



Difusión de Trazadora No-esférica en un Fluido Coloidal

Tesis que para obtener
el grado de Doctor en Ciencias (Física)
presenta:

M. en C. Felipe de Jesús Guevara Rodríguez

Instituto de Física "Dr. Manuel Sandoval Vallarta",
Facultad de Ciencias,
Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
4 de septiembre de 1998.



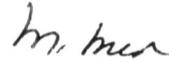
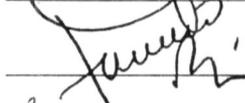
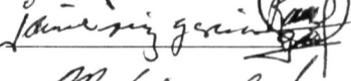
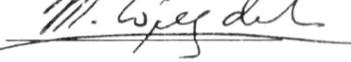
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI POSGRADO EN CIENCIAS (FISICA)

TESIS DE DOCTORADO

TITULO: *“Difusión de Trazadora No-esférica en un Fluido Coloidal”*

NOMBRE DEL SUSTENTANTE: *M. en C. Felipe de Jesús Guevara Rodríguez*

JURADO QUE ACEPTA LA TESIS:

NOMBRE	FIRMA
<i>Dr. Magdaleno Medina Noyola (Asesor)</i>	
<i>Dr. B. José Luis Arauz Lara</i>	
<i>Dr. Facundo Ruiz</i>	
<i>Dr. Jaime Ruiz García</i>	
<i>Dr. Mariano López de Haro (Examinador Externo) Centro de Investigación en Energía, UNAM</i>	


Coordinador del Posgrado en Física

FECHA: *Septiembre 04, 1998*

Dedico este trabajo a
mi Mamá, mi Papá y mis Hermanos,

y especialmente a
mi querida esposa Dolores,
y mi pequeño Miguel.

Agradecimientos

Deseo agradecer al Dr. Magdaleno Medina Noyola la oportunidad de poder haber realizado el presente trabajo, como también todos sus comentarios y discusiones, sin olvidar el gran apoyo ofrecido de su parte.

Agradezco a los Drs. Mariano López de Haro, Jaime Ruiz García, José Luis Arauz Lara y Facundo Ruiz, su gentileza para leer y valorar la presente tesis.

Agradezco al Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí todo los recursos (económicos y de cómputo) ofrecidos durante el desarrollo de este trabajo.

De igual manera, agradezco a los centro de cómputo (CENCAR) y (DEGESCA), de la Universidad de Guadalajara y la Universidad Nacional Autónoma de México, respectivamente, por el apoyo computacional para la realización parcial de esta tesis.

Finalmente, deseo agradecer al CoNaCyT la beca otorgada durante el desarrollo de este proyecto en su etapa inicial e intermedia, y al Sistema Nacional de Investigadores (SNI) por el estímulo económico otorgado que me permitió llegar a la meta final.

Resumen

La presente tesis reporta un estudio sobre las propiedades del movimiento browniano traslacional y rotacional de una partícula coloidal no-esférica que se difunde en una suspensión coloidal de partículas esféricas. Este estudio está basado en la realización de un experimento de simulación computacional, e involucra un modelo idealizado del sistema anterior. Como resultado, se genera información extensiva sobre las principales propiedades que describen el movimiento browniano de esta trazadora no-esférica interactuante. Parte de nuestro estudio consiste también en el análisis teórico de esta información, para lo cual nos basamos en enfoques mecánico-estadísticos, especialmente en los resultados de la teoría referida como ecuación de Langevin generalizada para difusión de trazadora.

Contenido

Parte I Antecedentes

Cap. 1 Conceptos generales

Cap. 2 Descripción del experimento de simulación

Parte II Tiempos cortos

Cap. 3 Propiedades estáticas

Cap. 4 Función de fricción

Parte III Tiempos intermedios y largos

Cap. 5 Coeficientes de difusión

Cap. 6 Régimen de tiempos largos

Índice General

Resumen	i
Contenido	ii
Introducción	v
1 Conceptos generales	1
1.1 Propiedades estáticas	1
1.2 Propiedades dinámicas: trazadora esférica	5
1.2.1 Trazadora esférica libre	5
1.2.2 Trazadora esférica interactuante	7
1.2.3 Cálculo de $\Delta\xi(t)$	11
1.2.4 Extensiones recientes	12
1.3 Propiedades dinámicas: trazadora no-esférica	13
1.3.1 Trazadora no-esférica libre	13
1.3.2 Trazadora no-esférica interactuante	16
2 Descripción del experimento de simulación	22
2.1 Simulación de dinámica Browniana	22
2.2 Coeficientes de fricción hidrodinámicos	27
2.3 Fuerzas de interacción	29
2.4 Técnica de simulación	30
2.5 Propiedades estáticas	33
2.5.1 Trazadora fija	34
2.5.2 Efecto del tamaño de la celda de simulación	36
2.6 Propiedades dinámicas	39
2.7 Método de Monte Carlo	41

3	Propiedades estáticas	43
3.1	Resultados con el potencial de Yukawa	44
3.2	Resultados con el potencial de disco duro	54
3.3	Función de distribución de 4-partículas	60
4	Función de fricción	64
4.1	Régimen de tiempos cortos	65
4.2	Resultados exactos	68
4.3	Aproximación de superposición	78
4.4	Aproximación de homogeneidad	82
5	Coefficientes de difusión	88
5.1	Resultados del experimento de simulación	88
5.2	Resultados teóricos	93
5.3	Aproximación de superposición	100
6	Régimen de tiempos largos	106
6.1	Resultados	107
6.1.1	Aproximación de superposición	110
6.1.2	Aproximación de superposición parcial	113
6.2	Extrapolación de resultados de simulación	116
6.2.1	Expansión a muy baja concentración	117
6.3	Esferas duras	120
7	Conclusiones	125
A	Sistemas coordenados	127
A.1	Definiciones	127
A.2	Ecuaciones de movimiento	128
B	Trazadora con longitud infinita	130

Introducción

La presente tesis reporta un estudio sobre las propiedades del movimiento browniano traslacional y rotacional de una partícula coloidal no-esférica que se difunde en una suspensión coloidal de partículas esféricas. Este estudio está basado en la realización de un experimento de simulación computacional, e involucra un modelo idealizado del sistema anterior. Como resultado, se genera información extensiva sobre las principales propiedades que describen el movimiento browniano de esta trazadora no-esférica interactuante. Parte de nuestro estudio consiste también en el análisis teórico de esta información, para lo cual nos basamos en enfoques mecánico-estadísticos, especialmente en los resultados de la teoría referida como ecuación de Langevin generalizada para difusión de trazadora. Algunos aspectos de este trabajo han sido reportados ya en la literatura [1,2], y otros por reportarse [3].

La motivación del presente trabajo parte de la siguiente consideración muy general. La importancia práctica de las suspensiones coloidales en la industria farmacéutica, petroquímica, metalúrgica, de alimentos, de las pinturas, etc., ha forzado en las últimas dos décadas un creciente interés por el entendimiento fundamental de las propiedades de esos sistemas [4,5]. Este interés, junto con el desarrollo de poderosas técnicas experimentales (dispersión de luz y de neutrones, videomicroscopía, etc.), ha permitido la observación detallada de las principales propiedades de estos sistemas [6]. La variedad de aspectos relevantes, desde el punto de vista práctico o fundamental, va desde las propiedades de equilibrio de las suspensiones (propiedades termodinámicas, equilibrio de fases, microestructura, etc.) hasta sus propiedades dinámicas, de transporte, y reológicas [5].

Hasta ahora, el grueso de la investigación fundamental que se ha desarrollado en el contexto anterior ha involucrado sistemas modelo particularmente simples, diseñados precisamente para exhibir sólo unas pocas de las múltiples complicaciones que están presentes en sistemas coloidales de mayor interés práctico. En

éstos, lo más común es encontrar, por ejemplo, suspensiones altamente concentradas (en donde las interacciones hidrodinámicas pueden ser dominantes), altamente polidispersas (es decir, con una gran variedad de especies coloidales), y altamente alejadas del concepto de esfericidad e isotropía asociado a la forma de las partículas y a sus fuerzas de interacción en suspensiones formadas por partículas esféricas. La necesidad de contar con una descripción fundamental de cada una de estas complejidades determina lo que en este instante son las fronteras relevantes de la investigación científica de estos sistemas [5]. La presente tesis pretende contribuir al entendimiento detallado de una de ellas, es decir, la no-esfericidad de las partículas coloidales y los correspondientes efectos en su movimiento browniano.

Idealmente, la investigación sistemática de los efectos de la no-esfericidad de una partícula coloidal sobre su movimiento browniano debería proceder de manera análoga a como procedió la investigación del movimiento browniano de partículas esféricas interactuantes. En este caso, técnicas tales como la dispersión dinámica de luz fueron utilizadas en el estudio de sistemas experimentales modelo cuidadosamente preparados [6]. El objetivo buscado al fabricar estos sistemas modelo reales es producir en el laboratorio las condiciones más cercanas posibles a las de los modelos idealizados, susceptibles de ser analizados con enfoques teóricos fundamentales [7] o por medio de simulaciones numéricas [8]. Esto permite tener una descripción firmemente basada en conceptos y teorías fundamentales sobre el sistema o fenómeno que se pretende estudiar. Un ejemplo de tales sistemas experimentales modelo lo constituyen las suspensiones de partículas coloidales de poliestireno en solución acuosa a muy baja intensidad iónica. Estos sistemas constituyen excelentes realizaciones experimentales del concepto idealizado de una suspensión coloidal totalmente monodispersa (mismo tamaño y carga eléctrica para todas las partículas), fuertemente interactuante (intensa repulsión coulombica entre las partículas, con un débil apantallamiento iónico), y sin interacciones hidrodinámicas (debido a las muy pequeñas fracciones de volumen involucradas). La conexión entre las mediciones experimentales, las simulaciones, y los resultados teóricos sobre estos sistemas relativamente simples, ha podido ser establecida sin ambigüedad durante los últimos años [6], y ello constituye la historia reciente del campo de la física de las suspensiones coloidales.

De la misma forma, uno desearía contar con modelos simples e idealizados, pero



FIGURA 1. Partículas elipsoidales de poliestireno suspendidas en la interfase agua-aire. El tamaño aproximado de las partículas es de $7.0\mu\text{m}$ en su diámetro mayor y $1.5\mu\text{m}$ en su diámetro menor. *Cortesía del Dr. Jaime Ruíz García.*

no triviales, que contengan los elementos esenciales de los efectos que uno pretende entender acerca del movimiento browniano traslacional y rotacional de partículas coloidales no-esféricas, y que encuentren una realización experimental en sistemas modelo reales accesibles en la práctica. Como ilustración de la factibilidad de fabricación de sistemas modelo experimentales podemos mencionar las partículas coloidales aproximadamente elipsoidales obtenidas a partir de un proceso de elongación térmica de partículas esféricas de poliestireno. Estas partículas pueden ser depositadas sobre la interfase agua-aire, constituyendo un fluido coloidal cuasibidimensional de partículas no-esféricas (ver Fig. 1). Otro ejemplo, conceptualmente más cercano al modelo específico que estudiaremos en esta tesis, se ilustra en la Fig. 2. Este corresponde a una suspensión cuasibidimensional de partículas coloidales esféricas, confinadas entre dos placas de vidrio. En el proceso de preparación de estos sistemas, es posible que algunas partículas esféricas formen agregados lineales rígidos de 2, 3 y hasta 4 partículas. Estos agregados lineales, por la rigidez de su estructura, bien pueden ser considerados como una realización experimental de una partícula browniana no-esférica, la cual a su vez permitirá la observación experimental de su movimiento browniano traslacional y rotacional, y la descripción de los efectos de sus interacciones con otras partículas esféricas no agregadas de ese sistema coloidal cuasibidimensional. Dicho estudio sistemático está en proceso, y su eventual reporte constituirá un avance especialmente relevante en el estudio de

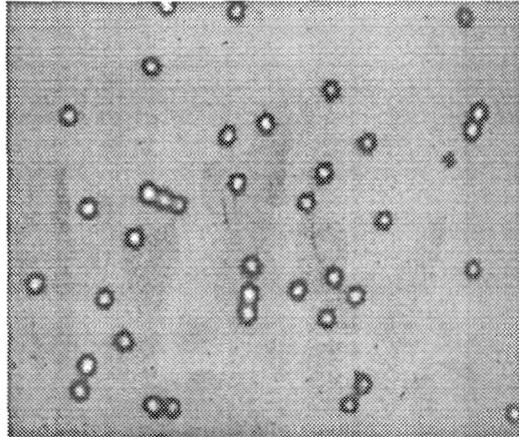


FIGURA 2. Partículas esféricas de poliestireno suspendidas en agua y confinadas entre dos placas de vidrio. El tamaño aproximado de las partículas de látex es de $0.5\mu m$. Note los agregados lineales de dos o tres partículas, los cuales se difunden en el medio acuoso como una partícula axial rígida. *Cortesía del Dr. José Luis Arauz Lara.*

los efectos de la anisotropía en el movimiento browniano de partículas coloidales no-esféricas. Mientras tanto, estos ejemplos, además de servir de ilustración, constituyen una fuerte motivación para proponer y estudiar en detalle algunos sistemas idealizados que capturen los aspectos esenciales del problema básico general de describir el movimiento browniano de partículas coloidales no-esféricas interactuantes.

La presente tesis es precisamente una contribución en esta dirección. Dicha contribución consiste en la propuesta de un modelo idealizado especialmente sencillo, pero que contiene los elementos esenciales del problema que deseamos estudiar. El modelo propuesto será usado en esta tesis en dos maneras. En primer lugar, llevaremos a cabo un experimento de simulación numérica, el cual nos permitirá determinar de una vez por todas, y en total detalle, las principales propiedades asociadas a la descripción del movimiento browniano traslacional y rotacional de una partícula trazadora no-esférica que interactúa con otras partículas coloidales. En segundo lugar, utilizaremos este mismo modelo como sistema de prueba para calibrar la precisión cualitativa y cuantitativa de la única teoría mecánico-estadística que existe en la literatura [9–12], que permite predecir en forma aproximada algunas propiedades que el experimento simulado determina exactamente.

Nuestro sistema modelo consiste de una partícula browniana no-esférica formada por un arreglo lineal de (dos o tres) partículas esféricas con separación entre vecinos ΔL , rigidamente enlazadas unas con otras por fuerzas imaginarias. Esta partícula no-esférica ejecuta movimiento browniano mientras interactúa a través de fuerzas directas con las partículas esféricas de una suspensión coloidal en la que se difunde. Con el fin de entender la relevancia práctica de este modelo, consideremos primero el tipo de condiciones experimentales que motiva las abstracciones y simplificaciones que nos lleva al sistema idealizado y a las condiciones descritas en esta tesis. Considere una suspensión coloidal de partículas esféricas, tales como las esferas de poliestireno en agua, a la concentración de bulto n . Agreguemos ahora una traza de una segunda especie formada por partículas no-esféricas rígidas, tales como segmentos de DNA [13], virus del tabaco [14–16], partículas elipsoidales [17, 18] u otro polielectrolito lineal. La pregunta general a la cual nos abocaremos concierne a los efectos de las interacciones directas entre una de tales partículas no-esféricas y las partículas esféricas de la suspensión circundante, en el movimiento browniano traslacional y rotacional de la primera. De esta manera, deseamos investigar la dependencia de cantidades tales como el coeficiente de difusión rotacional de la partícula no-esférica en parámetros tales como la concentración n de partículas de la suspensión que la contiene.

Como parte de este análisis, deseamos investigar el grado de precisión cualitativa y cuantitativa de las aproximaciones involucradas en la teoría de la Ecuación de Langevin Generalizada (ELG) para difusión de trazadoras no-esféricas [9–12]. En la condición límite de concentración cero de las partículas trazadoras ($n_T \rightarrow 0$), los resultados exactos de este enfoque pueden ser convertidos [12] en expresiones aproximadas para las más importantes propiedades de difusión de la trazadora, las cuales se simplifican cuando la partícula no-esférica es de simetría axial, es decir, cuando sus interacciones con otras partículas permanece sin cambios si la trazadora rota alrededor de su eje de simetría. De hecho, aquí adoptamos el modelo más sencillo para este tipo de objetos no-esféricos, a saber, un arreglo lineal rígido de partículas esféricas. Las interacciones entre cualquiera de las partículas esféricas que constituyen al arreglo lineal rígido de la partícula trazadora y cualquiera de las partículas esféricas de la suspensión se suponen idénticas a la fuerza de interacción entre cualquier par de estas últimas. El potencial par que consideramos es el coulombico

apantallado, o potencial de Yukawa repulsivo. Además, por simplicidad, nosotros consideramos la versión bidimensional de este sistema (si bien continuaremos usando el término “*partícula esférica*”, en vez de “*disco*”). Claramente, nuestra aspiración en esta etapa es entender únicamente unas pocas características generales del movimiento browniano de traslación-rotación de una partícula trazadora no-esférica que se difunde en una suspensión coloidal de partículas esféricas, sin ningún compromiso con la interpretación de la fenomenología de algún sistema experimental específico.

Ahora explicaremos cuales son las propiedades que deseamos estudiar. Una de las propiedades más fundamentales que describen el movimiento browniano traslacional y rotacional de una partícula coloidal no-esférica es el tensor de coeficientes de fricción. En su definición más simple, para un sistema tridimensional, este es el conjunto de 6×6 coeficientes definidos por la relación lineal $F_i = \xi_{ij}v_j$ entre las componentes cartesianas F_i de la fuerza aplicada ($i = 1, 2, 3$) y del torque aplicado ($i = 4, 5, 6$), y las componentes v_j de la velocidad lineal ($j = 1, 2, 3$) y angular ($j = 4, 5, 6$) resultante de la partícula no-esférica. A concentración cero de las partículas esféricas de la suspensión, estos coeficientes de fricción únicamente reflejan la interacción disipativa entre la partícula no-esférica y el solvente circundante, y son denotados por ξ_{ij}^o . En este trabajo supondremos que ξ_{ij}^o han sido determinados de antemano, sea por mediciones directas, por cálculos teóricos, o por alguna suposición o simplificación, como lo haremos más adelante. A concentración finita n de las partículas esféricas, ξ_{ij} difiere de ξ_{ij}^o , debido a los efectos de las interacciones directas entre la partícula trazadora y las partículas de la suspensión. En un sistema real, las interacciones hidrodinámicas también contribuyen a la diferencia entre ξ_{ij} y ξ_{ij}^o . Sin embargo, en este trabajo estudiaremos un sistema modelo en el cual estas interacciones no están incluidas. De esta manera, la diferencia $\Delta\xi_{ij} \equiv \xi_{ij} - \xi_{ij}^o$ únicamente refleja los efectos de las interacciones conservativas (o directas) de la partícula trazadora con las otras partículas coloidales. Nuestro propósito en este trabajo es estudiar estos efectos a través de la dependencia de cantidades relacionadas con $\Delta\xi_{ij}$, en parámetros tales como la concentración de las partículas esféricas.

En nuestro sistema modelo particular, restringido a moverse en un espacio bidimensional, $\Delta\xi_{ij}$ es de hecho un tensor de 3×3 , el cual, en la representación

apropiada, y dentro de las suposiciones involucradas en nuestro modelo, se vuelve diagonal. Los elementos diagonales, denotados por $\Delta\xi_{\perp}$, $\Delta\xi_{\parallel}$, y $\Delta\xi_R$, corresponden, respectivamente, al movimiento traslacional perpendicular (\perp) y paralelo (\parallel) al eje de simetría de la partícula no-esférica, y al movimiento rotacional (R) alrededor de un eje normal a este eje de simetría y perpendicular al plano que confina al fluido. En realidad, en nuestro trabajo estudiaremos una extensión dependiente del tiempo de estos coeficiente de fricción, los cuales denotamos como $\Delta\xi_{\alpha}(t)$ (con $\alpha = \perp, \parallel, R$). Los coeficientes de fricción estáticos $\Delta\xi_{\alpha}$ (sin el argumento temporal) son justamente la integral temporal de las funciones de fricción $\Delta\xi_{\alpha}(t)$. De $\Delta\xi_{\alpha}(t)$, sin embargo, pueden ser calculadas otras importantes propiedades dependientes del tiempo. En particular, de $\Delta\xi_{\alpha}(t)$ uno puede deducir la dependencia temporal completa del correspondiente desplazamiento cuadrático medio, denotado por $\langle(\Delta r_{\alpha}(t))^2\rangle$.

Nuestro enfoque para el estudio de las propiedades dinámicas de nuestro sistema modelo consistirá básicamente en un experimento de simulación, el cual nos permitirá determinar $\langle(\Delta r_{\alpha}(t))^2\rangle$. La simulación computacional se basará en el algoritmo de dinámica Browniana [8]. Este algoritmo describe el movimiento Browniano de las partículas únicamente en el régimen difusivo, es decir, despreciando los efectos inerciales, los cuales suponemos son amortiguados instantáneamente por la fricción con el solvente [6]. El análisis teórico de estos resultados involucrará la aplicación del formalismo de la ELG, el cual provee una determinación aproximada de $\Delta\xi_{\alpha}(t)$, de la que pueden ser deducidas las correspondientes predicciones teóricas para $\langle(\Delta r_{\alpha}(t))^2\rangle$. La presentación y discusión de estos resultados es el objetivo de la presente tesis, la cual ha sido organizada de la siguiente manera.

Básicamente, la tesis está estructurada en 3 partes principales. La primera, que consiste en los capítulos 1 y 2, incluye un resumen de los conceptos esenciales en los que está basado nuestro trabajo (capítulo 1). El capítulo 2 explica en todo detalle las bases conceptuales y la metodología de nuestro experimento de simulación. El resto de la tesis constituye el reporte y análisis de nuestros resultados, y puede separarse en las otras dos partes, una abocada al estudio de las propiedades estáticas o de tiempos cortos, y otra al análisis de las propiedades dependientes del tiempo y de sus límites asintóticos de tiempos largos. Así, el capítulo 3 se

aboca al estudio de las principales propiedades estáticas del sistema, representadas básicamente por la concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$ de partículas esféricas alrededor de la trazadora. Esta propiedad, de significado esencialmente termodinámico, es analizada teóricamente con la ayuda de la aproximación de superposición de la termodinámica de los líquidos simples. El capítulo 4, contiene nuestros resultados para otra propiedad estática que tiene, sin embargo, un importante significado dinámico. Esta propiedad es el valor inicial de la función de fricción dependiente del tiempo, $\Delta\xi_\alpha(t=0)$, la cual describe los efectos iniciales de las interacciones de la trazadora con las partículas esféricas circundantes. Los capítulos 5 y 6 constituyen la tercera parte de la tesis. El capítulo 5 despliega la dependencia temporal de la principal propiedad estudiada en esta tesis, es decir, el desplazamiento cuadrático medio $\langle(\Delta r_\alpha(t))^2\rangle$ de la trazadora no-esférica. El capítulo 6 se refiere a la propiedad que caracteriza el comportamiento asintótico de $\langle(\Delta r_\alpha(t))^2\rangle$, es decir, el coeficiente de difusión de tiempos largos. En todos los casos, hemos hecho un esfuerzo por separar por una parte la descripción directa y el análisis físico de los resultados del experimento de simulación, y por otra parte, el análisis de estos resultados utilizando teorías mecánico-estadísticas aproximadas. Esto permite tener no sólo un escenario muy nítido de los fenómenos estudiados, sino también una evaluación de las pocas teorías fundamentales reportadas en la literatura. En conjunto, nuestro trabajo deja este tema en un punto tal que lo único que resta es la aplicación de las teorías y métodos introducidos aquí, al análisis directo de resultados experimentales en sistemas reales concretos, tales como el de la Fig. 2, que sin duda aparecerán en un futuro cercano.

Capítulo 1

Conceptos generales

Este capítulo es un resumen de los principales conceptos generales que serán utilizados en esta tesis. En la primera parte nos abocaremos a la definición precisa de las cantidades que describen las propiedades estáticas de sistemas como el que estudiaremos en los capítulos posteriores. La segunda parte hace lo propio con las nociones básicas sobre la descripción teórica del movimiento Browniano en suspensiones coloidales.

1.1 Propiedades estáticas

En este trabajo necesitamos algunos conceptos de la termodinámica estadística de los líquidos simples. La utilidad de estos conceptos en el ámbito de las suspensiones coloidales proviene del siguiente hecho. Para efectos del estudio de las propiedades estáticas de equilibrio, una suspensión coloidal constituida por un conjunto de partículas brownianas interactuantes, es conceptualmente idéntico a un fluido molecular, ya que las diferencias dinámicas (movimiento browniano *vs.* balístico) no tienen efecto alguno sobre las propiedades estáticas, las cuales sólo dependen de las fuerzas de interacción entre las partículas (coloidales o moleculares).

Consideremos primero un fluido simple, es decir, formado por N partículas de la misma especie, que interactúan a través de un potencial par radial. En ausencia de fuerzas externas, la propiedad estructural más fundamental es la función de distribución radial $g(r)$. Esta función, multiplicada por el valor de la concentración de bulto $n \equiv N/V$ (donde V es el volumen total), es la concentración local promedio de partículas alrededor de cualquiera de las partículas del fluido.

La función de distribución radial contiene toda la información termodinámica del sistema en ausencia de campos externos, y también es medida directamente, ya que en experimentos de dispersión de luz es posible medir el llamado factor estático de estructura $S(k)$. Este no es otra cosa que la transformada de Fourier de $g(r)$, más precisamente,

$$S(k) \equiv 1 + n \int d^3r \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) [g(r) - 1]. \quad (1.1)$$

Notemos desde ahora que, aunque en general, como en esta ecuación, usaremos el contexto tridimensional (notese el uso de “ d^3r ” o de la expresión “*esferas*”), todos estos conceptos pueden ser trivialmente adaptados al contexto bidimensional requerido en esta tesis.

Una definición más precisa de $g(r)$ puede ser hecha en términos de la función de distribución de pares. Esta es una de las funciones de distribución de s partículas, definidas en general como

$$\rho^{(s)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_s) \equiv \left(\frac{N!}{(N-s)!} \right) \frac{1}{Q_N} \int \exp(-\beta U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)) d^3r_{s+1} \cdots d^3r_N, \quad (1.2)$$

en donde $Q_N = \int \exp(-\beta U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)) d^3r_1 \cdots d^3r_N$. Por su parte, U_N es la energía potencial de las interacciones entre las N partículas y un campo externo, donde $\beta = 1/k_B T$, siendo T la temperatura y k_B la constante de Boltzmann. Asociadas a estas funciones, se definen las funciones de correlación de s partículas como

$$g^{(s)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) \equiv \rho^{(s)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) / [\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \cdots \rho^{(1)}(\mathbf{r}_s)]. \quad (1.3)$$

El cálculo exacto de estas funciones es en general complicado. Sin embargo, en ausencia de campos externos, se tiene que

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = n \quad (1.4)$$

y

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n^2 g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|). \quad (1.5)$$

En este caso, existen teorías aproximadas o enfoques de simulación, como el que emplearemos en este trabajo, que convierten el cálculo de $g(r)$, dado el potencial radial de interacción entre pares de partículas, en un ejercicio casi rutinario en nuestros días. El cálculo de $\rho^{(s)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)$, para $s > 2$ es, en cambio, un ejercicio teóricamente muy complicado en general, y muy costoso desde el enfoque de las simulaciones numéricas. Esto hace deseable la disponibilidad y el estudio de aproximaciones que permitan evaluar, aunque sea sólo aproximadamente, a estas funciones de distribución. Una de tales aproximaciones es la llamada aproximación de superposición, definida como

$$g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \approx g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)g^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3), \quad (1.6)$$

$$g^{(4)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) \approx g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_4)g^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)g^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_4)g^{(2)}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4), \quad (1.7)$$

etc. En los capítulos 3 y 4 se estudiará la precisión cualitativa y cuantitativa de esta aproximación.

En esta tesis estudiaremos las propiedades de un sistema constituido por un fluido simple, al cual se añade una partícula en general no-esférica. Una manera de conceptualizar este sistema, es considerar a esta partícula no-esférica como la fuente de un campo externo que actúa sobre las partículas del fluido. En este caso, $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ ya no está dada por la concentración de bulto, es decir, $\rho^{(1)}(\mathbf{r}) \neq n$, y $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ describe ahora a la concentración local $n^*(\mathbf{r})$ de esferas del fluido alrededor

de la trazadora no-esférica. Por lo tanto, la correspondiente función de distribución $g^{(1)}(\mathbf{r})$, definida como

$$g^{(1)}(\mathbf{r}) \equiv \rho^{(1)}(\mathbf{r})/n, \quad (1.8)$$

sólo tendrá su valor unitario lejos de la fuente del campo externo (es decir, lejos de la trazadora).

En el caso específico del modelo que estudiaremos en esta tesis, uno de los aspectos esenciales será el cálculo de la concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$ de las esferas de un fluido simple alrededor de una partícula no-esférica. Esto se hará usando directamente enfoques de simulación numérica. Sin embargo, por una peculiaridad del modelo, introducida por simplicidad, esta propiedad podrá ser calculada aproximadamente con la ayuda de la aproximación de superposición. El procedimiento es el siguiente. Suponga, como en nuestro modelo de interés, que la partícula no-esférica, que es la fuente del campo externo sobre las esferas del fluido, fuese en realidad un arreglo rígido de dos partículas del mismo tipo que las del fluido. En este caso, $n^{eq}(\mathbf{r})$ estará dada por

$$n^{eq}(\mathbf{r}) = ng^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)/g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (1.9)$$

donde \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 son las posiciones de las esferas del arreglo rígido que constituye a la partícula no-esférica. De igual manera, si esta partícula estuviese formada por 3 esferas, tendríamos

$$n^{(eq)}(\mathbf{r}) = ng^{(4)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)/g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3), \quad (1.10)$$

donde $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$ son las posiciones de las esferas del arreglo rígido. Utilizando la aproximación de superposición, Ec. (1.6) y (1.7), en las Ecs. (1.9) y (1.10), tenemos que $n^{eq}(\mathbf{r})$ estará dada, respectivamente, por

$$n^{eq}(\mathbf{r}) \approx ng(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|), \quad (1.11)$$

y

$$n^{(eq)}(\mathbf{r}) \approx ng(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|)g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_3|), \quad (1.12)$$

donde se usó el hecho de que en esta forma de conceptualizar el sistema, este es en realidad un fluido homogéneo, en el cual $g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$. De esta forma, la aproximación de superposición nos permite reducir el cálculo de $n^{eq}(\mathbf{r})$ (que, como lo indican las Ecs. (1.9) y (1.10), es equivalente a una función de 3 o 4 partículas de un fluido homogéneo), al cálculo sólo de la función de distribución radial. El análisis de la precisión de esta aproximación será uno de los objetivos de los capítulos 3 y 4 en esta tesis. Por el momento, estos son los principales conceptos sobre las propiedades estáticas que necesitaremos en esta tesis.

1.2 Propiedades dinámicas: trazadora esférica

Discutiremos ahora algunos conceptos básicos sobre las propiedades dinámicas que nos proponemos estudiar en esta tesis. En particular, en esta sección discutiremos los conceptos básicos de la teoría del movimiento Browniano de una trazadora no-esférica. Sin embargo, primero introduciremos los conceptos asociados a la teoría del movimiento Browniano de una partícula esférica libre seguidos por la descripción de los resultados del enfoque de la Ecuación de Langevin Generalizada (ELG) al caso de trazadoras esféricas en interacción con otras partículas también esféricas.

