



## **POTENCIAL DE FUERZA MEDIA ENTRE DOS MACROIONES EN UN ELECTROLITO ACUOSO**

Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ciencias Interdisciplinarias presenta

**Otilio Enrique Rodríguez López**

### **Línea de Investigación**

Modelamiento Matemático y Computacional

### **Director de Tesis**

Dr. Guillermo Iván Guerrero García, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

San Luis Potosí, 12 de agosto del 2024



**POSGRADO  
EN CIENCIAS  
INTERDISCIPLINARIAS**





Potencial de fuerza media entre dos macroiones en un electrolito acuoso ©  
2024 by Otilio Enrique Rodríguez López is licensed under Creative Commons  
Attribution-NonCommercial 4.0 International

## Declaración de autoría

Yo, Otilio Enrique Rodríguez López, declaro que la tesis con el nombre 'Potencial de Fuerza Media entre dos Macroiones en un Electrolito Acuoso' y el trabajo presentado en la misma son de mi propiedad. El trabajo de otros autores como lo son ideas, ecuaciones, imágenes, texto, tablas, código o demás forma de propiedad intelectual utilizado aquí, está correctamente citado y referenciado.

Firma:

---

Fecha:

---

*“¿Qué es la mente? Algo real. ¿Qué es lo real? Nada realmente.”*

Homero J. Simpson, Los Simpson

## *Agradecimientos*

Agradezco a mi madre, a mi tía y a mi fallecida abuela por la confianza y oportunidades otorgadas a lo largo de mi existencia. Pocos son quienes pueden caer y levantarse repetidas veces y encontrar aliento siempre. A mi padre, que con todas las dudas del mundo, se mantiene animoso. A mis familiares, como mi primo Leonardo que me ha aconsejado sabiamente en materia laboral. A mis amigos del posgrado por su buena fé y disposición hacia mí: el buen Yayo, Juan Carlos, Aracely, Alondra y Paulino; quienes siempre me ayudaron cuando no encontraba salida con temas varios. Al cuerpo académico y administrativo del Instituto de Física por el constante auxilio proporcionado durante mi estancia en la maestría. También, debo agradecer a las personas que ya no se encuentran conmigo: aquellas que no están más en este mundo o aquellas que por azares del destino decidieron seguir otro camino distinto al mío, pero que dejaron una enseñanza que bien podría perdurar toda mi vida.

Sin duda alguna, debo infinita gratitud a mi asesor, el Dr. Iván, quien han sido punto clave en el desarrollo de esta tesis y en mi formación como investigador. Gracias por tanta constancia conmigo. También, me gustaría agradecer a CONAHCYT por la beca otorgada durante estos dos años de posgrado y que sin ayuda de ésta, me habría sido complicado alcanzar mi objetivo.

Finalmente, agradezco a mi persona por no desistir en un viaje iniciado hace dos años y que hoy concluye. Al menos en esta fase, puesto que la investigación no tiene final.

## *Resumen*

Se ha realizado un estudio del Potencial de Fuerza Media (PFM) a través de una implementación en HOOMD-blue con la cual nos es posible calcular las interacciones electrostáticas de corto y largo alcance entre dos macroiones y el electrolito en el que se encontraban inmersos.

Gracias a la utilización de tarjetas gráficas (*GPU's*, *Graphics Processing Unit*, por su nombre en inglés) se ha podido acelerar el proceso de cálculo; reduciendo los tiempos por corrida de días a horas.

En cada corrida realizada, hemos variado la distancia entre las superficies de los macroiones a lo largo de la diagonal (coordenada de reacción  $\xi$ ), y con lo cual hemos generado una curva de fuerza media (FM) para después, por medio de integración termodinámica, generar la curva de PFM.

Fueron estudiadas dos concentraciones de electrolitos: 0.01 molar y 0.001 molar, con distancias que van desde los 0.001Å hasta los 160Å y 200Å, respectivamente. Además, hicimos la comparación de cálculos realizados en precisión doble y precisión sencilla con el fin de determinar si es factible y hasta dónde pudiera ser conveniente utilizar una u otra precisión. Con esto se podría ahorrar tiempo y recursos de cómputo, los cuales están muy limitados.

# Índice general

Declaración de autoría	III
Agradecimientos	V
Resumen	VI
Índice general	VI
Índice de imágenes	IX
Índice de tablas	X
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. ¿Qué son los coloides?	1
1.2. Modelo primitivo	2
1.3. Movimiento browniano	3
<b>2. Concepto básicos de simulaciones moleculares</b>	<b>6</b>
2.1. Condiciones de contorno periódicas	6
2.2. Potencial truncado	7
2.2.1. Potencial truncado simple	9
2.2.2. Potencial truncado y corrido	9
2.2.3. Convención de mínima imagen	9
2.3. Ensamble NVT	9
2.4. Termostato de Nosé-Hoover	11
2.5. Potencial de Lennard-Jones	11
2.5.1. Potencial de núcleo repulsivo	12
2.6. Potencial electrostático	13
2.6.1. Sumas de Ewald	14
2.6.2. Sumas de Ewald promediadas angularmente	14
2.7. Potencial de interacción efectivo analítico entre dos macroiones asociado a la teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)	17
<b>3. Metodología de las simulaciones</b>	<b>20</b>
3.1. Unidades de procesamiento gráfico	20

3.1.1. Arquitectura y cómputo en paralelo . . . . .	20
3.2. HOOMD-blue . . . . .	22
3.3. Recursos computacionales . . . . .	23
<b>4. Sistema modelo</b>	<b>26</b>
4.1. Equilibración . . . . .	29
<b>5. Análisis de Resultados</b>	<b>32</b>
5.1. Comparativa con la teoría DLVO y HNC/HNC . . . . .	33
<b>6. Conclusiones y trabajo a futuro</b>	<b>40</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>43</b>

# Índice de figuras

1.1. Modelo primitivo . . . . .	2
1.2. Movimiento browniano . . . . .	4
2.1. Condiciones de contorno periódicas . . . . .	8
2.2. Convención de mínima imagen . . . . .	10
2.3. Potencial de Lennard-Jones . . . . .	12
2.4. Potencial de núcleo repulsivo . . . . .	13
2.5. Potencial efectivo a pares del método de Yakub-Ronchi . . . . .	16
2.6. Doble capa eléctrica . . . . .	17
3.1. Diferencias entre GPU y CPU . . . . .	21
3.2. Logotipo de HOOMD-blue . . . . .	23
4.1. Sistema Modelo . . . . .	26
4.2. Imagen de una equilibración demasiado corta . . . . .	30
4.3. Imagen de una buena equilibración . . . . .	30
4.4. Esquemático de número de pasos y molaridades . . . . .	31
5.1. Gráficas de la fuerza media y el potencial de fuerza medias con sus respectivas aportaciones . . . . .	34
5.2. Comparativa para la fuerza media y el potencial de fuerza media obtenidas de las simulaciones de dinámica molecular . . . . .	35
5.3. Comparativa de simulaciones DM con HNC/HNC y DLVO . . . . .	36
5.4. Mecanismo atractivo propuesto por Suematsu y Akiyama . . . . .	37
5.5. Comparativa del potencial de fuerza media entre simulaciones DM, HNC y DLVO . . . . .	38
5.6. Comparativa de fuerzas entre simulaciones DM y DLVO . . . . .	39
6.1. Potencial de fuerza media para $z_M = -8,5$ en un electrolito 1 : 1 . . . . .	41
6.2. Potencial de fuerza media para $z_M = -8,5$ en un electrolito 1.5:1 . . . . .	42

# Índice de cuadros

3.1. Servidores disponibles . . . . .	23
3.2. Precios y desempeño de las GPUs . . . . .	24
3.3. Tiempos y costos por TFLOP . . . . .	24
3.4. Tiempos por molaridad y precisión en Tesla P100 y GeForce GTX 1660 Super . . . . .	25
4.1. Parámetros generales . . . . .	27
4.2. Puntos y número de pasos por molaridad . . . . .	31
5.1. Parámetros para las diferentes molaridades . . . . .	32

*Con cariño para todos mis amigos científicos...*

# Capítulo 1

## Introducción

El estudio de las interacciones entre partículas coloidales cargadas en medios acuosos ha sumado relevancia gracias a sus amplias aplicaciones en industrias como: la farmacéutica, para la elaboración de suspensiones y emulsiones, así como la transportación de medicamentos y la reducción de efectos colaterales; alimentaria, para mejorar la textura, sabor y los períodos de conservación en productos como salsas, aderezos y lácteos; cosmética, en el desarrollo de cremas y lociones donde la adsorción y aplicación pudieran verse afectadas; y en el tratamiento de aguas residuales donde los procesos de filtración y floculación dependen de la agregación de partículas para la remoción de contaminantes. En ciencia de materiales, entender el *Potencial de Fuerza Media (PFM)* permite la predicción del comportamiento y estabilidad de las partículas coloidales, controlando el tamaño, forma y distribución de éstas; y donde el desarrollo y propiedades de los materiales compuestos pudiera no ser el esperado.[1]

### 1.1. ¿Qué son los coloides?

Cualquier partícula que se encuentre en un tamaño entre  $10^{-9}m$  ( $10\text{\AA}$ ) y  $10^{-6}m$  ( $1\mu m$  o 1 micrón) es considerado un coloide. Nos es conveniente el uso de estas unidades lineales y no el de pesos o números de partículas, pues estas podrían caer en otras ramas de la química. La ciencia de coloides es interdisciplinaria debido a los aspectos que son de interés para campos como la física, biología, ciencia de materiales, entre otras. Es entonces la dimensión de la partícula, y no la composición (sea orgánica o inorgánica) o el estado físico (si se encuentra en una u otra fase), lo que es nuestro punto de interés.[1] Las suspensiones coloidales son sistemas conformados por estas pequeñas partículas, las cuales están suspendidas en un medio continuo al que llamamos solvente. Desde un punto de vista científico, los coloides funcionan como sistema modelo que nos ayuda a entender tanto a las fases en equilibrio (gas, líquido, sólido) como a aquellas fuera de

equilibrio (geles, vidrios), así como las interacciones efectivas entre muchos cuerpos y la respuesta mecánica de los materiales[2]. Además de contar con aplicaciones en sistemas biológicos.[3]

## 1.2. Modelo primitivo

El entendimiento de las interacciones efectivas entre los constituyentes de las dispersiones coloidales ha sido de fundamental importancia, pues nos permite lidiar con el problema de muchos cuerpos, el cual se vuelve inconmensurable debido al número de partículas en el caso de querer describir la naturaleza molecular de cualquier material. Básicamente, las interacciones efectivas simplifican el trabajo en el modelado de sistemas coloidales.[4]

Desafortunadamente, conocer las interacciones efectivas entre coloides no es sencillo, puesto que los enfoques propuestos para determinar la naturaleza de éstas están basados en simulaciones computacionales muy demandantes y marcos teóricos complejos (*Teoría de Campo Medio*). Adicional a esto, debemos puntualizar que estos métodos trabajan muy bien a concentraciones coloidales muy bajas. Pero si queremos ir un poco más allá, la mayoría de éstos consideran al solvente como un continuo sin estructura y en equilibrio termodinámico cuando los grados de libertad de éste están bien diferenciados de aquellos pertenecientes a los coloides. El asumir esto nos permite calcular las interacciones. Desde el punto de vista experimental, esto se complica debido a que estas interacciones efectivas están limitadas a prácticamente dos partículas coloidales. Es decir, en el límite de una disolución infinita, donde el potencial efectivo se reduce al llamado Potencial de Fuerza Media.[5]

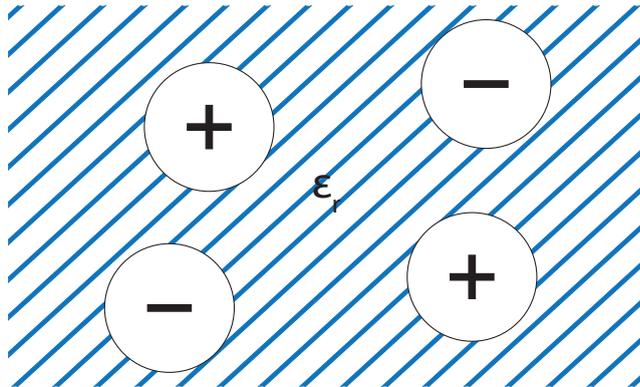


FIGURA 1.1: Representación esquemática del Modelo Primitivo para un electrolito, en donde el solvente se comporta como un medio continuo con constante dieléctrica relativa  $\epsilon_r$ .

El modelo más simple para un electrolito es el de esferas duras cargadas en un medio continuo con constante dieléctrica  $\epsilon$ . Y para mantener el modelo aún más simple, suponemos que la constante dieléctrica dentro de las esferas duras es la misma que la del electrolito, de modo que no tenemos

que preocuparnos por la inducción de cargas en su superficie. A este modelo le llamamos *Modelo Primitivo (MP)* de un electrolito.[6]

Desde un punto de vista físico, las partículas coloidales están caracterizadas por un movimiento browniano observable y originado por fluctuaciones térmicas para cada una de estas partículas. Las partículas del solvente se consideran brownianas si la longitud de sedimentación es despreciable con respecto del movimiento provocado por estas fluctuaciones.

### 1.3. Movimiento browniano

Si pudiéramos imaginar una esfera de cristal dentro de una botella llena de agua, veríamos que ésta cae al fondo y permanece en reposo. Pero si ahora imaginamos a esta esfera dividida en una multitud de ellas mucho más pequeñas y, que sabríamos que el contenido de cristal no ha cambiado en la botella, veríamos con ayuda de un microscopio cómo es que estas permanecen danzando. Se mueven y chocan unas con otras de manera aleatoria; no se sedimentan. A este tumulto lo conocemos como Movimiento Browniano y el cual parece ser un fenómeno realmente persistente, puesto que su movimiento podría perdurar por milenios.[7]

El movimiento Browniano o difusión se refiere al movimiento aleatorio de las partículas del solvente. Este movimiento no es provocado por el flujo del bulto, sino que, como antes mencionamos, es debido a una energía térmica. La distancia probable que pudieran viajar las partículas está descrita por una distribución Gaussiana. La distancia de viaje promedio,  $r$ , en un determinado tiempo  $t$ , está dado por:

$$r = \sqrt{2Dt} \quad (1.1)$$

Donde  $D$  se conoce como el *Coefficiente de Difusión*, cuyas unidades son distancia cuadrada sobre tiempo, y que se relaciona con las propiedades de las moléculas del medio o solvente, así como su entorno.[8] Este coeficiente está dado por la ecuación de Einstein:

$$D = \frac{kT}{\gamma}, \quad (1.2)$$

siendo  $k_B T$  la energía térmica,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta en Kelvin, y  $\gamma$  es el coeficiente de fricción de la partícula.

La descripción de este movimiento está dada por la ecuación diferencial establecida por Langevin:

$$m \frac{d^2 r(t)}{dt^2} = -\gamma \frac{dr(t)}{dt} + F(r) + \eta(t), \quad (1.3)$$

donde  $F(r)$  es una fuerza externa actuando sobre la partícula, la cual puede deberse a un campo de potencial. El término  $\eta(t)$  representa la fuerza aleatoria debida a las fluctuaciones térmicas y se modela con una distribución gaussiana.

