera definidas sobre el dominio computacional.

C.3. Un potencial reducido alterno

Volviendo a la ecuación de P-B para dos especies iónicas, y del resultado obtenido por la condición de electroneutralidad $q_+\rho_+^\infty = q_-\rho_-^\infty$, tenemos

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{4\pi}{\epsilon} q_+\rho_+^\infty [\exp(-\beta q_-\psi(x)) - \exp(-\beta q_+\psi(x))] .$$

Pero, en realidad, este tratamiento en particular ya lo habíamos considerado en la sección anterior, solo que ahora definiremos una nueva variable:

$$\tilde{\psi}(x) = \frac{1}{k_B T} q_+\psi(x) = x_+\psi^*(x) , \quad (C.4)$$

este es el llamado **potencial escalado**. Multiplicando ambos lados de la ecuación por $q_+/k_B T$

$$\frac{q_+}{k_B T} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{q_+}{k_B T} \frac{4\pi}{\epsilon} q_+\rho_+^\infty [\exp(-\beta(q_-/q_+)q_+\psi(x)) - \exp(-\beta q_+\psi(x))] .$$

El coeficiente del LI de la ecuación pasa a la derivada, y obtenemos el término $\frac{q_+}{k_B T} \psi(x)$, que es el potencial escalado, reemplazando todos los estos coeficientes por $\psi(x^*)$

$$\frac{d^2 \tilde{\psi}(x)}{dx^2} = \frac{q_+^2 \rho_+^\infty}{k_B T} \frac{4\pi}{\epsilon} [\exp(-\Lambda \tilde{\psi}(x)) - \exp(-\tilde{\psi}(x))]$$

Por el análisis hecho en la sección anterior, podemos substituir para el coeficiente del LD de la ecuación

$$\frac{4\pi}{\epsilon k_B T} \rho_+^\infty q_+^2 = \frac{\kappa_\rho^2}{(1-\Lambda)},$$

la ecuación se reduce a

$$\frac{d^2 \tilde{\psi}(x)}{dx^2} = \frac{\kappa_\rho^2}{(1-\Lambda)} [\exp(-\Lambda \tilde{\psi}(x)) - \exp(-\tilde{\psi}(x))].$$

Introduciendo la variable reducida $x^* = \kappa_D x$, debido a que ya sabemos cómo se transforma la derivada

$$\frac{d}{dx} = \kappa_D \frac{d}{dx^*},$$

de manera que obtendremos la ecuación de P-B descrita en las variables escaladas:

$$\frac{d^2 \tilde{\psi}(x^*)}{dx^{*2}} = \frac{1}{(1-\Lambda)} [\exp(-\Lambda \tilde{\psi}(x^*)) - \exp(-\tilde{\psi}(x^*))] \quad (C.5)$$

con las correspondientes condiciones de frontera

$$\psi(0) = z_+ \psi_0^*, \quad \psi(L^*) = z_+ \psi_0^* \exp(-L^*).$$

De la misma manera que con los casos anteriores, trataremos de encontrar una solución para el caso asintótico. Partiendo de la ec. (C.5), y utilizando el mismo procedimiento de expresar el término exponencial como una serie de Taylor, si $\Lambda \psi^* \ll 1$:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \tilde{\psi}(x^*)}{dx^{*2}} &\approx \frac{1}{(1-\Lambda)} [(1 - \Lambda \tilde{\psi}(x^*)) - (1 - \tilde{\psi}(x^*))] \\ &= \frac{1}{(1-\Lambda)} (1-\Lambda) \tilde{\psi}(x^*) = \tilde{\psi}(x^*) \end{aligned}$$

Esta forma linearizada es una ecuación diferencial ordinaria con solución simple, y considerando las condiciones de frontera originales, llegamos a una solución asintótica al igual que en los casos anteriores

$$\tilde{\psi}(x^*) = z_+ \psi_0^* \exp(-x^*),$$

lo cual, de nuevo, concuerda con el resultado de las condiciones de frontera definidas sobre el dominio computacional. Como se puede apreciar, la ec. (C.5) solo depende del parámetro Λ , por lo que para cualquier caso en donde se tengan los parámetros de la ecuación original $\psi_0, T, q_\pm, \rho_\pm^\infty$ como constantes, y si Λ es además constante,

entonces, la solución $\tilde{\psi}(x^*)$ es la misma, esto dará origen a "familias" de sistemas que tengan una misma Λ . En contraste, la ecuación de P-B expresada en las variables reducidas (C.3), depende de z_+ , por lo que, en estas variables, la solución no exhibirá el mismo comportamiento, eliminando la posibilidad de que existan familias de sistemas.