1.2.1 Trazadora esférica libre

Considérese primero el movimiento Browniano de una partícula esférica sin interacción alguna con otras partículas coloidales. Este movimiento está descrito por la ecuación de Langevin ordinaria [19–21],

$$M \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = -\xi^o \mathbf{v}(t) + \mathbf{f}^o(t), \quad (1.13)$$

en donde $\mathbf{v}(t)$ es la velocidad instantánea y M es la masa de la partícula. ξ^o es su coeficiente de fricción hidrodinámico, el cual entra aquí como un parámetro que debe ser determinado externamente, ya sea por mediciones experimentales o por consideraciones teóricas o por alguna suposición. Por ejemplo, dicho coeficiente se puede calcular resolviendo la ecuación de Navier-Stokes linealizada, con condiciones de frontera adecuadas. Para una esfera, el resultado de dicho cálculo es la famosa fórmula de Stokes, $\xi^o = 3\pi\eta\sigma$, donde η es la viscosidad del solvente y σ el diámetro de la esfera. Por su parte, $\mathbf{f}^o(t)$ es una fuerza aleatoria que representa a las fluctuaciones espontáneas de la fuerza neta ejercida por el solvente sobre la partícula. Esta fuerza se modela como un proceso estocástico aleatorio puro (ruido blanco), estacionario (en el estado de equilibrio), gaussiano, con media cero ($\langle \mathbf{f}^o(t) \rangle = 0$) y función de autocorrelación dada por la siguiente relación de fluctuación-disipación

$$\langle \mathbf{f}^o(t) \mathbf{f}^o(0)^\dagger \rangle = k_B T \xi^o 2\delta(t) \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{1}}, \quad (1.14)$$

donde $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{1}}$ es el tensor identidad de rango 3 y $\delta(t)$ la delta de Dirac. Como consecuencia, la velocidad $\mathbf{v}(t)$ resulta ser un proceso estocástico estacionario, markoviano y gaussiano de media cero, y función de autocorrelación dada por

$$\langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(0)^\dagger \rangle = \frac{k_B T}{M} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{1}} \exp\left(-\frac{\xi^o}{M} t\right), \quad (1.15)$$

la cual define la escala de tiempo $\tau^o \equiv M/\xi^o$ en la cual se relaja el momento de la partícula. Nosotros estaremos interesados en la determinación de las propiedades de transporte únicamente en el régimen difusivo, es decir, a tiempos largos, tales que $t \gg \tau^o$. En este régimen los efectos inerciales pueden ser despreciados.

Otra propiedad asociada al movimiento Browniano es el desplazamiento cuadrático medio $\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 \rangle$, el cual, en el régimen difusivo, está dado por

$$\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 \rangle = 6 \frac{k_B T}{\xi^o} t. \quad (1.16)$$

Por su parte, el coeficiente de difusión de la trazadora puede ser definido como

$$D^o = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 \rangle}{6t}, \quad (1.17)$$

o, alternativa y equivalentemente, por la fórmula de Kubo

$$D^o = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0)^\dagger \rangle. \quad (1.18)$$

De estas ecuaciones, usando la Ec. (1.15) o la Ec. (1.16), se desprende la relación de Einstein,

$$D^o = \frac{k_B T}{\xi^o}. \quad (1.19)$$

1.2.2 Trazadora esférica interactuante

El resumen anterior se refiere a una partícula que se difunde sin interacción con otras partículas brownianas. Esta es la situación considerada en la teoría clásica del movimiento Browniano desarrollada a principios de siglo, y su realización experimental corresponde a una suspensión infinitamente diluida. En condiciones más realistas, es decir, a concentraciones finitas, se debe tomar en cuenta los efectos de las interacciones entre las partículas. La extensión de la teoría clásica en esta

dirección, y su verificación experimental, ha sido el objetivo de numerosos esfuerzos de investigación en las últimas dos décadas, y más intensivamente en los últimos años [5]. En una suspensión coloidal a concentración finita, las interacciones entre las partículas coloidales afectan el movimiento de cada una de ellas. Con el fin de describir estos efectos, consideremos el movimiento de una sola partícula marcada, que llamaremos trazadora. Esta puede ser idéntica a las demás (autodifusión), o diferente (difusión de trazadora). En la práctica, esto corresponde a introducir no una, sino muchas partículas marcadas, cada una de las cuales interactúa con las de la suspensión, pero no entre ellas, ya que deben estar presentes a concentración despreciable. El movimiento de una partícula trazadora representativa estará descrito entonces por la siguiente ecuación de Langevin generalizada [9–12]

$$M \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = -\xi^o \mathbf{v}(t) + \mathbf{f}^o(t) - \int_0^t dt' \Delta\xi(t-t') \mathbf{v}(t') + \mathbf{F}(t). \quad (1.20)$$

En ausencia de interacciones hidrodinámicas, esta ecuación sólo difiere de la Ec. (1.13) en los dos últimos términos. Al igual que la fuerza fluctuante $\mathbf{f}^o(t)$, $\mathbf{F}(t)$ es también una fuerza fluctuante, sólo que esta última se origina en las fluctuaciones espontáneas de la fuerza neta ejercida por las otras partículas sobre la trazadora, y en la escala de tiempos de interés, corresponde a un proceso estocástico con media cero, que es estacionario, pero no necesariamente gaussiano, y ciertamente no es ruido blanco, pues su función de autocorrelación está dada por la siguiente relación de fluctuación-disipación

$$\langle \mathbf{F}(t) \mathbf{F}(0)^\dagger \rangle = k_B T \Delta\xi(t) \overleftrightarrow{\mathbf{1}}. \quad (1.21)$$

La función de memoria $\Delta\xi(t)$ contiene los efectos de fricción derivados de las interacciones directas de la trazadora con las otras partículas coloidales alrededor suyo. Su tiempo de relajación está determinado por la relajación estructural de la distribución de las partículas circundantes, la cual está caracterizada por el tiempo τ_I en el que una de tales partículas se difunde una distancia media entre ellas. En general, $\tau_I \gg \tau^o$. De esta forma, en el régimen difusivo ($t \gg \tau^o$), podemos hablar

de una separación de escalas de tiempo en referencia a τ_I . Así, “*tiempos largos*” quiere decir $t \gg \tau_I$, mientras que por “*tiempos cortos*” nos referimos al régimen $t \ll \tau_I$ (pero todavía en el régimen difusivo, es decir, tal que $t \gg \tau^o$). Con este entendido, “ $t = 0$ ” en la Ec. (1.20) significa $t/\tau_I \rightarrow 0$, límite en el cual esta ecuación no difiere de la Ec. (1.13). Por lo tanto, a tiempos cortos, los efectos de las interacciones, contenidos en $\Delta\xi(t)$, no se hacen aún perceptibles, y el movimiento de la trazadora es idéntico al de la trazadora libre, descrito en el apartado anterior. En particular, en este régimen, el desplazamiento cuadrático medio $\langle |\Delta\mathbf{r}(t)|^2 \rangle$ está dado aproximadamente por

$$\langle |\Delta\mathbf{r}(t)|^2 \rangle \approx 6 \frac{k_B T}{\xi^o} t, \quad (1.22)$$

En el régimen opuesto, $t \gg \tau_I$, la función $\Delta\xi(t)$ puede aproximarse por una función delta de Dirac (límite Markoviano) multiplicada por dos veces la integral temporal de $\Delta\xi(t)$, es decir, la Ec. (1.20) puede escribirse como la Ec. (1.13), en donde el coeficiente de fricción puramente hidrodinámico es remplazado por el coeficiente total ξ ,

$$\xi = \xi^o + \Delta\xi, \quad (1.23)$$

con $\Delta\xi$ dada por

$$\Delta\xi \equiv \int_0^\infty dt \Delta\xi(t). \quad (1.24)$$

Así, en este régimen asintótico de tiempos largos, el movimiento Browniano está descrito básicamente por las mismas ecuaciones que las de difusión libre, pero con ξ^o remplazado como se indicó. En particular, el desplazamiento cuadrático medio estará dado por

$$\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 \rangle \approx 6 \frac{k_B T}{\xi^o + \Delta \xi} t, \quad (t \gg \tau_I), \quad (1.25)$$

y, consecuentemente, el coeficiente de difusión a tiempos largos, definido por las Ecs. (1.17) y (1.18), está dado ahora por la relación de Einstein, similar a la Ec. (1.19), es decir,

$$D^L = \frac{k_B T}{\xi^o + \Delta \xi}. \quad (1.26)$$

El detalle de la evolución temporal de $\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 \rangle$ al progresar del régimen de tiempos cortos al de tiempos largos (es decir, de la Ec. (1.22) a la Ec. (1.25)) puede obtenerse a partir de la dependencia temporal de $\Delta \xi(t)$, usando las siguientes relaciones exactas [11]

$$\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 \rangle = 2 \int_0^t dt' (t - t') C(t'), \quad (1.27)$$

con

$$C(t) \equiv \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0)^\dagger \rangle \quad (1.28)$$

dada, en términos de las transformadas de Laplace de $C(t)$ y de $\Delta \xi(t)$, por

$$\tilde{C}(z) = \frac{k_B T}{M} \left[z + \frac{\xi^o}{M} + \frac{\Delta \tilde{\xi}(z)}{M} \right]^{-1}, \quad (1.29)$$

$$\approx \frac{k_B T}{\xi^o + \Delta \tilde{\xi}(z)}. \quad (1.30)$$

La segunda expresión, Ec. (1.30), corresponde al límite que caracteriza al régimen difusivo ($t \gg \tau^o \equiv M/\xi^o$, o $z \ll \xi^o/M$). De esta forma, concluimos que las principales cantidades que caracterizan al movimiento Browniano de la trazadora (es decir $\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 \rangle$, $\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0)^\dagger \rangle$, D^L , etc.), pueden ser conocidas una vez que $\Delta \xi(t)$ haya sido determinada.

1.2.3 Cálculo de $\Delta \xi(t)$

La determinación de $\Delta \xi(t)$, o de otra propiedad equivalente, es precisamente el objetivo de las teorías del movimiento Browniano de trazadoras interactuantes. Siendo éste un típico problema de muchos cuerpos, dichas teorías no pueden ser sino aproximadas. El enfoque referido como “*contracción de la descripción*” [22], cuya extensión a trazadoras no-esféricas utilizaremos en esta tesis, permite llegar a expresiones aproximadas para $\Delta \xi(t)$, en términos de las propiedades estructurales estáticas de la suspensión. Primero, sin embargo, conduce a un resultado exacto y completamente general, que puede ser escrito como [11]

$$\Delta \xi(t) = \frac{\beta}{3} \left[\int d^3 r \int d^3 r' [\nabla \psi(r)] \langle \delta n(\mathbf{r}; t) \delta n(\mathbf{r}'; 0) \rangle \cdot [\nabla' \psi(r')] \right], \quad (1.31)$$

donde $\psi(r)$ es el potencial entre la trazadora y una partícula coloidal circundante, con la cual interactúa. La función de van Hove $\langle \delta \dot{n}(\mathbf{r}; t) \delta n(\mathbf{r}'; 0) \rangle$, es la correlación espacio-temporal de las fluctuaciones en la concentración local de las partículas circundantes. Es en esta función en la que radica toda la información sobre la relación por procesos difusivos de la “*nube*” de partículas alrededor de la trazadora, y es en ella en la que deben hacerse importantes aproximaciones, antes que el resultado general y exacto en la ecuación anterior pueda ser utilizada en aplicaciones concretas. Resulta que existe una variedad de aproximaciones [7, 23] a las que se puede recurrir, conduciendo por lo tanto a diversas expresiones aproximadas para $\Delta \xi(t)$. A manera de ilustración, acotamos aquí una de las expresiones más sencillas [23] que han sido deducidas de esta forma, aplicable al caso en que la trazadora es idéntica a las otras partículas (autodifusión)

$$\Delta\xi(t) = \frac{k_B T n}{8\pi^3} \int d^3k \frac{[k_z h(k)]^2}{1 + nh(k)} \exp\left(-\frac{2k^2 D^o t}{1 + nh(k)}\right), \quad (1.32)$$

en donde $h(k)$ es la transformada de $h(r) \equiv g(r) - 1$, con $g(r) = n^{eq}(r)/n$, siendo n la concentración numérica de la suspensión y $n^{eq}(r)$ la concentración local promedio de estas alrededor de la trazadora. Expresiones aproximadas como estas, son aún generales, en el sentido de que no se ha especificado aún el potencial par $\psi(r)$. Su aplicación a sistemas específicos puede involucrar aproximaciones adicionales, que no son ya de naturaleza dinámica, sino que se refieren al cálculo preciso de $h(r)$, dado $\psi(r)$.

1.2.4 Extensiones recientes

El esquema anterior ha sido extendido en varias direcciones. Por ejemplo, la extensión a mezclas coloidales ha sido hecha en todos los niveles, desde la deducción de resultados generales [24] como la Ec. (1.31), pasando por la deducción de expresiones aproximadas [25] como la de la Ec. (1.32), hasta su aplicación concreta en sistemas específicos [26]. Una aplicación reciente especialmente interesante se ha hecho en el contexto del estudio de difusión en medios porosos [27]. Otra dirección en que este enfoque ha sido extendido es precisamente el tema de la presente tesis, es decir, la consideración de partículas no-esféricas. La primera contribución en este sentido, consistió en la extensión de la teoría a la descripción del movimiento Browniano traslacional de una trazadora no-esférica con orientación fija, pero que interactúa con otras partículas que sí son esféricas [29]. En esta tesis, sin embargo, utilizaremos la teoría más general, en la cual el énfasis es en la descripción simultánea de la difusión traslacional y *rotacional* de la trazadora no-esférica. En seguida nos abocaremos a resumir los resultados esenciales de dicha extensión, los cuales serán utilizados en esta tesis.

1.3 Propiedades dinámicas: trazadora no-esférica

En esta sección resumiremos los resultados esenciales de la extensión del formalismo de la ecuación de Langevin generalizada al caso en que la trazadora es no-esférica. Consideremos primero una trazadora no-esférica que se difunde libremente para posteriormente considerar el caso de la trazadora interactuante.

1.3.1 Trazadora no-esférica libre

Para el caso de la trazadora no-esférica que se difunde libremente en el solvente, las ecuaciones de Langevin que describen su movimiento son conocidas como ecuaciones de Euler-Langevin, puesto que no son otra cosa que las ecuaciones de Euler para un cuerpo rígido, en donde las fuerzas y los torques correspondientes son la suma de un término de fricción y su correspondiente fuerza fluctuante. La forma más general de escribir estas ecuaciones es la siguiente

$$M \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} + \boldsymbol{\omega}(t) \times M\mathbf{v}(t) = - \overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\xi}}^o \cdot \mathbf{v}(t) + \mathbf{f}^o(t), \quad (1.33)$$

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} \cdot \frac{d\boldsymbol{\omega}(t)}{dt} + \boldsymbol{\omega}(t) \times (\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} \cdot \boldsymbol{\omega}(t)) = - \overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\xi}}_R \cdot \boldsymbol{\omega}(t) + \mathbf{t}^o(t). \quad (1.34)$$

En estas ecuaciones, $\mathbf{v}(t)$ y $\boldsymbol{\omega}(t)$ son, respectivamente, la velocidad lineal del centro de masa y la velocidad angular de la trazadora, M es la masa total, e $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}}$ su tensor de inercia. En el lado derecho de estas ecuaciones aparece la fuerza total y el torque total sobre la trazadora. El primer término en ambas ecuaciones es el tensor de fricción, traslacional y rotacional respectivamente, y el segundo término es la fuerza y el torque fluctuantes correspondientes. La determinación de los tensores de fricción hidrodinámicos $\overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\xi}}^o$ y $\overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\xi}}_R$ constituye un problema separado, y puede ser hecho experimentalmente o teóricamente, o, como lo haremos en esta tesis, pueden ser determinados por alguna suposición o simplificación. Por el momento, supondremos que, de una forma u otra, estos coeficientes han sido proporcionados de antemano. Debe hacerse notar que en principio, estas dos ecuaciones podrían

exhibir fuerzas de acoplamiento cruzadas (por ejemplo, en la primera ecuación, un término de fricción lineal en $\boldsymbol{\omega}(t)$). Por simplicidad, en el modelo que estudiaremos, estos acoplamientos cruzados se suponen ausentes. Por otra parte, los tensores $\overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\xi}}^o$ y $\overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\xi}}_R^o$ son en general no diagonales. Sin embargo, si la orientación de los ejes del sistema de referencia en el que están escritas las ecuaciones de Euler-Langevin coincide con los ejes principales de la trazadora, entonces dichos tensores son diagonales. De igual manera, el tensor de inercia angular $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}}$ de la trazadora es diagonal en este sistema de referencia. Por otra parte, el uso de este marco de referencia no-inercial tiene el inconveniente de introducir el término cinemático que es cuadrático en las velocidades (segundo término del lado izquierdo de las Ecs. (1.33) y (1.34)). Sin embargo, en este trabajo nos enfocaremos en estudiar el proceso de difusión de la trazadora no-esférica en un sistema en equilibrio termodinámico. La descripción de estas fluctuaciones alrededor del equilibrio pueden ser hechas con una teoría linealizada, por lo que, para nuestro caso, los términos cinemáticos no contribuyen y, por lo tanto, son ignorados (ver el apéndice A). Así, las ecuaciones de Euler-Langevin linealizadas (sin los términos cinemáticos) son las siguientes

$$M \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} \approx - \overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\xi}}^o \cdot \mathbf{v}(t) + \mathbf{f}^o(t); \quad (1.35)$$

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} \cdot \frac{d\boldsymbol{\omega}(t)}{dt} \approx - \overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\xi}}_R^o \cdot \boldsymbol{\omega}(t) + \mathbf{t}^o(t). \quad (1.36)$$

Por su parte, la fuerza fluctuante $\mathbf{f}^o(t)$ y el torque fluctuante $\mathbf{t}^o(t)$, que el solvente ejerce sobre la trazadora, son modelados como ruido blanco, con media cero y funciones de autocorrelación dadas por las siguientes relaciones de fluctuación-disipación

$$\langle \mathbf{f}^o(t) \mathbf{f}^o(0)^\dagger \rangle = k_B T \overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\xi}}^o 2\delta(t); \quad (1.37)$$

$$\langle \mathbf{t}^o(t) \mathbf{t}^o(0)^\dagger \rangle = k_B T \overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\xi}}_R^o 2\delta(t); \quad (1.38)$$

$$\langle \mathbf{f}^o(t) \mathbf{t}^o(0)^\dagger \rangle = \langle \mathbf{t}^o(t) \mathbf{f}^o(0)^\dagger \rangle = \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{0}}. \quad (1.39)$$

Como consecuencia, las componentes de la velocidad lineal $\mathbf{v}(t)$ y de la velocidad angular $\boldsymbol{\omega}(t)$ constituyen procesos estocásticos independientes, siendo cada uno de ellos estacionario, markoviano y gaussiano, de media cero y función de autocorrelación dada por

$$\langle v_\alpha(t)v_\beta(0) \rangle = \frac{k_B T}{M} \exp\left(-\frac{\xi_\alpha^o}{M}t\right)\delta_{\alpha\beta}; \quad (1.40)$$

$$\langle \omega_\alpha(t)\omega_\beta(0) \rangle = \frac{k_B T}{M} \exp\left(-\frac{\xi_{R,\alpha}^o}{M}t\right)\delta_{\alpha\beta}, \quad (1.41)$$

$$\langle v_\alpha(t)\omega_\beta(0) \rangle = \langle \omega_\alpha(t)v_\alpha(0) \rangle = 0, \quad (1.42)$$

en donde $\alpha, \beta = x, y, z$ y $\delta_{\alpha\beta}$ es la delta de Kronecker. Como se ha mencionado anteriormente, los tensores de fricción son diagonales y sus correspondientes elementos no nulos están indicados como ξ_α^o y $\xi_{R,\alpha}^o$. Por su parte, el tensor de difusión en este caso está dado por la siguiente fórmula de Kubo

$$D_{\alpha\beta}^o = \int_0^\infty dt \langle v_\alpha(t)v_\beta(0) \rangle; \quad (1.43)$$

$$D_{R,\alpha\beta}^o = \int_0^\infty dt \langle \omega_\alpha(t)\omega_\beta(0) \rangle. \quad (1.44)$$

De esta manera, usando las Ecs. (1.40), (1.41), (1.43) y (1.44), se deduce la relación de Einstein [28], que en nuestro caso corresponde a las siguientes expresiones

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{D}}^o = k_B T (\overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\xi}}^o)^{-1}; \quad (1.45)$$

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{D}}_R^o = k_B T (\overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\xi}}_R^o)^{-1}. \quad (1.46)$$

1.3.2 Trazadora no-esférica interactuante

La discusión del apartado anterior resume los conceptos más relevantes concernientes a la difusión libre de una partícula no-esférica. En este apartado, presentaremos los conceptos más importantes que describen la dinámica de la trazadora no-esférica que interactúa con otras partículas coloidales en la suspensión. La siguiente discusión considera el caso de una partícula no-esférica con geometría axial, que interactúa con otras partículas de geometría esférica, en la suspensión coloidal bidimensional. Sin embargo, el presente resumen sólo se enfoca en los resultados finales que son necesarios en este trabajo. En este caso, la dinámica de la trazadora, cuando es referida al sistema de coordenadas con origen fijo y los ejes orientados en las direcciones de los ejes principales de la trazadora (ver apéndice A), es descrita por las siguientes ecuaciones de Langevin generalizadas

$$M_\alpha \frac{dv_\alpha(t)}{dt} = - \sum_\beta \xi_{\alpha\beta}^\circ v_\beta(t) + f_\alpha^\circ(t) - \sum_\beta \int_0^t dt' \Delta\xi_{\alpha\beta}(t-t') v_\beta(t') + F_\alpha(t), \quad (1.47)$$

en donde los subíndices $\alpha, \beta = \perp, \parallel, R$ identifican las componentes perpendicular y paralela con respecto al eje axial de la partícula, y la componente rotacional de la misma, de modo que $M_\perp = M_\parallel = M$ y $M_R = I$, con M e I siendo la masa total y el momento angular inercial de la partícula, respectivamente. Estas ecuaciones no son otra cosa que las Ecs. (1.35) y (1.36) reescritas para nuestro sistema bidimensional, a las que se han añadido los efectos de las interacciones sobre la partícula trazadora, los cuales están descritos por la fuerza de fricción no-local, determinada por la función de fricción $\Delta\xi_{\alpha\beta}(t)$, y la fuerza fluctuante $F_\alpha(t)$. Esta fuerza fluctuante es un proceso estacionario, que no es, sin embargo, necesariamente gaussiano, y ciertamente no es ruido blanco, aunque su media es cero. De hecho, la función de autocorrelación está dada por la siguiente relación de fluctuación-disipación $\langle F_\alpha(t) F_\beta(0) \rangle = k_B T \Delta\xi_{\alpha\beta}(t)$.

El resultado más fundamental de la extensión a trazadoras no-esféricas de la ecuación de Langevin generalizada es una expresión exacta y general, correspon-

diente a la Ec. (1.31), para la función de fricción $\Delta\xi_{\alpha\beta}(t)$. Para el sistema que estudiamos en este trabajo, esta función puede escribirse de la siguiente manera

$$\Delta\xi_{\alpha\beta}(t) = - \int d^2r_1 \int d^2r_2 \left[K_{\mathbf{r}_1}^{(\alpha)} \psi(\mathbf{r}_1) \right] \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) \left[K_{\mathbf{r}_2}^{(\beta)} n^{eq}(\mathbf{r}_2) \right], \quad (1.48)$$

en donde $\psi(\mathbf{r})$ es el potencial de interacción entre la trazadora y una partícula esférica de la suspensión localizada en la posición \mathbf{r} referida en el sistema coordenado de la trazadora (ver el apéndice A), y $n^{eq}(\mathbf{r})$ es la concentración local promedio de esferas alrededor de la trazadora. Por su parte, $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t)$ es el propagador de difusión colectiva de las partículas esféricas alrededor de la trazadora. Es decir, si denotamos por $G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t)$ a la función de van Hove de las partículas esféricas alrededor de la trazadora,

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) \equiv \langle \delta n(\mathbf{r}_1; t) \delta n(\mathbf{r}_2; 0) \rangle, \quad (1.49)$$

con $\delta n(\mathbf{r}; t)$ siendo la desviación de la concentración instantánea de $n(\mathbf{r}; t)$ de esferas con respecto de su valor de equilibrio $n^{eq}(\mathbf{r})$, entonces, $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t)$ es la función de Green que relaciona a $\delta n(\mathbf{r}; t)$ con su valor inicial de la siguiente manera

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) = \int d^2r_3 \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; t) G(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2; 0). \quad (1.50)$$

Evidentemente, $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; 0) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$, y por lo tanto, el valor inicial de la función de fricción $\Delta\xi_{\alpha\beta}(t)$ está dado exactamente por

$$\Delta\xi_{\alpha\beta}(0) = - \int d^2r \left[K_{\mathbf{r}}^{(\alpha)} \psi(\mathbf{r}) \right] \left[K_{\mathbf{r}}^{(\beta)} n^{eq}(\mathbf{r}) \right]. \quad (1.51)$$

En las Ecs. (1.48) y (1.51), los operadores $K_{\mathbf{r}}^{(\alpha)}$, con $\alpha = \perp, \parallel, R$, están dados por

$$K_{\mathbf{r}}^{(\perp)} \equiv \frac{\partial}{\partial x}, \quad K_{\mathbf{r}}^{(\parallel)} \equiv \frac{\partial}{\partial y}, \quad K_{\mathbf{r}}^{(R)} \equiv x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}, \quad (1.52)$$

en el sistema de referencia con origen fijo y ejes coordenados orientados según los ejes principales de la trazador axial (ver apéndice A).

En el modelo del sistema coloidal que es estudiado en esta tesis, el potencial par $\psi(\mathbf{r})$ entre una partícula esférica en la suspensión, localizada en $\mathbf{r} = (x, y)$, y la trazadora (cuyo centro de masa se localiza en $\mathbf{R}_{CM} = (0, 0)$, con su eje axial paralelo al eje Y del sistema de coordenadas) es tal que $\psi(x, y) = \psi(-x, y) = \psi(x, -y)$. El perfil de concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$ tiene las mismas propiedades de simetría, mientras que $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = \chi(x, y; x', y'; t)$ es tal que $\chi(x, y; x', y'; t) = \chi(-x, y; -x', y'; t) = \chi(x, -y; x', -y'; t)$. De esta manera, se puede demostrar que el tensor de fricción $\Delta \overset{\leftrightarrow}{\xi}(t)$ con elementos $\Delta \xi_{\alpha\beta}(t)$ es diagonal,

$$\Delta \xi_{\alpha\beta}(t) = \delta_{\alpha\beta} \Delta \xi_{\alpha}(t), \quad (\alpha, \beta = \perp, \parallel, R), \quad (1.53)$$

con $\Delta \xi_{\alpha}(t) \equiv \Delta \xi_{\alpha\alpha}(t)$ para $\alpha = \perp, \parallel$ y R . Por otra parte, el tensor de fricción $\xi_{\alpha\beta}^o$ por el solvente es también diagonal cuando la dinámica de la trazadora es referida a este marco de referencia móvil y, por lo tanto, la Ec. (1.47) se desacopla en tres ecuaciones estocásticas con la misma estructura, a saber,

$$M_{\alpha} \frac{dv_{\alpha}(t)}{dt} = -\xi_{\alpha}^o v_{\alpha}(t) + f_{\alpha}^o(t) - \int_0^t dt' \Delta \xi_{\alpha}(t-t') v_{\alpha}(t') + F_{\alpha}(t). \quad (1.54)$$

De la función de fricción $\Delta \xi_{\alpha}(t)$ se calculan las propiedades de difusión de la trazadora. Así, si definimos la función de autocorrelación de velocidades $C_{\alpha}(t)$ como

$$C_{\alpha}(t) \equiv \langle v_{\alpha}(t) v_{\alpha}(0) \rangle, \quad (1.55)$$

y de la ecuación de Langevin, Ec. (1.54), se puede ver que la transformada de Laplace de esta función $C_\alpha(t)$ está dada por

$$\tilde{C}_\alpha(z) = \frac{k_B T}{M_\alpha} \left[z + \frac{\xi_\alpha^o}{M_\alpha} + \frac{\Delta\tilde{\xi}_\alpha(z)}{M_\alpha} \right]^{-1}. \quad (1.56)$$

Esta ecuación describe la relajación de la autocorrelación de la velocidad $v_\alpha(t)$ no únicamente en el régimen difusivo (que es de interés en este trabajo), sino que también en el régimen en donde la velocidad de la trazadora es amortiguada por la fricción con el solvente. Con el propósito de enfocarnos en el régimen difusivo de la trazadora, los efectos inerciales son ignorados al considerar el tiempo t mucho más grande que el tiempo de relajación $\tau_\alpha^o \equiv M_\alpha/\xi_\alpha^o$ de la velocidad de la trazadora, es decir, $t \gg \tau_\alpha^o$. En el espacio de Laplace, el régimen difusivo es equivalente a considerar frecuencias z que sean mucho menores que las “frecuencias” de relajación $z_\alpha^o \equiv 1/\tau_\alpha^o$. Por lo tanto, en el régimen difusivo, la Ec. (1.56) puede escribirse como

$$\tilde{C}_\alpha(z) = \frac{k_B T}{\xi_\alpha^o + \Delta\tilde{\xi}_\alpha(z)}. \quad (1.57)$$

De esta función $\tilde{C}_\alpha(z)$ es posible determinar el desplazamiento cuadrático medio $\langle(\Delta r_\alpha(t))^2\rangle$, en donde $\Delta r_\alpha(t)$ está definido por

$$\Delta r_\alpha(t) \equiv \int_0^t dt' v_\alpha(t'). \quad (1.58)$$

No es difícil demostrar de esta definición que el desplazamiento cuadrático medio $\langle(\Delta r_\alpha(t))^2\rangle$ se relaciona con la función de autocorrelación de velocidades $C_\alpha(t)$ de la siguiente manera

$$\langle(\Delta r_\alpha(t))^2\rangle = 2 \int_0^t dt' (t-t') C_\alpha(t'). \quad (1.59)$$

La manera de usar estos resultados en la teoría de la ELG involucra diferentes etapas. La primera de estas etapas consiste en evaluar la función $n^{eq}(\mathbf{r})$, dado el potencial par de interacción $\psi(\mathbf{r})$ entre la trazadora y una partícula esférica en \mathbf{r} . Este problema de la termodinámica estadística de fluidos en equilibrio, puede ser atacado por dos rutas diferentes. La primera de ellas consiste en la evaluación “*exacta*” de esta propiedad con la simulación numérica del modelo, tal y como lo haremos en este trabajo. La segunda ruta consiste en usar teorías aproximadas para las propiedades estáticas en equilibrio de los líquidos. En este trabajo consideraremos la aproximación de superposición para evaluar aproximadamente la función $n^{eq}(\mathbf{r})$. Una vez determinado el perfil estático de la concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$, damos una propuesta específica para el propagador de difusión colectiva $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$, que es muy complicado para ser evaluado exactamente en la práctica. De esta manera, con el propagador $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$ aproximado y los resultados del perfil de la concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$, podemos finalmente evaluar la función de fricción $\Delta\xi_\alpha(t)$, para posteriormente, con ayuda de las Ecs. (1.56) y (1.59), determinar el desplazamiento cuadrático medio $\langle(\Delta r_\alpha(t))^2\rangle$. Los resultados teóricos para $\langle(\Delta r_\alpha(t))^2\rangle$ son entonces comparados con los correspondientes resultados derivados de la simulación numérica del modelo.