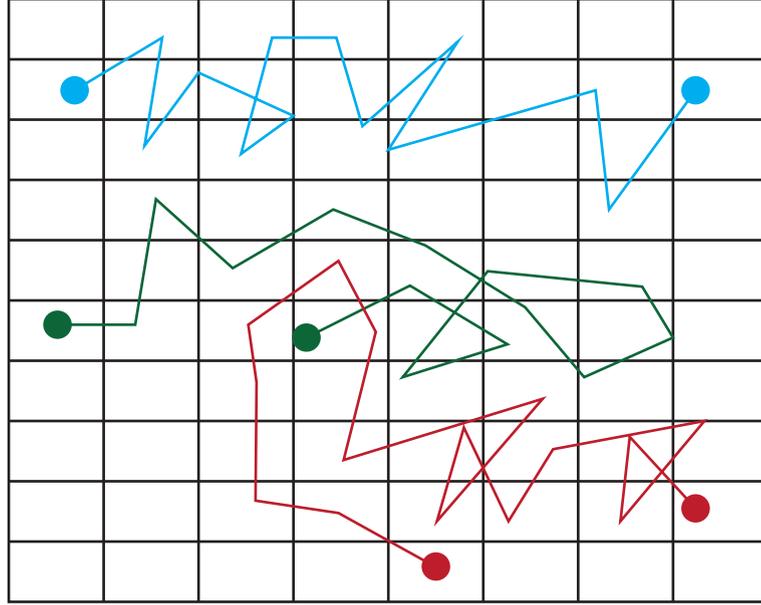


FIGURA 1.2: Representación esquemática del movimiento browniano de tres partículas.

Por otra parte, el movimiento aleatorio de una partícula cargada en un medio estaría descrito por la ecuación de Smoluchowski:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D_0 \nabla^2 P - \frac{D_0}{k_B T} \nabla \cdot (FP), \quad (1.4)$$

donde  $P = P(r, t)$  es la función de distribución de probabilidad que nos dice cómo un ión se desplaza una determinada distancia  $\Delta r$  en un intervalo de tiempo  $\Delta t$ .  $D_0$  es el coeficiente de difusión en carga cero para este ión y que nos dice qué tan rápido se esparciría en ausencia de un campo eléctrico externo.  $F = F(r, t)$  es la fuerza neta que siente debido a los otros iones del sistema. Si  $\Delta t$  es lo suficientemente pequeño como para que la partícula más rápida se mueva una distancia corta, entonces esta fuerza  $F(r, t)$  se vuelve constante[9][10]. La solución para la ecuación (1.4) quedaría:

$$P[r(\Delta t), F] = \left( \frac{1}{4\pi D_0 \Delta t} \right)^{3/4} \cdot \exp \left( \frac{-|r(t + \Delta t) - r(t) - \frac{D_0}{k_B T} F(t) \Delta t|^2}{4D_0 \Delta t} \right). \quad (1.5)$$

El desplazamiento medio y el desplazamiento medio cuadrado estarían dados de la siguiente forma, respectivamente:

$$\langle \Delta r \rangle = \frac{D_0}{kT} \cdot F(t) \Delta t, \quad (1.6)$$

$$\langle \Delta r^2 \rangle = 6D_0 \Delta t + \left( \frac{D_0 F(t) \Delta t}{kT} \right)^2 \quad (1.7)$$

La ecuación de movimiento para el ión es entonces:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + R_c(\Delta t) + \frac{D_0}{kT} \cdot F(t) \Delta t, \quad (1.8)$$

donde  $R_c(\Delta t) = \sqrt{2D\Delta t} \cdot G(0, 1)$  es el desplazamiento aleatorio, el cual está gobernado por una distribución gaussiana,  $G(0, 1)$ , con media cero y varianza uno.

## Capítulo 2

# Concepto básicos de simulaciones moleculares

Entender las interacciones efectivas entre nanopartículas cargadas sumergidas en una solución iónica, nos permite describir las propiedades termodinámicas (como los diagramas de fase) y la estabilidad de estos sistemas. El presente trabajo se enfoca en el cálculo de la fuerza media (*FM*) y del potencial de fuerza media (*PFM*) entre dos macroiones. Donde podemos definir al PFM como el cambio de energía asociado a cada estado a lo largo de una trayectoria: en este caso, la distancia de separación entre los macroiones[11]. La relación que existe entre la FM y el PFM viene dada por las siguientes ecuaciones, respectivamente:

$$F(x) = -\frac{W(x)}{dx} \quad (2.1)$$

$$W(x) = -\int_{\infty}^x F(x) dx \quad (2.2)$$

### 2.1. Condiciones de contorno periódicas

Un sistema real contiene una cantidad del orden del número de Avogadro,  $N_A = 6,023 \times 10^{23}$  moléculas, mientras que las simulaciones de Dinámica Molecular (*DM*) están limitadas a un número pequeño de partículas ( $10 \sim 1,000,000$ ). Donde imaginar una pequeña caja que pudiera contener el máximo de éstas, sería insuficiente para estudiar las propiedades de bulto; y pretender utilizar un sistema real, sería computacionalmente ineficiente. Sin embargo, esta pequeña caja estaría confinada por las paredes, provocando que las partículas en su interior experimentarían fuerzas un tanto distintas a aquellas en el bulto. Este problema con los efectos de borde se soluciona utilizando Condiciones de Contorno Periódicas (*CCP*)[12].

La caja cúbica es replicada a través del espacio para formar una rejilla infinita. Mientras la simulación avanza, si una molécula se mueve en la caja original, este movimiento será replicado en todas las cajas del mismo modo. Ahora, si una molécula deja la caja central por una de las caras, una de sus imágenes entrará por la cara opuesta (ver fig. 2.1). Por tanto, no hay paredes que limiten la caja central y con ello tampoco efectos relacionados con la superficie.

También es importante que nos preguntemos si las propiedades de un sistema pequeño, replicado de manera infinita en todo el espacio, es capaz de representar las propiedades de un sistema macroscópico. Y esto dependerá del rango del potencial intermolecular y el fenómeno que estemos estudiando. Para un fluido de Lennard-Jones, es posible realizar simulaciones en una caja cúbica con una longitud  $L \approx 6\sigma$  sin que una partícula sea capaz de sentir la simetría de la rejilla periódica. Si el potencial es de largo alcance, como en el potencial electrostático  $\nu = 1/r$ , habrá una interacción entre la partícula y sus imágenes.[13]

Siempre se debe estar consciente del uso de CCP puede traer consigo correlaciones un tanto extrañas, las cuales no están presentes en un sistema real. En particular, una de las consecuencias de la periodicidad en estos sistemas es que sólo se permiten fluctuaciones que tienen una longitud de onda compatible con la periodicidad de la red, siendo la más larga aquella para la cual  $\lambda = L$ . Si se pretende que la longitud de las fluctuaciones sea importante (por ejemplo, en la cercanía de los cambios de fase), entonces podremos esperar problemas debido al uso de condiciones de contorno periódicas. Otro efecto no físico que se hace manifestar con el uso de CCP, es que la función de distribución radial  $g(r)$  de un fluido atómico denso resulta no ser exactamente isotrópico[14].

## 2.2. Potencial truncado

Ahora consideremos el caso en el que realizamos la simulación de un sistema con interacciones de corto alcance. Así, la energía potencial total de una partícula  $i$  dada estará regida por las interacciones cercanas con sus vecinas dentro de un radio de corte  $r_c$ . El error resultante de ignorar las interacciones con las partículas más alejadas puede hacerse pequeño escogiendo un  $r_c$  lo suficientemente grande. Si utilizamos CCP, usar  $r_c < L/2$  (de la mitad de la caja) es de especial interés porque necesitamos considerar las interacciones de una partícula  $i$  dada con sólo las imágenes más cercanas de cualquier otra partícula  $j$ . Si el potencial no es cero para distancias mayores al radio de corte,  $r \geq r_c$ , el truncamiento de las interacciones a la distancia  $r_c$  resultará en un error sistemático al calcular el potencial total. Pero si la interacción decae rápidamente,

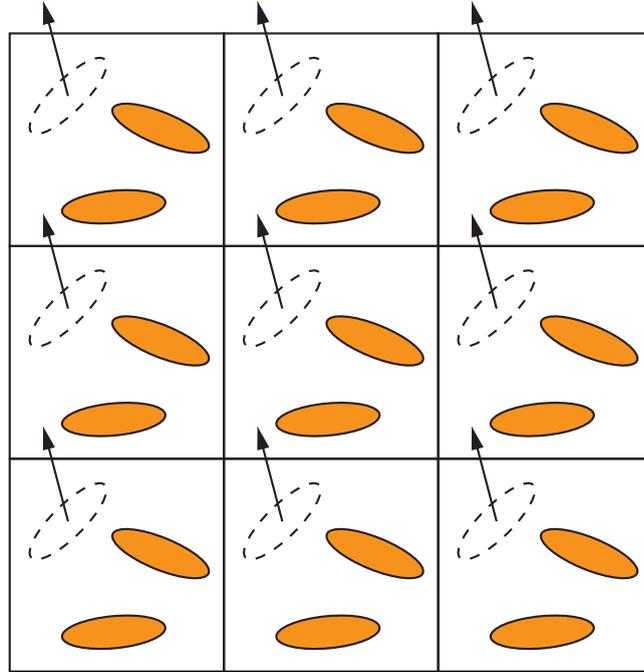


FIGURA 2.1: Representación esquemática de un sistema 2D con condiciones de contorno periódicas.

podemos corregir este error acumulado agregando una contribución al potencial total.

$$U^{tot} = \sum_{i < j} u_c(r_{ij}) + \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} u(r) 4\pi r^2 dr, \quad (2.3)$$

donde  $u_c$  es el potencial truncado y  $\rho$  la densidad numérica promedio. Asumiremos que la función de distribución radial es  $g(r) = 1$  para  $r > r_c$ . Claramente, podemos aplicar la convención de imagen mínima si la corrección es mínima. En la ecuación 2.3 es claro que la corrección es infinita a menos que el potencial  $u(r)$  decaiga más rápidamente que  $r^{-3}$  (para tres dimensiones). Esta condición se satisface en las interacciones de largo alcance entre moléculas donde es predominante las fuerzas de dispersión. Sin embargo, para el caso de interacciones coulombicas y dipolos, la corrección diverge. Y por tanto, la convención de mínima imagen no puede ser utilizada en dichos sistemas. En dichos casos, las interacciones con todas las imágenes deben ser tomadas en cuenta de manera explícita.[15]

### 2.2.1. Potencial truncado simple

El método más sencillo para truncar potenciales es el de ignorar todas las interacciones más allá del radio de corte  $r_c$ . El potencial tiene la forma:

$$U^{trunc}(r) = \begin{cases} u, & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (2.4)$$

Al existir una discontinuidad en  $r_c$ , este potencial truncado no es particularmente útil en simulaciones de Dinámica Molecular. Sin embargo, puede ser utilizado en simulaciones de Montecarlo; si es este el caso, tenemos que estar conscientes de la contribución debido al cambio abrupto en el potencial en  $r_c$ .

### 2.2.2. Potencial truncado y corrido

Otro procedimiento común en simulaciones de DM es el potencial truncado y corrido, de modo que el potencial se desvanece en la distancia del radio de corte:

$$U^{tr-sh}(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_c), & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (2.5)$$

En este caso no hay discontinuidades en el potencial intermolecular y, por lo tanto, no hay correcciones a la presión: la transición es suave y con ello se evitan artefactos en las simulaciones. Aunque debemos tomar en consideración las precauciones al utilizar potenciales con interacciones anisotrópicas.

### 2.2.3. Convención de mínima imagen

El truncamiento para este método no es un radio de corte esférico, sino que las interacciones con la imagen más cercada de todas las partículas en la caja de simulación son calculadas. Ver fig 2.2.

## 2.3. Ensamble NVT

El ensamble NVT, también conocido como ensamble canónico, está caracterizado por tener un número de partículas constante ( $N$ ), en un determinado volumen ( $V$ ), a una cierta temperatura

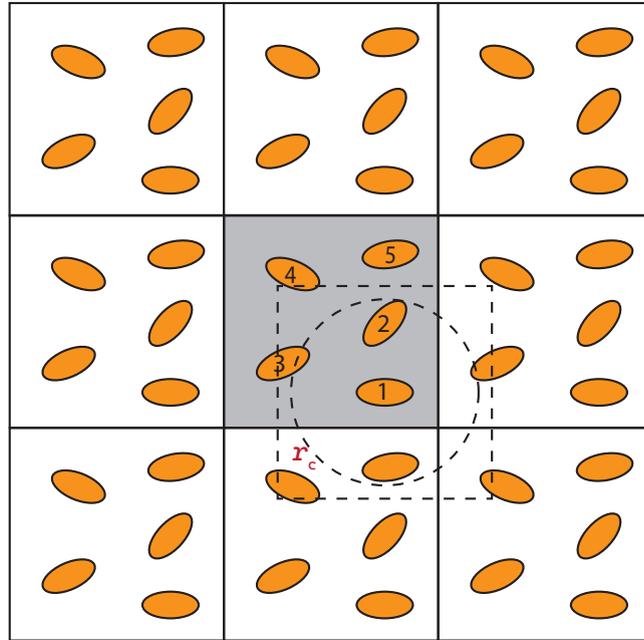


FIGURA 2.2: Representación esquemática de Mínima Imagen para un sistema 2D. La caja central contiene cinco moléculas, y la caja formada a partir del centro de la molécula número 1 contiene el mismo número. El círculo con la línea punteada es el radio de corte.

( $T$ ). Por tanto, resulta muy útil para sistemas cerrados donde no entran ni salen partículas. Es ampliamente utilizado en DM para estudiar las propiedades termodinámicas y el comportamiento de sistemas bajo condiciones de temperatura controladas.

La función de probabilidad  $P(E_i)$  nos dice qué tan probable es que un sistema se encuentre en un micro-estado  $i$  con una energía  $E_i$ :

$$P(E_i) = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \quad (2.6)$$

Donde la función de partición canónica  $Z$  se define como:

$$Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T} \quad (2.7)$$

Y para sistemas continuos, la función es:

$$Z = \int e^{-E(x)/k_B T} dx \quad (2.8)$$

## 2.4. Termostato de Nosé-Hoover

La utilización de un termostato nos ayuda en el escalamiento de las velocidades y a mantener una temperatura deseada. El termostato de Nosé-Hoover adiciona un grado de libertad que actúa como un reservorio térmico. Este método ajusta la velocidad de las partículas a través de la energía cinética y, por ende, regulando así la temperatura.[16]

Para una partícula  $i$  con una posición  $r_i$  y momento  $p_i$ :

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{p_i}{m_i} \quad (2.9)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial r_i} - \xi p_i \quad (2.10)$$

donde  $V$  es la energía potencial,  $m_i$  es la masa de la partícula  $i$ -ésima, y  $\xi$  es el coeficiente de fricción. Este coeficiente evoluciona de acuerdo con:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{Q} \left( \sum_i \frac{p_i \cdot p_i}{m_i} - g k_B T \right), \quad (2.11)$$

donde  $Q$  es un parámetro relacionado a la masa del termostato y  $g$  es el número de grados de libertad.

El coeficiente de fricción  $\xi$  ajusta la tasa con la que la velocidad de una partícula cambia para ajustarse a la temperatura deseada, mientras que  $Q$  determina qué tan rápido el termostato responde a las fluctuaciones de temperatura. Una  $Q$  grande resulta en ajustes pequeños, mientras que  $Q$  más pequeñas hacen que el sistema sea más responsivo. El término  $-\xi p_i$  en la ecuación 2.10 nos ayuda a incrementar o decrementar la velocidad para mantener la temperatura deseada. Y la evolución de  $\xi$  se asegura que la energía cinética total del sistema fluctúe alrededor del valor correspondiente a la temperatura  $T$ .

## 2.5. Potencial de Lennard-Jones

El potencial de Lennard-Jones sigue siendo uno de los potenciales inter-moleculares más utilizados en simulaciones de DM. Es útil a la hora de representar una de las fuerzas de Van der Waals, y cuenta con una parte fuertemente repulsiva y otra atractiva suave. Está descrito por la ecuación siguiente:

$$\nu^{LJ} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.12)$$

que involucra dos parámetros: el diámetro de colisión  $\sigma$ , el cual es la separación de las partículas donde  $\nu^{LJ}(r) = 0$ ; y  $\epsilon$ , que es la profundidad del pozo de potencial en el mínimo de la función.