C.4. Una solución analítica de la ecuación de P-B para el caso plano

Como se ha mencionado varias veces en este trabajo, la ecuación de P-B no cuenta con una solución analítica para el caso general, excepto para algunos casos puntuales, es esta sección nos concentraremos en uno de ellos [4].

Para dos especies iónicas simétricas, en particular, el sistema $+1 : -1$, la condición de electroneutralidad implica que $\rho_+ = -\rho_-$, por lo que la ecuación de P-B es:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} [\rho_+^\infty \exp(-\beta\psi(x)) - \rho_+^\infty \exp(\beta\psi(x))] \quad (C.6)$$

Factorizando ρ_+^∞ , y rescribiendo las funciones exponenciales como una función hiperbólica

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{8\pi}{\epsilon} \rho_+^\infty \sinh(\beta\psi(x)) ,$$

haciendo el cambio de variable $y = \beta\psi(x)$, que no es otra cosa más que las variables reducidas

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta} \frac{d^2y}{dx^2} &= \frac{8\pi}{\epsilon} \rho_+^\infty \sinh(y) \\ \frac{d^2y}{dx^2} &= \frac{8\pi\rho_+^\infty}{\epsilon k_B T} \sinh(y) , \end{aligned}$$

usando una expresión ya demostrada

$$\frac{4\pi}{\epsilon k_B T} \rho_+^\infty q_+^2 = \frac{\kappa_\rho^2}{(1-\Lambda)} ,$$

como es válida para cualquier $q_+ : q_-$, simplemente sustituimos para nuestros valores, $\kappa_\rho^2 = \frac{8\pi\rho_+^\infty}{\epsilon k_B T}$, de manera que es natural utilizar el cambio de variable $z = \kappa_D x$. Al final, la ecuación se reduce a

$$\frac{d^2y}{dz^2} = \sinh(y) ,$$

de forma alternativa

$$\begin{aligned} 2 \frac{d^2y}{dz^2} &= \exp(y) - \exp(-y) , \\ 2 \frac{d^2y}{dz^2} \frac{dy}{dz} &= (\exp(y) - \exp(-y)) \frac{dy}{dz} , \end{aligned}$$

haciendo uso de la propiedad

$$\frac{d}{dx} \left[\left(\frac{d}{dx} \right)^2 \right] = 2 \frac{d}{dx} \frac{d^2}{dx^2} ,$$

por otro lado

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} (\exp(y) + \exp(-y)) &= \frac{dy}{dx} \exp(y) - \frac{dy}{dx} \exp(-y) \\ &= (\exp(y) - \exp(-y)) \frac{dy}{dx} , \end{aligned}$$

entonces

$$\frac{d}{dx} \left[\left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right] = \frac{d}{dx} (\exp(y) + \exp(-y)) .$$

Integrando una vez,

$$\left[\left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right] = \exp(y) + \exp(-y) + c_1$$

Para determinar la constante, haremos uso de la ley de Gauss para un plano infinito, le sigue que

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sigma ,$$

de la condición sobre el potencial en el infinito, la derivada del potencial evaluada en el infinito también es cero ya que la densidad de carga es cero. Aplicando esta nueva condición de frontera a la ecuación anterior, obtenemos que $c_1 = -2$

$$\frac{dy}{dx} = \sqrt{\exp(y) + \exp(-y) - 2} ,$$

pero como sabemos, el potencial eléctrico es una función monótona decreciente, por lo que su derivada es siempre negativa, de manera que tomamos el valor negativo de la raíz.

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dx} &= -\sqrt{\exp(y) + \exp(-y) - 2} = -\sqrt{\left(\exp(y/2) - \exp(-y/2) \right)^2} \\ &= -\left(\exp(y/2) - \exp(-y/2) \right) , \end{aligned}$$

integrando una vez más, obtenemos

$$\ln \left(\frac{\exp(y/2) - 1}{\exp(y/2) + 1} \right) = -x + c_2$$

por la condición de frontera en $z = 0$, podemos determinar el valor de la segunda constante

$$c_2 = \ln \left(\frac{\exp(y_0/2) - 1}{\exp(y_0/2) + 1} \right) , \quad y_0 = y|_{z=0} ,$$

antes de introducir el valor de c_2 , permitámonos hacer el cambio de notación $a = \exp(y/2)$, y haciendo algo de algebra, podremos encontrar una forma cerrada para el término a