En este trabajo adoptaremos un esquema de aproximaciones para $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$ que involucran en realidad a tres aproximaciones fundamentales. Sin describirlas en detalle, sólo diremos aquí que estas son las aproximaciones de homogeneidad, que será discutida en el capítulo 3 para $\Delta\xi_\alpha(t = 0)$, y las aproximaciones de desacoplamiento y de tiempos cortos las cuales serán introducidas en el capítulo 4. El esquema resultante conduce a la siguiente expresión para $\Delta\xi_\alpha(t)$,

$$\Delta\xi_\alpha(t) = \frac{k_B T \eta}{\pi^2} \int d^2 k \frac{|\tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\alpha)} H(\mathbf{k})|^2}{S(k)} \exp\left(-k^2 (D_{CM}^o + \frac{D^o}{S(k)})t\right), \quad (1.60)$$

en donde el operador $\tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\alpha)}$ está dado por

$$\tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\perp)} \equiv -ik_x, \quad \tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\parallel)} \equiv -ik_y, \quad \tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(R)} \equiv k_x \frac{\partial}{\partial k_y} - k_y \frac{\partial}{\partial k_x}. \quad (1.61)$$

En la Ec. (1.60) para $\Delta\xi_\alpha(t)$, la función $H(\mathbf{k})$ es la transformada de Fourier de $H(\mathbf{r}) \equiv n^{eq}(\mathbf{r})/n - 1$, y D_{CM}^o es el coeficiente de difusión del centro de masa de la trazadora axial definido por $D_{CM}^o \equiv (D_\perp^o + D_\parallel^o)/2$. En el capítulo 4, esta expresión para la función de fricción $\Delta\xi_\alpha(t)$ será evaluada utilizando el valor exacto de la concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$ obtenida de la simulación numérica del sistema. De $\Delta\xi_\alpha(t)$ podremos calcular las demás propiedades de autodifusión de acuerdo con las Ecs. (1.56) y (1.59). Esto nos permitirá tener las predicciones teóricas para el desplazamiento cuadrático medio $\langle(\Delta r_\alpha(t))^2\rangle$, las cuales serán contrastadas con el valor exacto de $\langle(\Delta r_\alpha(t))^2\rangle$ calculado directamente del experimento de simulación. Esta comparación, que será presentada en el capítulo 4, no está contaminada por aproximaciones adicionales en el cálculo de la función estática $n^{eq}(\mathbf{r})$, puesto que para ésta se hará uso del valor exacto de esta propiedad. En el capítulo 4 consideraremos también, sin embargo, los efectos originados en la introducción de una aproximación adicional, específicamente, de la aproximación de Kirkwood [29] para $n^{eq}(\mathbf{r})$.

Capítulo 2

Descripción del experimento de simulación

Como indicamos antes, el trabajo desarrollado en la presente tesis está basado en el análisis de un experimento computacional que simula el movimiento browniano de una partícula trazadora no-esférica que se difunde en el seno de una suspensión coloidal formada por partículas esféricas. El objetivo de dicho experimento de simulación es describir los efectos de las interacciones entre la partícula trazadora no-esférica y las partículas esféricas de la suspensión, sobre el movimiento browniano de la primera. En este capítulo se hace una descripción detallada de dicho experimento simulado, y se detallan algunos aspectos técnicos de la implementación y calibración del algoritmo resultante. Los resultados de este experimento de simulación serán presentados y analizados en los capítulos restantes.

2.1 Simulación de dinámica Browniana

Hoy en día, la simulación molecular constituye una metodología de gran utilidad en el estudio de las propiedades estáticas y dinámicas de sistemas de muchas partículas. Por ejemplo, importantes aspectos del estudio de fenómenos tales como coagulación [30], dinámica de polímeros [31, 32], y difusión de partículas coloidales [33], han sido asistidos por estos enfoques. Dependiendo del sistema que se quiera estudiar, de las escalas espaciales y temporales involucradas, y del fenómeno o propiedad que se busca describir, uno debe seleccionar el método o algoritmo apropiado. Por ejemplo, si nuestro interés fuese solamente describir las propiedades estáticas de equilibrio (termodinámicas o estructurales) de un sistema,

el enfoque apropiado sería el método de Monte Carlo [34]. Si, por el contrario, nuestro énfasis fuese el estudio de propiedades dinámicas, entonces es importante simular en detalle la evolución temporal del sistema de acuerdo a las leyes dinámicas que gobiernan el movimiento de todas las partículas. Por ejemplo, para estudiar las propiedades dinámicas de un líquido simple, el enfoque natural sería el de la dinámica molecular [35], que esencialmente resuelve las ecuaciones de Newton para cada una de las moléculas que constituyen al líquido. Este enfoque, en cambio, sería excesivamente detallado, e inútil en la práctica, si nuestro objetivo fuese simular las propiedades de difusión de las partículas coloidales de una suspensión. En este caso, el algoritmo apropiado es aquel que describa la evolución temporal de las posiciones y orientaciones de cada una de las partículas de la suspensión, incluyendo los efectos del solvente sólo a través de fuerzas efectivas promediadas sobre los grados de libertad de éste. El algoritmo apropiado para este propósito es conocido como dinámica browniana. Este algoritmo, originalmente propuesto por Ermak y McCammon [8], también está basado en resolver las ecuaciones de movimiento, es decir, las leyes de Newton, pero sólo para las partículas suspendidas. Los efectos del solvente son incluidos solamente a través de un término de fricción y un término fluctuante en la fuerza total sobre cada partícula de la suspensión.

En esta sección comenzaremos indicando cómo se escriben estas ecuaciones de movimiento, e indicaremos como ellas conducen al algoritmo concreto sobre el que se basa nuestro experimento de simulación. Si no existieran fuerzas de interacción entre las partículas de nuestro sistema, constituido por N_s partículas esféricas y una partícula no-esférica, su evolución dinámica estaría descrita por una ecuación de Langevin como la de la Ec. (1.13) para cada partícula esférica, y por las ecuaciones de Euler-Langevin como las de las Ecs. (1.33) y (1.34) para la trazadora no-esférica, aunque despreciando en éstas últimas los términos cuadráticos en la velocidad lineal o angular. La presencia de las interacciones entre las partículas simplemente añade al lado derecho de las Ecs. (1.13), (1.33) y (1.34) un término correspondiente a la fuerza o el torque total sobre cada una de esas partículas. Comencemos por escribir primero las ecuaciones de Euler-Langevin, ya linealizadas, para la trazadora no-esférica de nuestro sistema modelo, en el cual ignoramos las interacciones hidrodinámicas, y suponemos bidimensional. En este caso, sólo tenemos que describir las dos componentes de la velocidad lineal $\mathbf{v}(t) = (v_x(t), v_y(t))$ y

la componente relevante de la velocidad angular, $\omega(t) = \omega_z(t)$. Por comodidad en la notación, hablaremos de un vector de velocidad con componentes $v_\alpha(t)$ definidas como $v_1(t) = v_x(t)$, $v_2(t) = v_y(t)$ y $v_3(t) = \omega_z(t)$. Suponiendo que las componentes $v_x(t)$ y $v_y(t)$ de la velocidad lineal se refieren al sistema de coordenadas orientado con el eje Y a lo largo del eje principal de la partícula no-esférica, también usaremos la notación $v_x(t) = v_\perp(t)$ y $v_y(t) = v_\parallel(t)$. Con estas convenciones, las ecuaciones linealizadas de Euler-Langevin (Ecs. (1.33) y (1.34) con la fuerza y el torque añadidos al lado derecho) pueden ser escritas como (ver apéndice A)

$$M_\alpha \frac{dv_\alpha(t)}{dt} = - \sum_{\beta=\perp,\parallel,R} \xi_{\alpha\beta}^o v_\beta(t) + f_\alpha^o(t) + F_\alpha(t), \quad \text{con } (\alpha = \perp, \parallel, R), \quad (2.1)$$

en donde $M_\alpha = M$ para $\alpha = \perp, \parallel$ y $M_\alpha = I$ para $\alpha = R$, con M la masa e I el momento angular inercial de la trazadora. Estas ecuaciones de Langevin describen el acoplamiento traslación-rotación en el movimiento de la trazadora, en donde $f_\alpha^o(t)$ representa la fuerza estocástica, cuya función de correlación temporal está dada por la relación de fluctuación-disipación $\langle f_\alpha^o(t) f_\beta^o(0) \rangle = k_B T \xi_{\alpha\beta}^o 2\delta(t)$. El término $F_\alpha(t)$ en la Ec. (2.1) corresponde, para $\alpha = \perp$ y \parallel , a la componente α de la fuerza total sobre la trazadora debida a las interacciones directas entre ésta y las partículas esféricas en la suspensión. Para $\alpha = R$, $F_\alpha(t)$ representa el torque total sobre la partícula trazadora ejercida por las fuerzas de interacción directa con las partículas esféricas.

En la Ec. (2.1), suponemos que la fuerza disipativa ejercida por el solvente sobre la trazadora es una simple superposición, en donde los coeficientes de fricción $\xi_{\alpha\beta}^o$ son exactamente los mismos que gobiernan la difusión libre de la trazadora. Estas suposiciones sólo indican que las interacciones hidrodinámicas no están siendo consideradas en este experimento numérico. Además de estas consideraciones, supondremos que para el sistema coordinado que se ha seleccionado (con origen en el centro de masa y el eje Y paralelo al eje axial de la trazadora), el tensor de fricción hidrodinámico de la trazadora es diagonal, es decir,

$$\xi_{\alpha\beta}^o = \xi_\alpha^o \delta_{\alpha\beta}, \quad (2.2)$$

en donde ξ_{\perp}^o , ξ_{\parallel}^o y ξ_R^o serán definidos más adelante. Nuestro experimento numérico se basa en el algoritmo de dinámica browniana, que corresponde a resolver la Ec. (2.1) en el régimen difusivo (definido por $t \gg \tau_{\alpha}^o \equiv M_{\alpha}/\xi_{\alpha}^o$). Esto equivale a ignorar también el término inercial $M_{\alpha}(dv_{\alpha}(t)/dt)$. En ausencia de interacciones ($F_{\alpha}(t) = 0$), esto determina un algoritmo muy sencillo que consiste en generar el desplazamiento aleatorio $\Delta r_{\alpha} \equiv \int_0^{\Delta t} dt v_{\alpha}(t)$ para trasladar el centro de masa de la trazadora en las direcciones perpendicular (Δr_{\perp}) y paralela (Δr_{\parallel}) al eje axial, y rotar la orientación de la trazadora (Δr_R), de acuerdo con

$$\Delta r_{\alpha} = (\xi_{\alpha}^o)^{-1} \int_0^{\Delta t} dt f_{\alpha}^o(t). \quad (2.3)$$

Esta no es más que la versión integral en el tiempo de la Ec. (2.1) en ausencia de interacciones ($F_{\alpha}(t) = 0$), y en la que ignoramos el término inercial $M_{\alpha}(dv_{\alpha}(t)/dt)$ y tomamos en cuenta que $\xi_{\alpha\beta}^o = \delta_{\alpha\beta}\xi_{\alpha}^o$. Es claro, de las propiedades de $f_{\alpha}^o(t)$, que Δr_{α} es entonces una variable aleatoria gaussiana de media cero y varianza dada por

$$\langle (\Delta r_{\alpha})^2 \rangle = 2D_{\alpha}^o \Delta t, \quad (2.4)$$

en donde D_{α}^o está definido por la relación de Einstein [28]

$$D_{\alpha}^o = k_B T / \xi_{\alpha}^o. \quad (2.5)$$

Moviendo a la trazadora en esta forma, del experimento numérico es fácil determinar el desplazamiento cuadrático medio $\langle (\Delta r_{\alpha}(t))^2 \rangle$ para cualquier tiempo arbitrario $t \gg \Delta t$. En ausencia de interacciones (difusión libre), el resultado que se obtiene para $\langle (\Delta r_{\alpha}(t))^2 \rangle$ es el siguiente

$$\langle (\Delta r_{\alpha}(t))^2 \rangle = 2D_{\alpha}^o t, \quad \text{con } (\alpha = \perp, \parallel, R). \quad (2.6)$$

Cuando las partículas esféricas en el solvente están presentes, éstas interactúan con la trazadora, ejerciendo la fuerza total $\mathbf{F}(t)$ sobre el centro de masa, y el torque $T_z(t) = F_R(t)$. De la Ec. (2.1), se puede ver que en este caso, en vez del resultado en la Ec. (2.3), tendremos la siguiente expresión para el desplazamiento

$$\begin{aligned}\Delta r_\alpha &= (\xi_\alpha^o)^{-1} \int_0^{\Delta t} dt f_\alpha^o(t) + (\xi_\alpha^o)^{-1} \int_0^{\Delta t} dt F_\alpha(t); \\ &\equiv \Delta r_\alpha^o + \Delta r_\alpha^{int}.\end{aligned}\tag{2.7}$$

En este caso, Δr_α es la superposición del desplazamiento aleatorio dado en la Ec. (2.3), indicado ahora por Δr_α^o , y el desplazamiento Δr_α^{int} dado por el segundo término en la Ec. (2.7). Si el intervalo temporal Δt (conocido como *time-step*) es lo suficientemente pequeño, entonces el segundo término en la Ec. (2.7) puede ser aproximado por $(\xi_\alpha^o)^{-1} F_\alpha(t) \Delta t$. El desplazamiento aleatorio Δr_α resultante corresponde ahora a un proceso no necesariamente Gaussiano y definitivamente no Markoviano, debido al acoplamiento entre el movimiento de la trazadora y el movimiento de las otras partículas esféricas en la suspensión.

El movimiento de las N_o partículas esféricas de la suspensión está gobernado por el siguiente conjunto de ecuaciones de Langevin

$$m \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} = -\xi^o \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{f}_i^o(t) + \mathbf{F}_i(t), \quad \text{con } (i = 1, 2, \dots, N_o).\tag{2.8}$$

En estas ecuaciones, m es la masa y $\mathbf{v}_i(t)$ es la velocidad de la i -ésima partícula, y ξ^o es el coeficiente de fricción de cualquier esfera en ausencia de interacciones (difusión libre). El término $\mathbf{f}_i^o(t)$ es la fuerza aleatoria, modelada con el proceso Gaussiano conocido como ruido blanco [43] de media cero y varianza dada por $\langle \mathbf{f}_i^o(t) \mathbf{f}_j^o(0) \rangle = k_B T \xi^o 2\delta(t) \delta_{ij} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}}$, con $i, j = 1, 2, \dots, N_o$ en donde $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}}$ es el tensor unitario de orden 2. En la práctica, el algoritmo de dinámica browniana desplaza a las partículas esféricas desde su posición $\mathbf{r}_i(t)$ al tiempo t hasta la posición $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ con desplazamientos dados por $\Delta \mathbf{r}_i(t) = \Delta \mathbf{r}_i^o(t) + \Delta \mathbf{r}_i^{int}(t)$, en donde las dos

componentes de $\Delta \mathbf{r}_i^o(t)$ son desplazamientos aleatorios independientes con media cero y varianza dada por $2D^o\Delta t$, en donde D^o es el coeficiente de difusión en ausencia de interacciones asociado al coeficiente ξ^o en la relación de Einstein $D^o = k_B T / \xi^o$. El desplazamiento $\Delta \mathbf{r}_i^{int}(t)$ es aproximado por $(\xi^o)^{-1} \mathbf{F}_i(t) \Delta t$.

2.2 Coeficientes de fricción hidrodinámicos

El anterior algoritmo de simulación—que por otra parte, es similar a los ya reportados en la literatura para suspensiones coloidales tridimensionales [36–38]—queda completo una vez que se definen los valores de los coeficientes de fricción ξ^o y ξ_α^o (con $\alpha = \perp, \parallel, R$) o sus correspondientes coeficientes de difusión libre D^o y $D_\alpha^o \equiv k_B T / \xi_\alpha^o$. En la práctica, el valor de D^o es usado para definir la escala temporal $\tau^o \equiv \sigma^2 / D^o$, en donde σ es el diámetro de las partículas esféricas. La definición de los coeficientes de fricción ξ_\perp^o , ξ_\parallel^o y ξ_R^o depende del modelo específico que se adopte para la partícula no-esférica. En este trabajo el modelo para la trazadora consiste de un arreglo lineal rígido de dos (dímero) o tres (trímero) partículas esféricas separadas por una distancia ΔL entre partículas vecinas, como se ilustra en la Fig. 2.1. Es importante recordar que el presente trabajo no pretende reproducir las propiedades de algún sistema real en particular y, por lo tanto, tenemos la libertad de definir los coeficientes de fricción libre de la manera más simple posible. En este sentido, suponemos que la fuerza de fricción del solvente sobre la trazadora (modelada con el arreglo lineal de N_T partículas esféricas) es la superposición de la fricción sobre cada una de las N_T partículas que conforman a la trazadora. Esta suposición nos permite entonces proponer las siguientes expresiones para los coeficientes de fricción ξ_α^o

$$\xi_\perp^o = N_T \xi^o, \quad \xi_\parallel^o = N_T \xi^o \quad \text{y} \quad \xi_R^o = N_T \mathcal{R}^2 \xi^o, \quad (2.9)$$

en donde \mathcal{R} es el radio de giro del arreglo lineal, dado por

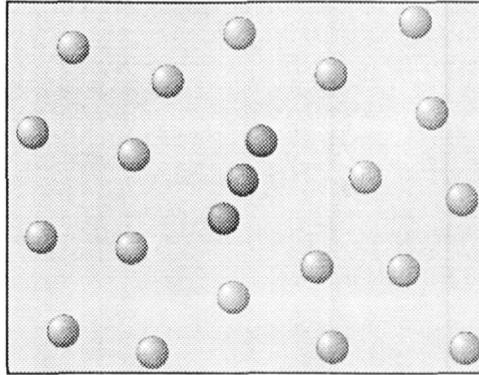


FIGURA 2.1. Ilustración del modelo. Las partículas oscuras forman el arreglo lineal rígido de la trazadora (trímero en este caso). Todas las partículas esféricas son idénticas.

$$\mathcal{R}^2 \equiv \frac{1}{N_T} \sum_{i=1}^{N_T} y_i^2 = \frac{1}{12} (\Delta L)^2 (N_T^2 - 1), \quad (2.10)$$

y_i es la distancia entre la partícula i -ésima de la trazadora con respecto al centro de masa localizado en el origen del sistema coordenado. Nótese que el coeficiente de fricción de las N_T partículas esféricas de la trazadora es el mismo que el que se emplea para las N_o partículas esféricas en la suspensión, lo cual nos indica que las partículas esféricas de la trazadora son idénticas a las partículas de la suspensión. La anterior suposición es introducida por simplicidad. En términos de D^o y D_α^o , la Ec. (2.9) es equivalente a

$$D_\perp^o = \frac{D^o}{N_T}, \quad D_\parallel^o = \frac{D^o}{N_T}, \quad \text{y} \quad D_R^o = \frac{D^o}{N_T \mathcal{R}^2}. \quad (2.11)$$

En este trabajo sólo se consideran los casos para $N_T = 2$ (dímero) y $N_T = 3$ (trímero).

2.3 Fuerzas de interacción

Con la definición de los coeficientes de fricción ξ_α^o , de la sección anterior, el aspecto cinemático de la simulación de la dinámica browniana queda completo. De esta forma, el único elemento de nuestro experimento de simulación que queda por definirse corresponde a las fuerzas $F_\alpha(t)$ y $\mathbf{F}_i(t)$ que se introducen en las Ecs. (2.1) y (2.8). La fuerza total $F_\alpha(t)$ y $\mathbf{F}_i(t)$, sobre la trazadora y sobre cada una de las partículas esféricas, respectivamente, resulta de suponer que la interacción es aditiva por pares. En este sentido, la fuerza entre dos partículas esféricas localizadas en \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 es el resultado de algún potencial radial denotado por $u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$. Evidentemente, el potencial de interacción $\psi(\mathbf{r})$ entre la trazadora y una de las partículas esféricas localizada en \mathbf{r} estará dado entonces por la superposición de N_T interacciones esfera-esfera, es decir,

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_T} u_T(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|), \quad (2.12)$$

en donde \mathbf{R}_i (con $i = 1, 2, \dots, N_T$) son los vectores que localizan a las partículas esféricas que conforman a la trazadora. Es claro que la definición del potencial de interacción trazadora-esfera, $\psi(\mathbf{r})$, también depende de los vectores \mathbf{R}_i . Sin embargo, en el sistema coordenado con origen en el centro de masa y con el eje Y paralelo al eje axial de la trazadora, los vectores \mathbf{R}_i son constantes con los siguientes valores: $\mathbf{R}_i = (0, (N_T + 1 - 2i)\Delta L/2)$. En principio, el potencial de interacción entre una esfera de la trazadora y una esfera en la suspensión, denotada en la Ec. (2.12) por $u_T(r)$, no tiene por que ser igual al potencial de interacción $u(r)$ entre dos partículas en la suspensión. Sin embargo, por simplicidad, en este trabajo se considera el caso con $u_T(r)$ idéntico a $u(r)$.

La selección de la forma funcional para el potencial de interacción $u(r)$ es más bien arbitraria. En este trabajo el potencial de interacción $u(r)$ que hemos seleccionado será el de esfera dura más Yukawa repulsivo. Esto corresponde al potencial de DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) sin el término de interacción de Van der Waals [39, 40]. La única razón para usar este potencial

es que las propiedades estáticas y dinámicas de esta suspensión coloidal modelo, en ausencia de la trazadora, se han estudiado extensamente en trabajos recientes [41, 42]. La definición del potencial anterior es la siguiente

$$\beta u(r) = \begin{cases} K \exp(-z(r-1))/r & r > 1; \\ +\infty & r \leq 1, \end{cases} \quad (2.13)$$

en donde $\beta = (k_B T)^{-1}$, K es el potencial en el contacto en unidades de $k_B T/\sigma$, z^{-1} es la longitud de Debye en unidades de σ y r es la distancia entre dos partículas en unidades de σ . En este trabajo, los valores de los parámetros K y z en el potencial de Yukawa se mantendrán fijos, y serán los siguientes: $K = 500$ y $z = 0.15$. Estos valores para K y z son los de la suspensión coloidal de referencia (en ausencia de la trazadora) que ha sido ampliamente estudiada y caracterizada en trabajos recientes [41, 42]. Para este sistema, el potencial repulsivo induce una distancia de máximo acercamiento entre las partículas esféricas mucho mayor que el diámetro σ de esfera dura, lo cual es una ventaja para el desarrollo del algoritmo de simulación como veremos enseguida.

2.4 Técnica de simulación

La implementación numérica de la etapa inicial del algoritmo anteriormente descrito se divide en dos partes, que consisten en: 1) definición de la configuración inicial del sistema, y 2) generación de una sucesión de configuraciones que conduzcan a la termalización del sistema. Las etapas posteriores, destinadas a determinar las propiedades estáticas y dinámicas del modelo, serán descritas más adelante.

Tal como se ha mencionado, la primera parte consiste en la construcción de la configuración inicial de la suspensión, la cual está compuesta por $N_s = N_o + N_T$ partículas esféricas, en donde N_T es el número de esferas que constituyen a la trazadora y N_o es el número de partículas esféricas de la suspensión. Las

N_s partículas son confinadas a la celda de simulación que corresponde al área cuadrada con longitud L_A , en donde el valor seleccionado para L_A (que, en general, tomaremos como $L_A \approx 200\sigma$) permite que las propiedades del modelo alcancen los valores en el bulbo. El número total de esferas N_s depende de la densidad reducida $n^* \equiv n\sigma^2$ de las partículas en la suspensión, en la siguiente manera, $N_s = N_T + n(L_A)^2$. En la construcción de la configuración inicial, a las N_o partículas esféricas se les asigna posiciones arbitrarias. A las restantes N_T partículas se les asignan las siguientes coordenadas iniciales

$$x_i = 0, \quad y_i = \frac{1}{2}(2i - 1 - N_T)\Delta L, \quad (2.14)$$

en donde $i = 1, 2, \dots, N_T$. Todos los vectores de posición son referidos al sistema inercial, cuyo origen se localiza en el centro de la celda de simulación con los ejes paralelos a los lados de la misma.

En la siguiente etapa, se procede a generar una sucesión de configuraciones con el objetivo de termalizar el sistema. Para determinar una de las configuraciones del modelo, el procedimiento es el siguiente: partiendo de la configuración i (definida por el conjunto de coordenadas en la celda de simulación $\{r_\alpha(t_i)\}$ con $\alpha = \perp, \parallel, R, 1, 2, \dots, 2N_o$) se determinan las fuerzas $F_\alpha(t_i)$ en cada una de las N_s partículas esféricas. Con el conjunto de fuerzas $\{F_\alpha(t_i)\}$ determinado, se generan entonces, como primer movimiento, los desplazamientos $\Delta r_\alpha(t_i)$ de las N_o partículas esféricas en la suspensión con la Ec. (2.7) y se actualizan las N_o posiciones con $r_\alpha(t_i + \Delta t) = r_\alpha(t_i) + \Delta r_\alpha(t_i)$. Es importante mencionar que el algoritmo que se ha descrito aún no ha generado movimiento alguno para la trazadora, y en este caso, el procedimiento continúa de la siguiente manera. Dado el conjunto de fuerzas $\{F_\alpha(t_i)\}$ sobre las partículas esféricas que conforman a la trazadora, se determinan la fuerza neta sobre el centro de masa $\mathbf{F}(t_i) \equiv \sum_{j=1}^{N_T} \mathbf{F}_j(t_i)$ y el torque $T(t_i) \equiv \sum_{j=1}^{N_T} (\mathbf{r}_j(t_i) \times \mathbf{F}_j(t_i))_z$. La fuerza sobre el centro de masa de la trazadora se separa en sus componentes perpendicular y paralela $\mathbf{F}(t_i) = (F_\perp(t_i), F_\parallel(t_i))$ con la transformación de rotación definida por el ángulo $\theta(t_i)$ que determina la orientación de la trazadora axial (ver la Fig. A.1 en el apéndice A). Con estas componentes de la fuerza, $F_\perp(t_i)$ y $F_\parallel(t_i)$, se generan los desplazamientos $\Delta r_\perp(t_i)$ y $\Delta r_\parallel(t_i)$

(referidos al sistema coordenado rotado) con la Ec. (2.7), y se actualiza la posición del centro de masa de la siguiente manera, $r_\alpha^{CM}(t_i + \Delta t) = r_\alpha^{CM}(t_i) + \Delta r_\alpha^{CM}(t_i)$. El nuevo vector, con componentes $(r_\perp^{CM}, r_\parallel^{CM})$, que localiza el centro de masa de la trazadora axial, es expresado de regreso al sistema coordenado inercial como (r_x^{CM}, r_y^{CM}) a través de la transformación de rotación inversa correspondiente. En el último paso del procedimiento de actualización, se genera el desplazamiento angular $\Delta\theta(t_i)$ con la Ec. (2.7), y la orientación de la trazadora, definida con el ángulo $\theta(t_i)$, se actualiza con $\theta(t_i + \Delta t) = \theta(t_i) + \Delta\theta(t_i)$. El procedimiento que acabamos de describir, para generar la configuración actualizada al tiempo $t + \Delta t$, da como resultado un conjunto de vectores de posición $\{r_\alpha(t_{i+1})\}$ en donde algunas de las partículas del modelo pueden quedar fuera de la celda de simulación que confina al sistema y, por lo tanto, la nueva configuración no reproduce las condiciones de una suspensión con dimensiones infinitas. Este problema se resuelve con la aplicación de las bien conocidas condiciones periódicas de acuerdo con las cuales, toda partícula que sale por un lado de la celda de simulación, ingresa por el lado opuesto [35].

El proceso que acabamos de describir para calcular una configuración es repetido entonces para generar una sucesión de 10,000 a 15,000 configuraciones en una primera corrida con el objetivo de termalizar la suspensión. Dado que el potencial en la Ec. (2.13) es repulsivo, la configuración inicial—que puede no tener sentido físico por posibles traslapes entre algunas de sus partículas—converge a las configuraciones representativas de la suspensión en equilibrio al finalizar la corrida. El tamaño del intervalo temporal Δt (conocido como *time step*) que encontramos que era el óptimo para nuestro caso está dado por $\Delta t^* \equiv \Delta t/\tau^o \approx 0.1$. Este valor particular se encontró que optimiza el proceso de muestreo del espacio de configuraciones del sistema para acelerar la convergencia al estado de equilibrio. La cantidad $\tau^o \equiv \sigma^2/D^o$ es el tiempo medio para que la partícula esférica libre se difunda una distancia similar a su diámetro σ y, por lo tanto, el *time step* está asociado a un desplazamiento cuadrático medio del orden de una décima del diámetro σ .

2.5 Propiedades estáticas

La descripción anterior del algoritmo numérico de la simulación de dinámica browniana, sólo se refirió a los aspectos relacionados con el equilibrio del sistema, es decir, con la generación de una secuencia de configuraciones, partiendo de la configuración inicial (que no es típica del ensamble en equilibrio) hasta llegar a una secuencia de configuraciones representativas de este ensamble. Las etapas siguientes consisten en continuar la sucesión de este tipo de configuraciones con el objetivo de determinar las propiedades estáticas y las propiedades dinámicas del modelo. En este apartado presentaremos los aspectos más relevantes para la determinación de las propiedades estáticas microestructurales del modelo.

Uno de los cálculos más importantes en nuestro trabajo corresponde a la concentración local de partículas esféricas alrededor de la trazadora axial. Esta función es el valor medio de la concentración local instantánea $n(\mathbf{r}; t) \equiv \sum_{i=1}^{N_o} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t))$, es decir,

$$n^{eq}(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^{N_o} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle, \quad (2.15)$$

en donde $\langle \dots \rangle$ representa el promedio en el ensamble canónico de las N_c configuraciones generadas con el algoritmo descrito. El número de configuraciones N_c requerido para realizar una estadística aceptable de la concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$ es del orden de $\sim 10^7$. Este valor para N_c , contrasta con los cálculos típicos en sistemas homogéneos de partículas esféricas [41, 42], en donde, el número de configuraciones necesarias para la estadística, por ejemplo, de la función de distribución radial $g(r)$ es del orden de $\sim 10^4$. Los tres ordenes de magnitud restantes en el valor de N_c quedan plenamente explicados por los siguientes hechos. En un modelo compuesto de N_o partículas esféricas equivalentes, el número de pares por configuración es $N_o(N_o - 1)/2$, mientras que en este modelo, el número de pares trazadora-esfera es N_o . Esto indica, por ejemplo, que para tener una estadística de la concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$ que sea comparable a la estadística de la función de distribución radial

$g(r)$, el número de configuraciones N_c necesarias es N_o veces el número de configuraciones necesarias en el cálculo de la función $g(r)$. En segundo lugar, en el cálculo de la función de distribución radial $g(r)$, el espacio ocupado por el fluido es muestreado con una ventana espacial con forma geométrica de una banda circular de ancho Δr centrado en cada partícula. Esta geometría para la ventana espacial brinda una mejor estadística que la requerida en el modelo con la trazadora axial, en donde el espacio ocupado por el fluido es muestreado con una red rectangular orientada según la trazadora axial localizada en el origen. La red que discretiza el espacio ocupado por el fluido está compuesta por celdas elementales cuadradas con longitud fija $\Delta x \approx \Delta r$. De lo anterior, se deduce que el número de configuraciones N_c debe compensar el menor tamaño de la celda cuadrada (respecto al tamaño de la banda circular usada en el caso radial). Para tener una idea del valor de N_c , en un sistema con $N_o = 300$ partículas esféricas y la trazadora axial, una corrida típica para calcular $n^{eq}(\mathbf{r})$ requiere de $N_c = 9 \times 10^6$ configuraciones, como mínimo. Este ejemplo muestra que el cálculo de la función $n^{eq}(\mathbf{r})$ es muy costoso en tiempo de cómputo y, por tal motivo, se implementaron algunas técnicas numéricas para hacer más eficiente el cálculo de $n^{eq}(\mathbf{r})$, como veremos en los siguientes apartados.