Al ajustar estos parámetros, podemos encajar el potencial de modo que nos sea posible estudiar cierto tipo de interacciones y fenómenos físicos.[17]

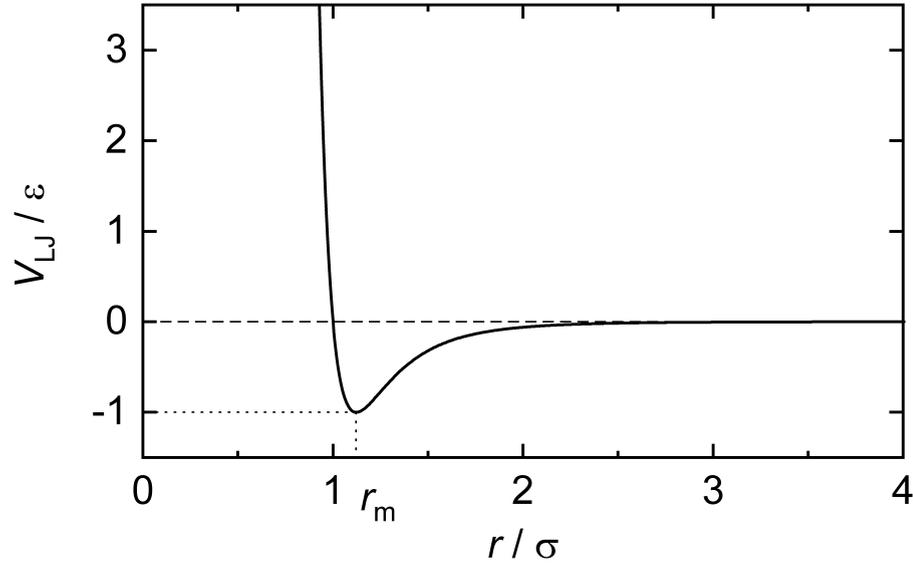


FIGURA 2.3: Comportamiento del potencial de Lennard-Jones. El mínimo del potencial se encuentra en  $r = 2^{1/6}\sigma$ .

Imagen adaptada de la Wikipedia.

### 2.5.1. Potencial de núcleo repulsivo

Por nuestra parte, utilizaremos el Potencial de Núcleo Repulsivo, el cual es una modificación del potencial de Lennard-Jones, donde se cambia de un esquema de esferas duras a uno de esferas suaves. Esto es con el fin de permitir un pequeño solapamiento entre partículas. Este potencial tiene la forma:

$$\nu^{RC}(r) = \begin{cases} 4 \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij} - \delta_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij} - \delta_{ij}} \right)^6 \right] + 1, & r \leq \delta_{ij} + 2^{1/6}\sigma \\ 0, & r > \delta_{ij} + 2^{1/6}\sigma \end{cases} \quad (2.13)$$

donde  $\delta_{ij} = \frac{d_i + d_j}{2} - \sigma$ , con  $r_{ij}$  siendo la distancia existente entre los centros de las partículas  $i$ -ésima y  $j$ -ésima,  $d_i$  y  $d_j$  serían los respectivos diámetros. El término  $+1$  se agrega al final para desplazar el potencial y evitar que este sea negativo.

El comportamiento de este potencial se puede apreciar a continuación. (ver imagen 2.4)

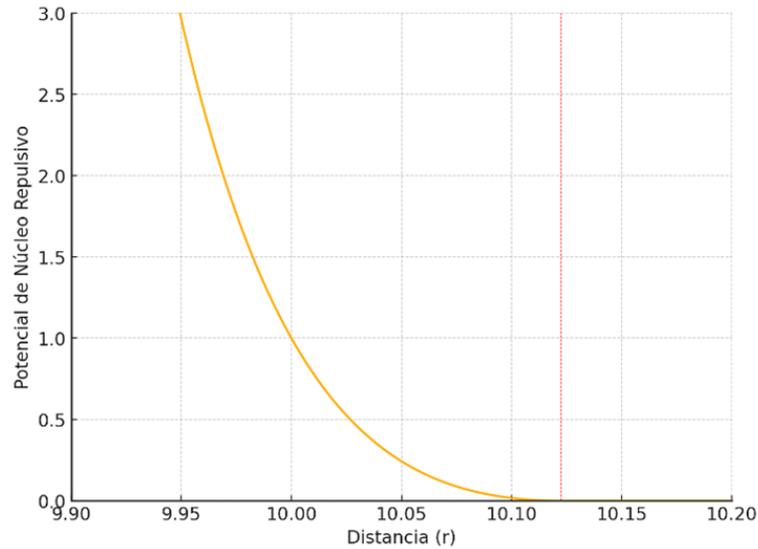


FIGURA 2.4: Comportamiento del potencial de núcleo repulsivo. En este ejemplo los valores son  $d_i = 10$ ,  $d_j = 10$  y  $\sigma = 1$ .

## 2.6. Potencial electrostático

La energía electrostática para un sistema de  $N$  cargas puntuales en una caja de simulación de lado  $L$  con condiciones periódicas es:

$$E = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{\vec{n}} \sum_{i,j=1}^N ' \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{n}L|} \quad (2.14)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $\epsilon_r$  es la permitividad estática relativa; el término  $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ , se refiere a la distancia entre las cargas  $q_i$  y  $q_j$ , pero al contar con condiciones de contorno periódicas, la interacción con las otras imágenes estará dada por  $\vec{n}L$ , con  $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$ . La suma primada nos indica que debe omitirse  $j = i$  cuando  $\vec{n} = 0$ . El término  $1/2$  evita el conteo doble.

Lamentablemente, la ecuación 2.14 es condicionalmente convergente, i. e., el resultado dependerá de cómo se efectúe la suma, haciendo complicado su uso directo en las simulaciones. Pero utilizando el método de sumas de Ewald podemos separar la energía en contribuciones de corto y largo alcance, cada una siendo expresada en sumas de rápida convergencia.

### 2.6.1. Sumas de Ewald

La energía total electrostática puede escribirse en dos contribuciones, de corto y largo alcance, más una contribución de auto-interacción:

$$E = E_{short} + E_{long} + E_{self} \quad (2.15)$$

Las interacciones de corto alcance serán calculadas en el espacio real, siendo estas:

$$E_{short} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \text{erfc}(\sqrt{\alpha}|r_i - r_j|) \quad (2.16)$$

donde  $\text{erfc} = 1 - \text{erf}(x)$  es la función de error complementaria. Y  $\alpha$  es un parámetro de Ewald el cual indica la distancia de corte entre la parte de corto alcance y la de largo alcance. Este parámetro puede ser optimizado durante la simulación.

Las sumas para las interacciones de largo alcance están evaluadas en el espacio recíproco.

$$E_{long} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{\exp(-k^2/4\alpha)}{k^2} |S(\vec{k})| \quad (2.17)$$

donde  $\vec{k} = 2\pi/L\vec{n}$  son vectores de la red recíproca. Y

$$S(\vec{k}) = \sum_i q_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i}, \quad (2.18)$$

es el factor de estructura de carga. Además, el término de auto-interacción es

$$E_{self} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (2.19)$$

### 2.6.2. Sumas de Ewald promediadas angularmente

Una forma alternativa para tomar en cuenta las interacciones electrostáticas de largo alcance es mediante el uso del método de Sumas de Ewald promediadas angularmente. En esta metodología, Yakub y Ronchi [18] proponen promediar la ecuación 2.15 sobre todas las direcciones del vector  $\vec{k}$  de la red recíproca de modo que  $E_{el} = \langle E_{el} \rangle$ , donde

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \dots, \quad (2.20)$$

es el promedio sobre el ángulo polar  $\theta$  y el ángulo azimutal  $\phi$ . El promedio se realiza sobre todas las orientaciones de  $\vec{k}$  mientras que  $\vec{r}_i$  se mantiene fija, de modo que sólo debemos calcular sobre el término  $E_{long}$  debido a que es el único que cuenta con estos ángulos.

Debemos asumir la condición de electroneutralidad  $\sum_{i=1}^N q_i = 0$ , haciendo que la energía electrostática total promediada se reduzca a

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \phi^{(C)}(r_{ij}), \quad (2.21)$$

donde el potencial a pares es

$$\phi^{(C)}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{r_{ij}} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{r_{ij}}{r_m} \right)^3 \right], \quad (2.22)$$

con  $r_{ij} = |r_i - r_j|$ , y  $r_m = (3/4\pi)^{1/3}L$  como el radio de una esfera de volumen  $L^3$ . A diferencia del parámetro  $\alpha$  que debe ser ajustado, el término  $r_m$  está fijado por el tamaño de la caja de simulación. Con esto podemos tomar en cuenta únicamente las interacciones entre  $0 \leq r_{ij} \leq r_m$ . Un inconveniente de la ecuación 2.22 es que no es cero cuando  $r_{ij} = r_m$ . Así que debemos restar  $-\phi^{(C)}(r_m)$  para poder hacer cero el potencial.

$$\tilde{\phi} = \begin{cases} \phi^{(C)}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{r_{ij}} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \left( \frac{r_{ij}}{r_m} \right)^2 - 3 \right) \right], & \text{if } r_{ij} < r_m \\ 0, & \text{if } r_{ij} \geq r_m \end{cases} \quad (2.23)$$

Con esta nueva modificación, podemos cambiar la ecuación 2.21 y ponerla en términos de este potencial entre iones:

$$E_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{3q_i^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r r_m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \tilde{\phi}^{(C)}(r_{ij}) \quad (2.24)$$

Sin embargo, la fuerza entre partículas  $\vec{f}_{ij} = -\nabla\phi_{ij}^{(C)} = -\nabla\tilde{\phi}_{ij}^{(C)}$  no se ve afectada. La ecuación 2.23 es el potencial electrostático efectivo a pares,  $\tilde{\phi}_{ij}^{(C)}$ , asociado con el sistema coulombico y el principal resultado del método de Yakub-Ronchi.

Vale la pena mencionar que el radio de corte  $r_m = (3/4\pi)^{1/3}L \approx 0,62L$ , es mayor que  $L/2$ . Este hecho tiene que ser tomado en cuenta cuando se calcula el potencial electrostático.

$$\tilde{\Phi}^{(C)}(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i} \tilde{\phi}^{(C)}(r_{ij}), \quad (2.25)$$

para una carga  $q_i$  localizada en  $r_{ij}$ . La contribución de algunas de las cargas tiene que ser tomada en cuenta dos veces, siendo esto las cargas originales y sus imágenes fantasmas.

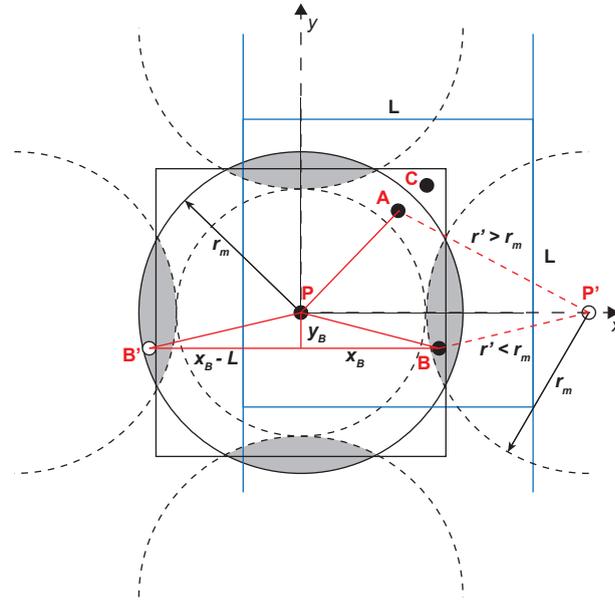


FIGURA 2.5: Celda central y radios de corte  $r_m$  centrados en una carga  $P$  y su imagen más cercana  $P'$ . Las regiones sombreadas representan el traslape con las regiones de corte. Imagen reproducida de [19].

Para poder visualizar el cálculo del potencial efectivo a pares del método de Yakub-Ronchi, se muestran 4 partículas (ver fig 2.5) en el plano  $xy$  con  $z = 0$ , y cuyas coordenadas son  $P(0, 0, 0)$ ,  $A(x_A, y_A, 0)$ ,  $B(x_B, y_B, 0)$  y  $C(x_C, y_C, 0)$ . La partícula  $A$  se encuentra en una región que no se traslapa, y sus interacciones con la partícula  $P$  deben ser contadas una sola vez. Así, el potencial efectivo a pares entre  $A$  y  $P$  es:

$$\tilde{\phi}_{PA}^{(C)} = \tilde{\phi}^{(C)} \sqrt{x_A^2 + y_A^2}. \quad (2.26)$$

Por otro lado, la partícula  $B$  se encuentra en la región de traslape, así que su contribución con la partícula  $P$  debe ser contada dos veces: entre  $B$  y su imagen fantasma  $B'$ . El potencial efectivo a pares entre estas dos partículas quedaría como:

$$\tilde{\phi}_{PB}^{(C)} = \tilde{\phi}^{(C)} \sqrt{x_B^2 + y_B^2} + \tilde{\phi}^{(C)} \sqrt{(x_B - L)^2 + y_B^2}. \quad (2.27)$$

La partícula  $C$ , al estar fuera del radio de corte, no es necesario que sea tomada en cuenta y el potencial efectivo a pares entre  $P$  y  $C$  es  $\tilde{\phi}_{PC}^{(C)} = 0$ .

## 2.7. Potencial de interacción efectivo analítico entre dos macroiones asociado a la teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)

La ecuación de Poisson en coordenadas esféricas puede ser escrita como:

$$\nabla^2 \phi(r) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0 \epsilon_r}. \quad (2.28)$$

Ahora consideraremos una esfera cargada de radio  $a_0 = D_M/2$  rodeada de iones, la cual tiene una distancia de acercamiento  $x_0 = a_0 + d$  (ver fig. 2.6).

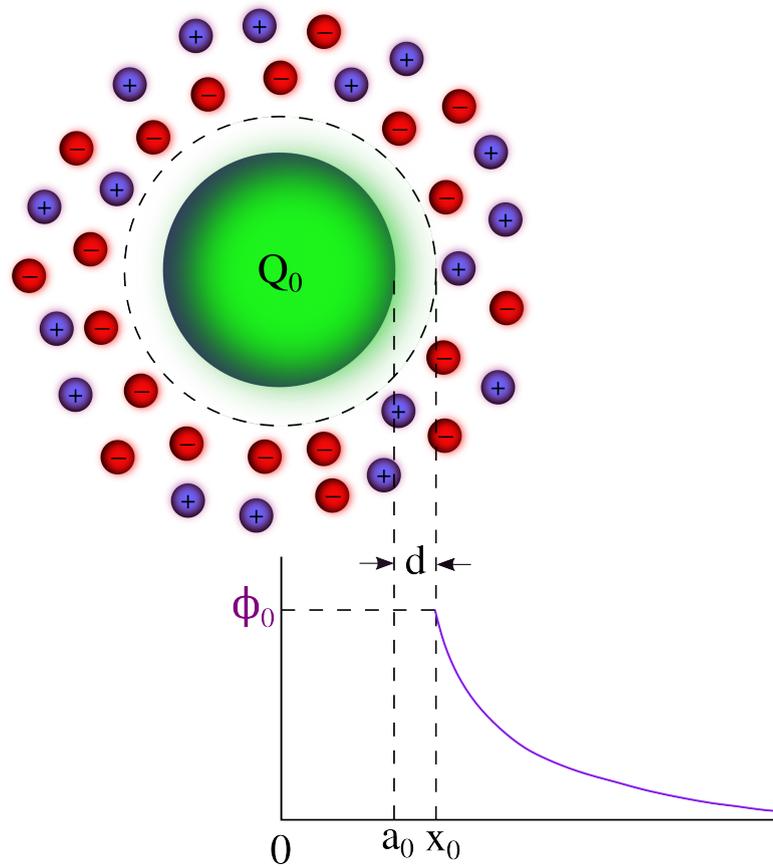


FIGURA 2.6: Representación esquemática para una doble capa eléctrica difusa en geometría esférica.