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{a-1}{a+1}\right) &= -x + c_2 \\ \frac{a-1}{a+1} &= \exp(-x + c_2) \\ a-1 &= (a+1)\exp(-x + c_2) \\ a-1 - a\exp(-x + c_2) - \exp(-x + c_2) &= 0 \\ a(1 - \exp(-x + c_2)) - (1 + \exp(-x + c_2)) &= 0 \\ a &= \frac{1 + \exp(-x + c_2)}{1 - \exp(-x + c_2)} \end{aligned}$$

así, la solución a la ecuación de P-B (C.6) para el sistema $+1 : -1$ es:

$$\exp(y/2) = \frac{\exp(y_0/2) + 1 + \left(\exp(y_0/2) - 1\right)\exp(-z)}{\exp(y_0/2) + 1 - \left(\exp(y_0/2) - 1\right)\exp(-z)}. \quad (C.7)$$

Apéndice D

Códigos en MATLAB

D.1. Oscilador Armónico

Primero, introduzcamos la ecuación diferencial del oscilador armónico (1.16):

$$\ddot{y}(t) + \frac{k}{m}y(t) = 0,$$
$$y(\mathfrak{t}) = y_{min}, \quad y(\tau) = y_{max}, \quad t \in [\mathfrak{t}, \tau].$$

A continuación, se muestra una equivalencia entre las variables utilizadas en el presente texto y en el código de MATLAB para el caso del oscilador armónico.

Texto	Código MATLAB	Representa
$y(t)$	<code>y</code>	<i>Posición</i>
k	<code>k</code>	<i>Constante elástica</i>
m	<code>m</code>	<i>Masa</i>
\mathfrak{t}	<code>ti</code>	<i>Tiempo inicial</i>
τ	<code>tf</code>	<i>Tiempo final</i>
y_{min}	<code>xi</code>	<i>Posición inicial</i>
y_{max}	<code>xf</code>	<i>Posición final</i>
N	<code>n</code>	<i>Nodos</i>
h	<code>dt</code>	<i>Separación entre nodos</i>

En la siguiente tabla se muestran los resultados del error *a posteriori* y del tiempo total de ejecución del programa, como función del número de total de nodos, para un sistema en particular del oscilador.

No. de nodos (N)	$\epsilon = y(t) - \tilde{y}(t) $	Tiempo de ejecución (s)
20	21.5479	0.069
50	1.7008	0.068
100	0.3979	0.072
500	0.0157	0.098
1000	0.0039	0.110
2000	9.7982e-04	0.253
4000	2.4497e-04	0.916
8000	6.1062e-05	4.603
16000	1.3259e-05	28.968
32000	4.8991e-06	359.341

Cuadro D.1: Error absoluto como función de N , para el oscilador armónico con $m = 2$, $k = 2$ y $y(0) = 0$, $y(10) = 1$.

D.1.1. Código del Oscilador Armónico

Se presenta la implementación del MEF, para la ecuación del oscilador armónico, en lenguaje MATLAB.

```

% Código del sistema de ecuaciones asociado a la ec. diferencial:
%  $d^2y/dx^2 + (k/m)y = 0$  , con  $y(t_i)=x_i$ ,  $y(t_f)=x_f$  .
% El sistema de ecuaciones lineales se resuelve de manera exacta.

tic

ti=0; tf=10;
xi=0; xf=1;
m=5; k=2; n=1000; % El total de nodos del sistemas es n+2.
dt=(tf-ti)/(n+1);
g=k*dt^2/(m*6); % Coeficiente gamma.
b=-2*(1-2*g)/(1+g); % Coeficiente beta.

% Se definen los vectores que serán la aproximación.
B=zeros(n,1);
B(1,1)=-xi; B(n,1)=-xf;
M=zeros(n,n);
y=zeros(1,n+2);
% Introducción de las condiciones de frontera.
y(1)=xi; y(n+2)=xf;

% Inicio del ciclo para calcular los elementos de la matriz
tribandada.
for j=1:n
    for i=1:3
        switch j
            case 1
                M(j,i)=-((i-1)*(i-3))+b*(i-3)*(i-2)/2;
            case n
                M(j,i+(n-3))=b*(i-1)*(i-2)/2-(i-1)*(i-3);
            otherwise
                M(j,i+(j-2))=(i-1)*(i-2)/2-
b*(i-1)*(i-3)+(i-3)*(i-2)/2;
        end
    end
end

% Solución exacta (discreta) del sistema.
N=2000;
u=sqrt(abs(k/m));
t2=ti:(tf-ti)/(N+1):tf;
if k/m>0
H=[sin(u*ti) cos(u*ti); sin(u*tf) cos(u*tf)];
L=[xi;xf];
K=H\L;
Y=K(1)*sin(u*t2)+K(2)*cos(u*t2);
else
    c=u*(ti-tf);
    c1=(xf-xi*exp(c))/(1-exp(2*c));
    c2=(xi-xf*exp(c))/(1-exp(2*c));