2.5.1 Trazadora fija

El parámetro que mayor impacto tiene en el tiempo de cómputo es el tamaño de la celda de simulación. En el caso de la trazadora axial, el tamaño de la celda que confina a la suspensión (con lados de longitud $L_A \approx 200\sigma$) desempeña un rol importante en el cálculo de la concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$, como veremos un poco más adelante en este apartado. El procedimiento para determinar el perfil de la concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$ merece un poco de atención. Este se divide en tres etapas, y la primera de éstas es la siguiente: dada cierta configuración del sistema (previamente termalizado), el vector \mathbf{r}_α (con $\alpha = 1, 2, \dots, N_o$) que localiza a la partícula esférica α con respecto al centro de masa de la trazadora axial está inicialmente referido al sistema coordenado inercial (cuyo origen se localiza en el centro geométrico de la celda de simulación, y sus ejes paralelos a los lados de la misma). Al aplicar la condición de frontera periódica a este vector \mathbf{r}_α , la posición de la partícula está ahora referida al sistema coordenado con origen en el centro

de masa de la trazadora. De esta manera, al aplicar el procedimiento anterior sobre las posiciones de las N_o partículas de la suspensión, el origen del sistema coordinado inercial se traslada al centro de masa de la trazadora. En la Fig. 2.2 ilustramos con el área cuadrada I la celda que confina al sistema, en donde el centro de masa de la trazadora se localiza en el centro geométrico de la misma. En el siguiente etapa, el sistema coordinado es rotado de tal manera que el eje Y queda paralelo al eje axial de la trazadora que forma el ángulo $\theta(t_i)$ (ver la Fig. A.1 en el apéndice A). De esta manera, el vector \mathbf{r}_o es referido al sistema coordinado con ejes paralelos a los ejes principales de la trazadora axial cuyo centro de masa se localiza en el origen. Este procedimiento aplicado a las N_o partículas esféricas mapea los vectores de posición a la celda de simulación rotada. Esta celda de simulación rotada es ilustrada en la Fig. 2.2 con el área rotada II . Como se ha descrito, la rotación está determinada por la orientación de la trazadora, definida con el ángulo $\theta(t_i)$ que forman el eje X rotado con respecto al eje X inercial. En la siguiente y última etapa, en principio, se procede a generar el histograma que dará lugar al perfil de la distribución local $n^{eq}(\mathbf{r})$. Sin embargo, es justo en este momento que surge el siguiente problema: en la Fig. 2.2 podemos ver que la celda de simulación rotada II forma regiones triangulares con los lados de la celda I , y el área total de dichas regiones triangulares depende del ángulo $\theta(t_i)$ que se actualiza para cada configuración que es generada en la simulación numérica del modelo. En estos triángulos se localizan las posiciones de algunas partículas virtuales que inducen errores en el cálculo de la concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$. Por otra parte, en las regiones triangulares formadas por la celda de simulación I con los lados de la celda rotada II , se localizan las posiciones de algunas partículas legítimas del sistema que no pueden contribuir a la estadística del perfil de concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$. En primera instancia, la solución a este problema es, simplemente, considerar sólo a las partículas cuyos vectores de posición se localizan en el interior de la celda de simulación que está inscrita en el perímetro circular de radio $R_A \equiv L_A/2$. Esta celda de simulación inscrita está ilustrada en la Fig. 2.2 con el área cuadrada III , en donde, claramente, sólo se considera el 50% del sistema original y, por lo tanto, el procedimiento para calcular el perfil de concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$ no es eficiente. En la práctica, el procedimiento que se ha descrito fué sustituido por el siguiente: para determinar el perfil de concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$ se realiza la simulación del

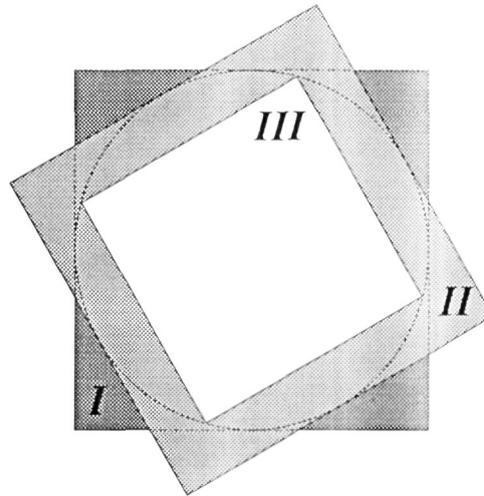


FIGURA 2.2. Ilustración de las diferentes celdas de simulación. El centro de masa de la trazadora se localiza en el centro geométrico de estas celdas y su orientación (definida por el ángulo $\theta(t_i)$) determina la rotación de las áreas *II* y *III*. En el cálculo del perfil de la concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$ sólo se toman en cuenta las partículas localizadas en la celda *III*.

modelo con la trazadora fija, cuyo centro de masa se localiza en el origen del sistema coordenado inercial y con el eje axial paralelo al eje *Y* del mismo sistema coordenado. De esta manera se aprovecha al 100% el sistema. Si el tamaño del sistema es del orden del sistema confinado a la celda inscrita en el procedimiento anterior, entonces el algoritmo con la trazadora fija reduce el tiempo de cómputo en un 25% aproximadamente. Sin embargo, el tamaño del sistema también tiene otro efecto en el cálculo del perfil de concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$ como veremos en el siguiente apartado.

2.5.2 Efecto del tamaño de la celda de simulación

En el apartado anterior se ha descrito el algoritmo con la trazadora fija que optimiza el cálculo del perfil de distribución local $n^{eq}(\mathbf{r})$, en donde el tamaño de la celda de simulación que confina al sistema regula el tiempo del proceso de simulación. Sin embargo, el tamaño del sistema (dado por la celda de simulación) determina el radio de corte R_{cut} en donde el perfil de concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$ queda inscrita.

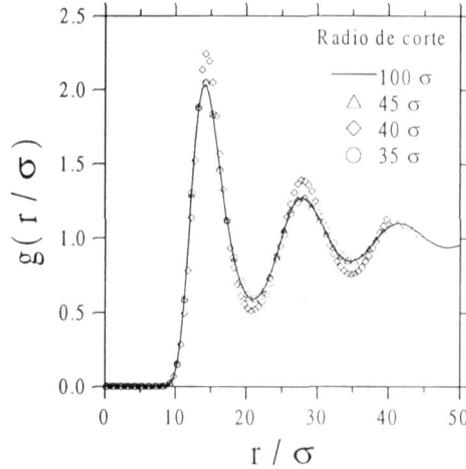


FIGURA 2.3. Efecto del tamaño de la celda de simulación en el cálculo de la función de distribución radial, $g(r)$, para el sistema homogéneo con densidad reducida $n^* = 0.005$. Los resultados para el radio de corte $R_{cut} = 40\sigma$ sobrestiman los valores correctos (curva sólida).

Lo anteriormente dicho establece la existencia de un tamaño óptimo para la celda de simulación. En efecto, se requiere que el sistema sea lo suficientemente grande para que la función $n^{eq}(\mathbf{r})$ alcance el valor en el bulto, y suficientemente pequeño para que el tiempo de cómputo no se incremente innecesariamente. Los valores que encontramos para la longitud $L_A (\approx 2R_{cut})$ de la celda de simulación se encuentran en el rango de 140σ a 200σ . En particular, para la longitud $L_A = 140\sigma$ se presenta un efecto numérico peculiar que se manifiesta con un incremento anormal en los valores de la función $n^{eq}(\mathbf{r})$. Como ejemplo, en la Fig. 2.3 se muestran los resultados de la función de distribución radial $g(r)$ en el bulto (sin la trazadora) correspondiente a la densidad reducida $n^* = 0.005$. En esta Fig. 2.3 podemos ver que para el radio corte $R_{cut} = 40\sigma$ se presenta una sobre-estimación anormal de los datos correctos mostrados con la función en trazo continuo.

Para el sistema con la trazadora axial, el efecto del tamaño de la celda de simulación se manifiesta en igual forma como se puede ver en la Fig. 2.4. Los resultados mostrados en la Fig. 2.4 corresponden al sistema con densidad reducida $n^* = 0.005$ y un trímero ($N_T = 3$) con una distancia $\Delta L = 20\sigma$. La función $n^{eq}(\mathbf{r})$ fué calculada para diferentes valores del radio de corte, pero en la figura

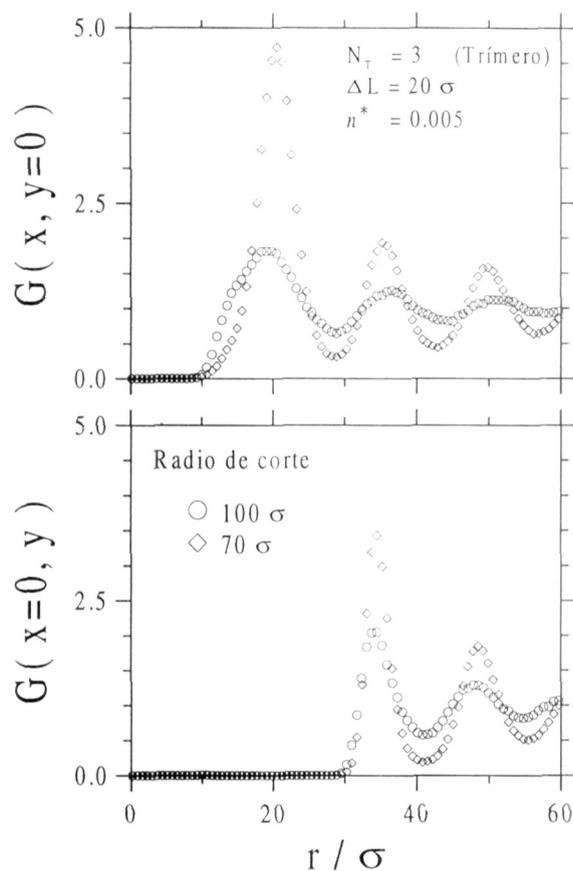


FIGURA 2.4. Efecto del tamaño de la celda de simulación en el cálculo de la función $n^{eq}(\mathbf{r}) = nG(x, y)$, (ilustrada sólo en las dos direcciones más importantes, a saber, perpendicular y paralela), para el sistema con densidad reducida $n^* = 0.005$ y un trímero con $\Delta L = 20\sigma$. Los resultados para el radio de corte $R_{cut} = 70\sigma$ sobreestiman los datos correctos para el radio de corte $R_{cut} = 100\sigma$.

2.4 sólo se ilustran los datos correspondiente para dos valores del radio de corte R_{cut} , a saber, $R_{cut} = 70\sigma$ y 100σ . En la Fig. 2.4 se muestra la función $n^{eq}(\mathbf{r})$ en las direcciones definidas por $y = 0$ (perpendicular) y $x = 0$ (paralelo), en donde los datos exactos corresponden al radio de corte $R_{cut} = 100\sigma$, mientras que los datos para $R_{cut} = 70\sigma$ son anormales. Este problema está presente en los sistemas pequeños, y en la práctica se encontró que la longitud $L_A \approx 200\sigma$ es suficiente para eliminar estos efectos.

2.6 Propiedades dinámicas

La sección anterior sólo describe los aspectos relacionados con el cálculo de la propiedad estática $n^{eq}(\mathbf{r})$. En este apartado, continuamos con la descripción de las propiedades dinámicas, más específicamente, del coeficiente de difusión dependiente del tiempo $D(t)$. Con la finalidad de describir los aspectos importantes en el cálculo de la función $D(t)$, en este apartado nos restringiremos al caso del coeficiente de difusión para una partícula esférica. Este coeficiente está definido en términos del desplazamiento cuadrático medio en la siguiente forma,

$$D(t) \equiv \frac{\langle (\Delta x(t))^2 \rangle}{2t}, \quad (2.16)$$

en donde $\langle \dots \rangle$ representa el promedio en el ensamble de las trayectorias de la trazadora generadas con la simulación. En la definición del coeficiente de difusión dependiente del tiempo $D(t)$, el desplazamiento $\Delta x(t)$ en cierta trayectoria está compuesto por M pequeños desplazamientos consecutivos que están asociados al intervalo temporal Δt , es decir,

$$\Delta x(t) = \sum_{i=1}^M \Delta x(t_i), \quad (2.17)$$

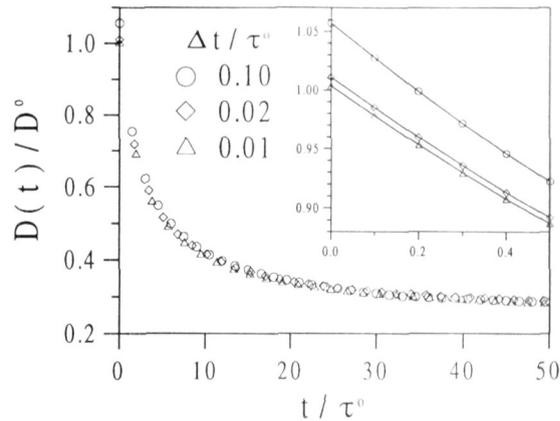


FIGURA 2.5. Efecto del tamaño del intervalo temporal Δt en el cálculo del coeficiente de autodifusión $D(t)$ de una esfera en el sistema homogéneo con densidad reducida $n^* = 0.005$.

en donde $t_i = i\Delta t$ y $t = t_M$. El principal problema que está presente en el cálculo de la función $D(t)$ es su dependencia en el tamaño del intervalo temporal (referido como “*time-step*”) Δt . En efecto, el método numérico basado en el algoritmo de simulación de la dinámica browniana dará las propiedades estadísticas requeridas para la función $D(t)$ en el límite $\Delta t \rightarrow 0$. Así, por ejemplo, la Fig. 2.5 muestra la dependencia en el intervalo temporal Δt del coeficiente de difusión $D(t)$ en el sistema homogéneo de partículas esféricas (sin la trazadora axial), con densidad reducida $n^* = 0.005$.

Los resultados de la función $D(t)$, mostrados en la Fig. 2.5, corresponden a los valores del intervalo temporal $\Delta t = 0.10\tau^0$, $0.02\tau^0$ y $0.01\tau^0$. Como podemos ver, en la escala temporal expandida, el coeficiente de difusión $D(t)$ sólo presenta pequeñas diferencias. Sin embargo, para tiempos cortos podemos ver que la función $D(t)$ depende claramente del tamaño del intervalo temporal Δt . La Fig. 2.5 muestra que el coeficiente de difusión $D(t)$ tiende a su valor exacto a medida que $\Delta t \rightarrow 0$ y, por lo tanto, la estimación de los resultados exactos sólo es posible con la extrapolación de los datos calculados. Por otro lado, el método de extrapolación que acabamos de describir es impráctico por el tiempo de cómputo que es empleado. En efecto, se requiere realizar la simulación del modelo tantas veces como valores para Δt sean usados, y el tiempo de cómputo se incrementa con los valores pequeños de

Δt . Por otra parte, la Fig. 2.5 sugiere que el valor $\Delta t = 0.01\tau^o$ para el time-step genera resultados para $D(t)$ bastante aceptables, y en la práctica, los coeficientes de difusión $D(t)$ correspondientes a la trazadora axial fueron calculados con el valor $\Delta t/\tau^o = 0.01$.

2.7 Método de Monte Carlo

Para un propósito específico, en esta tesis utilizamos también el método de simulación de Monte Carlo [34] (ver capítulo 3, sección 3.2), para el cálculo de las propiedades estáticas de equilibrio de nuestro sistema modelo en el caso particular en el que sólo se consideran las interacciones de esfera dura. En este caso, suponemos que la trazadora axial se encuentra fija en la celda de simulación, con el centro de masa localizado en el centro geométrico de la celda cuadrada de simulación, en donde uno de sus lados es paralelo al eje axial de la trazadora compuesta por N_T partículas esféricas en un arreglo lineal y rígido. Las N_o partículas esféricas libres, en la configuración representativa del estado de equilibrio, se encuentran dispersas alrededor de la trazadora axial, en donde ahora la distancia de máximo acercamiento es precisamente σ (partículas en contacto una con la otra). El método de Monte Carlo que adoptamos en este trabajo consiste en mover a las N_o partículas esféricas libres, con el siguiente algoritmo que está dividido en 3 etapas. La primera de estas etapas consiste en seleccionar a la partícula i -ésima localizada en la posición \mathbf{r}_i en forma aleatoria. En la siguiente etapa, se genera el desplazamiento aleatorio $\Delta\mathbf{r}_i$ con media cero y distribución uniforme en la celda elemental cuadrada de ancho l_c . El valor de l_c entra en el algoritmo de simulación como un parámetro de muestreo del espacio de configuraciones, como veremos más adelante en esta sección. En la tercera y última etapa, se actualiza la posición de la partícula seleccionada sólo si la partícula en su nueva posición definida por $\mathbf{r}_i + \Delta\mathbf{r}_i$ no presenta traslapes con las partículas esféricas vecinas incluyendo posiblemente a la trazadora fija en el centro de la celda de simulación, en caso contrario, la actualización de la posición \mathbf{r}_i no se lleva a cabo. Estas etapas en conjunto definen un evento en el método de simulación de Monte Carlo, en donde una configuración representativa del sistema se define como el conjunto de $3N_o$

eventos independientes. De esta manera, el algoritmo completo de simulación consiste en generar una sucesión de N_c configuraciones representativas para calcular la concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$ de partículas alrededor de la trazadora axial. El número de configuraciones necesarias para calcular el perfil de distribución local $n^{eq}(\mathbf{r})$ está determinado por las mismas limitaciones que están presentes en el sistema con el potencial de Yukawa discutido en la sección 2.5.

Para finalizar este apartado, es importante resaltar que el número de eventos, que son aceptados durante el desarrollo de la simulación, depende del tamaño de la celda elemental definida por la longitud l_c . Este parámetro es ajustado en forma automática para que el porcentaje de eventos aceptados sea alrededor del 70%. Este porcentaje de eventos aceptados es típico en este método de simulación con Monte Carlo, y permite un muestreo óptimo del espacio de configuraciones. Así, por ejemplo, si el porcentaje de eventos aceptados fuese el 100%, entonces el muestreo del espacio de configuraciones sería extremadamente lento.

Capítulo 3

Propiedades estáticas

En los capítulos anteriores hemos introducido las definiciones y conceptos básicos (Cap. 1) que nos permiten describir los aspectos esenciales de la principal contribución de esta tesis, es decir, el experimento de simulación para el estudio del movimiento browniano de una trazadora no-esférica interactuante (Cap. 2). Los resultados de éste experimento computacional serán reportados y analizados en este y en los siguientes capítulos. El presente capítulo reporta los resultados para las principales propiedades estáticas del sistema modelo que estudiamos en este trabajo, y que fué totalmente definido en el capítulo anterior. Estas propiedades estáticas son la función de distribución radial $g(r)$ entre pares de esferas en ausencia de la trazadora, y la concentración local de equilibrio $n^{eq}(\mathbf{r})$ de esferas alrededor de la trazadora. En el capítulo siguiente, estas dos propiedades serán utilizadas para analizar las propiedades dinámicas del sistema. Las propiedades estáticas proporcionadas por el experimento de simulación, sin embargo, son interesantes por sí mismas, sobre todo la concentración local de equilibrio $n^{eq}(\mathbf{r})$. Como veremos, en nuestro sistema en particular, esta función es equivalente a la función de correlación de tres (o de cuatro) partículas. Estas funciones de correlación de varias partículas no son calculables de manera sencilla, por lo que su análisis merece un tratamiento independiente de su aplicación al estudio de las propiedades dinámicas del sistema. Por esta razón, en este capítulo reportaremos los resultados de simulación para $n^{eq}(\mathbf{r})$, enfatizando su significado físico y su utilidad en el contexto del estudio de las propiedades estáticas de los líquidos simples, más que en el contexto de la aplicación que motivó su estudio en este trabajo.

La sección que sigue contiene los resultados básicos de nuestro experimento de simulación para $n^{eq}(\mathbf{r})$. Se trata de la distribución de esferas alrededor de una trazadora no-esférica constituida por un arreglo rígido de dos partículas esféricas.

Todas las esferas, incluidas estas dos, interactúan por medio del potencial repulsivo de esfera dura más Yukawa,

$$\beta u(r) = \begin{cases} K \exp(-z(r-1))/r & r > 1; \\ +\infty & r \leq 1, \end{cases} \quad (3.1)$$

Para este sistema, la función $n^{eq}(\mathbf{r})$ es en realidad equivalente a la función de distribución de tres partículas $g^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ en un fluido simple (las dos esferas de la trazadora, situadas en \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 , y una esfera de la suspensión circundante, situada en \mathbf{r}). Además de presentar y discutir los resultados de simulación para esta función, estableceremos una comparación entre estos y los resultados de la aproximación de superposición. En la sección 3.2 se extiende este análisis al caso en que la interacción entre partículas es de esfera dura, y no de Yukawa. Así se encuentra una interesante correspondencia entre estos dos sistemas modelo en cuanto a sus propiedades estructurales estáticas. Finalmente, la sección 3.3 extiende el análisis de la sección 3.1 al caso en que la trazadora está constituida no por dos, sino por tres partículas rígidamente alineadas.

3.1 Resultados con el potencial de Yukawa

En este apartado discutiremos los resultados de nuestro modelo en el régimen en el cual el potencial repulsivo de Yukawa (dado en la Ec. (3.1)) es dominante, de modo que el diámetro σ de esfera dura es usado como una escala arbitraria de longitud. Para este análisis, como se ha mencionado en el capítulo 2, fijaremos la energía en el contacto K a un valor relativamente grande, $K = 500.0$, y la longitud de apantallamiento, z^{-1} (en unidades de σ), a un valor mayor que 1, $z = 0.15$. Para estos parámetros, las posibles configuraciones con partículas en contacto de esfera dura son virtualmente cero. Esto es ilustrado en la Fig. 3.1, en donde se presenta la función de distribución radial, obtenida de la simulación numérica del modelo, para tres sistemas representativos con las densidades $n^* = 0.002, 0.005$ y

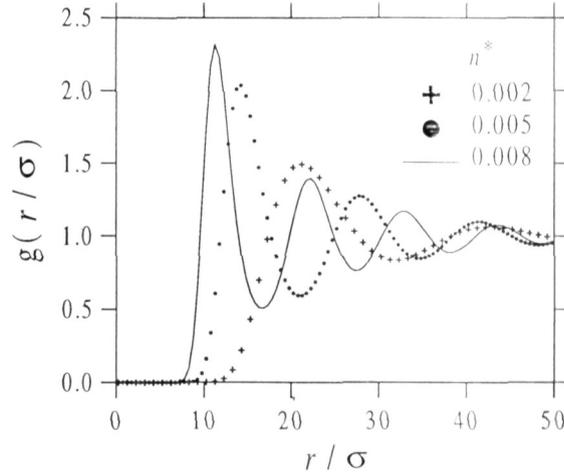


FIGURA 3.1. Función de distribución radial $g(r)$ para el fluido homogéneo. La densidad reducida es $n^* = 0.002, 0.005$ y 0.008 . Note que el diámetro efectivo σ_{ef} —definido por el tamaño de la zona de exclusión—disminuye con la concentración n^* .

0.006. Los principales rasgos de la información estructural contenida en la función $g(r)$ en este modelo fueron discutidos en trabajos recientes [41, 42], precisamente para los valores de K y z empleados en este trabajo. La Fig. 3.1 sólo sirve para ilustrar unos cuantos hechos necesarios para entender algunos aspectos de nuestros resultados para el perfil de concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$. En esta figura, es claro que $g(r) = 0$ define una región que se extiende más allá del contacto, y que esta región depende de la concentración n^* . El tamaño de esta región nos permite definir un diámetro efectivo σ_{ef} como la distancia de máximo acercamiento entre las partículas, el cual, como puede verse en la Fig. 3.1, decrece con n^* . Para estos sistemas representativos, σ_{ef} es del orden de 10σ . Otro rasgo bien conocido e ilustrado en la Fig. 3.1 es el hecho de que la distancia entre dos picos consecutivos de la función $g(r)$ está dado aproximadamente por $(n^*)^{-1/2}$.

Ahora presentaremos nuestros resultados de simulación para $n^{eq}(\mathbf{r})$. Como se indicó en el Cap. 1, para el sistema particular que estamos considerando, esta función puede ser escrita en términos de las funciones de distribución de 2 y 3 partículas -como se indica en la Ec. (1.9), la cual será reescrita como

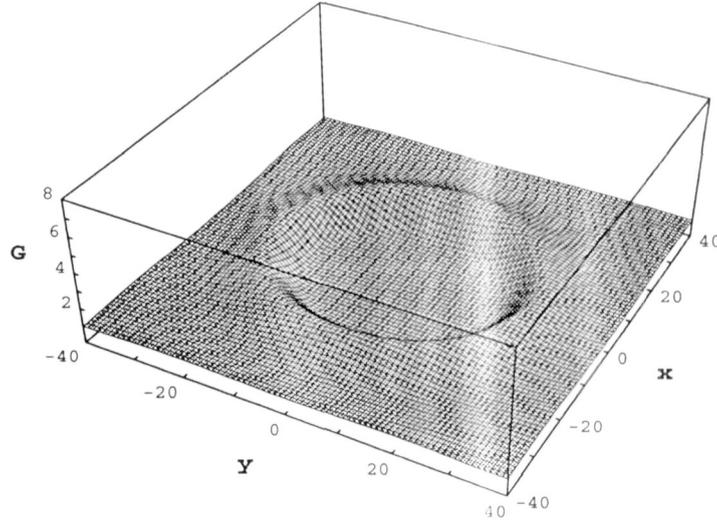


FIGURA 3.2. Función de distribución local $G(x, y)$. La densidad reducida de las partículas esféricas es $n^* = 0.002$. Las dos partículas fijas forman un dímero con longitud $\Delta L = 10\sigma$, con centro de masa en el origen y localizadas sobre el eje Y . (Nota: Los ejes coordenados están normalizados con el diámetro σ)

$$n^{eq}(\mathbf{r})/n = G^{(3)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv g^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)/g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (3.2)$$

donde la función $G^{(3)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es la probabilidad condicional, en un fluido homogéneo, de tener una partícula en \mathbf{r} , dado que tenemos una partícula en \mathbf{r}_1 y otra en \mathbf{r}_2 . De hecho, estas últimas están fijas en $\mathbf{r}_1 = (0, \Delta L/2)$ y $\mathbf{r}_2 = (0, -\Delta L/2)$ en nuestro sistema bidimensional, por lo que omitiremos la referencia a \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 en $G^{(3)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, así como el superíndice (3) , y escribiremos $G^{(3)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ solamente como $G(\mathbf{r})$ o, escribiendo $\mathbf{r} = (x, y)$, como $G(x, y)$. Así, nuestros resultados para la concentración de esferas $n^{eq}(\mathbf{r})$ alrededor de un arreglo rígido de dos esferas fijas (“dímero”) serán presentados en términos de la función $G(x, y)$, es decir, en términos de $G(x, y) \equiv n^{eq}(\mathbf{r})/n$. Para el mismo sistema y parámetros de la Fig. 3.1 ($K = 500.0, z = 0.15, n^* = 0.002, 0.005$ y 0.008), en las Figs. 3.2, 3.3 y 3.4 se muestran los resultados para $G(x, y)$ correspondientes a la distancia $\Delta L = 10\sigma$ entre las dos partículas fijas que constituyen al dímero. Tomando en cuenta el valor del

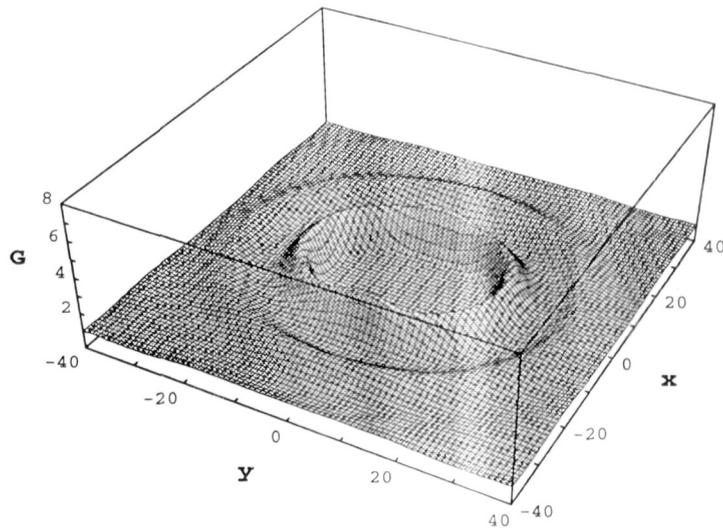


FIGURA 3.3. Lo mismo que en la Fig. 3.2 pero con $n^* = 0.005$.

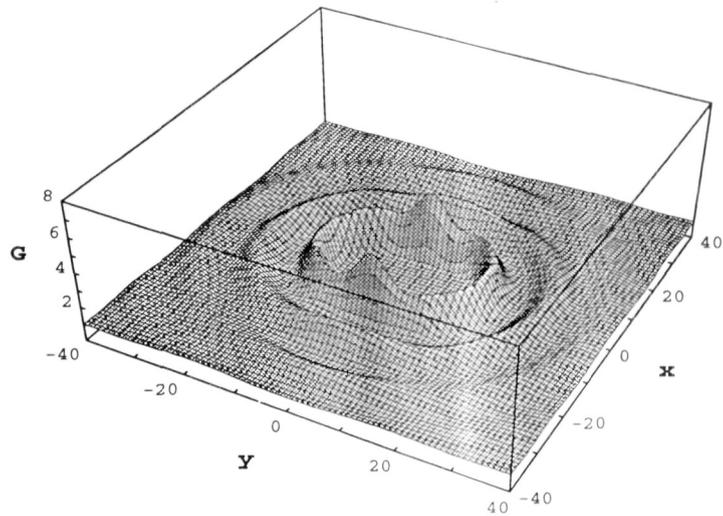


FIGURA 3.4. Lo mismo que en la Fig. 3.2 pero con $n^* = 0.008$.

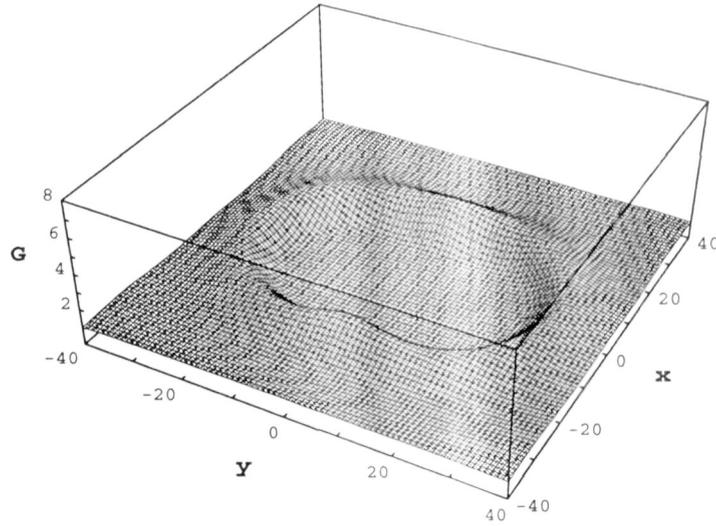
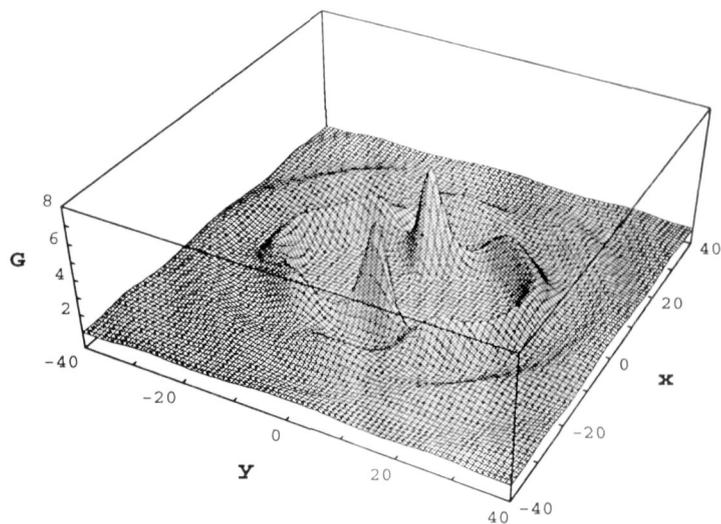
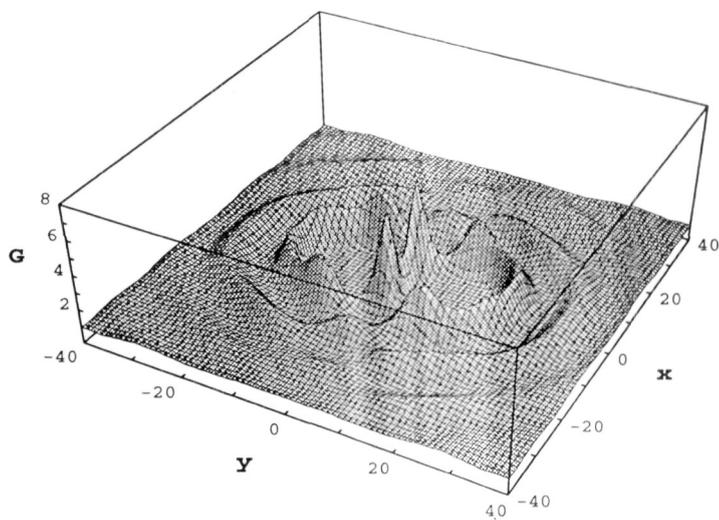


FIGURA 3.5. Función de distribución local $G(x, y)$. La densidad reducida de las partículas esféricas es $n^* = 0.002$. Las dos partículas fijas forman un dímero con longitud $\Delta L = 20\sigma$, con centro de masa en el origen y localizadas sobre el eje Y . (Nota: Los ejes coordenados están normalizados con el diámetro σ)

diámetro efectivo para este sistema ($\sigma_{ef} \approx 10\sigma$), podemos decir que para esta separación $\Delta L = 10\sigma$ el dímero está formado con pseudo-partículas de diámetro σ_{ef} aproximadamente en contacto, lo cual evita que una tercera partícula pueda penetrar la región central del dímero. Los efectos de exclusión de estas partículas del dímero sobre las restantes partículas de la suspensión son ilustrados en las Figs. 3.2-3.4 con la región plana alrededor del origen. De manera consistente con el decrecimiento del diámetro efectivo σ_{ef} con n^* (ver Fig. 3.1), esta región también decrece con n^* .