Si sustituimos la siguiente ecuación

$$n_i(x) = n_i^0 \exp \left( -\frac{\phi(x) e_0 z_i}{k_B T} \right) \quad (2.29)$$

en la ecuación 2.28 para un electrolito binario  $z : z$ , nos es posible escribir

$$\nabla^2 \phi(r) = - \frac{\sum_{i=1}^m n_i^0 z_i e_0 \exp\left(-\frac{\phi(x) e_0 z_i}{k_B T}\right)}{\epsilon_0 \epsilon_r}, \quad (2.30)$$

el cual puede ser escrito también como:

$$\nabla^2 \phi(r) = \frac{2n^0 z e_0}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sinh\left(\frac{\phi(x) e_0 z}{k_B T}\right). \quad (2.31)$$

Utilizando la definición para el parámetro de Debye  $\kappa_D$  para un electrolito  $z : z$ :

$$\kappa_D = \sqrt{\frac{e^2 \sum_{i=1}^2 n_i^0 z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}} = \sqrt{\frac{2e_0^2 n^0 z^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}}, \quad (2.32)$$

y haciendo un cambio de variable,  $\psi(r) = \frac{e\phi(x)}{k_B T}$ , nos es posible reescribir la ecuación 2.31 como:

$$\nabla^2 \psi(r) = \frac{\kappa_D^2}{z} \sinh(z\psi(r)). \quad (2.33)$$

Para  $\psi(r) < 1$ ,  $\sinh(x) \approx x$  la ecuación 2.33 puede ser linearizada:

$$\nabla^2 \psi(r) = \kappa_D^2 \psi(r), \quad (2.34)$$

o

$$\nabla^2 \phi(r) = \kappa_D^2 \phi(r). \quad (2.35)$$

La solución para la ecuación 2.35 tiene la forma:

$$\phi(r) = \text{constant} \times \frac{x_0}{r} \exp(-\kappa_D(r - x_0)). \quad (2.36)$$

La carga de la doble capa eléctrica difusa,  $Q'_0$ , está dada por:

$$Q'_0 = \int_{x_0}^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) dr = -4\pi \epsilon_0 \epsilon_r \phi_0 x_0 (1 + \kappa_D x_0), \quad (2.37)$$

Si utilizamos la condición de electroneutralidad  $Q_0 + Q'_0 = 0$ , donde  $Q_0$  es la carga de la nanopartícula, nos es posible escribir el potencial electrostático medio en  $x = x_0$  usando la ecuación 2.37 como

$$\phi_0 = \frac{Q_0}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r x_0 (1 + \kappa_D x_0)}. \quad (2.38)$$

Substituyendo la ecuación 2.38 en la ecuación 2.36, obtenemos:

$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{Q_0}{1 + \kappa_D x_0} \frac{\exp(-\kappa_D(r - x_0))}{r}, \quad (2.39)$$

el cual es el potencial electrostático medio como función de la distancia en la teoría de Poisson-Boltzmann linearizada.

Es bastante directo demostrar que la ecuación 2.38 puede ser escrita como:

$$\phi_0 = \frac{Q_0}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r x_0} + \frac{-Q_0}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r (x_0 + \frac{1}{\kappa_D})}. \quad (2.40)$$

Físicamente, esto quiere decir que la diferencia entre el potencial electrostático medio en la doble capa eléctrica esférica puede ser visto como aquel producido por un capacitor esférico.[20][21]

Recordando que  $Q_0 = Z_M e_0$ , si escribimos el potencial electrostático como

$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{Z_M e_0 \exp(\kappa_D x_0)}{1 + \kappa_D x_0} \frac{\exp(-\kappa_D r)}{r} = \frac{Q_{DLVO}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\exp(-\kappa_D r)}{r}, \quad (2.41)$$

la energía potencial electrostática entre dos macroiones, de acuerdo a la aproximación de DLVO, puede escribirse como:

$$\frac{W_{DLVO}(r)}{k_B T} = \frac{l_b Z_M^2}{(1 + \kappa_D D_M/2)^2} \frac{\exp(-\kappa_D(r - D_M))}{r} \quad (2.42)$$

donde se han utilizado las siguientes definiciones:

$$Q_{DLVO} = \frac{Z_M e_0 \exp(\kappa_D D_M/2)}{1 + \kappa_D D_M/2} \quad (2.43)$$

y

$$l_b = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}. \quad (2.44)$$

## Capítulo 3

# Metodología de las simulaciones

En las simulaciones de Dinámica Molecular (DM) se calcula el movimiento de moléculas o partículas individualmente para modelos de sólidos, líquidos y gases. La idea principal es la de *movimiento*, el cual describe los cambios en las posiciones, velocidades y orientaciones, conforme el tiempo avanza. En resumen, podríamos decir que la DM constituye una imagen de las moléculas conforme son lanzadas de un lado para otro, giran y colisionan unas con otras, o incluso, rebotando en las paredes de la caja que las contiene. Las simulaciones de dinámica molecular son un logro de la modernidad de un concepto bastante antiguo en ciencia: el comportamiento de un sistema, el cual incluye condiciones iniciales y grupo de fuerzas o interacciones.[22]

### 3.1. Unidades de procesamiento gráfico

La unidad de procesamiento gráfico o *GPU* (por su nombre en inglés, “*Graphics Processing Unit*”) es un dispositivo especializado en acelerar el procesado de imágenes. Y aunque originalmente tenían como objetivo agilizar el renderizado de texturas en videojuegos y facilitar tareas con una alta demanda gráfica, las GPU’s han ido evolucionado de modo que se ha aprovechado su alta capacidad de paralelización; aumentando con ello la rapidez y volumen en aplicaciones de cómputo científico. La comparativa entre los tiempos en los que una GPU es más rápida que una CPU (del inglés “*Central Processing Unit*”) puede variar de 10 hasta 100 veces.[23]

#### 3.1.1. Arquitectura y cómputo en paralelo

Durante años la Ley de Moore ha guiado bastante bien a la industria de los semiconductores. Dicha predicción formulada en 1965 por Gordon Moore, cofundador de Intel, puntualiza el incremento del poder de cómputo a través de duplicar la cantidad de transistores dentro un

encapsulado. Y no es hasta 1975 cuando hace una modificación a esta ley: donde menciona que este aumento de componentes sucedería cada dos años y, además, vendría acompañado de un abaratamiento de costos en los microprocesadores.[24]

Esta observación ha sido válida durante bastantes décadas. Sin embargo, con la miniaturización de los componentes, las limitaciones físicas y monetarias surgen. Los efectos cuánticos y problemas de disipación de calor son cada vez más significativos a las escalas nanométricas en las que se encuentran actualmente los transistores. La búsqueda de tecnologías y máquinas que nos permitan seguir reduciendo el tamaño de estos componentes, representa un costo económico que repercute directamente en el consumidor.

Una manera de superar estas limitaciones es a través del cómputo en paralelo, el cual implica utilizar múltiples núcleos con el fin de realizar tareas de manera simultánea. Así, en lugar de depender únicamente en el aumento de velocidad de un solo núcleo, se ha optado por la utilización de más núcleos como estrategia para mejorar el rendimiento. Las GPU's son un ejemplo notable de esto.

Las GPU's contienen miles de núcleos capaces de ejecutar tareas sencillas pero en paralelo, haciéndolas candidatas para las simulaciones de dinámica molecular, ciencia de datos, inteligencia artificial y aprendizaje automático. Las plataformas de programación como CUDA, acrónimo de “*Compute Unified Device Architecture*” y de la cual NVIDIA es propietaria; OpenCL desarrollada por grupo *Khronos*, donde CL son las siglas para “*Computing Language*”; y ROCm (por su nombre en inglés, “*Radeon Open Compute*”, propiedad de AMD), son algunas herramientas que nos permiten desarrollar aplicaciones con las cuales sacarle provecho a los procesadores gráficos.

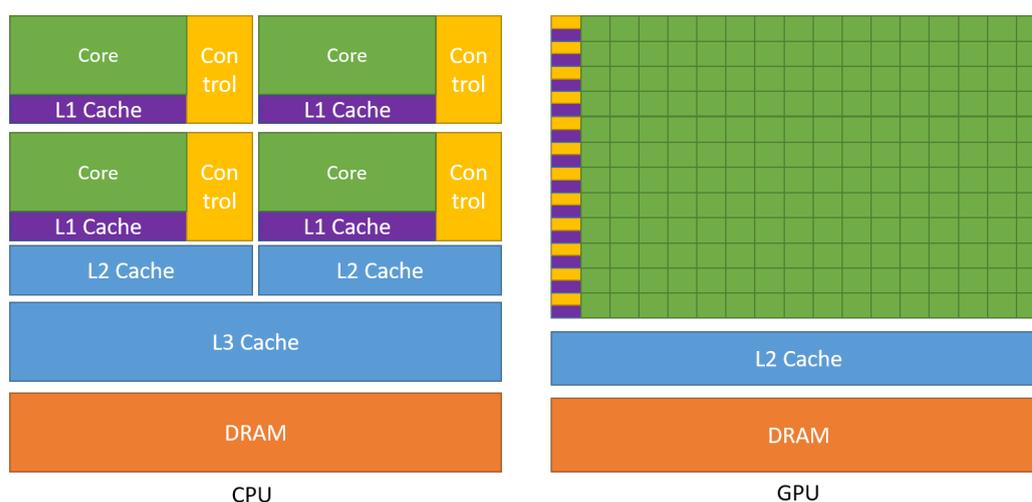


FIGURA 3.1: Representación esquemática de las diferencias entre arquitecturas para CPU y GPU. Imagen adaptada de [25].

La principal diferencia que podemos observar entre GPU y CPU (ver imagen 3.1), es la arquitectura y el tipo de tareas que pueden realizar. Una CPU está diseñada para realizar procesamiento en serie, donde el desempeño óptimo de operaciones lógicas y procesos de un solo hilo como el de los sistemas operativos, es deseado. Además, cuenta con una baja latencia, lo que les vuelve ideales para operaciones en las que se requiere una respuesta rápida o una toma de decisión compleja.

## 3.2. HOOMD-blue

HOOMD-blue (acrónimo en inglés de *Highly Optimized Object-oriented Many-particle Dynamics - blue edition*) es una paquetería de Python de código abierto con *backend* (lenguaje en el que se realizan los cálculos) en C++/CUDA de alto desempeño con capacidades de cómputo en paralelo tanto en CPU, a través de MPI, como en GPU. Gracias a su interfaz a través de Python, nos es posible combinarlo con otras paqueterías para crear flujos de trabajo de simulación y análisis.

Los primeros años de desarrollo de HOOMD-blue comienzan en 2006 a cargo del entonces estudiante de doctorado Joshua A. Anderson, perteneciente al grupo de Sharon Glotzer. El objetivo inicial del proyecto fue aprovechar las capacidades de los GPU's, pues en ese momento la gran mayoría de herramientas estaba basada en únicamente los CPU's. Para el año 2008, se lanza una versión de código abierto, lo que permite que investigadores y personas en general de todo el mundo puedan contribuir a ello. Desde entonces la adición de funcionalidades y la corrección de errores, no han parado de implementarse.

Con el motor de dinámica molecular de HOOMD-blue nos es posible aplicar diferentes tipos de fuerzas a las partículas, consiguiendo así el modelo deseado. Además, proporciona una amplia variedad de potenciales como DLVO, Lennard-Jones, Yukawa, Coulomb, entre otros. Así como la capacidad de añadir condiciones de frontera, lo cual nos es útil si queremos simular sistemas en bulto y evitar los efectos de borde. También cuenta con métodos de integración como Verlet y Verlet con velocidad, dinámica browniana, dinámica de Langevin, dinámica de partículas disipativas. En cuanto a los ensambles con los que se puede trabajar, HOOMD-blue es capaz de utilizar: NVE, NVT, NPT, gran canónico ( $\mu$ VT); y otros ensambles especializados como el ensamble isotérmico-isobárico con tensión ( $N\gamma T$ ). Con la implementación de termostatos, nos es posible controlar y mantener una temperatura deseada en el sistema, replicando de este modo las condiciones para distintos ensambles termodinámicos. Entre los más utilizados se encuentran: Nosé-Hoover, Langevin, Berendsen, y el termostato de Bussi o rescalamiento de velocidades.[26]

La variedad de características y virtudes que nos ofrece HOOMD-blue para la realización de simulaciones de dinámica molecular, es bastante amplia. Lo que le convierte en una herramienta excepcional y versátil.



FIGURA 3.2: Logotipo de HOOMD-blue. Imagen recuperada de [27]

Código disponible en [28] o en el repositorio de github[29]

### 3.3. Recursos computacionales

Como hemos mencionado, HOOMD-blue tiene la capacidad de ser ejecutado tanto en CPU como en GPU. Con esto hemos decidimos aprovechar el poder computacional de las tarjetas gráficas con las que contamos. En el cuadro 3.1 podemos ver los servidores utilizados con sus respectivos CPUs y GPUs.

Servidores Disponibles		
Nombre	CPU	GPU
Ampere	Intel Xeon Gold 5320R (x2)	Ampere A100
Estrada	Intel Xeon Gold 5220R (x2)	Tesla K80(x3), Tesla K40M
Gru	Intel Xeon E5 2686 v4	Tesla P100, GeForce GTX 1650
Minion	AMD Ryzen 5 3600x	Tesla P100, GeForce GTX 1660 Super
Mangore	Intel Core i7-8700	GeForce TITAN xp, Tesla K20c
Coulomb	Intel Core i5-10400F	GeForce GTX 1650
Boltzmann	Intel Core i5-10400F	GeForce GTX 1650

CUADRO 3.1: Servidores disponibles y los procesadores y tarjetas gráficas con las que cuentan.

Con esta disponibilidad de hardware, la mayoría de las corridas se realizaron en GPU y, sólo por experimentar, hemos realizado algunas en CPU. Mientras la GPU realiza una corrida en

un lapso de 12 horas aproximadamente, o dos corridas en 24 horas; los tiempos que necesita una única corrida en CPU demorara de 30 a 50 días. Lo anterior se debe principalmente a la arquitectura y la alta paralelización de las GPU's. Sin embargo, se nos ha ocurrido utilizar los CPUs con múltiples núcleos para enviar hasta 51 corridas por servidor (de 0.001 hasta 20.00 Å de separación entre las superficies de las nanopartículas). De modo que nos sea posible realizar dos molaridades a la par: 0.01M y 0.001M.

Comparativa de precios por GPU				
GPU	Fecha de lanzamiento	TFLOPS (FP64)	Precio★ **	Precio Actual★
Tesla K20c	Noviembre del 2012	1.175	\$3,199.00	~\$20.00 (eBay)
Tesla K40M	Noviembre del 2013	1.682	\$7,699.00	\$30.00 (eBay)
Tesla K80	Noviembre del 2014	1.371(x2)	\$5,000.00	\$100.00 (Aliexpress)
Tesla P100	Junio del 2016	4.763	\$5,699.00	\$217.00 (Aliexpress)
Tesla V100 (16 GB)	Junio del 2017	7.066	\$9,478.42	\$827.81 (Aliexpress)
Ampere A100 (80 GB)	Junio del 2020	9.746	\$19,222.00	\$13,615.00

CUADRO 3.2: Cuadro con las GPUs utilizadas, su respectiva fecha de lanzamiento, el desempeño teórico en TFLOPS para doble precisión, el precio de lanzamiento y su valor actual.