```

```
Y=c1*exp(u*(t2-tf))+c2*exp(-u*(t2-ti));
end

% Los coeficientes de expansión se calculan por inversión de matriz.
alpha=M\B;

% Se redefine la solución y se calcula el error absoluto solo si
% ambos vectores tienen el mismo tamaño (n=N).
error=0;
for i=1:n
    y(i+1)=alpha(i);
    if n==N
        cont=abs(Y(i+1)-y(i+1));
        error=cont+error;
    end
end
error=error/n;
t=ti:dt:tf;

% % Grafica de la ambas soluciones (omitido).

% plot(t,y,'r')
% hold
% plot(t2,Y,'b')
% legend('Aproximación.','Exacta.')
% legend('boxoff')

toc

Elapsed time is 0.033712 seconds.
```

Published with MATLAB® R2017b

D.2. Ecuación de P-B

La forma utilizada de la ecuación de P-B es (1.24):

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} [q_+\rho_+^\infty \exp(-\beta q_+\psi(x)) + q_-\rho_-^\infty \exp(-\beta q_-\psi(x))] ,$$

$$\psi(0) = \psi_0, \quad \psi(L) = \psi_0 \exp(-\kappa_D L) .$$

La tabla siguiente muestra una equivalencia entre las variables utilizadas en el presente texto y las variables principales del código de MATLAB, en unidades cgs, para el caso de la ecuación de P-B.

Texto	Código MATLAB	Representa
$\psi(x)$	P	<i>Potencial eléctrico</i>
ϵ	ep	<i>Constante dieléctrica</i>
q_+	q	<i>Valencia especie positiva</i>
q_-	q	<i>Valencia especie negativa</i>
ρ_+^∞	r	<i>Dens. bulto esp. positiva</i>
ρ_-^∞	r	<i>Dens. bulto esp. negativa</i>
k_B	kb	<i>Constante de Boltzmann</i>
T	T	<i>Temperatura</i>
ψ_0	P0	<i>Potencial en la superficie</i>
L	L	<i>Dist. a la cual $\psi(x) \approx 0$</i>
e	e	<i>Carga eléctrica</i>
N	N	<i>Nodos</i>
h	h	<i>Separación entre nodos</i>
κ_D	k	<i>Constante de Debye</i>

Debido a que todos los parámetros de la ecuación de P-B se consideraron en unidades del sistema cgs, fue necesario hacer una conversión de unidades para algunos de los parámetros introducidos en el código (en unidades del SI). Por lo que se presenta una conversión entre ambos sistemas para algunas unidades importantes.

Símbolo	Unidad	Representa	Definición	Equivalencia
<i>dyn</i>	dina	Fuerza	esu^2/cm^2	$10^{-5} N$
<i>erg</i>	ergio	Energía	$dyn \cdot cm$	$10^{-7} J$
Å	angstrom	Distancia	$10^{-8} cm$	$10^{-10} m$
<i>statV</i>	estatvoltio	Potencial eléctrico	$erg \cdot Fr^{-1}$	$2997925 V$

Cuadro D.2: Algunas unidades derivadas con su equivalencia en el sistema SI.