Los resultados mostrados en las Figs. 3.2-3.4 son comparados con los correspondientes resultados para el caso $\Delta L = 20\sigma$. Estos resultados son mostrados en las Figs. 3.5-3.7. En este caso ($\Delta L = 20\sigma$), notamos que la región de exclusión inducida por las partículas del dímero decrece con n^* . Una consecuencia importante de la dependencia de σ_{ef} en n^* es el hecho de que para esta separación entre las dos partículas del dímero, ahora es posible encontrar una tercera partícula de la suspensión en la región central del dímero. Este hecho es casi imposible para

FIGURA 3.6. Lo mismo que en la Fig. 3.5 pero con $n^* = 0.005$.FIGURA 3.7. Lo mismo que en la Fig. 3.5 pero con $n^* = 0.008$.

sistemas con baja concentración, en donde σ_{ef} es grande, pero cuando n^* se incrementa, el valor de $G(0,0)$ puede ser diferente de cero. Esto es ilustrado en las Figs. 3.5-3.7.

Por otra parte, como se indicó anteriormente, uno de los objetivos laterales de este trabajo es tener una estimación de la precisión de la aproximación de superposición para $n^{eq}(\mathbf{r})$ que, de acuerdo con la Ec. (1.11), equivale a aproximar a $G(x,y)$ por $G(\mathbf{r}) \approx g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|)$. Para esto, uno podría mostrar los resultados predichos para $G(x,y)$ por esta aproximación, usando para ello los resultados de la función $g(r)$ de la simulación numérica, y comparar estos resultados con los resultados exactos ya mostrados en las Figs. 3.2-3.7. De esta comparación, nosotros encontramos inmediatamente que los más importantes rasgos cualitativos de los resultados simulados para $G(x,y)$ son exhibidos por los resultados de la aproximación de superposición. Esto fué encontrado para todos los casos considerados en las Figs. 3.2-3.7. Por supuesto, la gráfica tridimensional para $G(x,y)$ es la mejor manera para mostrar los principales rasgos cualitativos. Sin embargo, para tener una buena apreciación del aspecto cuantitativo de esta comparación, es mejor mostrar la función $G(x,y)$ en gráficos bidimensionales a lo largo de una dirección en el plano (x,y) . Esto último es hecho en las Figs. 3.8 y 3.9, en donde los resultados de la simulación numérica en las Figs. 3.2-3.7 y de la aproximación de superposición, son mostrados a lo largo de dos direcciones representativas, a saber, a lo largo del eje X (perpendicular al eje axial del dímero) y a lo largo del eje Y (paralelo al eje axial). De esta manera, las Figs. 3.8.a y 3.8.b corresponden, respectivamente, a $G(x,y=0)$ y $G(x=0,y)$ para el sistema con menor concentración. De manera similar, las Figs. 3.8.c y 3.8.d corresponden al sistema con la concentración intermedia, y las Figs. 3.8.e y 3.8.f para el sistema con la mayor concentración. Finalmente, la Fig. 3.8 corresponde al dímero con $\Delta L = 10\sigma$, mientras que la Fig. 3.9 corresponde al dímero con $\Delta L = 20\sigma$.

De estas figuras, podemos apreciar el grado de precisión cuantitativo de la aproximación de superposición para los sistemas considerados. Se puede observar que el desacuerdo cuantitativo es más grande para densidades bajas, y que es mucho mayor a lo largo del eje X (perpendicular al eje del dímero), que a lo largo del eje Y . En general, el desacuerdo cuantitativo más notorio es observado en y alrededor del pico principal de $G(x,y)$. De esta manera, la aproximación de

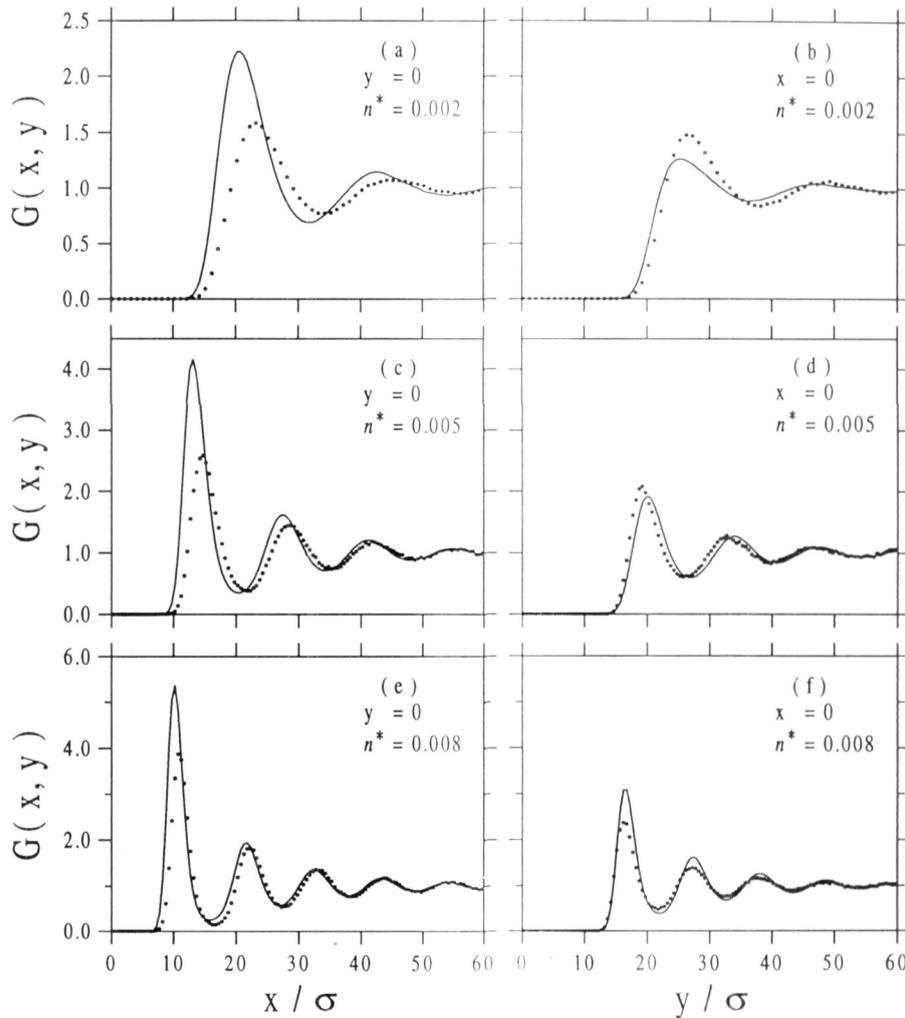


FIGURA 3.8. Función de distribución local $G(x, y)$ alrededor del dímero con separación $\Delta L = 10\sigma$. La función $G(x, y)$ se presenta sobre el eje perpendicular ($y = 0$) y el eje paralelo ($x = 0$) al eje axial del dímero. La línea sólida y los puntos corresponden, respectivamente, a los resultados obtenidos con la aproximación de superposición y la simulación numérica del sistema, para diferentes concentraciones n^* .

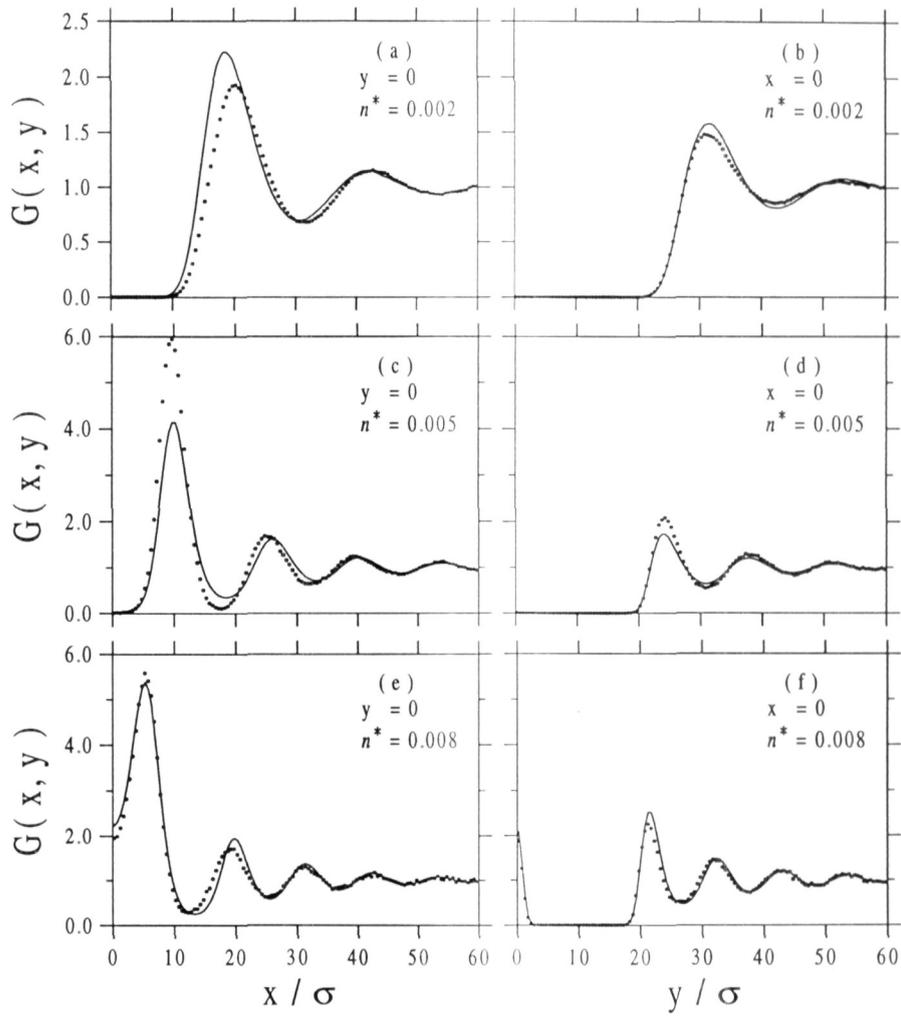


FIGURA 3.9. Lo mismo que en la Fig. 3.8 pero con $\Delta L = 20\sigma$.

superposición en algunos casos sobreestima la altura del pico principal, y en otros casos lo subestima, pero sin seguir un patrón regular. También la posición del pico principal, y en general, de los máximos y mínimos sucesivos de la aproximación de superposición de $G(x, y)$, se encuentran ligeramente defasados con respecto a los resultados de la simulación. A pesar de todas estas deficiencias cuantitativas, sin embargo, las Figs. 3.8 y 3.9 nos indican que la aproximación de superposición es una representación semicuantitativa lo suficientemente precisa de $G(x, y)$ para los sistemas considerados aquí, y particularmente para los sistemas con mayor concentración. De esta manera, por ejemplo, uno de los rasgos más interesantes de los resultados de la simulación para $G(x, y)$ con $\Delta L = 20\sigma$, se refiere a la penetración de las partículas esféricas de la suspensión en la región central entre las dos partículas fijas del dímero, tal como lo ilustran las Figs. 3.9.e y 3.9.f. Cabe mencionar que hemos encontrado el mismo grado de acuerdo para comparaciones similares a lo largo de otras direcciones en el plano (x, y) (por ejemplo, a lo largo de la dirección $x = y$), de tal manera que las comparaciones mostradas en las Figs. 3.8 y 3.9 pueden ser consideradas como representativas.

Mencionaremos finalmente una interesante observación concerniente al comportamiento de la función exacta (calculada del experimento numérico) $G(x = 0, y)$ a lo largo de una dirección particular, a saber, el eje Y . Además de la comparación de $G(x, y)$ con la aproximación de superposición $g(|y - \Delta L/2|)g(|y + \Delta L/2|)$ mostrada en las Figs. 3.8 y 3.9, también comparamos $G(x = 0, y)$ con $g(|y - \Delta L/2|)$ para $y > \Delta L/2$. De esta comparación, no mostrada aquí, encontramos que para esta dirección en particular, esta es mejor aproximación para $G(x = 0, y)$ que la aproximación de superposición. Si incluyéramos la gráfica de $g(|y - \Delta L/2|)$ en las Figs. 3.8 y 3.9, el resultado correspondiente estará muy cercano y en general sería casi indistinguible del resultado exacto para $G(x = 0, y)$, en la escala de las figuras. Esto significa que el factor $g(|y + \Delta L/2|)$ involucrado en la aproximación de superposición $g(|y - \Delta L/2|)g(|y + \Delta L/2|)$ aún contribuye con una apreciable interferencia en este producto, lo que nos lleva a las discrepancias mostradas en las Figs. 3.8 y 3.9. Esta interferencia, sin embargo, es la esencia de la aproximación de superposición, la cual, como lo ilustran las Figs. 3.8 y 3.9, tiene la virtud de representar con bastante precisión, el comportamiento general de $G(x, y)$ en todas las regiones y a lo largo de todas las direcciones en el plano (x, y) .

3.2 Resultados con el potencial de disco duro

El modelo de discos duros es un caso particular del potencial par de la Ec. (3.1) correspondiente a $K = 0$, y aquí presentamos los resultados para $G(x, y)$ obtenidos con el algoritmo de simulación de Monte Carlo. Como en la sección previa, nuestra meta es describir los rasgos generales de esta propiedad estructural, y estimar la precisión de la aproximación de superposición. Con respecto a este primer objetivo, empezaremos con una observación más bien general. Esta se refiere a la correspondencia entre la estructura de un fluido de Yukawa y la estructura correspondiente al fluido de esfera dura.

Para un fluido tridimensional con el potencial de Yukawa, es bien conocido que podemos definir un diámetro efectivo σ_{ef} como la distancia de máximo acercamiento entre las partículas coloidales. La llamada aproximación esférica media reescalada (RMSA) [44–46] para la función de distribución radial $g(r)$, provee de un algoritmo muy simple y práctico para determinar σ_{ef} . El sistema efectivo así determinado, sin embargo, no es un sistema puro de esferas duras. Este es otro sistema con el potencial de Yukawa, con partículas de un diámetro de coraza dura σ_{ef} , y un potencial de Yukawa muy débil, pero con el mismo valor de la concentración. Uno podría, en un paso adicional, tratar la cola del potencial de Yukawa como una perturbación [44–46], para definir un segundo diámetro efectivo σ^* , ligeramente mayor a σ_{ef} , tal que el correspondiente (ahora puro) sistema con esferas duras exhiba la misma estructura en términos de $g(r)$ que el sistema original con el potencial de Yukawa. En este caso, sin embargo, σ^* depende del estado del sistema en cuestión. Desafortunadamente, para el caso bidimensional, el algoritmo para determinar σ^* descrito anteriormente, si bien es factible en principio, no ofrece ninguna conveniencia práctica.

De esta manera, nosotros hemos desarrollado un algoritmo alternativo para determinar σ^* para un fluido de Yukawa a una concentración n^* dada. Como ilustración, considérese el sistema con el potencial de Yukawa y concentración $n^* = 0.008$, el cual es mostrado en la Fig. 3.1. De esta gráfica para $g(r)$ primero estimamos de manera visual un valor tentativo para σ^* como la distancia de mayor acercamiento entre las partículas, es decir, σ_{ef} , en donde $g(r)$ empieza a sep-

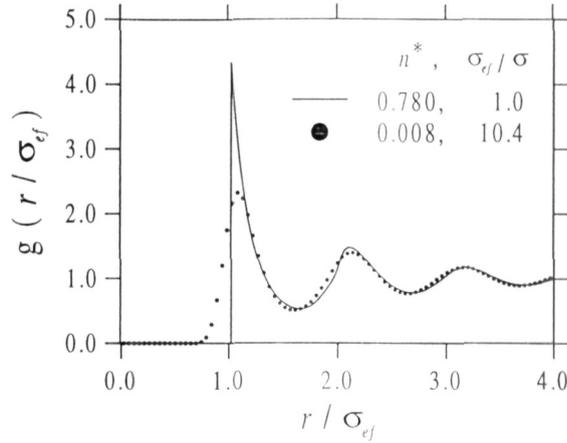


FIGURA 3.10. Función de distribución radial para el fluido con el potencial de Yukawa $g(r)$ (puntos) y para el fluido de discos duros $g_{HD}(r)$ (línea continua). La densidad reducida n^* en cada sistema es, respectivamente, 0.008 y 0.780.

ararse de cero. El valor que puede leerse de la Fig. 3.1 es aproximadamente $\sigma^* \approx 8\sigma$. Calculando entonces la función $g_{HD}(r)$ del sistema con discos duros con el mismo valor en la concentración n como el fluido con el potencial de Yukawa, pero con un diámetro de disco duro dado por σ_{ef} , es decir, con una densidad de discos duros n_{HD}^* dada por $n_{HD}^* = n\sigma_{ef}^2 = n^*(\sigma_{ef}/\sigma)^2$. En nuestra ilustración, $n_{HD}^* \approx 0.008 \times 8^2 = 0.512$. La función resultante $g_{HD}(r)$ para este sistema con discos duros es entonces graficado junto con la función $g(r)$ del sistema original con el potencial de Yukawa, pero con la distancia r normalizada en tal forma que la posición del segundo pico coincida con la posición del segundo pico de la función $g(r)$ del sistema de Yukawa. Este reescalamiento, sin embargo, no forzará que las posiciones de los picos restantes coincidan con los picos de $g(r)$, ni mucho menos que las alturas sean las mismas. De este modo, iniciamos un proceso de ajuste fino variando el valor de n_{HD}^* y repitiendo el proceso anterior, hasta que finalmente se encuentra el mejor valor de n_{HD}^* , en donde la coincidencia sea óptima. En particular, este procedimiento asigna un valor para el diámetro de disco duro σ^* en unidades de σ , en la discontinuidad de $g_{HD}(r)$. En la Fig. 3.10 comparamos la función de distribución radial del fluido del potencial de Yukawa (mostrado en la Fig. 3.1) con la función $g_{HD}(r)$ del sistema puro de discos duros determinada de esta manera, en ambos casos, con la distancia r en unidades de σ^* , para quien este

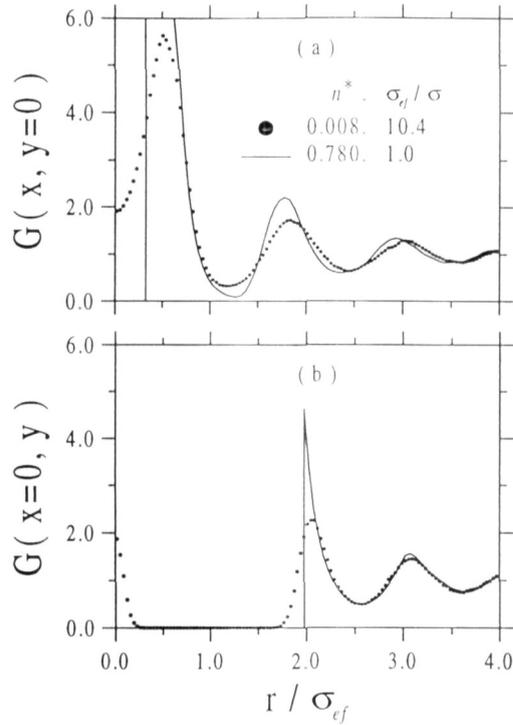


FIGURA 3.11. Función de distribución local $G(x, y)$ para los sistemas con el potencial de Yukawa (puntos) y el potencial de discos duros (línea continua). La densidad reducida n^* de los sistemas es, respectivamente, 0.008 y 0.780.

procedimiento determina el valor $\sigma^* = 10.4\sigma$. El valor resultante para n_{HD}^* no se relaciona con n^* con $n_{HD}^* = n^*(\sigma^*/\sigma)^2$. Esto significa que sistema efectivo de discos duros determinado de esta manera no tiene el mismo valor de la concentración del sistema original de Yukawa.

Una vez determinado el sistema efectivo de discos duros, el siguiente paso es comparar $G(x, y)$ ya determinado para el fluido con el potencial de Yukawa, con $G(x, y)$ del correspondiente sistema de discos duros. La comparación está mostrada en la Fig. 3.11, para el mismo sistema de la Fig. 3.10, y para el caso $\Delta L = 20\sigma = 1.93\sigma^*$. En las Figs. 3.11.a y 3.11.b, presentamos $G(x, y)$ a lo largo de las direcciones $y = 0$ y $x = 0$, respectivamente. Los resultados para el sistema con discos duros fueron obtenidos con el algoritmo de Monte Carlo. Nótese que las diferencias cuantitativas más notorias se localizan en la región de exclusión formada

por las partículas fijas. Esto se debe, por supuesto, a las diferencias fundamentales entre el potencial suave de Yukawa y el potencial discontinuo de disco duro. El mismo efecto es encontrado en el resultado para $g_{HD}(r)$ en el contacto en la Fig. 3.10. De estas comparaciones uno puede ver que a lo largo de estas dos direcciones, la posición de los picos sucesivos de $G(x, y)$ de los dos sistemas, coincide muy bien. También podemos ver que las alturas de los picos restantes en ambos sistemas se encuentran en muy buen acuerdo en la dirección $x = 0$, pero la discrepancia se incrementa cuando observamos las correlaciones en la dirección transversal al eje axial del dímero ($y = 0$). La principal diferencia cuantitativa se encuentra, por supuesto, en la vecindad de la región de contacto. Aquí, la naturaleza suave del potencial de Yukawa se manifiesta en los rasgos cualitativamente diferentes de los encontrados para el sistema de discos duros. Esto se refiere a la posibilidad de penetración en la región central entre las partículas fijas del dímero por parte de las partículas esféricas de la suspensión, lo cual es matemáticamente imposible para el sistema de discos duros. La Fig. 3.11.b ilustra esta posibilidad para el sistema con el potencial de Yukawa con el valor no nulo de $G(x, y)$ en la región cercana al origen.

Consideremos ahora el caso de un sistema puro de discos duros y comparemos, en las Figs. 3.12 y 3.13, los resultados de Monte Carlo para $G(x, y)$ y los correspondientes resultados de la aproximación de superposición. La Fig. 3.12 se corresponde, para $\Delta L = \sigma$, con las Figs. 3.12.a y 3.12.b para el sistema con la concentración $n^* = 0.5$, y con las Figs. 3.12.c y 3.12.d para el sistema con la concentración $n^* = 0.7$. Las Figs. 3.12.a y 3.12.c muestran la función $G(x, y = 0)$ a lo largo de la dirección perpendicular al eje axial del dímero formado por las dos partículas fijas, mientras que las Figs. 3.12.b y 3.12.d corresponden a la función $G(x = 0, y)$ a lo largo de la dirección paralela al eje axial. La Fig. 3.13 provee la misma comparación, pero para el caso $\Delta L = 3\sigma$. De estas comparaciones, podemos ver que la aproximación de superposición es cualitativa, y aún cuantitativamente, una buena y sencilla aproximación para $G(x, y)$ para el fluido de discos duros para las configuraciones y concentraciones considerados aquí. Podemos agregar que dichas comparaciones son representativas de la precisión de la aproximación de superposición en los fluido bidimensionales con discos duros.

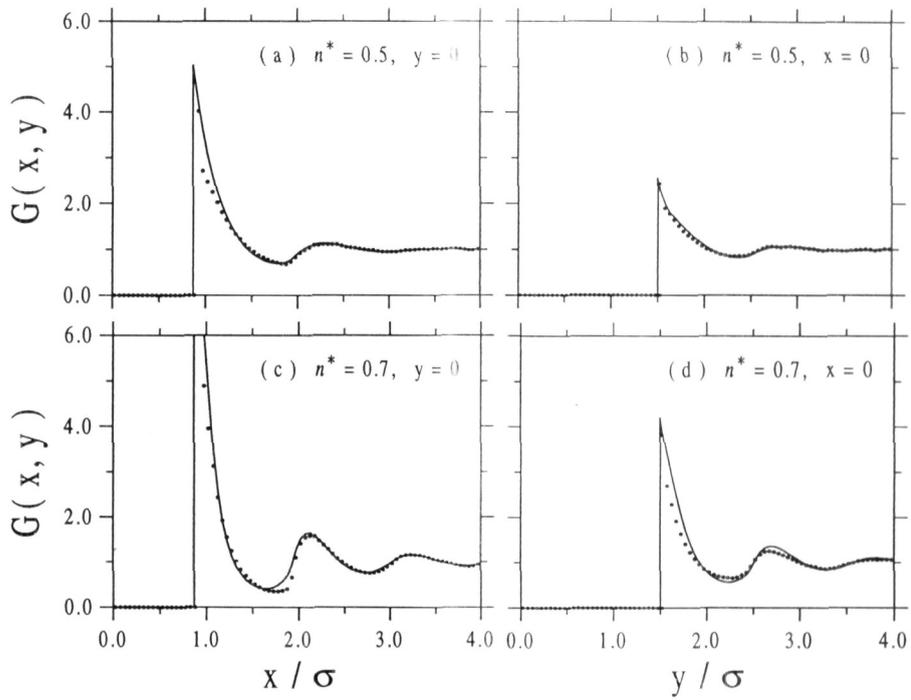


FIGURA 3.12. Función de distribución $G(x, y)$ para el dímero con separación $\Delta L = \sigma$ en las direcciones perpendicular ($y = 0$) y paralela ($x = 0$). La línea sólida corresponde a la aproximación de superposición y los puntos a los datos exactos de la simulación numérica del modelo con Monte Carlo. n^* es la densidad reducida del sistema de esfera dura.

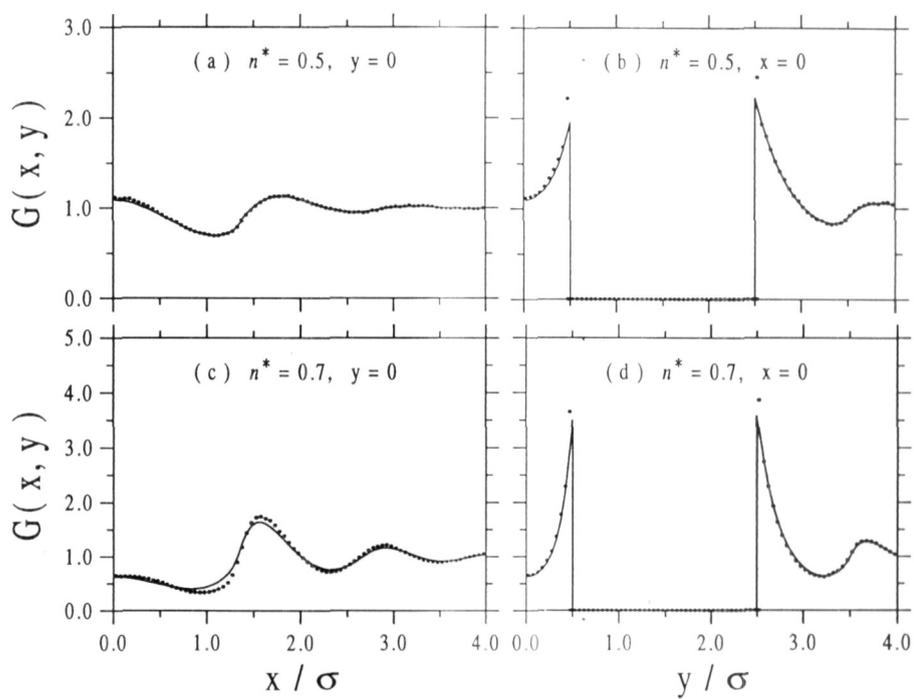


FIGURA 3.13. Lo mismo que en la Fig. 3.12 pero con $\Delta L = 3\sigma$.

3.3 Función de distribución de 4-partículas

También hemos calculado la función de distribución de 4-partículas $g^{(4)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ para algunas configuraciones específicas para el fluido bidimensional con el potencial de Yukawa considerado en la sección 3.1. De hecho, hemos calculado $G(x, y) \equiv g^{(4)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)/g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$, el cual es proporcional al perfil de la concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$ (dada por la Ec. (1.10) en el capítulo 1), de partículas en la posición $\mathbf{r} = (x, y)$ alrededor del arreglo formado por las tres partículas fijas en $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ y \mathbf{r}_3 . El arreglo específico que consideramos está definido por $\mathbf{r}_1 = (0, -\Delta L)$, $\mathbf{r}_2 = (0, 0)$ y $\mathbf{r}_3 = (0, \Delta L)$. Esta es la extensión del dímero considerado en la sección 3.1 al trímero lineal. Como en aquella sección, aquí también consideramos dos valores para la separación ΔL entre las partículas fijas, a saber, $\Delta L = 10\sigma$ y $\Delta L = 20\sigma$. Los resultados son presentados en las Figs. 3.14 y 3.15, respectivamente. En estas figuras, comparamos los resultados obtenidos con la simulación numérica para $G(x, y)$, con los resultados derivados de la aproximación de superposición para $g^{(4)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$.

Los resultados en las Figs. 3.14 y 3.15 corresponden a la suspensión coloidal con el potencial de Yukawa para tres diferentes concentraciones, a saber, $n^* = 0.002, 0.005$ y 0.008 . De esta manera, las Figs. 3.14 y 3.15 para el trímero corresponden, respectivamente, a las Figs. 3.8 y 3.9, para el dímero, discutido en la sección 3.1. Observamos en primer lugar la secuencia de Figs. 3.14.a, 3.14.c y 3.14.e, en donde la función $G(x, y = 0)$ para $\Delta L = 10\sigma$ es mostrada a lo largo del eje perpendicular al eje axial del trímero, en función de la concentración n^* del sistema. Claramente, la aproximación de superposición sobreestima la estructura para el sistema con menor concentración, y muestra un apreciable defasamiento. Para sistemas con mayor concentración, sin embargo, este defasamiento es mucho menor, pero el pico principal es ahora subestimado. Esta secuencia comparativa se corresponde a la secuencia 3.8.a, 3.8.c y 3.8.d para el dímero. La función $G(x = 0, y)$ que describe como varía $G(x, y)$ en la dirección paralela al eje axial del trímero es mostrada en la secuencia de Figs. 3.14.b, 3.14.d y 3.14.f en función de la concentración. Aquí, la aproximación de superposición subestima la estructura de los sistemas con menor concentración n^* , y la sobreestima para los sistemas con mayor concentración. El defasamiento en esta dirección es más pequeño que en la

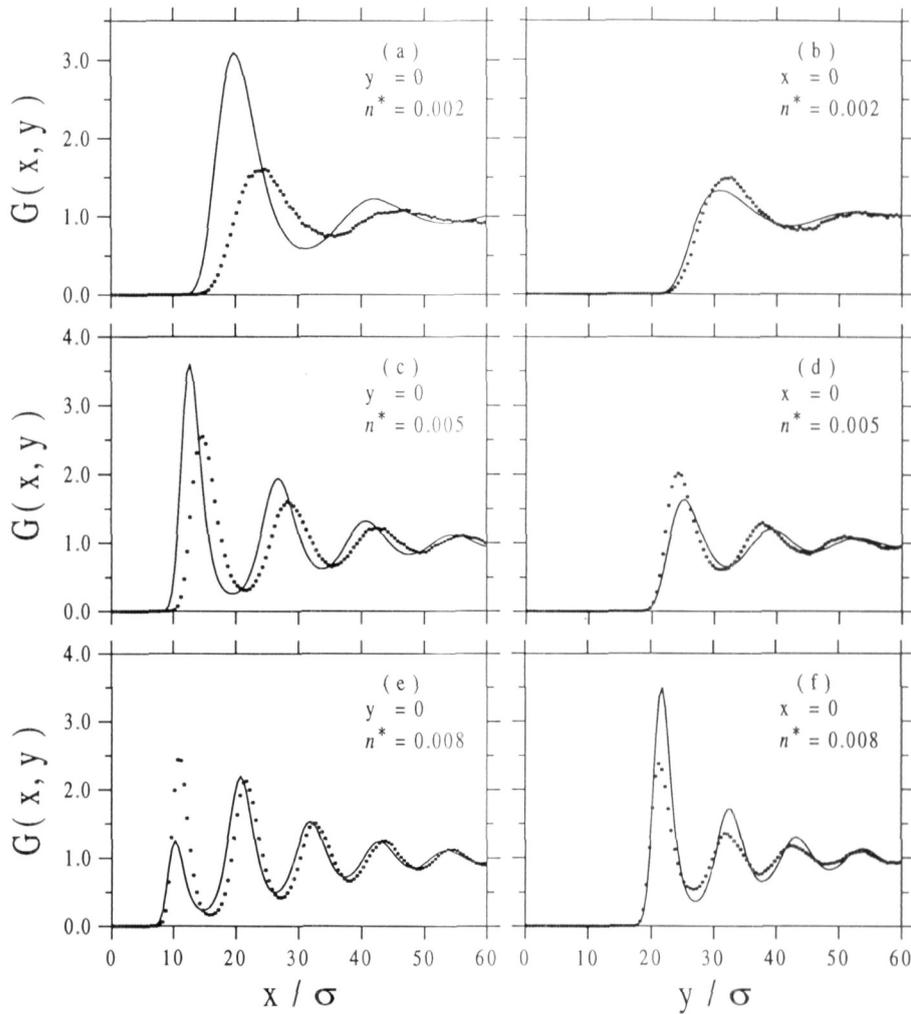


FIGURA 3.14. Función de distribución local $G(x, y)$ para el trímero con separación $\Delta L = 10\sigma$. La función de distribución local $G(x, y)$ se presenta sobre el eje perpendicular ($y = 0$) y el eje paralelo ($x = 0$) al eje axial del trímero. La línea sólida y los puntos corresponden a los resultados obtenidos con la aproximación de superposición y la simulación numérica del sistema, respectivamente. n^* es la densidad reducida.