★precio en dólares \*\*precio de lanzamiento

En el cuadro 3.2, podemos ver los GPUs utilizados y donde les comparamos con respecto a su fecha de lanzamiento, el desempeño para cálculos de punto flotante de doble precisión, el precio en el momento de su anuncio y el precio actual. Cabe mencionar que el precio actual se basa en una búsqueda de internet y no son precios oficiales por parte de NVIDIA. Por otro lado, el precio de lanzamiento es el que la marca sugirió en su momento. Debo puntualizar que la tarjeta Tesla V100 no se encuentra entre nuestro repertorio de recursos, pero la he agregado como punto de comparativa para lograr visualizar la devaluación que existe en este tipo de componentes. Muy probablemente en 7 años, veamos el muy reducido el costo de la Ampere A100. Contamos también con el desempeño teórico en Tera( $10^{12}$  FLOPS (acrónimo en inglés para "Floating-point Operations per Second").

Tiempo y costo por GPU						
GPU	0.1M	0.01M	0.001M	0.0001M	Promedio	Costo★/TFLOP
Tesla K20	70 horas	38 horas	40 horas	72 horas	55 horas	\$17.02
Tesla K40M	50 horas	30 horas	26 horas	57 horas	40.75 horas	\$17.84
Tesla K80	44 horas	25 horas	24 horas	46 horas	34.75 horas	\$36.46*
Tesla P100	18 horas	12 horas	20 horas	22 horas	18 horas	\$45.56
Ampere A100	16 horas	11 horas	19 horas	20 horas	16.5 horas	\$1,396.98

CUADRO 3.3: Cuadro con los tiempos para cada GPU dependiendo de la molaridad y su costo por TFLOP.

★precio en dólares \*la K80 contiene 2 GPUs por tarjeta, el precio se divide

Casi por finalizar, en el cuadro 3.3 hemos comparado el tiempo utilizado por tarjeta para terminar una corrida dependiendo de la concentración molar. Además, la última columna corresponde al costo en dólares por TFLOP, lo que nos ayuda a determinar cuál tarjeta tiene el mejor desempeño

al menos para esta tarea. Pues debemos tener en cuenta que las arquitecturas muy antiguas, pudieran verse afectadas en limitaciones como memoria VRAM (por su nombre en inglés "Video Random Acces Memory") así como la incompatibilidad con software más reciente.

Por último, en el cuadro 3.4 hemos agregado tiempo aproximado de horas que ha tomado realizar cada una de las curvas. Y mencionar que esto es sólo por curva, pues se han realizado tres curvas para las molaridades 0.1M, 0.01M y 0.001M en precisión doble, mientras que para precisión sencilla hemos utilizado dos curvas. El tiempo mostrado es para las tarjetas de mi propiedad: Tesla P100 y GeForce GTX 1660 Super del servidor Minion, pues son las que cuentan con un procesador más veloz y que siempre estarán disponibles.

<b>Tiempo por Molaridad y Precisión</b>		
Molaridad	Precisión Doble	Precisión Sencilla
0.1M	1,100 horas	720 horas
0.01M	1,165 horas	1,160 horas
0.001M	1,720 horas	1,032 horas
0.0001M	2,289 horas	930 horas

CUADRO 3.4: Cuadro con los tiempos aproximados por curva para cada molaridad y precisión utilizada.

Debemos mencionar que los tiempos presentados en el cuadro 3.4, los tiempos son para desarrollar una única curva. Las curvas presentadas en la sección de resultados, son promedios de otras curvas generadas. Esto hace que el tiempo por curva se triplique.

En esta tesis no se presentan los resultados de precisión sencilla pues nos hacen falta más corridas para generar la estadística correcta por molaridad. Pero seguramente es un buen estudio el utilizar precisión sencilla para ciertos casos, pues nos ahorra tiempo y dinero.

## Capítulo 4

# Sistema modelo

El sistema estudiado está conformado de dos partículas coloidales idénticas cargadas negativamente inmersas en un electrolito monovalente de tamaño simétrico, cuyo solvente es modelado como un medio continuo con una constante dieléctrica relativa uniforme  $\epsilon_r$  (ver sección 1.2). Se ha modelado a las especies iónicas como esferas suaves cargadas con un diámetro efectivo  $d_i$ , y carga puntual  $z_i e$  en sus centros, donde  $z_i$  será la valencia de la carga para las  $i$  especies y  $e$  es la carga del protón.

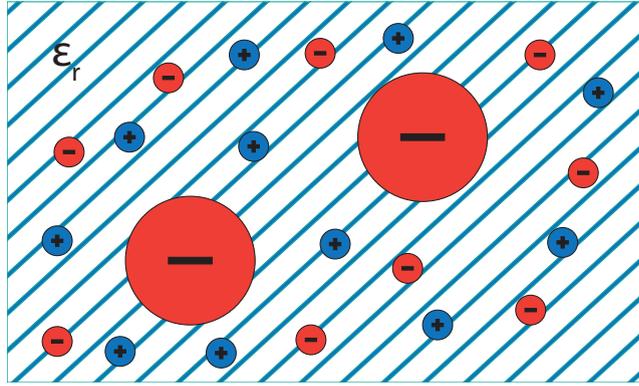


FIGURA 4.1: Representación esquemática del sistema modelo para dos macroiones y electrolito simétrico en solvente primitivo con una constante dieléctrica relativa  $\epsilon_r$  uniforme en todo el medio.

De este modo, el potencial de núcleo repulsivo (ver sección 2.5.1) entre las partículas de la especie  $i$  y de la especie  $j$  separadas por una distancia  $r$  está modelado por:

$$\beta u_{ij}^{RC}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \Delta_{ij} \\ 4 \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij} - \delta_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij} - \delta_{ij}} \right)^6 \right] + 1, & \Delta_{ij} < r < \delta_{ij} + 2^{1/6} \sigma \\ 0, & r \geq \delta_{ij} + 2^{1/6} \sigma \end{cases} \quad (4.1)$$

Parámetros utilizados en las simulaciones de dinámica molecular	
Valencia de los macroiones	$z_M = -11$
Valencia de los cationes	$z_+ = +1$
Valencia de los aniones	$z_- = -1$
Diámetro de los macroiones	$d_M = 16,8\text{\AA}$
Diámetro de los cationes	$d_+ = 2,8\text{\AA}$
Diámetro de los aniones	$d_- = 2,8\text{\AA}$
Permitividad relativa	$\varepsilon_r = 78,5$
Temperatura	$T = 298\text{K}$

CUADRO 4.1: Parámetros utilizados de manera general en el cálculo de todas las simulaciones de dinámica molecular. Éstos permanecen constantes en todas las corridas realizadas.

donde recordemos que  $\beta \equiv (k_B T)^{-1}$ , siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura del sistema. El término  $\Delta_{ij} = (d_i + d_j)/2 - \sigma$  es el diámetro correspondiente al núcleo duro. El parámetro  $\sigma$  corresponde al diámetro de la especie iónica más pequeña, que para nuestro caso de iones monovalentes, podemos decir que  $\sigma = d_+ = d_-$ .

Además, a este potencial repulsivo le hemos agregado otro potencial a pares que representa la interacción electrostática entre las partículas  $j$  e  $i$ , y que podemos representar como:

$$\beta u_{ij}^{el}(r) = \frac{l_b}{r} z_i z_j, \quad (4.2)$$

donde  $l_b = e^2/(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T)$  es la longitud de Bjerrum, distancia a la cual la energía entre dos partículas es igual a  $1k_B T$ .  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío y  $\varepsilon_r$  es la permitividad relativa del medio.

Para resolver el problema de las interacciones electrostáticas de largo alcance, y que estas sean tomadas en cuenta correctamente, debemos utilizar el método de Sumas de Ewald (ver sección 2.6.1). Este método viene incluido en la paquetería de HOOMD-blue[26].

La simulación de dinámica molecular fue realizada utilizando un ensamble NVT con un termostato de Nosé-Hoover, y cuya caja de simulación cuenta con condiciones de contorno periódicas. Las nanopartículas cargadas fueron fijadas a lo largo de la diagonal, y están simétricamente posicionadas a lo largo de ésta. Mientras que el resto de iones y contraiones son libres de moverse dentro de la caja. Las partículas cargadas dentro de la caja de simulación deben satisfacer la condición de electroneutralidad,

$$2z_M + z_c N_c + z_+ N_+ + z_- N_- = 0 \quad (4.3)$$

donde  $N_+$  y  $N_-$  corresponden al número de cationes y aniones, mientras que  $z_c$  y  $N_c$  corresponden a la valencia y número de contraiones agregados para compensar la carga de las dos

nanopartículas.

Al iniciar la simulación y a medida que el tiempo avanza, para un determinado momento de tiempo deberemos calcular la fuerza que siente una partícula con respecto de la otra (tomando en cuenta nanopartículas, iones y contraiones, claro está). De modo que la fuerza total que siente la partícula  $i$  con respecto de la partícula  $j$  sea una superposición de la fuerzas de núcleo repulsivo y electrostática, quedando así:

$$\vec{F}(\vec{r}_{ij}) = \vec{F}_{rc}(\vec{r}_{ij}) + \vec{F}_{el}(\vec{r}_{ij}). \quad (4.4)$$

Y dado que la fuerza experimentada sobre un macroión  $A$  localizado en una posición  $\vec{r}_A$ , con respecto al otro macroión  $B$  en la posición  $\vec{r}_B$ , y de los iones y contraiones móviles con posiciones  $\vec{r}_i$ , puede representarse como:

$$\vec{F}_{xx}^A(\vec{r}_A) = -\vec{\nabla}_A u_{xx}^{MM}(|\vec{r}_A - \vec{r}_B|) - \sum_{\gamma=+,-} \sum_{i=1}^{N_\gamma} \vec{\nabla}_A u_{xx}^{M\gamma}(|\vec{r}_A - \vec{r}_i^\gamma|), \quad (4.5)$$

donde  $xx$  puede ser tanto la fuerza de núcleo repulsivo  $rc$ , como la fuerza electrostática  $el$ .  $\vec{\nabla}_A$  es el gradiente con respecto de la posición  $\vec{r}_A$ . Debido a la simetría del sistema, el promedio de la fuerza neta sobre el ensamble debe estar en la dirección de  $\vec{r}_A - \vec{r}_B$  y, adicionalmente, ser una función únicamente de la separación entre los centros de las dos nanopartículas,  $r = |\vec{r}_A - \vec{r}_B|$ . Para así, después de promediar sobre todas las configuraciones, obtener las magnitudes correspondientes a la fuerza media:

$$F(r) = F_{rc}(r) + F_{el}(r), \quad (4.6)$$

donde

$$F_{xx}(r)\hat{r}_{AB} = \langle \vec{F}_{xx}^A(\vec{r}_A) \rangle, \quad (4.7)$$

con  $\langle \dots \rangle$  denotando el promedio temporal de la simulación, y  $\hat{r}_{AB}$  es el vector unitario que apunta en dirección de  $B$  a  $A$ . Al utilizar las definiciones anteriores, podemos afirmar que los valores positivos de  $F(r)$  corresponden a una fuerza media entre nanopartículas de carácter repulsivo; mientras que valores negativos serían fuerzas atractivas.

El potencial de fuerza media (PFM) representa el trabajo necesario para mover una partícula desde el infinito hasta una distancia  $r$  con respecto de otra partícula. Lo podemos calcular realizando una integración numérica,

$$W(r) = \int_r^\infty F(r), dr. \quad (4.8)$$

Donde el PFM puede ser escrito como la suma de los potenciales de núcleo repulsivo y electrostático:

$$W(r) = W_{rc}(r) + W_{el}(r). \quad (4.9)$$

## 4.1. Equilibración

Este es un paso muy importante en simulaciones de dinámica molecular, pues asegura que el sistema ha alcanzado un estado estable antes de comenzar la recolección de datos. Este proceso ocurre una vez que el sistema ha llegado a valores en los cuales el sistema se encuentra en un estado termodinámicamente estable y en los que la energía oscila levemente alrededor de un valor. Y es que caracterizar el equilibrio no es tarea sencilla, especialmente en sistemas pequeños donde la energía fluctúa considerablemente. Promediar sobre pequeños intervalos de tiempo ayuda a reducir estas variaciones, pero las distintas cantidades relajan a diferentes ritmos y esto debe ser tomado en cuenta antes de comenzar con las mediciones.[30] Nuestras simulaciones comienzan con los iones aleatoriamente dispuestos en el volumen de la caja, y se deja evolucionar de modo que al final de este proceso todo rastro de la condición inicial ha desaparecido. Una manera simple de vigilar la equilibración del sistema es guardando los valores instantáneos para cantidades termodinámicas como la energía, temperatura y presión; en algunos casos, también propiedades estructurales.[31]

A manera de ejemplo, en la figura 4.2 se puede observar la gráfica generada a partir de un archivo que recoge la energía del sistema y en la cual podemos ver cómo ésta se minimiza. Sin embargo, intuimos que aún no era tiempo de detener la equilibración, pues el valor pudiera bajar más. Este es un claro ejemplo de que no hemos dejado que el sistema oscile entorno a un valor.

Como caso correcto, en la figura 4.3, observamos que le hemos dado suficiente tiempo al sistema como para que este oscile entorno a un valor y se puede comenzar con el promedio de los datos. Hay que puntualizar que la duración de esta fase variará dependiendo del tamaño del sistema.

Así, una vez conseguidos los criterios, podemos comenzar con la fase de producción para nuestras corridas. Para nuestras simulaciones hemos dejado un tiempo de equilibración de seis millones de pasos. Este tiempo de equilibración es el mismo para todas nuestras concentraciones molares, y lo único que cambia es el número de pasos en los que cada una de las corridas será realizada dependiendo de la separación de los macroiones.

En el cuadro 4.2 se muestran los números de puntos que se generaron por curva dependiendo de la molaridad. También se muestra la distancia mínima y máxima de separación entre la superficie de los macroiones. Debemos puntualizar que esta distancia está limitada por el tamaño de la

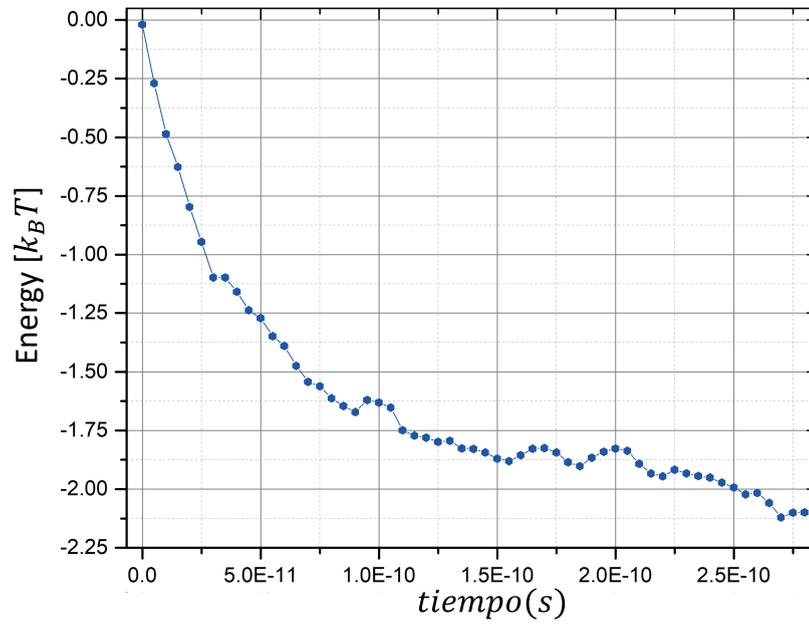


FIGURA 4.2: Gráfica que representa una equilibración demasiado corta.