D.2.1. Densidad superficial de carga σ_0

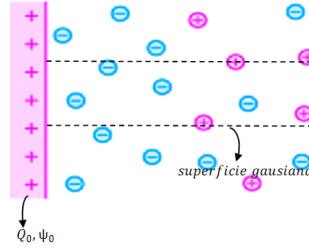
Como se mencionó en los capítulos anteriores, se utilizó un programa de acceso libre para hacer una comparativa entre las soluciones obtenidas con las de dicho

Constante	Nombre	Valor
k_B	Constante de Boltzmann	$1.380662 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$
e	Carga fundamental	$4.803242 \cdot 10^{-10} \text{ esu}$

Cuadro D.3: Conversión de las constantes físicas necesarias.

programa. Debido a que PBCell utiliza un método distinto al MEF, las condiciones iniciales necesarias para el funcionamiento de PBCell no dependen explícitamente de ψ_0 , si no de A/Q_0 (área/carga), es por esto que, en esta sección, nos dedicaremos a obtener una expresión analítica para σ_0 (densidad superficial de carga).

Del problema de la DCE plana, sabemos que la superficie de la partícula coloidal tiene una cierta carga superficial Q_0 , que tiene un cierto potencial eléctrico ψ_0 asociado. Considerando una superficie gaussiana de forma cilíndrica sobre la superficie plana, y que se extiende indefinidamente.



De la condición de electroneutralidad, sabemos que la carga total dentro de la superficie gaussiana es $-Q_0$, por otra parte, la carga encerrada en el volumen debe ser:

$$-Q_0 = \int \rho(\mathbf{r}) dv ,$$

pero $\rho(\mathbf{r})$ solo es función de x , por lo que

$$\begin{aligned} -Q_0 &= \int \int \int \rho(x) dx dy dz = A \int_0^\infty \rho(x) dx \\ \frac{Q_0}{A} &= - \int_0^\infty (q_+ \rho_+(x) + q_- \rho_-(x)) dx , \end{aligned}$$

donde $\rho_\mp(x)$ representan la densidad de carga de los iones positivos y negativos. Sustituyendo la expresión conocida

$$\sigma_0 = \frac{Q_0}{A} = - \int_0^\infty (q_+ \rho_+^\infty \exp[-q_+ \beta \psi(x)] + q_- \rho_-^\infty \exp[-q_- \beta \psi(x)]) dx ,$$

Aplicando la condición de electroneutralidad, $q_+ \rho_+^\infty + q_- \rho_-^\infty = 0$,

$$\sigma_0 = q_+ \rho_+^\infty \int_0^\infty (\exp[-q_- \beta \psi(x)] - \exp[-q_+ \beta \psi(x)]) dx . \quad (\text{D.1})$$

De esta forma encontramos una relación directa entre las condiciones necesarias en el programa propio y PBCell, tal que, una vez que se obtenga la solución aproximada

$\psi(x)$ para un valor fijo del potencial superficial ψ_0 , se obtiene el valor requerido $1/\sigma_0$ haciendo la integral de manera numérica.

D.2.2. Código de la Ecuación de P-B

A continuación, se presenta la implementación del MEF, para la ecuación de Poisson-Boltzmann, en lenguaje MATLAB.

```

% Solución del sistema de ecuaciones algebraicas asociado al método de
% elemento finito, mediante el método de iteración de punto fijo, para
% la
% ecuación de Poisson-Boltzmann de la doble capa eléctrica plana y un
% electrólito binario (w=2).

```

```
tic
```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

```

% Se definen las constantes(en unidades cgs) y parámetros necesarios
% para el programa.

```

```

N=400;           % Número total de nodos( y coeficientes de expansión).
t=1e-18;        % Error deseado entre iteraciones.
w=2;           % Número total de especies iónicas.
e=4.803e-10;   % Carga eléctrica fundamental.
kb=1.3806e-16; % Constante de Boltzmann.
ep=78.5;       % Constante dieléctrica del medio.
T=1*298;       % Temperatura.
M=1*ones(1,w)/10; % Densidad de bulo.
l=30;          % Distancia a la cual el potencial se considera cero
               (en angstrom).
u=1*(25.6774e-3); % Potencial superficial (en mV).

```

```

% Se define la valencia de los iones (w=2) y se aplica la condición de
% electroneutralidad.