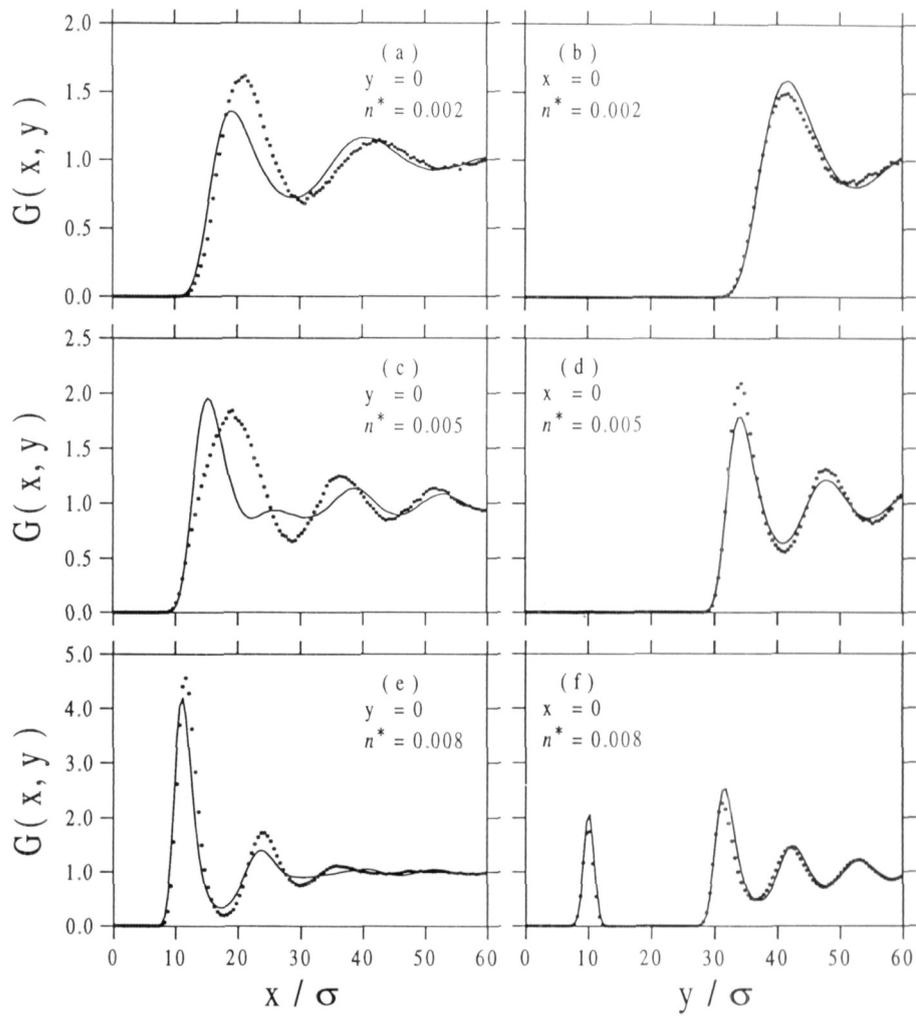


FIGURA 3.15. Lo mismo que en la Fig. 3.14 pero con $\Delta L = 20\sigma$.

dirección perpendicular.

La Fig. 3.15 presenta una comparación similar para el caso $\Delta L = 20\sigma$. De esta figura, podemos ver que la aproximación de superposición se compara bastante bien con los resultados de la simulación del sistema en la dirección paralela al eje axial del trímero (Figs. 3.15.*b*, 3.15.*d* y 3.15.*f*), mientras que en la dirección perpendicular (Figs. 3.15.*a*, 3.15.*c* y 3.15.*e*) las discrepancias son más importantes. Esto es particularmente notable para el sistema con la concentración intermedia (Fig. 3.15.*b*), en donde aún el acuerdo cualitativo es poco satisfactorio. Esto ilustra, sin embargo, las peores condiciones que se pueden observar. Junto con los otros resultados en las Figs. 3.14 y 3.15, podemos aún decir que, a pesar de su simplicidad, la aproximación de superposición provee una muy razonable representación de los principales rasgos de $G(x, y)$ para los sistemas y configuraciones considerados aquí.

Capítulo 4

Función de fricción

En este y en el siguiente capítulo presentaremos los resultados de nuestro experimento de simulación para las propiedades dinámicas de nuestro modelo. Estas propiedades son, esencialmente, los desplazamientos cuadráticos medios $\langle(\Delta r_{\perp}(t))^2\rangle$, $\langle(\Delta r_{\parallel}(t))^2\rangle$ y $\langle(\Delta r_R(t))^2\rangle$ de nuestra trazadora no-esférica que se difunde traslacionalmente en la dirección perpendicular (\perp) y paralela (\parallel) a su eje de simetría axial, así como rotacionalmente (R). Nos interesa describir estas cantidades como función de las propiedades de la suspensión de esferas con las que interactúa la trazadora (por ejemplo, la concentración n^*) y de las propiedades de la propia trazadora (el número N_T de esferas del arreglo rígido que la constituyen, y la separación ΔL entre ellas). Los aspectos dinámicos que deseamos estudiar consisten, por supuesto, en la dependencia temporal de las funciones $\langle(\Delta r_{\alpha}(t))^2\rangle$ ($\alpha = \perp, \parallel$ y R). Al igual que en el caso de trazadora esférica interactuante, también aquí los procesos físicos que se asignan en las interacciones de la trazadora con las partículas esféricas circundantes definen una separación de escalas de tiempo asociadas a las colisiones entre partículas. A tiempos muy cortos, el movimiento browniano de la trazadora es básicamente difusión libre, mientras que a tiempos largos, el efecto de las interacciones ha quedado plenamente establecido, resultando en una renormalización del coeficiente de fricción, que evoluciona de su valor ξ_{α}^o a tiempos cortos, al valor $\xi_{\alpha} \equiv \xi_{\alpha}^o + \Delta\xi_{\alpha}$ a tiempos largos, en donde $\Delta\xi_{\alpha}$ representa el efecto de las interacciones directas entre la trazadora y sus vecinas esféricas. El tránsito entre el régimen de tiempos cortos y el de tiempos largos define el régimen de tiempos intermedios, que es el que nuestro experimento de simulación pretende describir. Por el momento, sin embargo, nos acotaremos en este capítulo a la discusión de las propiedades de $\langle(\Delta r_{\alpha}(t))^2\rangle$ en el régimen de tiempos cortos; el régimen de tiempos intermedios será discutido en el siguiente capítulo. En la siguiente sección reiteramos o ampliamos algunos conceptos sobre el movimiento browniano de la

trazadora no-esférica interactuante, y sobre el experimento de simulación cuyos resultados presentamos y analizamos aquí, en el régimen de tiempos cortos, en la sección 4.2. En el análisis de estos resultados exactos se hará uso extensivo de resultados teóricos también exactos. En las secciones 4.3 y 4.4, en cambio, se discuten las predicciones teóricas que resultan de la introducción de aproximaciones, y estos resultados aproximados se comparan con los resultados de la simulación.

4.1 Régimen de tiempos cortos

Como se indicó en los capítulos 1 y 2, a tiempos muy cortos, el movimiento browniano de nuestra trazadora no-esférica es básicamente difusión libre, es decir, $\langle(\Delta r_\alpha(t))^2\rangle$ está dado por $2D_\alpha^o t$, donde $D_\alpha^o = k_B T / \xi_\alpha^o$, con ξ_α^o siendo el coeficiente de la fricción debida sólo al solvente. Estos coeficientes son conocidos de antemano, y en nuestro experimento, fueron definidos en las Ecs. (2.9). Así, los primeros efectos debidos a las interacciones entre la trazadora no-esférica y sus vecinas esféricas aparece a orden t^2 en la dependencia temporal de $\langle(\Delta r_\alpha(t))^2\rangle$. Así, si escribimos

$$\langle(\Delta r_\alpha(t))^2\rangle = 2D_\alpha^o t \left[1 - \frac{1}{2} \mathcal{A}_\alpha t + \mathcal{O}(t^2) \right], \quad (4.1)$$

el estudio del efecto de las interacciones sobre $\langle(\Delta r_\alpha(t))^2\rangle$ en el régimen de tiempos cortos se puede reducir al análisis del coeficiente \mathcal{A}_α del término cuadrático en el tiempo. Este es el objetivo del presente capítulo.

En el capítulo 2 se explicó el procedimiento que se utiliza para calcular $\langle(\Delta r_\alpha(t))^2\rangle$ en nuestro experimento de simulación. De los resultados directos de este experimento puede extraerse, haciendo el ajuste de los datos en el régimen de tiempos cortos, el coeficiente \mathcal{A}_α del término cuadrático. Esto lo hemos hecho, y los resultados correspondientes constituyen la esencia de este capítulo, y son presentados en la siguiente sección. En la práctica, sin embargo, este ajuste se hace de manera más directa graficando más bien el coeficiente de difusión dependiente del tiempo, definido como

$$D_\alpha(t) \equiv \frac{\langle (\Delta r_\alpha(t))^2 \rangle}{2t}, \quad (\alpha = \perp, \parallel, R), \quad (4.2)$$

ya que en términos de esta cantidad, la expansión a tiempos cortos de la Ec. (4.1) se puede reescribir como

$$\frac{D_\alpha(t)}{D_\alpha^o} = 1 - \frac{1}{2} \Delta \xi_\alpha^* t^* + \mathcal{O}((t^*)^2), \quad (4.3)$$

en donde $\Delta \xi_\alpha^* = \tau^o \mathcal{A}_\alpha$, y $t^* = t/\tau^o$ es el tiempo, en unidades de $\tau^o \equiv \sigma^2/D^o$ (σ es el diámetro de esfera dura de las esferas y D^o su coeficiente de difusión libre). Así, de la gráfica de los resultados de la simulación para $D_\alpha(t)/D_\alpha^o$ encontramos que su pendiente inicial como función del tiempo, nos proporciona directamente (salvo un factor de 1/2) el coeficiente $\Delta \xi_\alpha^*$.

Por otra parte, existe también una expresión teórica para esta misma propiedad. Recordemos primero que los desplazamientos $\Delta r_\alpha(t)$ están definidos en términos de las correspondientes velocidades $v_\alpha(t)$ ($v_x(t)$, $v_y(t)$ y $\omega_z(t)$ para $\alpha = \perp, \parallel$ y R , respectivamente) como $\Delta r_\alpha(t) = \int_0^t dt' v_\alpha(t')$. Entonces, podemos escribir a $\langle (\Delta r_\alpha(t))^2 \rangle$ en términos de la función de autocorrelación de velocidades $C_\alpha(t) \equiv \langle v_\alpha(t)v_\alpha(0) \rangle$, de la siguiente manera

$$\langle (\Delta r_\alpha(t))^2 \rangle = 2 \int_0^t dt' (t - t') C_\alpha(t'), \quad (4.4)$$

en donde $\alpha = \perp, \parallel$ y R . Por su parte, la función de autocorrelación de velocidades $C_\alpha(t)$ se puede relacionar, de acuerdo a la Ec. (4.4), con la función de fricción $\Delta \xi_\alpha(t)$ que representa los efectos de la fricción debido a las interacciones directas entre la trazadora axial y las partículas esféricas en la suspensión. De acuerdo con la Ec. (1.57), la transformada de Laplace de dicha relación puede ser escrita, en el régimen difusivo, como

$$\tilde{C}_\alpha(z) = \frac{k_B T}{\xi_\alpha^o + \Delta \tilde{\xi}_\alpha(z)}. \quad (4.5)$$

Las expresiones anteriores ilustran la importancia de la función de fricción $\Delta \xi_\alpha(t)$ en la determinación del desplazamiento cuadrático medio de la trazadora. Supongamos ahora que las funciones $\Delta \xi_\alpha(t)$, $C_\alpha(t)$ y $\langle (\Delta r_\alpha(t))^2 \rangle$ que entran en las relaciones anteriores pueden ser expandidas en una serie de potencias del tiempo alrededor del valor $t = 0$. (Esto no puede aplicarse para el caso de sistemas con un potencial singular como, por ejemplo, el potencial de coraza dura, pero sí en nuestro sistema de Yukawa). Uno puede demostrar que para tiempos cortos, $\langle (\Delta r_\alpha(t))^2 \rangle$ puede ser escrita como

$$\frac{D_\alpha(t)}{D_\alpha^o} \equiv \frac{\langle (\Delta r_\alpha(t))^2 \rangle}{2D_\alpha^o t} = 1 - \frac{\tau^o \Delta \xi_\alpha(t=0)}{2\xi_\alpha^o} t^* + \mathcal{O}(t^2). \quad (4.6)$$

Así, el coeficiente adimensionado $\Delta \xi_\alpha^*$ es esencialmente el valor inicial de la función de fricción $\Delta \xi_\alpha(t)$, es decir,

$$\Delta \xi_\alpha^* = \tau^o \Delta \xi_\alpha(t=0) / \xi_\alpha^o. \quad (4.7)$$

Por lo tanto, si pudiéramos determinar $\Delta \xi_\alpha(t)$, o al menos el valor inicial, podríamos tener una determinación alternativa del coeficiente $\Delta \xi_\alpha^*$ que describe el comportamiento dinámico en el régimen de tiempos cortos estudiado en este capítulo.

Por otra parte, en efecto, tenemos que el resultado más fundamental de la extensión a trazadora no-esférica de la Ecuación de Langevin Generalizada (ELG), es precisamente una expresión general y exacta para la función de fricción $\Delta \xi_\alpha(t)$, que para nuestro modelo se puede escribir como

$$\Delta \xi_\alpha(t) = - \int d^2 r_1 \int d^2 r_2 \left[K_{\mathbf{r}_1}^{(\alpha)} \psi(\mathbf{r}_1) \right] \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) \left[K_{\mathbf{r}_2}^{(\alpha)} n^{eq}(\mathbf{r}) \right], \quad (4.8)$$

en donde $\psi(\mathbf{r})$ es el potencial de interacción entre la trazadora y una partícula esférica localizada en \mathbf{r} con respecto al centro de masa de aquella, $n^{eq}(\mathbf{r})$ es el perfil de distribución de partículas esféricas alrededor de la trazadora, cuyos resultados fueron presentados y discutidos en el capítulo 3, $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t)$ es el propagador colectivo del sistema cuya condición inicial exacta es $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t = 0) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$, y $K_{\mathbf{r}}^{(\alpha)}$ es el operador

$$K_{\mathbf{r}}^{(\perp)} = \frac{\partial}{\partial x}, \quad K_{\mathbf{r}}^{(\parallel)} = \frac{\partial}{\partial y}, \quad K_{\mathbf{r}}^{(R)} = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}. \quad (4.9)$$

De acuerdo a la Ec. (4.8) y la condición inicial $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t = 0) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$, la función de fricción en $t = 0$ está dada por la ecuación

$$\Delta\xi_{\alpha}(t = 0) = - \int d^2r \left[K_{\mathbf{r}}^{(\alpha)} \psi(\mathbf{r}) \right] \left[K_{\mathbf{r}}^{(\alpha)} n^{eq}(\mathbf{r}) \right]. \quad (4.10)$$

Esta ecuación nos indica que $\Delta\xi_{\alpha}(t = 0)$ es una propiedad estática, la cual es escrita en forma exacta en términos de $\psi(\mathbf{r})$ y $n^{eq}(\mathbf{r})$. Utilizando este resultado en la Ec. (4.7) que relaciona a $\Delta\xi_{\alpha}(t = 0)$ con el coeficiente $\Delta\xi_{\alpha}^*$ del término cuadrático en t de $\langle (\Delta r_{\alpha}(t))^2 \rangle$, tenemos finalmente que éste puede ser escrito como

$$\Delta\xi_{\alpha}^* = - \frac{n^*}{A_{\alpha}} \int d^2r \left[K_{\mathbf{r}}^{(\alpha)} \beta \psi(\mathbf{r}) \right] \left[K_{\mathbf{r}}^{(\alpha)} G(\mathbf{r}) \right], \quad (4.11)$$

en donde $A_{\perp} = A_{\parallel} = N_T$ y $A_R = N_T \mathcal{R}^2$, y con $G(\mathbf{r}) \equiv n^{eq}(\mathbf{r})/n$ siendo una función de distribución discutida en el capítulo anterior.

4.2 Resultados exactos

En esta sección presentamos y discutiremos los resultados de nuestro experimento de simulación en el régimen de tiempos cortos. En todos los resultados de este

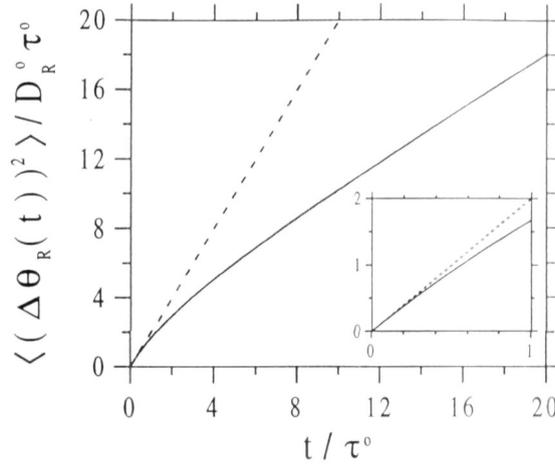


FIGURA 4.1. Desplazamiento cuadrático medio rotacional de un dímero con longitud $\Delta L = 10\sigma$, en una suspensión con concentración $n^* = 0.006$.

capítulo, supondremos que los parámetros de la interacción de Yukawa entre esferas se mantienen fijos con valores $K = 500$ y $z = 0.15$, y sólo variaremos su concentración n^* . Como ilustración, en la Fig. 4.1 presentamos los datos de simulación para el desplazamiento cuadrático medio rotacional de un dímero browniano de separación $\Delta L = 10\sigma$ en una suspensión de esferas con concentración $n^* = 0.006$. En esta figura se incluye también el resultado para difusión libre ($n^* = 0$), y se ilustra el comportamiento de $\langle (\Delta r_\alpha(t))^2 \rangle$ en todo el régimen de tiempos intermedios. Sólo en el inserto se amplía la escala para ilustrar el régimen de tiempos cortos.

Los datos mostrados en el inserto son graficados enseguida en la Fig. 4.2.c, pero ahora en términos del coeficiente de difusión rotacional $D_R(t)/D_R^0$. Los resultados de la difusión libre, $\langle (\Delta\theta(t))^2 \rangle = 2D_R^0 t$, representados por la línea punteada con pendiente 2 en la Fig. 4.1, corresponde en la Fig. 4.2.c a la recta con $D_R(t)/D_R^0 = 1$. Los resultados de la simulación para la trazadora interactuante (curva sólida en la Fig. 4.1), ahora corresponde a la curva sólida en la Fig. 4.2.c. En este caso, únicamente en el límite $t \rightarrow 0$, $D_R(t)/D_R^0 \rightarrow 1$. La desviación de $D_R(t)/D_R^0$ de la unidad es una medición de los efectos de las interacciones entre la trazadora y las partículas en la suspensión. A primer orden (en el tiempo), esta desviación está representada por la pendiente inicial de la curva sólida en la Fig. 4.2.c, la cual, de acuerdo con la Ec. (4.3), es justamente $\Delta\xi_R^*/2$. De esta manera, como indicamos

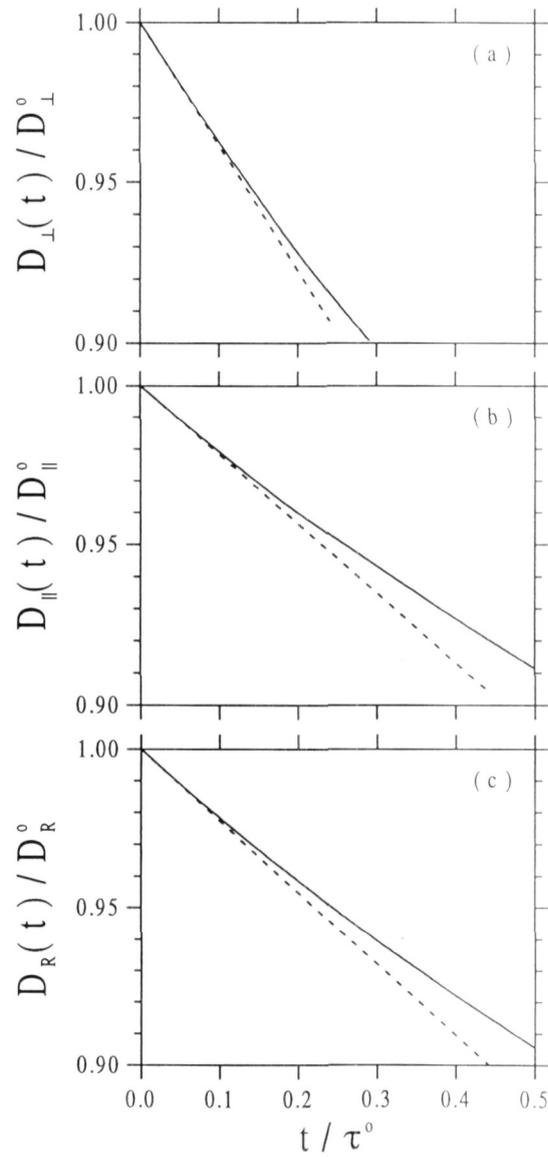


FIGURA 4.2. Coeficientes de difusión del dímero en el sistema de la Fig. 4.1.

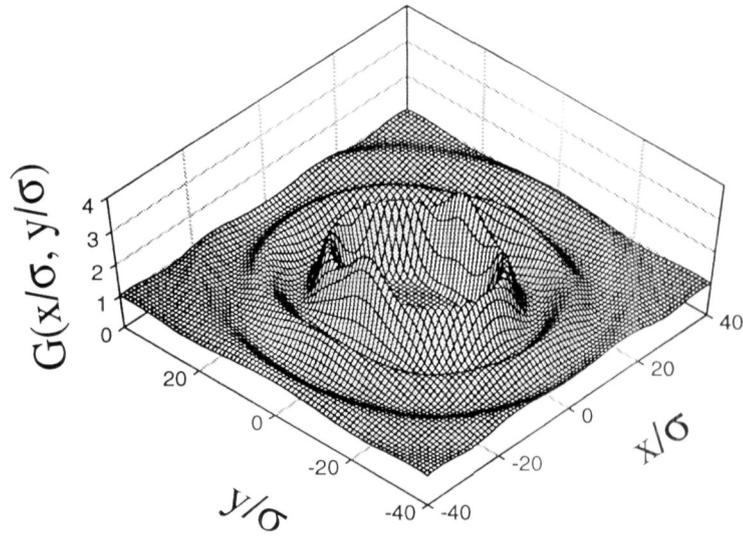


FIGURA 4.3. Función de distribución de partículas esféricas $G(x, y)$ alrededor del dímero en el sistema de la Fig. 4.1.

antes, podemos hacer un ajuste de $D_R(t)/D_R^o$ para tiempos muy cortos, del cual podemos extraer el valor $\Delta\xi_R^*$ obtenido de la simulación numérica del modelo. Alternativamente, para determinar el valor exacto de $\Delta\xi_R^*$ podemos determinar primero, de la simulación numérica, la propiedad estática $n^{eq}(\mathbf{r})$ del modelo, que es entonces introducida en la expresión teórica exacta para $\Delta\xi_R(t=0)$ en la Ec. (4.10).

Para el sistema que empleamos como ilustración, $n^{eq}(\mathbf{r}) = nG(x, y)$ está presentado en la Fig. 4.3. De esta manera, este resultado es usado para evaluar la integral correspondiente para determinar la función de fricción $\Delta\xi_R^*$, lo cual nos permite comparar la línea recta $D_R(t)/D_R^o = 1 - \frac{1}{2}\Delta\xi_R^*t^*$, con los resultados derivados de la simulación para $D_R(t)/D_R^o$. Esto está hecho en la Fig. 4.2.c, en donde la línea recta es el resultado de la Ec. (4.6) truncada hasta el término lineal en t^* , con $\Delta\xi_R^*$ determinada del resultado teórico exacto mostrado en la Ec. (4.11). Claramente, si bien las desviaciones de $D_R(t)/D_R^o$ de orden mayor al término lineal en t^* son ya apreciables en los datos de la simulación, existe un total acuerdo cuantitativo a tiempos muy cortos con la predicción teórica para la pendiente inicial $\Delta\xi_R^*/2$. El valor numérico para este parámetro para las condiciones de la Fig. 4.2.c es

$\Delta\xi_R^* = 0.452$. En las Figs. 4.2.a y 4.2.b tenemos las comparaciones correspondientes para los coeficientes de difusión traslacional en las direcciones perpendicular (\perp) y paralela (\parallel) al eje axial de la trazadora.

En nuestro trabajo, hemos determinado $\Delta\xi_\alpha^*$ para $\alpha = \perp, \parallel$ y R en esta forma, es decir, usando los datos obtenidos de la simulación para $n^{eq}(\mathbf{r})$ en la Ec. (4.11), para varias concentraciones n^* de las esferas alrededor de la trazadora no-esférica formada por $N_T = 2$ y 3 partículas esféricas espaciadas por la distancia $\Delta L = 10\sigma$ o $\Delta L = 20\sigma$. En todos los casos, la comparación de la pendiente inicial $\Delta\xi_\alpha^*/2$ de $D_\alpha(t)/D_\alpha^o$ con los datos de la simulación fué con el mismo grado de calidad como se ilustró en la Fig. 4.2. De esta forma, la mejor manera de resumir los datos de simulación para $D_\alpha(t)/D_\alpha^o$ en este régimen de tiempos muy cortos es presentar los resultados para $\Delta\xi_\alpha^*$ obtenidos de la Ec. (4.11) y de los datos de simulación de $n^{eq}(\mathbf{r})$ para todos estos sistemas y condiciones. Esto se hace en las Figs. 4.4 y 4.5.

En la discusión de estos resultados, es útil considerar un límite interesante de nuestro modelo en el cual la distancia de separación ΔL entre las partículas de la trazadora es muy grande. En este límite, uno puede esperar que la fuerza de fricción total sobre la trazadora sea la superposición de las fuerzas en cada una de las partículas individuales que la constituyen. De esta manera, uno espera que el coeficiente de fricción total $\xi_\alpha \equiv \xi_\alpha^o + \Delta\xi_\alpha$ se relacione con el coeficiente de fricción total $\xi = \xi^o + \Delta\xi$ de una partícula esférica individual, en la misma forma como ξ_α^o se relaciona con ξ^o en nuestra suposición en la Ec. (2.9). Como consecuencia, en este límite, las contribuciones $\Delta\xi_\alpha$ debido a las interacciones directas se van a relacionar de la misma manera con la correspondiente cantidad $\Delta\xi$ para la trazadora esférica. Si esto se aplica para las funciones dependientes del tiempo $\Delta\xi_\alpha(t)$ y $\Delta\xi(t)$, entonces uno puede esperar que, en particular, $\Delta\xi_\alpha(t=0)$ y $\Delta\xi(t=0)$ se relacionen en este límite por una relación análoga, es decir,

$$\begin{aligned}\Delta\xi_\perp(t=0) &= N_T\Delta\xi(t=0), \\ \Delta\xi_\parallel(t=0) &= N_T\Delta\xi(t=0), \\ \Delta\xi_R(t=0) &= N_T\mathcal{R}^2\Delta\xi(t=0).\end{aligned}\tag{4.12}$$

Estos *ansatz* para $\Delta\xi_\alpha(t=0)$ son entonces normalizados con su respectivo coeficiente hidrodinámico ξ_α^o , definido en la Ec. (2.9), dando por resultado las siguientes relaciones entre los coeficientes adimensionados $\Delta\xi_\alpha^*$

$$\Delta\xi_\perp^* = \Delta\xi_\parallel^* = \Delta\xi_R^* = \Delta\xi^*, \quad (4.13)$$

en donde

$$\Delta\xi^* \equiv \tau^o \frac{\Delta\xi(t=0)}{\xi^o}, \quad (4.14)$$

Esto último nos indica que, graficando $\Delta\xi_\alpha^*$ como una cantidad adimensionada, los resultados correspondientes para $\alpha = \perp, \parallel$ y R , y para los diferentes valores de N_T y ΔL , deberán colapsarse en el límite $\Delta L \rightarrow \infty$ al valor único $\Delta\xi^*$, que corresponde a una trazadora esférica.

En realidad, no es difícil demostrar que las anteriores expectativas, basadas en argumentos intuitivos, se derivan exactamente de nuestros resultados exactos en las Ecs. (4.10) y (4.11), al tomar el límite $\Delta L \rightarrow \infty$. En tal análisis, se hace uso del hecho de que para una separación grande ΔL entre las partículas que constituyen a la trazadora, $G(\mathbf{r})$ puede ser aproximada con la aproximación de superposición,

$$G(\mathbf{r}) \approx \prod_{i=1}^{N_T} g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|), \quad (4.15)$$

donde $g(r)$ es la función de distribución radial de partículas esféricas libres alrededor de cada una de las N_T partículas esféricas de la trazadora axial, y el cual corresponde a la función de distribución radial en el sistema homogéneo. Además, para un valor suficientemente grande de ΔL , si escribimos $g(r)$ en la Ec. (4.15) como $g(r) = 1 + (g(r) - 1)$, entonces la Ec. (4.15) puede ser escrita, en el límite en el cual ΔL es mucho mayor que la longitud de correlación λ de $g(r)$, como

$$G(\mathbf{r}) \approx 1 + \sum_{i=1}^{N_T} [g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|) - 1]. \quad (4.16)$$

Sustituyendo esta ecuación, junto con la Ec. (2.12) para $\psi(\mathbf{r})$, en la Ec. (4.11) para $\Delta\xi_\alpha^*$ se consigue el siguiente resultado

$$\Delta\xi_\alpha^* = \frac{n^*}{4} \int d^2r \left[\nabla \beta u(r) \right] \cdot \left[\nabla g(r) \right]. \quad (4.17)$$

La línea sólida en las Figs. 4.4 y 4.5 corresponde a $\Delta\xi_\alpha^*/2$ evaluado de esta ecuación, con $\beta u(r)$ dado por la Ec. (2.13) y con los resultados exactos de $g(r)$ obtenidos de la simulación numérica del sistema homogéneo.