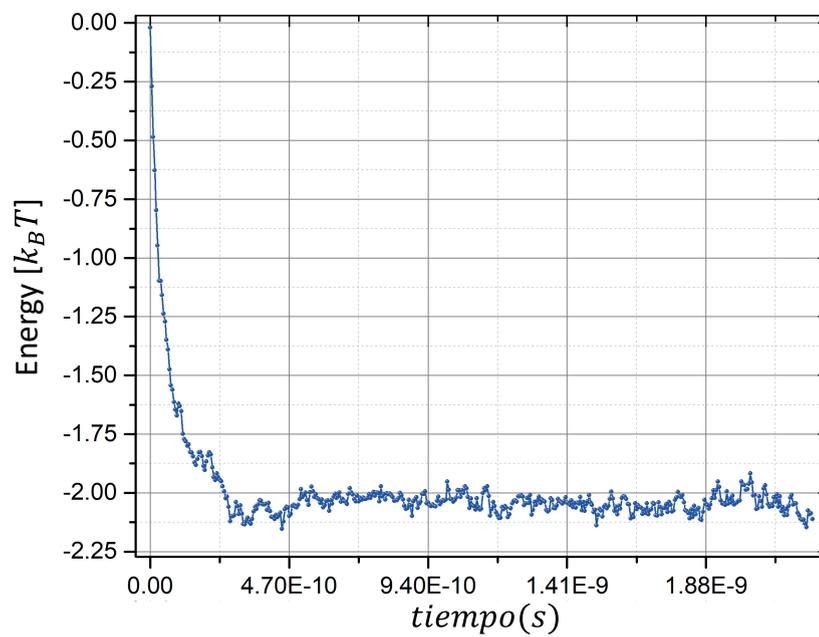


FIGURA 4.3: Gráfica para la energía de un sistema que se ha dejado equilibrar lo suficiente antes de iniciar la toma de datos. La energía oscila alrededor de un valor.

Puntos realizados por número de pasos					
Molaridad	60M	80M	120M	240M	Distancia
0.1M	80 puntos	4 puntos	3 puntos	0 puntos	0.001 - 120 Å
0.01M	70 puntos	7 puntos	9 puntos	0 puntos	0.001 - 160 Å
0.001M	51 puntos	11 puntos	5 puntos	0 puntos	0.001 - 200 Å
0.0001M	51 puntos	6 puntos	3 puntos	11 puntos	0.001 - 800 Å

CUADRO 4.2: Cuadro con la cantidad de puntos que se realizaron por número de pasos dependiendo de la molaridad. Además, hemos agregado el rango de distancia a la que los macroiones fueron separados (separación entre superficies).

caja y el radio de corte que definimos en los parámetros. Si llegamos a escoger distancias muy alejadas, el script nos arrojará un error donde nos menciona que la caja es demasiado pequeña.

Ahora bien, la cantidad de puntos que se necesitan para generar una curva son considerables, y es por ello que a distancias muy largas, procuramos utilizar pocos puntos, pues las corridas con 240 millones de pasos demoran hasta una semana en ser completadas.

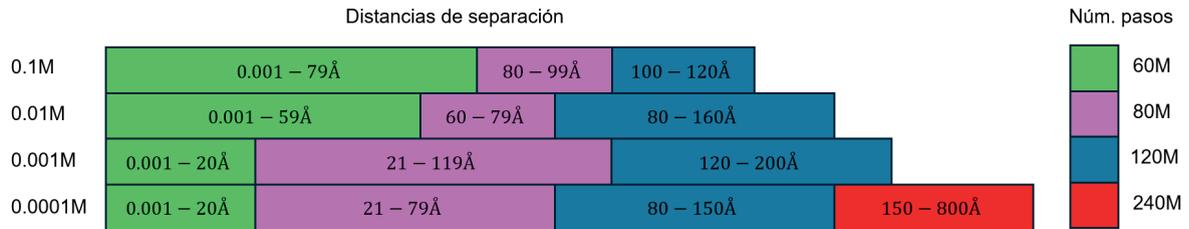


FIGURA 4.4: Esquemático de la composición de corridas con su número de pasos dependiendo de la molaridad y la distancia de separación.

Afortunadamente, se contó con los recursos computacionales correctos, lo que permitió realizar las curvas de fuerza media para las molaridades de 0.1M, 0.01M, 0.001M y 0.0001M. Esta última quedando pendiente por falta de más corridas para aumentar la estadística y con ello la fiabilidad.

## Capítulo 5

# Análisis de Resultados

A continuación, se presenta el análisis de los resultados conseguidos a través de la implementación realizada en HOOMD-blue y cuyo objetivo fue el de entender las interacciones efectivas entre nanopartículas con carga similar bajo diferentes concentraciones de electrolito. Así con esto, generar una comparativa con predicciones teóricas. Los casos estudiados fueron realizados para dos nanopartículas con valencia  $z_M = -11$  inmersas en un electrolito acuoso 1:1. Las concentraciones molares de la solución iónica para cada sistema fueron  $\rho_{+,-} = 0.1\text{M}, 0.01\text{M}, 0.001\text{M}$ , y cada una de estas con su correspondiente número total de partículas que incluye: cationes  $N_+$ , aniones  $N_-$  y contraiones  $N_c = 22$ ; además de los dos macroiones ( $N_M = 2$ ). El número de contraiones se mantiene constante siguiendo la ecuación 4.3 para la electroneutralidad, puesto que debemos contrarrestar la carga generada por las dos nanopartículas.

En el siguiente cuadro se pueden observar los tamaños de la caja y la cantidad total de partículas del sistema dependiendo de la molaridad.

Parámetros		
Molaridad	Tamaño de la caja	Número total de partículas
0.1M	300 Å	3276
0.01M	600 Å	2626
0.001M	1200 Å	2106

CUADRO 5.1: El tamaño de la caja y el número de partículas varían para lograr la concentración molar deseada.

En primera instancia, los resultados de las simulaciones de PFM y FM para las tres molaridades estudiadas se encuentran en la figura 5.1, donde  $\beta W(r)$  y  $\beta F(r)$  son funciones de la distancia  $r$  de separación entre las superficies de los macroiones. A simple vista, podemos observar que la fuerza media es positiva: lo que nos indica que la fuerza que sienten estos macroiones es repulsiva; por ende, también el potencial de fuerza media es repulsivo. Además, para tener

una visión detallada de lo que ocurre con esta suma de fuerzas, en la figura 5.1 se pueden observar las respectivas componentes de la fuerza media: la fuerza media de núcleo repulsivo y la fuerza media electrostática con sus correspondientes potenciales. El aporte de la fuerza de núcleo repulsivo predomina a cortas distancias, pero a medida que separamos a las nanopartículas y la distancia  $r$  crece, la fuerza media electrostática le supera debido a su naturaleza de largo alcance. Otra observación a puntualizar es el comportamiento a altas concentraciones que tiene la fuerza de núcleo repulsivo, pues es ésta la que más contribuye; mientras que la fuerza electrostática aporta más a medida que disminuimos la concentración molar. Así concluimos que a una menor concentración de electrolito, las interacciones de núcleo repulsivo no aportan tanto como las coulómbicas.

Asimismo, en los incisos a, c, y e, pertenecientes a la figura 5.1, y que corresponden a los potenciales de fuerza media, podemos observar de manera más clara lo dicho en el anterior párrafo. Pues la curva de potencial de fuerza media electrostática es mayor y prevalece desde un principio en la concentración más diluida. De modo contrario, en la concentración más alta, la curva que indica el potencial de fuerza media de núcleo repulsivo es más alta en distancias cortas, del orden de  $r < 10\text{\AA}$ , para después decaer a la par del PFM electrostático.

Ahora, para visualizar el comportamiento de estas fuerzas para cada molaridad, hemos agrupado las contribuciones por molaridad. En la figura (5.2) podemos observar los aportes tanto para la fuerza media como para el potencial de fuerza media. Los comportamientos para la fuerza media de núcleo repulsivo (ver fig 5.2d) de las tres molaridades es un tanto similar en la distancia de máximo contacto hasta una separación de  $3,75\text{\AA}$  aproximadamente. Después observamos un rápido decaimiento para la concentración de  $0.1\text{M}$  y, caso un poco contraintuitivo, pues anteriormente vimos que para concentraciones molares bajas ( $0.01\text{M}$  y  $0.001\text{M}$ ) este decaimiento era más repentino. Y esto es verdadero, pero sólo si le comparamos con la fuerza electrostática.

## 5.1. Comparativa con la teoría DLVO y HNC/HNC

Para dar un poco más de detalle al análisis, hemos comparado los resultados de nuestras simulaciones con predicciones de la teoría DLVO. Cabe mencionar que ésta teoría combina los efectos de repulsión electrostática y de atracción de Van der Waals, pero no toma en cuenta el potencial de núcleo repulsivo directamente. En lugar de ello, se enfoca principalmente en las interacciones de largo alcance y asume que las partículas no llegan a acercarse lo suficiente como para que las fuerzas repulsivas de corto alcance predominen.[33] En la figura 5.3, podemos ver en los incisos a, d y c, correspondientes a la columna de fuerza media, la comparativa con las simulaciones de dinámica molecular y lo obtenido con DLVO. Las curvas coinciden bastante bien para distancias

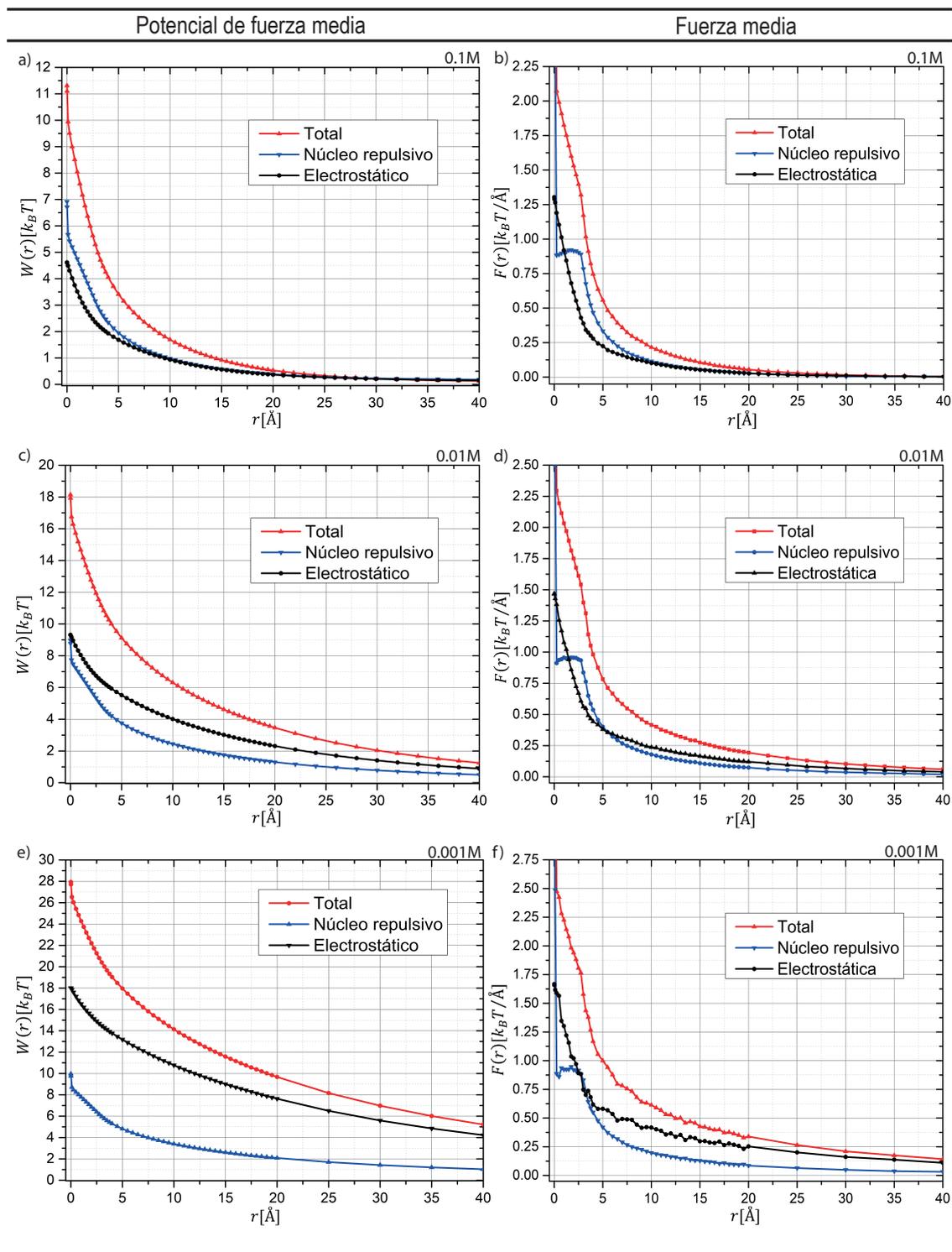


FIGURA 5.1: Gráficas de fuerza media y potencial de fuerza media para las distintas molaridades. Cada uno de los incisos muestra las contribuciones a la fuerza media total (b, d, f) y a los potenciales de fuerza media (a, c, e) para cada uno de las respectivas molaridades.

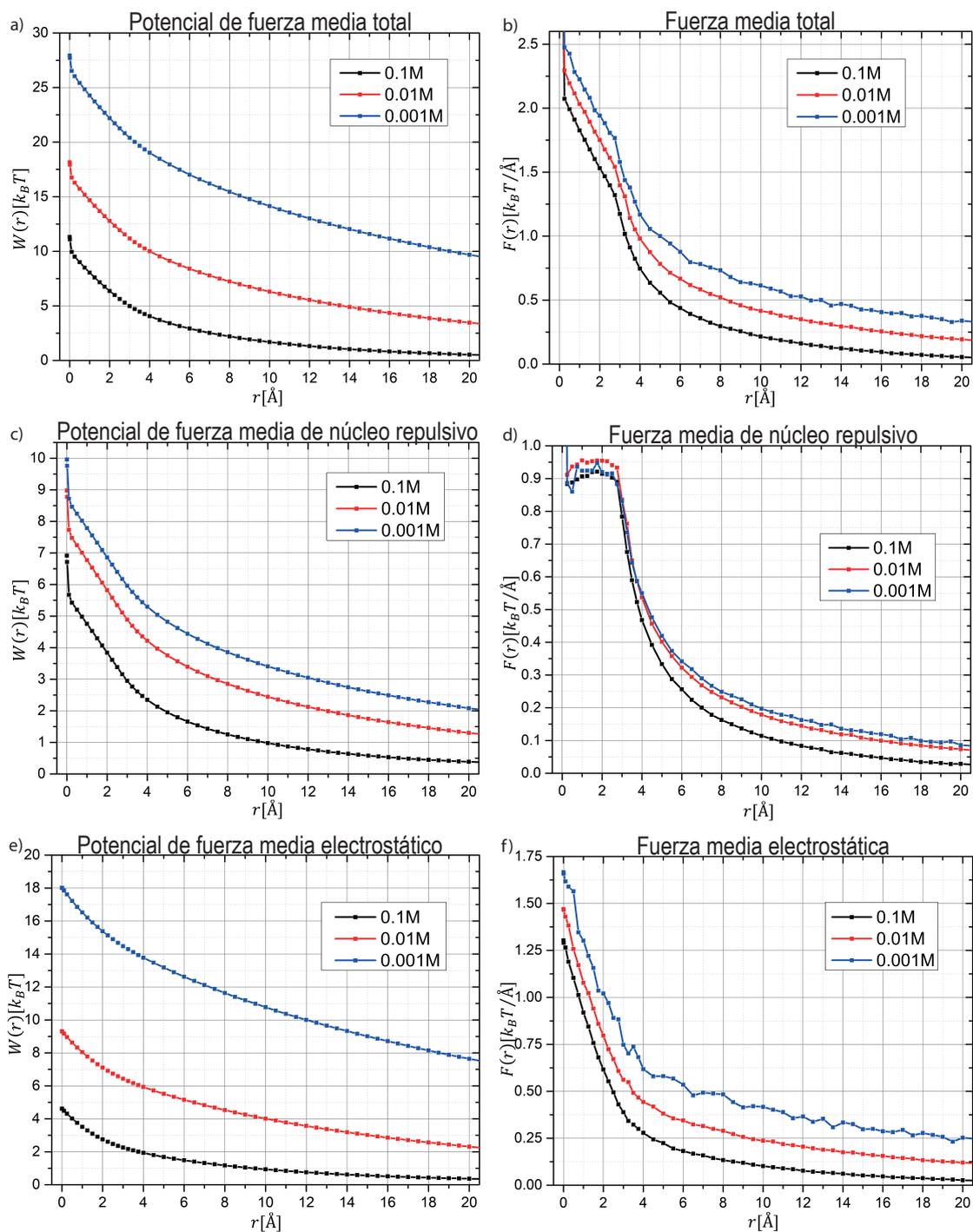


FIGURA 5.2: Resultados de las simulaciones de dinámica molecular. El potencial de fuerza media total (a) y la de fuerza media total (b) para las tres molaridades, con sus respectivo desglose de contribuciones: potencial de fuerza media de núcleo repulsivo (c) y su fuerza media (d); y las aportaciones correspondientes a las interacciones electrostáticas para el potencial de fuerza media (e) y su fuerza media electrostática (f). Donde  $r(\text{\AA})$  es la distancia de separación que existe entre la superficie de los macroiones.