```

```

q=1*[1 -1]*e;
r1=M(1);
r2=-q(1)*r1/q(2);
r=(6.023e20)*[r1 r2];

```

```

L=1*(1e-8);
h=L/(N-1);      % Distancia entre nodos.
P0=u/(299.793);
k=sqrt(4*pi*(r*((q.*q)'))/(ep*kb*T)); % Constante de Debye.

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

```

% Como la solución es una función continua y decreciente
% proponemos como primer aproximación de punto fijo, un vector con
% valores
% aleatorios entre 0 y P0.

```

```

P=P0*rand(N,1); % Valores de frontera, el primer valor del vector es
el

P(1)=P0; % Potencial en la pared y el último valor es
el
P(N)=P0*exp(-k*L); % Potencial en el 'infinito', aprox.
asintótica
% P(N)=0; % Sin aprox. asintótica.
Pf=P;
a=2*pi*h^2/(3*ep);

% Comienza el algoritmo de iteracion de punto fijo.
cb=1;
while cb>t
cb=0;
for i=2:N-1
g1=0; g2=0; g3=0;
for j=1:w
gg1=q(j)*r(j)*exp(-q(j)/(T*kb)*P(i-1));
g1=gg1+g1;
gg2=q(j)*r(j)*exp(-q(j)/(T*kb)*P(i));
g2=gg2+g2;
gg3=q(j)*r(j)*exp(-q(j)/(T*kb)*P(i+1));
g3=gg3+g3;
end
P(i)=(P(i+1)+P(i-1)+a*(g1+4*g2+g3))/2;
ca=abs(P(i)-Pf(i));
cb=ca+cb;
Pf(i)=P(i);
end
end

% El vector P contiene la aproximación de los coeficientes gamma, es
la
% solución aproximada del potencial eléctrico.

% Termina el algoritmo de iteracion de punto fijo.

Z=0:h:L; % Vector que contiene los nodos.
X=k*Z'; % Vector de posición y el vector con la
Y=(e/(kb*T))*P; % aproximada en 'unidades reducidas'.

% Solución analítica para el caso z+=1,z=-1, en 'unidades reducidas'.
sn=2000; sh=L/(sn-1); sz=0:sh:L; SX=k*sz';
t0=q(1)*P0/(2*kb*T);
t1=(exp(t0)+1)+(exp(t0)-1)*exp(-SX);
t2=(exp(t0)+1)-(exp(t0)-1)*exp(-SX);
E1=2*log(t1./t2);

% Solución analítica para el caso z+=2,z=-1.
gm=(3/2)*(sqrt((2/3)*exp(Y(1))+1/3)-1)/(sqrt((2/3)*exp(Y(1))+1/3)+1);
E2=log(1.5*((1+(2/3)*gm*exp(-SX))./(1-((2/3)*gm*exp(-SX))).^2)-0.5);
sigma=(k*ep*kb*T/(4*pi*e))*(1-exp(-Y(1)))*sqrt((2/3)*exp(Y(1))+1/3);

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% En esta sección se calcula el valor del Area/carga que
% relaciona las condiciones iniciales del problema utilizadas en este
% programa con los valores utilizados por PBCell.

% Para calcular la integral, primero se calcula la densidad de carga
% total, dada por la ec. de P-B.
C=zeros(N,1);
c=0;
for i=1:N
    h1=0;
    for j=1:w
        hh1=q(j)*r(j)*exp(-q(j)/(T*kb)*P(i));
        h1=hh1+h1;
    end
    C(i)=h1;
    c=C(i)+c;
end

% Para realizar la integral se ha utilizado la regla del trapecio.
I=-h*(c-(C(1)+C(N))/2);
% Area/carga, valor requerido en PBCell, convertido de unidades esu a
% cgs.
area=(4.803e6)/I;