Las Figs. 4.4 y 4.5 presentan nuestros resultados para $\Delta\xi_\alpha(t=0)$ en la manera sugerida por la propiedad de escalamiento discutida anteriormente. En la Fig. 4.4 se han graficado los resultados para $\Delta\xi_\perp^*/2$, $\Delta\xi_\parallel^*/2$ y $\Delta\xi_R^*/2$ correspondientes al “dímero” y al “trímero” (es decir, $N_T = 2$ y $N_T = 3$), cuyas partículas se encuentran espaciadas por la distancia $\Delta L = 10\sigma$. La Fig. 4.5 contiene los resultados para una distancia de espaciamiento más grande, a saber, $\Delta L = 20\sigma$. Los datos en la Fig. 4.4 corresponden a la situación en la cual uno no esperaría que estas reglas de escalamiento límite se cumplieran, dado que la separación $\Delta L = 10\sigma$ es tal que la aproximación en la Ec. (4.15) para $G(\mathbf{r})$ no se satisface. De esta manera, encontramos que $\Delta\xi_\alpha^*$ para esta pequeña separación depende de N_T , y del correspondiente modo de movimiento (\perp , \parallel y R). Notemos, sin embargo, que los resultados correspondientes para $\Delta\xi_\perp^*$ concuerdan con las predicciones cualitativas de estas reglas de escalamiento límite en forma precisa, mientras que $\Delta\xi_\parallel^*$ exhibe la mayor desviación de este comportamiento. En contraste, de la Fig. 4.5 podemos ver que cuando la separación ΔL se incrementa a $\Delta L = 20\sigma$, los tres coeficientes $\Delta\xi_\alpha^*$ exhiben todas las características predichas por esta regla de escalamiento límite. De esta manera, en la Fig. 4.5, las diferencias entre los valores obtenidos para $\Delta\xi_\alpha^*$ para el dímero y para el trímero, son casi despreciables en los

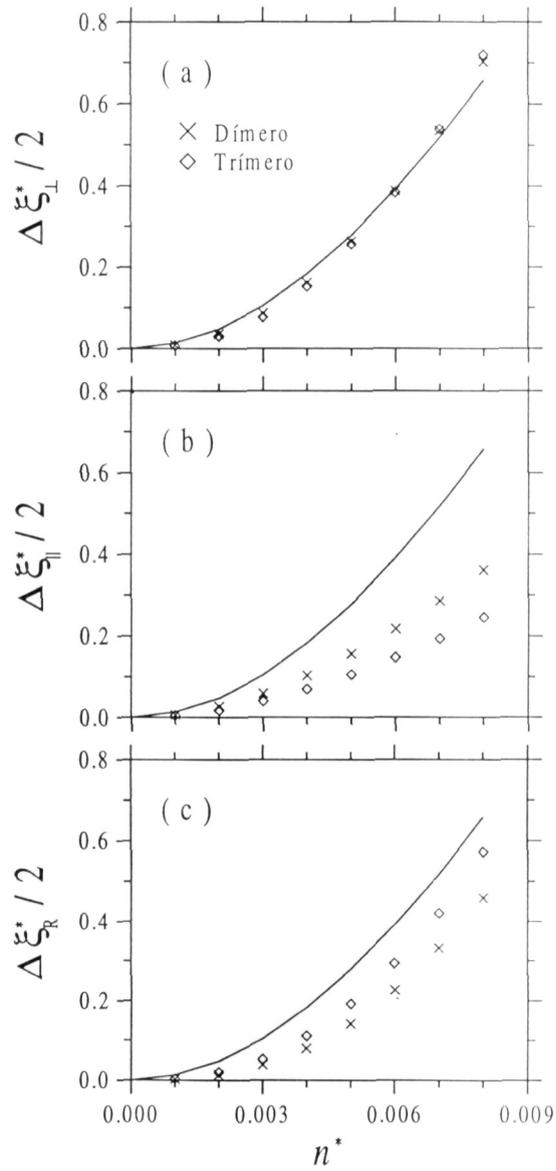


FIGURA 4.4. Pendiente inicial $\Delta\xi_{\alpha}^*/2$ para un dímero ($N_T = 2$) y un trímero ($N_T = 3$), para la separación $\Delta L = 10\sigma$. La línea sólida corresponde al caso límite $\Delta L \rightarrow \infty$.

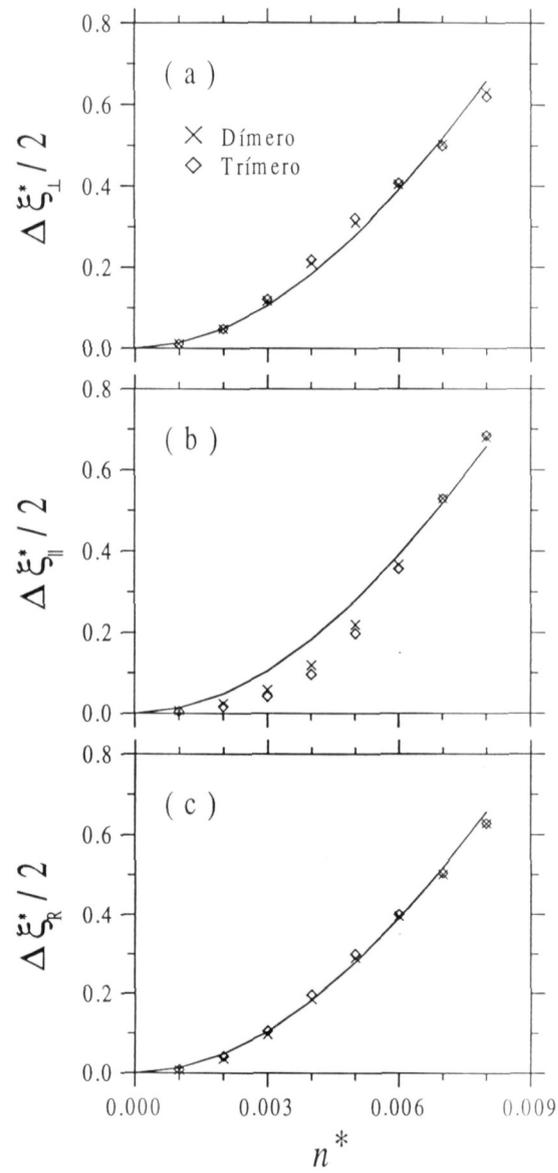


FIGURA 4.5. Lo mismo que en la Fig. 4.4 pero con $\Delta L = 20\sigma$.

tres casos ($\alpha = \perp, \parallel$ y R). También, existen pequeñas diferencias entre los resultados correspondientes a estos tres modos de movimiento, y entre ellos y la curva de escalamiento límite. Como en la Fig. 4.4, estas diferencias son mayores para $\Delta\xi_{\parallel}^*$ que para $\Delta\xi_{\perp}^*$ y $\Delta\xi_R^*$.

De esta manera, la primera conclusión que derivamos de las Figs. 4.4 y 4.5, es que las reglas de escalamiento límite para $\Delta\xi_{\alpha}^*$, las cuales se espera se cumplan sólo en el límite $\Delta L \rightarrow \infty$, resultan ser un concepto bastante útil, incluso en el aspecto cuantitativo, para el caso $\Delta L = 20\sigma$. Para esta separación, las aproximaciones dadas en las Ecs. (4.15) y (4.16) son todavía insuficientemente precisas; no obstante, podemos decir que aún cuantitativamente, las reglas de escalamiento límite proveen una aproximación simple y razonablemente precisa de los resultados exactos para separaciones de ΔL que no sean muy pequeñas. En este aspecto, para tener una noción más cuantitativa de los valores de ΔL empleados aquí, recordaremos que para nuestro sistema con el potencial de Yukawa uno puede definir un diámetro efectivo σ_{ef} como la distancia de máximo acercamiento entre dos partículas coloidales de la suspensión. Para nuestro sistema, tenemos que este diámetro efectivo es del orden de 10σ . De esta manera, en términos de este diámetro efectivo, la separación $\Delta L = 10\sigma$ corresponde a un arreglo lineal de partículas con un diámetro efectivo de $\sigma_{ef} = 10\sigma$ en “*contacto*” una con otra, mientras que para $\Delta L = 20\sigma$ corresponde a una distancia de centro a centro con el doble del diámetro efectivo σ_{ef} . Así, los resultados en las Figs. 4.4 y 4.5 indican que la distancia ΔL no tiene que ser más grande que el doble del diámetro efectivo σ_{ef} para que $\Delta\xi_{\alpha}^*$ concuerde con las predicciones de las propiedades de escalamiento discutidas arriba.

Como anteriormente se puntualizó, las desviaciones del comportamiento de estas reglas de escalamiento son siempre mayores para $\Delta\xi_{\parallel}^*$, y menores para $\Delta\xi_{\perp}^*$. Esto se puede entender en términos de un efecto de apantallamiento de las “*colisiones*” entre las partículas esféricas de la trazadora con las partículas esféricas de la suspensión. Si la trazadora se mueve en la dirección longitudinal, la primera partícula “*apantalla*” a la segunda, y esta dos partículas apantallan a la tercera (en el caso del trímero) de las colisiones con otras partículas. Esto reduce la fricción total $\Delta\xi_{\parallel}$ sobre la trazadora con respecto a su valor $N_T \Delta\xi$ cuando este apantallamiento está ausente, tal como en el límite $\Delta L \rightarrow \infty$. Esto explica porqué $\Delta\xi_{\parallel}^*$

se encuentra abajo de la curva del escalamiento límite en todos los casos en las Figs. 4.4 y 4.5. Esto también explica porqué $\Delta\xi_{\parallel}^*$ es más pequeño para el trímero que para el dímero, como se puede ver en la Fig. 4.4.b.

En contraste, este efecto de apantallamiento está ausente (o es menos importante) cuando la trazadora se mueve en la dirección perpendicular a su eje axial. Por consiguiente, para este movimiento, la superposición directa de las fuerzas de fricción sobre todas las esferas en la trazadora es una estimación más precisa de la fricción total sobre la trazadora, y esto explica porque $\Delta\xi_{\perp}^*$ se encuentra mucho más cerca de la curva de escalamiento límite en las Figs. 4.4 y 4.5. El hecho de que $\Delta\xi_R^*$ se encuentre entre $\Delta\xi_{\perp}^*$ y $\Delta\xi_{\parallel}^*$ indica que este efecto de apantallamiento es moderadamente importante para el movimiento rotacional. Lo que es más notorio de los resultados para $\Delta\xi_R^*$ en la Fig. 4.4.c, es el hecho de que este caso, $\Delta\xi_R^*$ es menor para el dímero que para el trímero (compare con los resultados de la Fig. 4.5.c, en donde sucede lo opuesto para $\Delta\xi_R^*$ como consecuencia de este efecto de apantallamiento). Nosotros entendemos esta cualidad de $\Delta\xi_R^*$ para $\Delta L = 10\sigma$ en términos del hecho de que $G(\mathbf{r})$ está más cercana a una función de distribución radial para el dímero que para el trímero, el cual tiene una excentricidad más grande.

Esto completa la presentación de los resultados para $\Delta\xi_{\alpha}^*$ obtenidos de la simulación numérica del sistema. Ahora emplearemos estos resultados para estimar la precisión cualitativa y cuantitativa de dos aproximaciones alternativas para el cálculo de $\Delta\xi_{\alpha}^*$.

4.3 Aproximación de superposición

Ahora discutiremos los resultados de evaluar la expresión exacta para $\Delta\xi_{\alpha}^*$, Ec. (4.11), cuando usamos la función $G(\mathbf{r})$ obtenida de la aproximación de superposición, definida en la Ec. (1.11) para el dímero o la Ec. (1.12) para el trímero. En el capítulo anterior, hemos presentado la comparación directa entre los resultados para $G(\mathbf{r})$ obtenidos de la simulación numérica del modelo y los resultados para $G(\mathbf{r})$ obtenidos de esta aproximación de superposición. Aquí deseamos estimar la

precisión de la aproximación de superposición en el contexto de la evaluación de la integral que está involucrada en el cálculo de $\Delta\xi_\alpha^*$. El principal proposito de esta comparación es ver si esta aproximación podría constituir una aproximación confiable (y, por lo tanto, bienvenida!) para simplificar los cálculos de las propiedades dinámicas. Por supuesto, podemos adelantar que, dado que la aproximación de superposición para $G(\mathbf{r})$ será exacta en el límite para $\Delta L \rightarrow \infty$, al menos en este límite los correspondientes resultados aproximados para $\Delta\xi_\alpha^*$ no van a diferir de la evaluación exacta de esta propiedad discutida en la sección anterior. Además, dado que los resultados exactos se encuentran razonablemente cercanos (excepto para $\Delta\xi_{\parallel}^*$) a su valor límite, para $\Delta L = 20\sigma$, uno espera que los resultados con la aproximación de superposición para $\Delta\xi_\alpha^*$ sean lo suficientemente precisos para este valor de ΔL . De hecho, esto es exactamente lo que encontramos. De esta manera, nuestra primera conclusión en esta dirección pueden establecerse diciendo que si tomamos en cuenta la incertidumbre numérica, los resultados de la aproximación de superposición para $\Delta\xi_\perp^*$ y $\Delta\xi_R^*$ correspondientes al dímero y el trímero son indistinguibles de los resultados exactos en la escala de las Figs. 4.6.a y 4.6.c. De hecho, esto prodría decirse de los resultados para $\Delta\xi_{\parallel}^*$ correspondientes a la Fig. 4.6.b, excepto que en este caso, pueden notarse ligeras desviaciones para los sistemas más concentrados. Esto, sin embargo, no cambiará la conclusión general de que la aproximación de superposición para $\Delta\xi_\alpha^*$ provee una muy buena representación cuantitativa de estas propiedades para separaciones del orden de $\Delta L = 20\sigma$.

Para una separación pequeña entre las partículas esféricas de la trazadora, tal como el valor $\Delta L = 10\sigma$, uno espera que las imprecisiones introducidas por la aproximación de superposición sean grandes. Para ilustrar esto, en la Fig. 4.7 graficamos los resultados de la aproximación de superposición para $\Delta\xi_\alpha^*$ correspondiente a las mismas condiciones de la Fig. 4.6. De esta figura, podemos inmediatamente ver que todas las tendencias cualitativas de los resultados exactos discutidos en la sección anterior, son correctamente exhibidas por los resultados de la aproximación de superposición para $\Delta\xi_\alpha^*$ también para el valor $\Delta L = 10\sigma$. Las diferencias cuantitativas, sin embargo, son más importantes que para la longitud $\Delta L = 20\sigma$, particularmente para $\Delta\xi_{\parallel}^*$. De esta comparación, uno puede concluir que al menos para los sistemas y condiciones en este trabajo, la aproximación de superposición constituye una importante simplificación a ser considerada en la

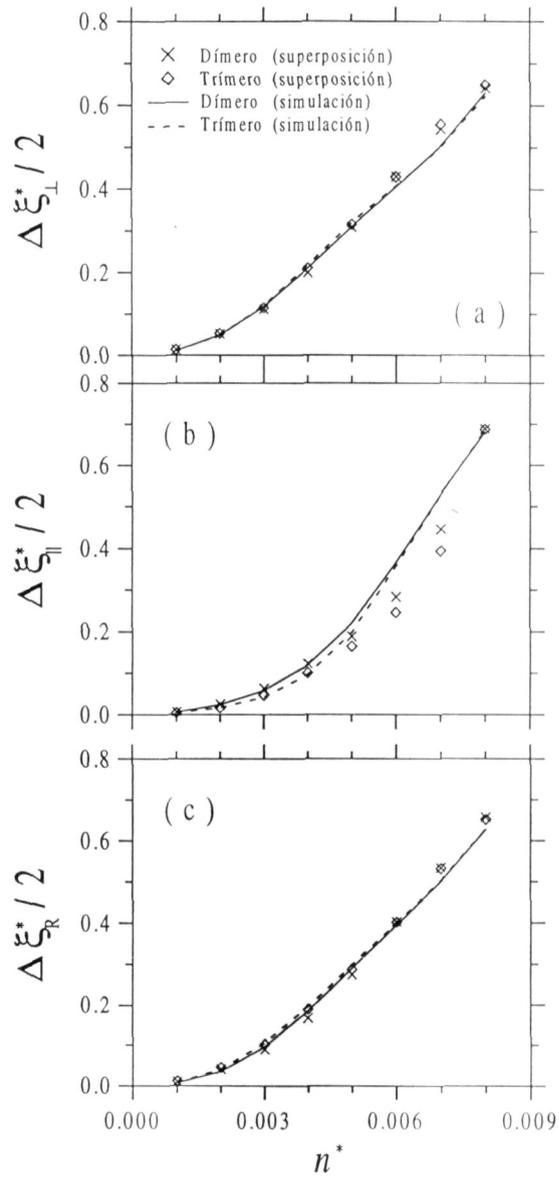


FIGURA 4.6. Pendiente inicial $\Delta\xi_{\alpha}^*/2$ para un dímero ($N_T = 2$) y un trímero ($N_T = 3$), para la longitud $\Delta L = 20\sigma$. La curva sólida y la curva en trazos corresponden a los datos calculados con la función $G(r)$ de la simulación, mientras que los datos mostrados con símbolos corresponden a los resultados calculados con la función $G(r)$ obtenida con la aproximación de superposición.

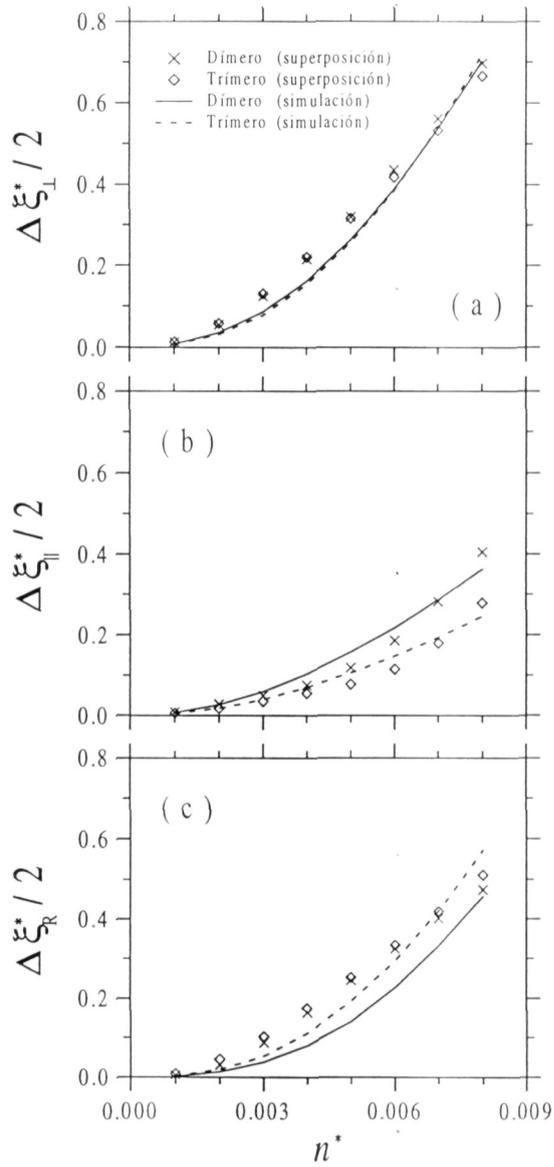


FIGURA 4.7. Lo mismo que en la Fig. 4.6 pero con $\Delta L = 10\sigma$.

evaluación de las propiedades dinámicas del tipo estudiado en este trabajo. Mencionaremos, sin embargo, que estas conclusiones están basadas en el uso de esta aproximación únicamente, puesto que para la función de distribución radial $g(r)$ hemos empleado los resultados derivados de la simulación numérica del sistema. De esta manera, evitamos el uso de cualquier otra aproximación para $g(r)$, como aquellas que se basan en ecuaciones integrales [47,48]. Aún con el uso de la función $g(r)$ obtenida de la simulación, la aproximación de superposición resulta ser una ruta muy sencilla para evaluar $G(\mathbf{r})$, comparado con el extenso cálculo numérico requerido para determinar la función $G(\mathbf{r})$ de la simulación numérica del sistema.

4.4 Aproximación de homogeneidad

En la sección previa hemos discutido los resultados aproximados de $\Delta\xi_\alpha^*$ usando la expresión exacta dada por la Ec. (4.11), con la función $G(\mathbf{r})$ obtenida de la aproximación de superposición. En esta sección discutiremos otra aproximación para calcular $\Delta\xi_\alpha^*$ basada en el uso de la función $G(\mathbf{r})$ exacta (obtenida de la simulación) en otra expresión, esta vez aproximada, para $\Delta\xi_\alpha^*$. Resulta ser que la Ec. (4.11) es una de tres expresiones exactas y equivalentes para $\Delta\xi_\alpha^*$. Las otras dos se pueden derivar de la Ec. (4.8) y el uso de la llamada ecuación de Wertheim-Lovett [49,50]. Esta es una relación exacta derivada de la teoría de los fluidos inhomogéneos [48], la cual puede escribirse como

$$\nabla n^{eq}(\mathbf{r}) = - \int d^2r' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t=0) \nabla \beta \psi(\mathbf{r}'), \quad (4.18)$$

en donde $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t=0) \equiv \langle \delta n(\mathbf{r}; 0) \delta n(\mathbf{r}'; 0) \rangle$ es el valor inicial de la función de van Hove definida en la Ec. (1.49). La Ec. (4.18) también se cumple, si en lugar del operador ordinario del gradiente ∇ , aplicamos cualquiera de los operadores $K_{\mathbf{r}}^{(\alpha)}$ definidos en la Ec. (4.9). El uso de la Ec. (4.18) para eliminar $[K_{\mathbf{r}}^{(\alpha)} n^{eq}(\mathbf{r})]$ en favor $[K_{\mathbf{r}}^{(\alpha)} \beta \psi(\mathbf{r})]$ en la Ec. (4.11) nos lleva a la llamada “ecuación de la fuerza” para $\Delta\xi_\alpha^*$, mientras que la eliminación de $[K_{\mathbf{r}}^{(\alpha)} \beta \psi(\mathbf{r})]$ de la Ec. (4.11) nos lleva a la ecuación que es referida como la “ecuación de la concentración” [23]. De

esta manera, usando la Ec. (4.18), podemos reescribir el resultado exacto para $\Delta\xi_\alpha(t=0)$ dado en la Ec. (4.8) como

$$\Delta\xi_\alpha(t=0) = k_B T \int d^2 r_1 \int d^2 r_2 \left[K_{\mathbf{r}_1}^{(\alpha)} n^{eq}(\mathbf{r}_1) \right] G^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t=0) \left[K_{\mathbf{r}_2}^{(\alpha)} n^{eq}(\mathbf{r}_2) \right], \quad (4.19)$$

en donde la función $G^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t=0)$ es la inversa de la función $G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t=0)$ en el siguiente sentido

$$\int d^2 r' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t=0) G^{-1}(\mathbf{r}', \mathbf{r}''; t=0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}''). \quad (4.20)$$

En principio, la ecuación de la concentración para $\Delta\xi_\alpha(t=0)$, Ec. (4.19), es tan exacta como la ecuación fundamental dada por la Ec. (4.8). Su uso práctico, sin embargo, requiere del conocimiento del valor inicial de la función de van Hove $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t=0)$. Esta función puede ser escrita como

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t=0) = n^{eq} \delta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + n^{eq}(\mathbf{r}) n^{eq}(\mathbf{r}') [g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1], \quad (4.21)$$

en donde $g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es la función de correlación entre dos partículas esféricas en el fluido inhomogéneo *en presencia del campo externo producido por la trazadora*. De esta manera, $g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ en la Ec. (4.21) es en realidad una función de distribución de tres partículas (la trazadora y dos partículas esféricas de la suspensión). Sobre decir que una evaluación exacta de $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t=0)$, si bien es en principio factible, es cuando menos impráctica. La aproximación de homogeneidad consiste en despreciar la influencia de la trazadora en el cálculo de esta función, de tal forma que podamos remplazarla por su valor en el bulto, tal que

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t=0) \approx n \delta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + n^2 [g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - 1], \quad (4.22)$$

en donde $g(r)$ es la función de distribución radial de un fluido de partículas esféricas. Esto nos permite evaluar la Ec. (4.19) de una manera aproximada, y el resultado de esta aproximación es el que deseamos comparar con los resultados ya presentados y discutidos en la sección 4.2. En la práctica, las Ecs. (4.8) y (4.22) son evaluadas introduciendo la transformada de Fourier, de tal forma que $\Delta\xi_\alpha(t=0)$ de la Ec. (4.19) puede ser reescrita como

$$\Delta\xi_\alpha^* = \frac{n^*}{\pi^2 A_\alpha} \int d^2k \left| \tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\alpha)} H(\mathbf{k}) \right|^2 / S(k), \quad (4.23)$$

en donde $H(\mathbf{k})$ es la transformada de Fourier de $H(\mathbf{r}) \equiv G(\mathbf{r}) - 1$, $S(k)$ es el factor estático de estructura de la suspensión en el bulto (sin la trazadora), y los operadores $\tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\alpha)}$ están definidos por

$$\tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\perp)} = -ik_x, \quad \tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\parallel)} = -ik_y, \quad \tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(R)} = k_x \frac{\partial}{\partial k_y} - k_y \frac{\partial}{\partial k_x}. \quad (4.24)$$

En las Figs. 4.8 y 4.9 presentamos los resultados para $\Delta\xi_\alpha^*/2$ obtenidos de la Ec. (4.23) en el cual la función de entrada $G(\mathbf{r})$ que es empleada es la obtenida de la simulación numérica del sistema. Para la comparación, se usan los correspondientes resultados exactos para $\Delta\xi_\alpha^*$, discutidos en la sección 4.2. De esta comparación en la Fig. 4.8, encontramos que para $\Delta L = 10\sigma$ los resultados con la aproximación de homogeneidad presentan todos los rasgos cualitativos de los resultados exactos discutidos en la sección 4.2. Las principales diferencias cuantitativas, consisten en una sobreestimación sistemática de los efectos de las interacciones. Estas diferencias son mayores para los sistemas más concentrados. Para el caso de una separación mayor, $\Delta L = 20\sigma$ (Fig. 4.9), los resultados aproximados también exhiben los mismos rasgos cualitativos de los resultados exactos, tal como la coincidencia entre $\Delta\xi_\alpha^*$ para el dímero y para el trímero. La dependencia de $\Delta\xi_\alpha^*$ en la concentración n^* , ahora difiere, sin embargo, del comportamiento de los resultados exactos, más cuantitativamente, y en especial para los sistemas con mayor concentración. De esta forma, de las Figs. 4.8 y 4.9, uno esperaría que la introducción de la aproximación de homogeneidad sea más útil para trazadoras cortas que para trazadoras

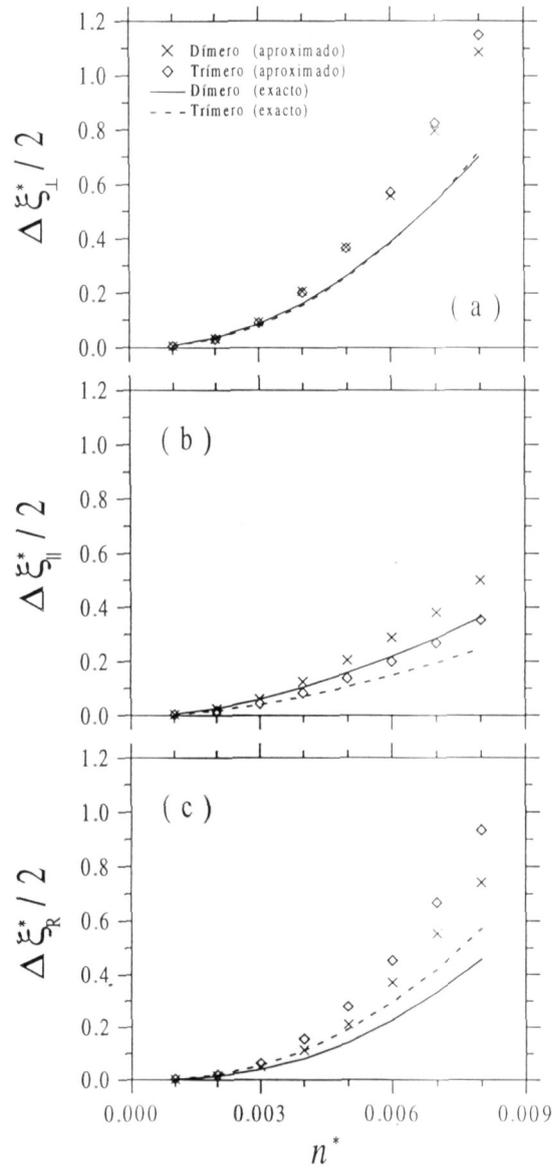


FIGURA 4.8. Pendiente inicial $\Delta \xi_{\alpha}^*/2$ para un dímero ($N_T = 2$) y un trímero ($N_T = 3$), para la separación $\Delta L = 10\sigma$. La curva sólida y la curva en trazos corresponden a los datos usando la expresión exacta para $\Delta \xi_{\alpha}^*$, mientras que los datos mostrados con símbolos corresponden a los resultados derivados con la expresión aproximada para $\Delta \xi_{\alpha}^*$.

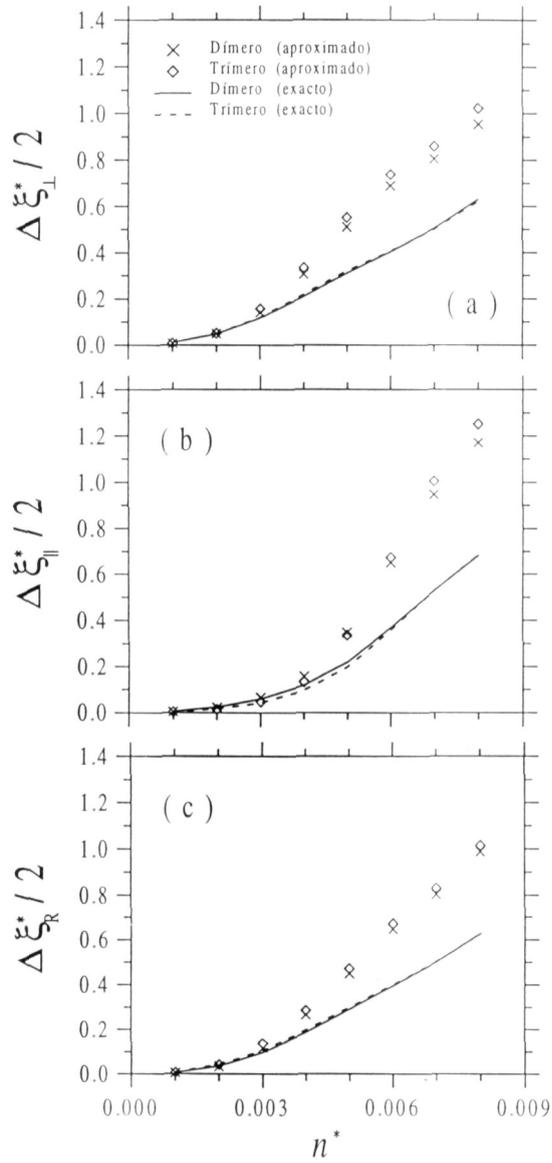


FIGURA 4.9. Lo mismo que en la Fig. 4.8 pero con $\Delta L = 20\sigma$.

más elongadas. Esta conclusión, sin embargo, únicamente se aplica para el valor inicial $\Delta\xi_\alpha^*$ de $\Delta\xi_\alpha(t)$, el cual define el comportamiento de $\langle(\Delta r_\alpha(t))^2\rangle$ en la etapa inicial del régimen de tiempos intermedios, considerado en este capítulo. A tiempos más grandes, el uso de la aproximación de homogeneidad será inevitable [23], y tiene que ser introducida en conjunto con otras aproximaciones para el propagador colectivo $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$. Entonces, sin embargo, no será posible separar los efectos de las varias aproximaciones que es necesario introducir en el cálculo teórico de las principales propiedades de difusión de la trazadora axial para tiempos arbitrarios. De esta manera, el valor de las comparaciones realizadas en las Figs. 4.8 y 4.9 es que ellas nos permiten tener una idea cuantitativa y cualitativa más precisa de los efectos introducidos por una de las aproximaciones simplificadoras más importantes y necesaria para desarrollar un esquema teórico que describa razonablemente el movimiento browniano del modelo.