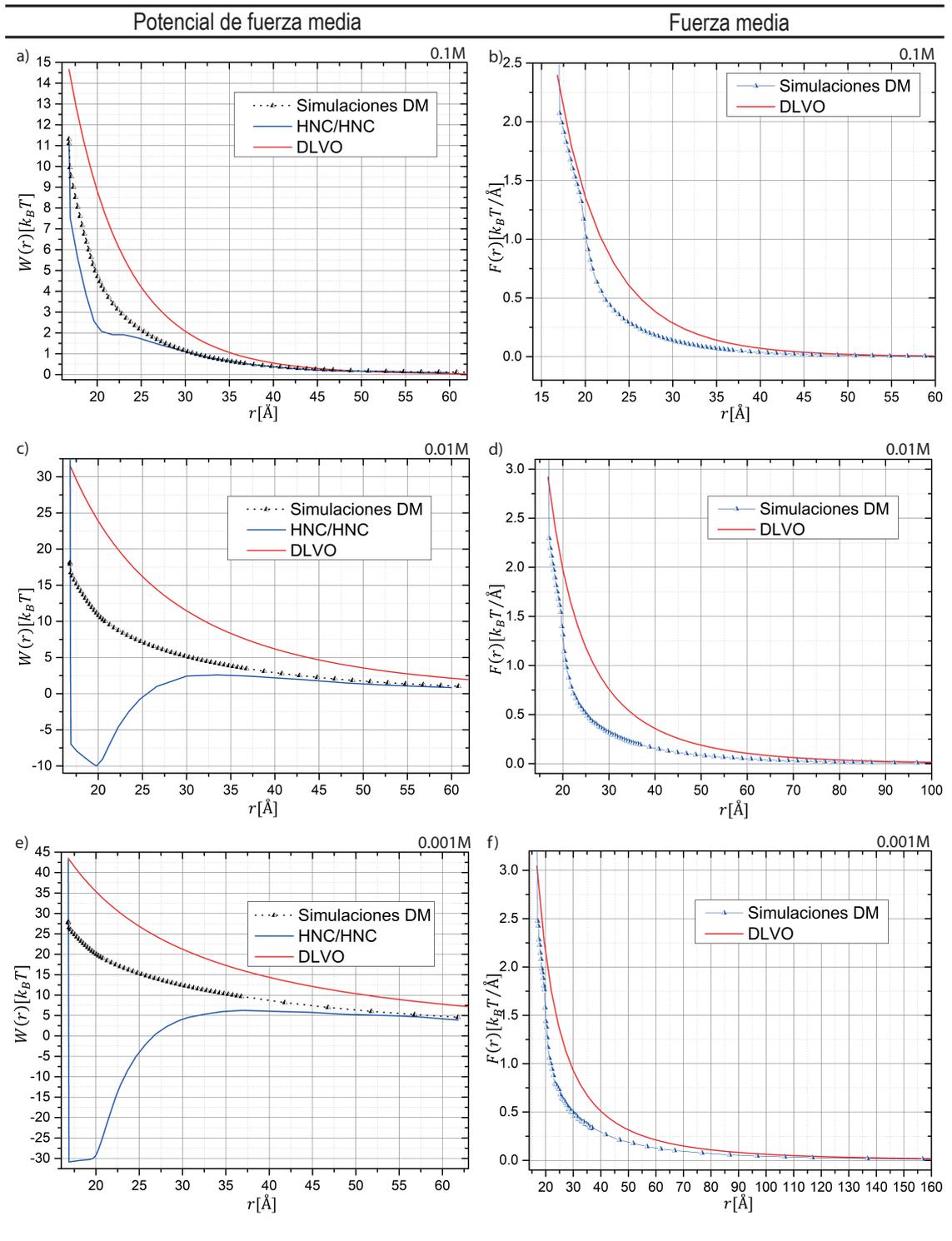


FIGURA 5.3: Comparativa entre los resultados obtenidos de las simulaciones de dinámica molecular con curvas generadas a partir de la teoría DLVO y curvas obtenidas del artículo [32]. Donde el eje  $x$  representa la distancia de separación entre los centros de los macroiones.

donde los efectos de la fuerza de núcleo repulsivo son despreciables o, en otras palabras, las interacciones electrostáticas son dominantes.

En la columna de potencial de fuerza media, figura 5.3, incisos a, c y e, hemos agregado del artículo de Suematsu y Akiyama[32] los datos correspondientes a un estudio realizado a través del método de ecuaciones integrales utilizando la cerradura HNC/HNC. Los parámetros utilizados en el artículo son los mismos que tenemos en nuestras simulaciones:  $d_M = 16,8\text{\AA}$ ,  $z_M = -11$ ,  $d_{+,-} = 2,8\text{\AA}$ ,  $z_{+,-} = +1, -1$ . Para la concentración de 0.1M (ver fig 5.3) podemos ver un comportamiento similar cuando las distancia de separación entre los macroiones son muy grandes. Sin embargo, al centrar nuestra atención en los resultados para las concentraciones 0.01M y 0.001M, se observa que existe una atracción que va desde  $-10k_B T$  hasta los  $-30k_B T$  respectivamente.

El mecanismo por el cual Suematsu y Akiyama explican esta atracción es mediante la formación de un anillo de iones en el espacio entre las nanopartículas (ver fig 5.4). En estudios anteriores [34, 35] nos dicen que aparece una atracción efectiva fuerte entre partículas de la misma carga. Dicha atracción depende de la concentración de electrolito: cuando la concentración es baja, esta interacción efectiva es repulsiva; adicionando sales a la solución, se observa una inversión en esta interacción.

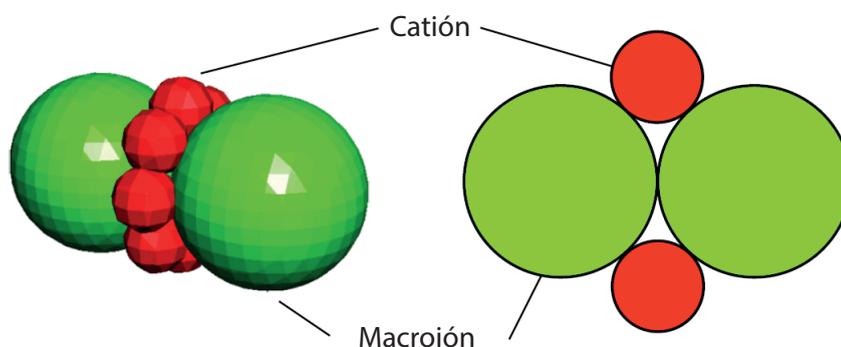


FIGURA 5.4: Imagen esquemática del mecanismo propuesto por Suematsu y Akiyama en su artículo[32] para explicar la atracción entre dos nanopartículas con la misma carga.

Sin embargo, en los resultados no obtuvimos ningún tipo de atracción. En la figura 5.5 podemos observar los potenciales de fuerza media cuando las nanopartículas forman un dímero, es decir, se encuentran en la máxima distancia de contacto posible entre sus superficies ( $r = 0$ ). La gráfica muestra cómo cambia el potencial de fuerza media  $W(r)$  dependiendo de la concentración de electrolito: yendo desde concentraciones molares muy diluidas de 0.00001M hasta aquellas muy altas de 1M. Podemos encontrar la mayor atracción en una concentración molar cercana al 0.001M para la curva que corresponde al trabajo de Suematsu y Akiyama, siendo ésta la única que muestra potenciales atractivos. Para la curva generada a través de teoría DLVO, no observamos

atracción debido a su naturaleza repulsiva. Los puntos correspondientes a nuestras simulaciones también muestran repulsión.

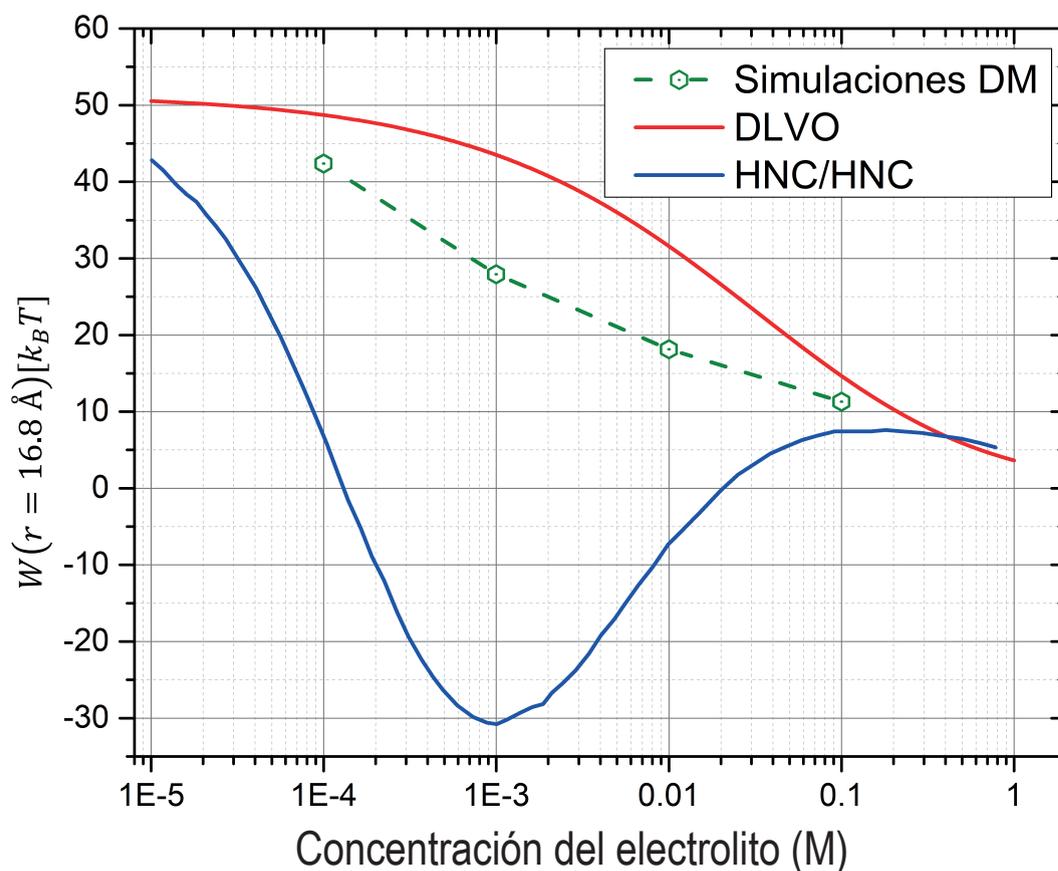


FIGURA 5.5: Gráfica correspondiente a la comparativa cuando las nanopartículas cargadas entran en dimerización, es decir, están en el máximo punto de contacto. Se comparan los resultados obtenidos en el artículo de Suematsu y Akiyama, la teoría DLVO y los resultados de las simulaciones de dinámica molecular. El potencial de fuerza media como función de la concentración molar cuando la distancia de separación se encuentra en el máximo punto de contacto.

Por último, hemos agregado una comparativa para las curvas de fuerza media correspondientes a las simulaciones de dinámica molecular y la teoría DLVO. En este caso no hemos agregado los resultados de Suematsu y Akiyama debido a que en el artículo no está disponible la fuerza media en sus gráficas, únicamente los potenciales de fuerza media. Si observamos la figura 5.6, podemos ver que hay una pequeña diferencia en las fuerzas en el máximo punto de contacto. Lo anterior se debe a que la teoría DLVO no toma en cuenta que las partículas llegan a estar en contacto la una con la otra, es decir, en dimerización.

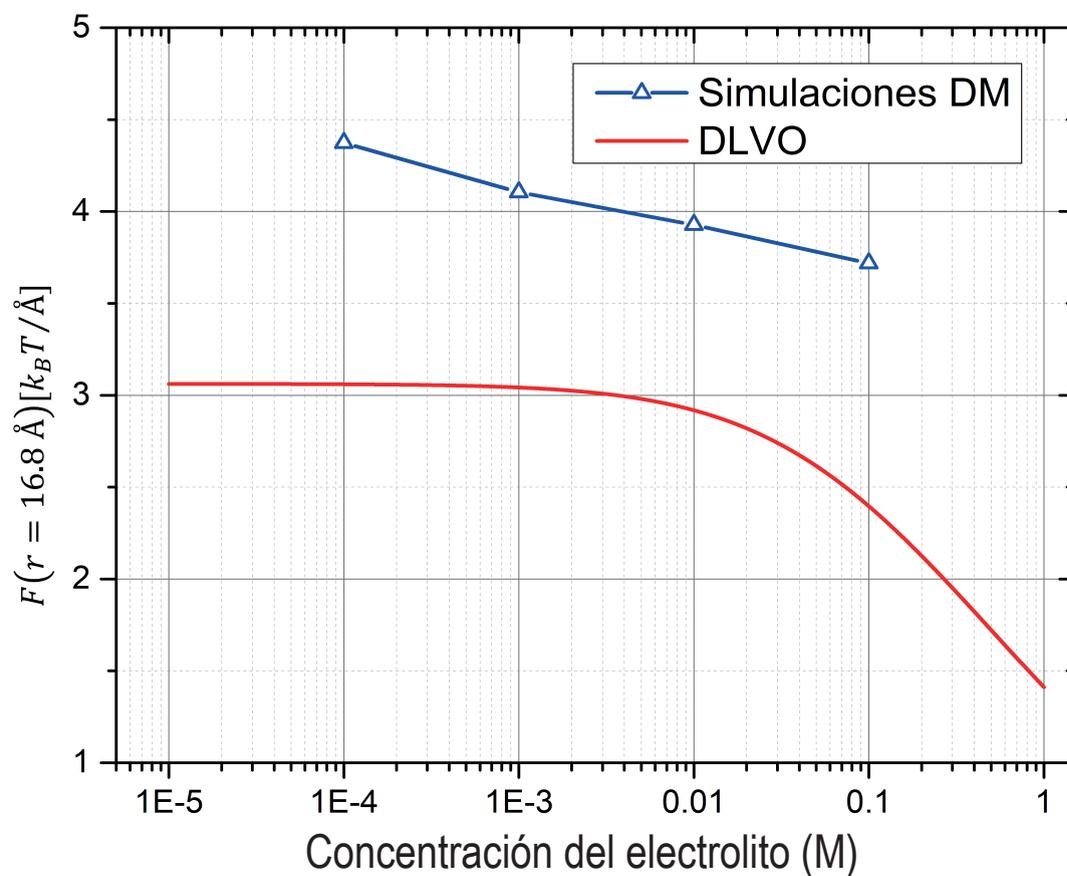


FIGURA 5.6: Gráfica correspondiente a la comparativa de fuerza media cuando las nanopartículas cargadas entran en dimerización. Se comparan únicamente los resultados obtenidos en la teoría DLVO y dinámica molecular. Asimismo, la fuerza en función de la molaridad cuando la distancia entre los macroiones se encuentra en el punto de contacto.