% Partición de la solución exacta (para comparación con PBCell) para
% una
% cantidad entera de puntos.
int=50;
itg=floor((sn-int)/(int-1));
E3=zeros(int,1);
zz=zeros(int,1);
for g=1:int
    if q(1)==e && q(2)==-e
        E3(g)=E1(g+itg*(g-1));
    elseif q(1)==2*e && q(2)==-e
        E3(g)=E2(g+itg*(g-1));
    end
    zz(g)=SX(g+itg*(g-1));
end
if N==sn
    error=mean(abs(E2-Y));
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

```

%% Graficas de las soluciones en todas las unidades (omitido).
%
% plot(X,Y,'r') % ----- 'unidades reducidas'.
% plot(X,(q(1)/e)*Y,'r'); % ----- 'unidades escaladas'.
% plot(Z,P,'r') % ----- unidades en cgs.
% plot(X,exp(-X),'m') % Aproximación asintótica.
%
%% Graficas de las soluciones analíticas.
%
% if q(1)==e && q(2)==-e
% hold
% plot(SX,E1,'b')
% plot(zz,E3,'.k')
% elseif q(1)==2*e && q(2)==-e
% hold
% plot(SX,E2,'b')
% plot(zz,E3,'.k')
% end
%
% title(['Potencial electrico DCE',' ', ' ' 'Nodos = ' num2str(N)])
% legend('Aproximación.','Exacta.')
% legend('boxoff')
% xlabel('\it x^{\ast}')
% ylabel('\psi^{\ast}')

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

toc

Elapsed time is 10.585972 seconds.

Published with MATLAB® R2017b

Apéndice E

Bibliografía

- [1] Jonathan Josué Elisea Espinoza. Solución de Ecuaciones Integrales para Fluidos Coulómbicos Mediante el Método de Elemento Finito, 7. 2
- [2] H. Butt, L. Graf, and M. Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-VCH, 2003. 3, 39
- [3] Hiroyuki Ohshima. *Theory of Colloid and Interfacial Electric Phenomena*. Elsevier, 2006. 3, 8, 37
- [4] E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier-Amsterdam, 1948. 8, 11, 37, 78
- [5] J. Tinsley Oden. *A history of scientific computing*. ACM New York, 1996. 9
- [6] R. Courant. Variational methods for the solution of problems of equilibrium and vibrations, 1943. 9
- [7] A. P. Hrennikoff. *Plane Stress and bending of Plates by Method of Articulated Framework*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 4 1940. 9
- [8] Ray W. Clough. Original formulation of the Finite Element Method. *Finite Elements in Analysis and Design*, (7):89–101, 1990. 9
- [9] Philippe G. Ciarlet. An $\mathcal{O}(h^2)$ method for a non-smooth boundary value problem. *AEQ. MATH*, pages 39–49, 1967. 9
- [10] G. Gouy. Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.*, pages 9 (1), pp.457–468., 1910. 11
- [11] A. N. Shiryaev. *Probability*. Springer, 2nd edition, 1996. 12
- [12] Keenan Crane. *Discrete Differential Geometry: An Applied Introduction*. Self published, 2018. 15
- [13] Susanne C. Brenner and L. Ridgway Scott. *The Mathematical Theory of Finite Element Methods*. Springer, Third edition, 2008. 16
- [14] Naama T. L. Lewis. Finite element analysis: Mathematical theory and applications. Research Papers. Paper 178, 2011. 16

-
- [15] Bruce A. Finlayson. *The Method of Weighted Residuals and Variational Principles*. Academic Press, 1978. 17
- [16] William F. Ames. *Numerical Methods for Partial Differential Equations*. Academic Press, Second edition, 1977. 17
- [17] Endre Süli. Lecture notes on finite element methods for partial differential equations, 2019. 18, 19
- [18] L. J. Alvarez et al. *Método de Elementos Finitos: Análisis, software y aplicaciones en ingeniería*. Univerisdad de VIGO, 2001. 18
- [19] Luis Ferragut Canals. *Métodos numéricos: Introducción al Método de Elementos Finitos*, 2005. 18
- [20] R. L. Burden and J. D. Faires. *Numerical Analysis*. Cengage, Ninth edition, 2011. 19, 69
- [21] D. A. Di Pietro and Alexandre Ern. *Mathematical Aspects of Discontinuous Galerkin Methods*. Springer, 2012. 19
- [22] Lund University Center for Molecular Protein Science, CMPS. <http://www.cmps.lu.se/bpc/education/kfk090/>. 45
- [23] Christopher W. Outhwaite, Lutful B. Bhuiyan, and Samuel Levine. Theory of the electric double layer using a modified Poisson-Boltzmann equation. *J. Chem. Soc*, 84:1388–1408, 1980. 57, 59
- [24] Russell L. Herman. An introduction to Fourier and complex analysis with applications to the spectral analysis of signals. Self published, January 13 2016. <http://people.uncw.edu/hermanr/mat367/fcabook/>. 58
- [25] Walter Rudin. *Principles of mathematical analysis*. McGraw-Hill, 3rd. edition, 1976. 58
- [26] Donal A. McQuarrie. *Statistical Mechan*. Harper and Row, 1976. 60
- [27] Sheldon Axler. *Linear Algebra Done Right*. Undergraduate Texts in Mathematics. Springer, Third edition, 2015. 67
- [28] Steven Roman. *Advanced Linear Algebra*. Graduate Texts in Mathematics. Springer, Second edition, 2005. 67
- [29] Pavel Solin. *Partial Differential Equations and the Finite Element Method*. Wiley-Interscience, 2006. 72