## Capítulo 6

# Conclusiones y trabajo a futuro

Después de estudiar y analizar el comportamiento de las curvas de fuerza media y de potencial de fuerza media para las molaridades de 0.1M, 0.01M y 0.001M y 0.0001M —esta última únicamente con resultados preliminares por la falta de estadística, es decir, más corridas para promediar valores en cada uno de los puntos de la curva—; y cuyas valencias son de  $z_M = -11$  para las nanopartículas y  $z_{+,-} = +1, -1$  para los iones, con diámetros  $d_M = 16,8\text{\AA}$  y  $d_{+,-} = 2,8\text{\AA}$  respectivamente, pudimos determinar que no existe ningún tipo de atracción como la observada en el artículo de Suematsu y Akiyama[32].

Adicionalmente, para macroiones con valencia  $z_M = -8,5$  en un electrolito 1:1, tenemos una gráfica (ver fig 6.1) donde se muestra el potencial de fuerza media cuando la distancia de separación entre sus superficies es cero, dígase que la distancia entre centros es de  $r = 16,8\text{\AA}$ . Para esta concentración no se predice una atracción tanto para DLVO como para HNC/HNC en el rango de molaridades de 0.00001M a 1M. Probablemente para curvas realizadas mediante dinámica molecular obtengamos resultados con interacciones meramente repulsivas, coincidiendo con DLVO y HNC/HNC.

Sin embargo, cuando se trata de macroiones con la misma valencia,  $z_M = -8,5$ , pero inmersos en un electrolito 1.5:1, la interacción efectiva cambia de repulsiva a atractiva para después regresar nuevamente a repulsiva conforme la concentración de electrolito cambia. En la figura 6.2 podemos observar la comparativa entre HNC/HNC y DLVO. Como hemos dicho con anterioridad, DLVO siempre mostrará interacciones repulsivas. Debemos puntualizar que ambas gráficas siguen siendo representaciones de modelos con solvente implícito, cuya interacción atractiva es explicada por Suematsu y Akiyama mediante el mecanismo de solapamiento de nubes iónicas antes visto (ver fig 5.4), donde la presencia o comportamiento del solvente influye significativamente. Además, las gráficas para solvente explícito mostradas en el artículo de Suematsu y Akiyama[32], resultan en un potencial de interacción atractivo mucho más fuerte entre los macroiones. Por nuestra parte

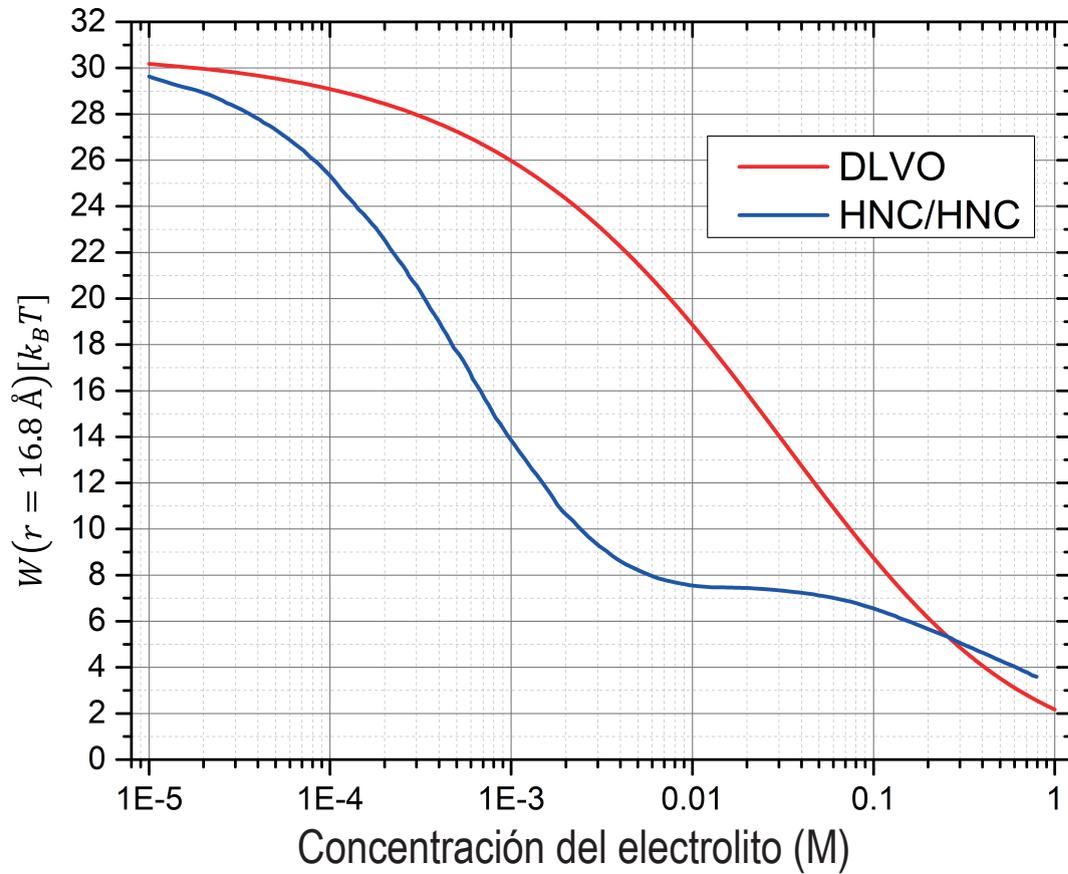


FIGURA 6.1: Gráfica del potencial de fuerza media para dos nanopartículas igualmente cargadas. El PFM en función de la molaridad cuando  $r = 0$ , es decir, en la distancia de contacto entre macroiones.

quedaría estudiar el sistema para nanopartículas con carga similar, de valencia de  $z_M = -8,5$  en una solución de electrolito 1.5:1, utilizando simulaciones de dinámica molecular con el fin de dilucidar las fuerzas y potenciales efectivos que gobiernan estas interacciones.

Con el fin de obtener más información, realizaremos simulaciones adicionales para concentraciones como 0.00001M y, además, el aumento de datos para la concentración 0.0001M, la cual está pendiente de más datos para estadística. Este trabajo adicional nos ayudará a tener un mejor entendimiento de estos sistemas bajo concentraciones extremadamente diluidas, donde las interacciones de largo alcance son enormemente significativas.

Las comparativas realizadas en este trabajo contribuyen en la descripción precisa del comportamiento de macroiones en soluciones electrolíticas, lo cual es de relevancia en campos como la ciencia de materiales y la nanotecnología. Y, también, ayudan a encontrar flaquezas en teorías como DLVO y HNC/HNC delimitando los rangos de validez para éstas.

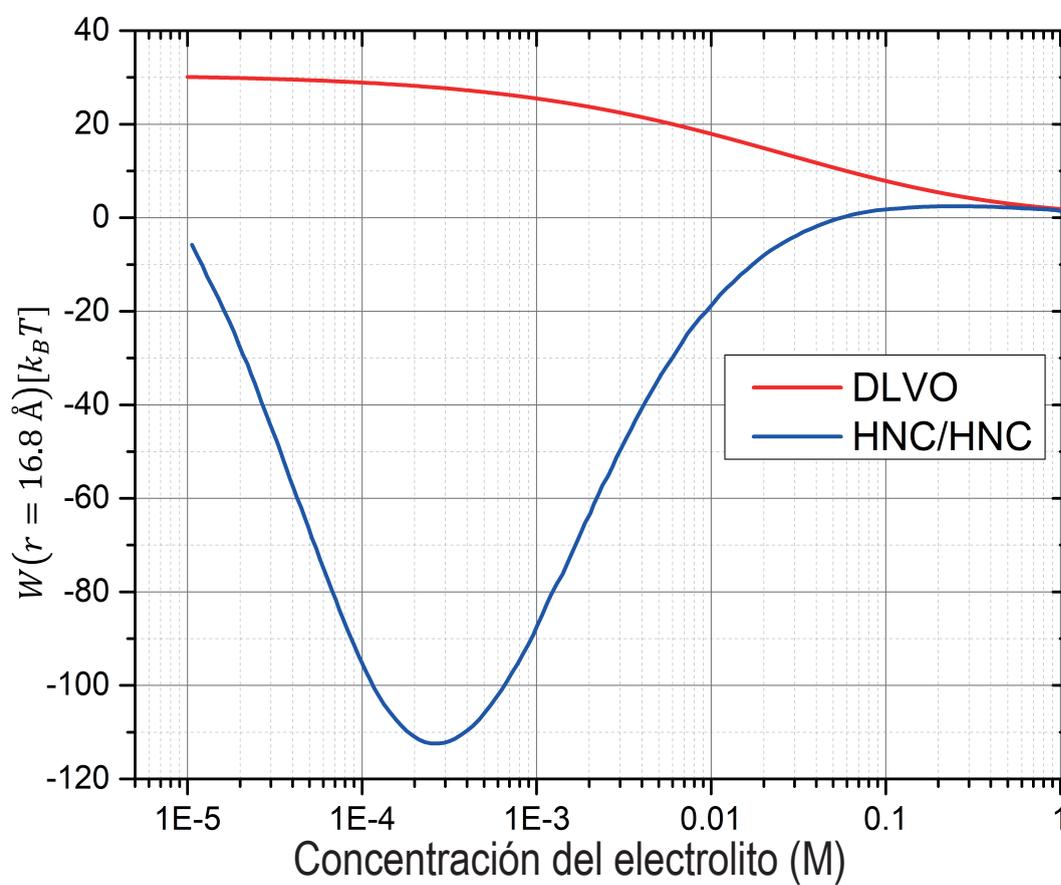


FIGURA 6.2: Gráfica del potencial de fuerza media para dos nanopartículas cargadas. En la dimerización, las partículas se encuentran en su máximo punto de contacto, es decir,  $r = 16,8 \text{ \AA}$ . Podemos visualizar el potencial en función de la molaridad para un electrolito 1.5:1.

# Bibliografía

- [1] P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan, *Principles of colloid and surface chemistry, revised and expanded*. CRC Press, 10 2016.
- [2] R. Castañeda-Priego, “Colloidal Soft Matter Physics,” *Revista mexicana de física/Revista mexicana de física*, vol. 67, 8 2021.
- [3] J. Mewis and N. J. Wagner, *Colloidal suspension rheology*. Cambridge University Press, 11 2011.
- [4] J. K. D. (Eds.), *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Studies in Interface Science 2, Elsevier, Academic Press, 1996.
- [5] J.-P. Hansen and I. McDonald, *Theory of simple liquids*. Elsevier, 2 2006.
- [6] D. Henderson, A. Trokhymchuk, and D. T. Wasan, *Structure and layering of fluids in thin films*. Elsevier B. V., 1 2004.
- [7] A. P. Philipse, *Brownian Motion*. Springer, 9 2018.
- [8] A. Einstein, “Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen,” *Annalen der Physik*, pp. 549–560, 1905.
- [9] D. L. Ermak, “A computer simulation of charged particles in solution. I. Technique and equilibrium properties,” *Journal of chemical physics online/The Journal of chemical physics/Journal of chemical physics*, vol. 62, pp. 4189–4196, 5 1975.
- [10] M. von Smoluchowski, “Zur kinetischen theorie der brownschen molekulabewegung und der suspensionen,” *Annalen der Physik*, pp. 756–780, 1906.
- [11] D. Chandler, *Introduction to modern statistical mechanics*. Oxford University Press, 9 1987.
- [12] M. Born and T. von Karman, “Über schwingungen im raumgittern,” *Physikalische Zeitschrift*, vol. 13, 1912.

- 
- [13] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press, 6 2017.
- [14] M. J. Mandell, “On the properties of a periodic fluid,” *Journal of statistical physics*, vol. 15, pp. 299–305, 10 1976.
- [15] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*. Academic Press, 1 2001.
- [16] W. G. Hoover, “Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions,” *Physical review. A, General physics*, vol. 31, pp. 1695–1697, 3 1985.
- [17] J. E. Jones, “On the determination of molecular fields. —II. From the equation of state of a gas,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character*, vol. 106, pp. 463–477, 10 1924.
- [18] E. Yakub and C. Ronchi, “An efficient method for computation of long-ranged Coulomb forces in computer simulation of ionic fluids,” *Journal of chemical physics online/The Journal of chemical physics/Journal of chemical physics*, vol. 119, pp. 11556–11560, 11 2003.
- [19] P. K. Jha, R. Sknepnek, G. I. Guerrero-García, and M. O. De La Cruz, “A Graphics Processing unit implementation of coulomb interaction in molecular dynamics,” *Journal of chemical theory and computation*, vol. 6, pp. 3058–3065, 9 2010.
- [20] W. R. Smythe, *Static and dynamic electricity*. Hemisphere Publishing Corporation, 1 1989.
- [21] R. J. Hunter, *Foundations of colloid Science*. Oxford University Press, 1 2001.
- [22] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation*. Wiley-Interscience, 6 1992.
- [23] R. Vuduc and J. Choi, *A brief history and introduction to GPGPU*. Springer, 1 2013.
- [24] G. Moore, “Cramming more components onto integrated circuits,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 86, pp. 82–85, 1 1998.
- [25] NVIDIA Corporation, *CUDA C Programming Guide*, 2024. Accessed: July 17, 2024.
- [26] J. A. Anderson, J. Glaser, and S. C. Glotzer, “HOOMD-blue: A Python package for high-performance molecular dynamics and hard particle Monte Carlo simulations,” *Computational materials science*, vol. 173, p. 109363, 2 2020.
- [27] HOOMD-blue Development Team, *HOOMD-blue v4.4.1 Documentation*, 2024. Accessed: July 17, 2024.
- [28] G. Group, “Hoomd-blue: Fast parallel simulations.” <https://glotzerlab.engin.umich.edu/hoomd-blue/>. Accessed: July 17, 2024.

- 
- [29] G. Group, “Hoomd-blue: Highly optimized object-oriented many-particle dynamics - blue edition.” <https://github.com/glotzerlab/hoomd-blue>. Accessed: July 17, 2024.
- [30] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2nd ed., 2004.
- [31] A. R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Prentice Hall, 2nd ed., 2001.
- [32] A. Suematsu and R. Akiyama, “Solvent effect for an effective attraction between like-charged macroions immersed in an electrolyte solution: The intensification mechanism of the effective attraction caused by the translational motion of solvent particles,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 154, no. 3, p. 034902, 2021.
- [33] B. V. Derjaguin and L. D. Landau, “Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes,” *Acta Physicochimica URSS*, vol. 14, pp. 633–662, 1941.
- [34] R. Akiyama, R. Sakata, and Y. Ide, “Effective interaction between like-charged macroions in electrolyte solution,” in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1332, p. 265, 2011.
- [35] R. Akiyama and R. Sakata, “An integral equation study of reentrant behavior in attractive interactions between like-charged macroions immersed in an electrolyte solution,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 80, no. 12, p. 123602, 2011.