Capítulo 5

Coeficientes de difusión

En este capítulo continuamos con la presentación y el análisis iniciado en el capítulo anterior de los resultados de nuestro experimento de simulación. Aquí nos abocaremos a la discusión de los resultados correspondientes al régimen de tiempos intermedios. Este régimen se refiere a la transición del régimen de tiempos cortos al régimen de tiempos largos. Es en este régimen transitorio en donde se manifiesta la evolución temporal de los efectos de las interacciones directas entre la partícula trazadora no-esférica y las partículas esféricas en la suspensión circundante. Al igual que en el capítulo anterior, presentaremos primero los resultados de la simulación numérica, discutiendo sus principales características en términos de sus tendencias cualitativas generales y de su significado físico. En la segunda parte de este capítulo, estos resultados exactos serán utilizados como referencia en la discusión de los resultados aproximados que proporciona la teoría de difusión de trazadora no-esférica basada en el formalismo de la ecuación generalizada de Langevin.

5.1 Resultados del experimento de simulación

Las propiedades dinámicas a las que haremos referencia son los coeficientes de difusión dependientes del tiempo $D_{\perp}(t)$, $D_{\parallel}(t)$ y $D_R(t)$, definidos en el capítulo anterior (Ec. (4.2)), los cuales describen el proceso de difusión traslacional y rotacional de la trazadora. Nuestro estudio del proceso de difusión de la trazadora no-esférica comienza aquí con la presentación de los resultados de simulación para $D_{\alpha}(t)$ como función de la concentración n^* de las partículas esféricas, de la distancia de espaciamiento ΔL entre las partículas esféricas que constituyen a la trazadora, y el número de aquellas ($N_T = 2$ (dímero); $N_T = 3$ (trímero)).

En este apartado presentamos los resultados de simulación para los coeficientes de difusión de la trazadora axial, normalizados con el valor D_α^o de $D_\alpha(t)$ en ausencia de interacciones. En las Figs. 5.1 y 5.2 presentamos los resultados para $D_\alpha(t)/D_\alpha^o$ correspondientes al dímero ($N_T = 2$) y al trímero ($N_T = 3$), respectivamente. En ambas figuras, los sistemas, que pueden considerarse como representativos, están caracterizados por la concentración $n^* = 0.002$ y $n^* = 0.008$, y la distancia de separación $\Delta L = 10\sigma$ y $\Delta L = 20\sigma$. En todos los casos, continuaremos tomando fijos los parámetros asociados a la interacción de Yukawa entre partículas, con los valores $z = 0.15$ y $K = 500$.

En la discusión de estos resultados, es útil considerar un límite interesante, correspondiente a una separación infinita entre las partículas de la trazadora, es decir, $\Delta L \rightarrow \infty$. En este aspecto, en el capítulo pasado se examinó la función de fricción en el régimen de tiempos cortos, encontrando que los valores adimensionados $\Delta\xi_\alpha^* = \tau^o \Delta\xi_\alpha(t=0)/\xi_\alpha^o$ se colapsan al valor adimensionado $\Delta\xi^* = \tau^o \Delta\xi(t=0)/\xi^o$ de la función de fricción de una partícula esférica cuando $\Delta L \rightarrow \infty$. Este resultado nos indica que, al menos en el régimen de tiempos cortos y en el límite $\Delta L \rightarrow \infty$, el valor $\Delta\xi_\alpha(t=0)$ de la función de fricción de la trazadora se relaciona con el valor $\Delta\xi(t=0)$ de una partícula esférica en la forma indicada por la Ec. (4.12), es decir,

$$\begin{aligned}\Delta\xi_\perp(t=0) &= N_T \Delta\xi(t=0), \\ \Delta\xi_\parallel(t=0) &= N_T \Delta\xi(t=0), \\ \Delta\xi_R(t=0) &= N_T \mathcal{R}^2 \Delta\xi(t=0).\end{aligned}\tag{5.1}$$

En realidad, este resultado proviene de un argumento intuitivo que es más bien aplicable a los coeficientes estáticos $\Delta\xi_\alpha \equiv \int_0^\infty dt \Delta\xi_\alpha(t)$. Sin embargo, el hecho de que esta propiedad de reescalamiento se satisfaga también a tiempos cortos, como se vió en el capítulo anterior, parece implicar la validez de las Ecs. (5.1), no sólo para $t = 0$, sino para todos los valores de t . Como consecuencia de ello, para tiempos arbitrarios y $\Delta L \rightarrow \infty$, se espera que los coeficientes de difusión $D_\alpha(t)$ de la trazadora axial se relacionen con el coeficiente de difusión $D(t)$ de la partícula esférica de la siguiente manera

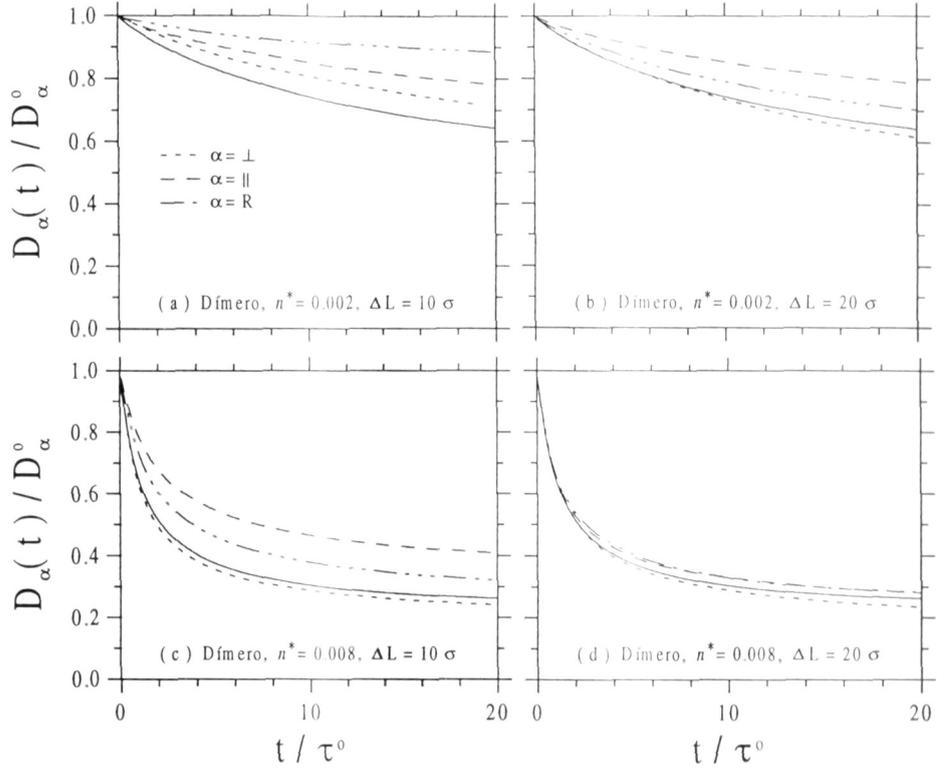


FIGURA 5.1. Coeficientes de difusión normalizados $D_{\alpha}(t)/D_{\alpha}^{\circ}$ para el dímero, calculados de la simulación numérica del sistema. La curva sólida corresponde al coeficiente de difusión de una partícula esférica en el fluido homogéneo (sin la trazadora).

$$\begin{aligned}
 D_{\perp}(t) &= \frac{1}{N_T} D(t), \\
 D_{\parallel}(t) &= \frac{1}{N_T} D(t), \\
 D_R(t) &= \frac{1}{N_T \mathcal{R}^2} D(t).
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

Los resultados de simulación para $D(t)/D^{\circ}$ son mostrados con la curva sólida en las Figs. 5.1 y 5.2, y representan la curva límite sobre la cual esperamos que se colapsen las curvas correspondientes a $D_{\perp}(t)/D_{\perp}^{\circ}$, $D_{\parallel}(t)/D_{\parallel}^{\circ}$ y $D_R(t)/D_R^{\circ}$ en el límite $\Delta L \rightarrow \infty$, es decir, en este límite esperamos que

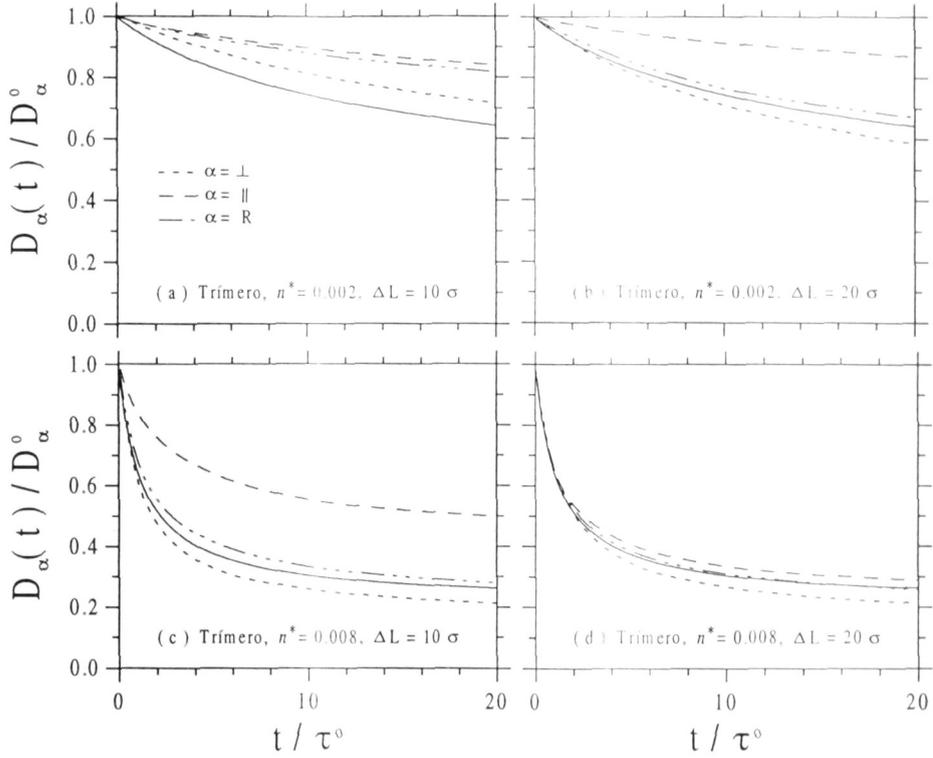


FIGURA 5.2. Lo mismo que en la Fig. 5.1, pero para el trímero.

$$\frac{D(t)}{D^0} = \frac{D_{\perp}(t)}{D_{\perp}^0} = \frac{D_{\parallel}(t)}{D_{\parallel}^0} = \frac{D_R(t)}{D_R^0}, \quad \text{para } \Delta L \rightarrow \infty. \quad (5.3)$$

Las Figs. 5.1.d y 5.2.d, indican que las condiciones más cercanas a este límite corresponden al dímero y al trímero más elongados. Enfocándonos en los resultados mostrados en la Fig. 5.1, podemos ver que el comportamiento decreciente de $D_{\alpha}(t)/D_{\alpha}^0$ es más acentuado en los sistemas con mayor concentración, en donde sabemos que las fuerzas de interacción son grandes. Otra cualidad importante que podemos observar en la Fig. 5.1, se refiere a los coeficientes de difusión traslacional en la dirección longitudinal y transversal al eje axial de la trazadora, en donde encontramos que en general el coeficiente de difusión transversal es menor que el coeficiente de difusión longitudinal, es decir, $D_{\perp}(t)/D_{\perp}^0 < D_{\parallel}(t)/D_{\parallel}^0$, en donde $D_{\perp}^0 = D_{\parallel}^0 = D^0/N_T$ (ver Ec. (2.11)). Esta propiedad se observa en todos los

casos considerados en este trabajo, lo cual nos indica que la trazadora se difunde longitudinalmente con mayor facilidad.

En cuanto a la difusión rotacional, en la Fig. 5.1, podemos ver que el coeficiente de difusión correspondiente, en general, se encuentra entre los valores de los dos coeficientes de difusión traslacional. Sin embargo, en el caso específico del sistema con concentración $n^* = 0.002$ y trazadora corta ($\Delta L = 10\sigma$), encontramos que $D_R(t)$ se desvía muy poco de su valor de difusión rotacional libre, D_R^o . En este caso, podemos observar en la Fig. 3.2 que la distribución local de partículas esféricas alrededor del dímero posee una simetría aproximadamente radial, lo cual nos indica que la difusión corresponde aproximadamente a la difusión rotacional libre de una partícula esférica. Esta observación contrasta con los resultados del coeficiente de difusión rotacional del trímero en el mismo sistema con concentración $n^* = 0.002$ y $\Delta L = 10\sigma$, mostrado en la Fig. 5.2.a. En este caso, la simetría del trímero es marcadamente axial, y esto dificulta la difusión rotacional de la misma. Finalmente, todas estas observaciones que hemos realizado en la Fig. 5.1 (con excepción de la última) son aplicables a la Fig. 5.2 para el trímero.

Otra observación importante que puede hacerse en los datos en las Figs. 5.1 y 5.2 se refiere a la relevancia de la regla de escalamiento expresada en el límite $\Delta L \rightarrow \infty$. Como puede verse en los resultados en las Figs. 5.1 y 5.2, los datos para $D_\alpha(t)/D_\alpha^o$ caen en una banda más estrecha alrededor de $D(t)/D^o$ (curva sólida) para los sistemas con $\Delta L = 20\sigma$ (tanto en el caso del dímero (Fig. 5.1) como en el caso del trímero (Fig. 5.2)), y para la concentración más grande ($n^* = 0.008$), es decir, para los sistemas correspondientes a la Fig. 5.1.d y 5.2.d. Esto es exactamente lo que uno esperaría, ya que la regla de escalamiento esperada en el límite $\Delta L \rightarrow \infty$ debe ser satisfecha más precisamente por los sistemas con $\Delta L = 20\sigma$ que por los sistemas con trazadora más corta ($\Delta L = 10\sigma$). Asimismo, a concentraciones mayores ($n^* = 0.008$), la concentración local $n^{(q)}(\mathbf{r})$ de esferas alrededor de la trazadora tiene una forma más cercana a la superposición de N_T distribuciones radiales centradas en cada partícula de la trazadora, lo cual es una de las condiciones necesarias para que la regla de escalamiento límite se satisfaga. A menor densidad ($n^* = 0.002$ en las Figs. 5.1.b y 5.2.b), la desviación de los diferentes coeficientes dependientes del tiempo $D_\alpha(t)/D_\alpha^o$ del comportamiento límite $D(t)/D^o$ (curva sólida) es considerablemente mayor.

5.2 Resultados teóricos

Adicionalmente, a su determinación directa por medio del experimento simulado, los coeficientes de difusión $D_\alpha(t)$ pueden ser calculados a partir de las expresiones teóricas que se derivan de la Ecuación de Langevin Generalizada (ELG), cuyo resultado principal es una expresión general para la función de fricción $\Delta\xi_\alpha(t)$ que representa la fricción sobre la trazadora debido a las interacciones entre ésta y las partículas esféricas de la suspensión. La relación entre el coeficiente de difusión $D_\alpha(t)$ y la función de fricción $\Delta\xi_\alpha(t)$ se establece con la ayuda de la función de autocorrelación de velocidades $C_\alpha(t) \equiv \langle v_\alpha(t)v_\alpha(0) \rangle$. En efecto, de la definición del desplazamiento cuadrático medio $\langle (\Delta r_\alpha(t))^2 \rangle$ dada en la Ec. (1.59), se sigue que el coeficiente de difusión $D_\alpha(t)$ se relaciona con la función de correlación de velocidades en la siguiente forma

$$D_\alpha(t) = \frac{\langle (\Delta r_\alpha(t))^2 \rangle}{2t} = \int_0^t dt' \left(1 - \frac{t'}{t}\right) C_\alpha(t'), \quad (5.4)$$

mientras que de la EGL para la trazadora (Ec. (1.54)) se deriva la función de correlación de velocidades $C_\alpha(t)$, para la cual su transformada de Laplace en el régimen difusivo es la expresión exacta dada por la Ec. (1.57) que aquí reproducimos

$$\tilde{C}_\alpha(z) = \frac{k_B T}{\xi_\alpha^o + \Delta\tilde{\xi}_\alpha(z)}. \quad (5.5)$$

De esta manera se establece la conexión entre el coeficiente de difusión $D_\alpha(t)$ y la función de fricción $\Delta\xi_\alpha(t)$. Las Ecs. (5.4) y (5.5), manifiestan la importancia de la función de fricción $\Delta\xi_\alpha(t)$ en la determinación del coeficiente de difusión $D_\alpha(t)$, en donde el resultado exacto para la función de fricción $\Delta\xi_\alpha(t)$ está dado por la Ec. (1.48), que puede ser escrita como

$$\Delta\xi_\alpha(t) = - \int d^2 r_1 \int d^2 r_2 \left[K_{\mathbf{r}_1}^{(\alpha)} \psi(\mathbf{r}_1) \right] \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) \left[K_{\mathbf{r}_2}^{(\alpha)} n^{eq}(\mathbf{r}_2) \right], \quad (5.6)$$

donde $\psi(\mathbf{r})$ es el potencial de interacción entre la trazadora y una partícula esférica circundante localizada en \mathbf{r} , $n^{eq}(\mathbf{r})$ es el perfil de distribución estática en equilibrio de las partículas esféricas alrededor de la trazadora. $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t)$ es el propagador de difusión colectiva del sistema, y $K_{\mathbf{r}}^{(\alpha)}$ son operadores definidos en la Ec. (1.52). Esta expresión, Ec. (5.6), si bien es exacta, sólo es posible evaluarla en forma aproximada por la siguiente razón. Notemos que en esta expresión exacta para $\Delta\xi_\alpha(t)$, el propagador de difusión colectiva $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t)$ depende de la posición de dos partículas esféricas localizadas en \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 , las cuales se difunden bajo la influencia del campo de fuerzas inducido por la trazadora localizada en el origen del sistema de referencia. Por lo tanto, resulta casi imposible determinar en forma exacta esta función. Para enfrentar este problema se introduce una aproximación para el propagador de difusión colectiva $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t)$ la cual consiste en ignorar la inhomogeneidad producida por la trazadora. En tales condiciones, el propagador sólo depende de la distancia de separación entre las partículas esféricas, es decir, $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) \approx \chi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|; t)$. Esta suposición es conocida como *aproximación de homogeneidad* y permite reescribir la función de fricción $\Delta\xi_\alpha(t)$ (Ec. (5.6)), introduciendo transformadas de Fourier, de la siguiente forma

$$\Delta\xi_\alpha(t) = \frac{k_B T n}{4\pi^2} \int d^2k |\tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\alpha)} H(\mathbf{k})|^2 \frac{\chi(k; t)}{S(k)}, \quad (5.7)$$

donde $S(k)$ es el factor de estructura estático del sistema homogéneo (sin la trazadora), $H(\mathbf{k})$ es la transformada de Fourier de la función $H(\mathbf{r}) \equiv G(\mathbf{r}) - 1$, en donde $G(\mathbf{r}) = n^{eq}(\mathbf{r})/n$ es la función de distribución local de partículas esféricas alrededor de la trazadora. Tanto para $S(k)$ como para $n^{eq}(\mathbf{r})$ podemos, y así lo haremos aquí, utilizar los resultados calculados con la simulación numérica del modelo. $\tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\alpha)}$ son los operadores definidos por la Ec. (1.61). Sin embargo, en esta expresión aproximada para $\Delta\xi_\alpha(t)$, la transformada de Fourier del propagador, $\chi(k; t)$, es aún una cantidad que requiere de aproximaciones adicionales para poder determinarla, y para este fin, en este trabajo utilizaremos la Ley de Fick con desacoplamiento. Esta consiste [23] en desacoplar la difusión colectiva de las partículas esféricas circundantes, de la autodifusión de la trazadora, es decir, en escribir a $\chi(k; t)$ como

$$\chi(k; t) \approx \chi_s(k; t)\chi_c(k; t), \quad (5.8)$$

en donde $\chi_s(k; t)$ es el propagador de autodifusión libre de la trazadora y $\chi_c(k; t)$ es el propagador de difusión colectiva de las partículas esféricas en el sistema homogéneo. Estas funciones, a su vez, son aproximadas con sus expresiones exactas en el régimen de tiempos cortos, es decir

$$\chi_s(k; t) \approx \exp(-k^2 D_{CM} t), \quad (5.9)$$

$$\chi_c(k; t) \approx \exp\left(-k^2 \frac{D^o}{S(k)} t\right), \quad (5.10)$$

donde $D_{CM} \equiv (D_{\perp}^o + D_{\parallel}^o)/2$ es el coeficiente de difusión libre del centro de masa de la trazadora. Cabe destacar que la expresión dada en la Ec. (5.9) es en realidad la expresión exacta en el régimen de tiempos cortos para el propagador que describe la autodifusión de una partícula esférica libre cuyo coeficiente de difusión es D_{CM} , mientras que la expresión dada por la Ec. (5.10) es la expresión exacta en el régimen de tiempos cortos para el propagador que describe la difusión colectiva del sistema homogéneo (sin la trazadora axial) de partículas esféricas interactuantes. Las Ecs. (5.8), (5.9) y (5.10) constituyen la aproximación de Fick con desacoplamiento para $\chi(k; t)$, con la cual se completa el esquema teórico para determinar $D_{\alpha}(t)$.

Para efectos de complementar la descripción de los resultados teóricos de $D_{\alpha}(t)$, presentaremos en forma adicional los resultados teóricos para el caso de la trazadora con separación infinita, $\Delta L \rightarrow \infty$. En este caso, la expresión para la función de fricción (Ec. (5.7)) en el límite $\Delta L \rightarrow \infty$ es la siguiente

$$\lim_{\Delta L \rightarrow \infty} \Delta \xi_{\alpha}(t) = A_{\alpha} \frac{k_B T n}{4\pi} \int_0^{\infty} dk k^3 h^2(k) \frac{\chi(k; t)}{S(k)}, \quad (5.11)$$

donde $A_{\perp} = A_{\parallel} = N_t$ y $A_R = N_T \mathcal{R}^2$, y $h(k) = (S(k) - 1)/n$. La derivación de esta expresión límite para la función de fricción (Ec. (5.11)) se encuentra detallada en

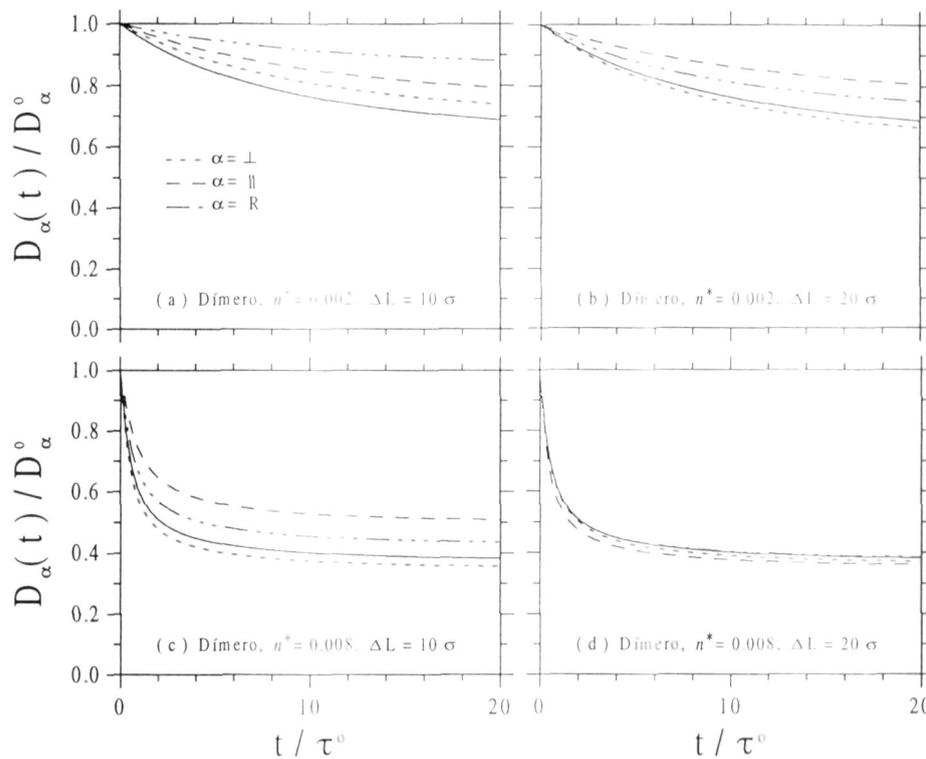


FIGURA 5.3. Coeficientes de difusión normalizados $D_{\alpha}(t)/D_{\alpha}^0$ para el dímero, calculados con la teoría. La curva sólida corresponde al coeficiente de difusión de la trazadora en el límite $\Delta L \rightarrow \infty$.

el apéndice B. Los resultados teóricos para $D_{\alpha}(t)$ que se calculan de esta expresión son ilustrados con la curva sólida en las Figs. 5.3 y 5.4.

Los resultados teóricos para $D_{\alpha}(t)$ son ilustrados en las Figs. 5.3 y 5.4 para el dímero y el trímero, respectivamente. Estos resultados corresponden a los sistemas con la concentración reducida $n^* = 0.002$ y 0.008 , y separación entre partículas $\Delta L = 10\sigma$ y 20σ . En primera instancia, nos enfocaremos en la descripción de las características que exhiben los coeficientes de difusión traslacional para enseguida describir el coeficiente de difusión rotacional. De esta manera, nuestra primera observación se refiere a la comparación entre los coeficientes de difusión en las direcciones paralela y perpendicular. En este caso, en las Figs. 5.3 y 5.4 se puede ver que, tal como se observó en los resultados exactos de simulación, aquí también

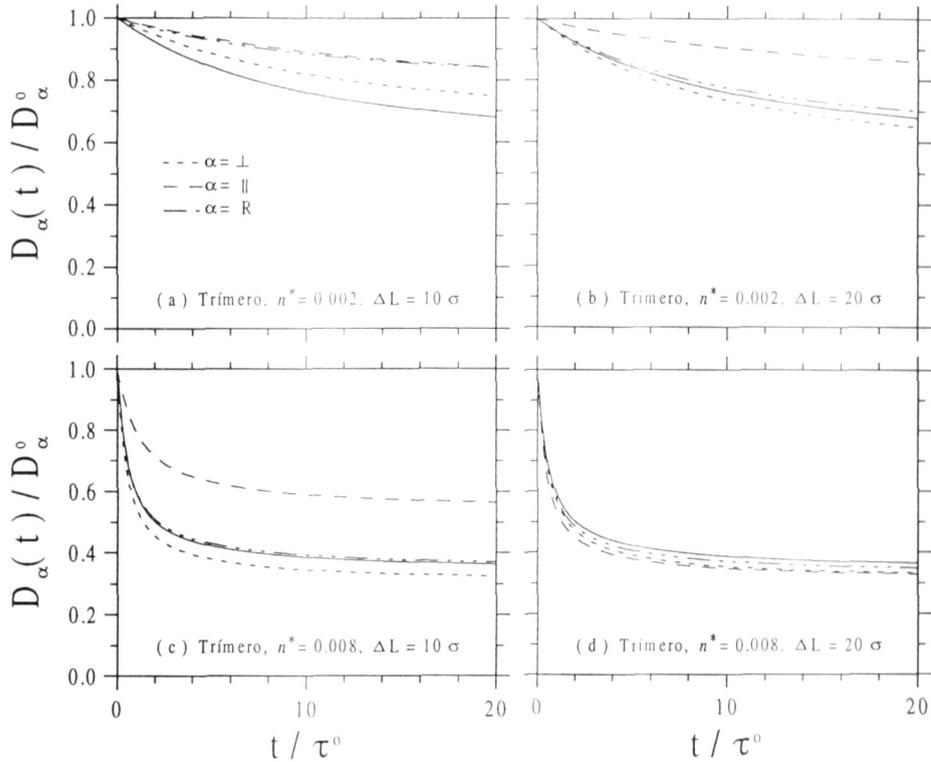


FIGURA 5.4. Lo mismo que en la Fig. 5.3 pero para el trímero.

el coeficiente de difusión longitudinal es en general mayor que el coeficiente de difusión transversal, es decir $D_{\parallel}(t) > D_{\perp}(t)$. Esto nos indica que, de acuerdo a nuestros resultados aproximados, la difusión longitudinal de la trazadora axial presenta, en general, menor dificultad. Sin embargo, observamos excepciones, ya que para los sistemas con la concentración reducida $n^* = 0.008$ y la separación $\Delta L = 20\sigma$ encontramos que $D_{\parallel}(t) < D_{\perp}(t)$, lo cual nos indica que los efectos de las aproximaciones introducidas son importantes para tales sistemas.

A pesar de la discrepancia de los resultados teóricos de $D_{\perp}(t)$ y $D_{\parallel}(t)$ con respecto a los resultados de simulación para estos sistemas, en las Figs. 5.3.d y 5.4.d podemos ver que los coeficientes $D_{\perp}(t)$ y $D_{\parallel}(t)$ se aproximan a su valor límite (curva sólida) de separación infinita, $\Delta L \rightarrow \infty$. Esta observación establece que las predicciones teóricas describen bien el comportamiento cercano al de separación infinita, $\Delta L \rightarrow \infty$, en las mismas circunstancias en que esto ocurre en los resul-

tados de simulación, es decir, para $\Delta L = 20\sigma$ y $n^* = 0.008$. Por otra parte, el límite $\Delta L \rightarrow \infty$ para $D_\alpha(t)/D_\alpha^o$ que la teoría predice es independiente del valor de α ($\alpha = \perp, \parallel, R$), en acuerdo con los resultados de simulación. Sin embargo, los resultados teóricos para $D_\alpha(t)/D_\alpha^o$ en el límite $\Delta L \rightarrow \infty$ dependen del número N_T de partículas esféricas que constituyen a la trazadora, lo cual está en desacuerdo con los resultados de simulación cuyo resultado para $D_\alpha(t)/D_\alpha^o$ en el límite $\Delta L \rightarrow \infty$ no depende de N_T ni del tipo de componente α . Esta discrepancia entre la teoría y los datos de simulación tiene su origen en la aproximación de Fick con desacoplamiento, que introducimos anteriormente.

Para el coeficiente de difusión rotacional $D_R(t)$, ilustrado en las Figs. 5.3 y 5.4, encontramos que, en general, su valor se encuentra entre los valores de los coeficientes de difusión $D_\perp(t)$ y $D_\parallel(t)$. Esta observación describe la misma cualidad encontrada en los resultados de simulación, en donde, además, encontramos que para el caso del sistema con concentración reducida $n^* = 0.002$ y separación $\Delta L = 10\sigma$, el coeficiente de difusión rotacional exacto se desvía sólo ligeramente de su valor de difusión rotacional libre, hecho cualitativo que el resultado teóricos para $D_R(t)$ describe bien, como lo ilustra la Fig. 5.3.a. Sin embargo, para el sistema con concentración $n^* = 0.008$ y separación $\Delta L = 20\sigma$, el coeficiente de difusión rotacional teórico $D_R(t)$ es ligeramente mayor a cualquiera de los dos coeficientes de difusión traslacional $D_\perp(t)$ y $D_\parallel(t)$, pero se aproxima al valor límite de separación infinita, $\Delta L \rightarrow \infty$. Este hecho contrasta con los resultados de simulación.

La descripción de las principales propiedades cualitativas de los resultados teóricos que hemos presentado no muestra con claridad las propiedades cuantitativas de los mismos. Para este efecto, en la Fig. 5.5 presentamos una comparación directa entre los resultados teóricos que acabamos de describir y los resultados de simulación de $D_\alpha(t)$ que hemos analizado en la sección anterior. En las Figs. 5.5.a, 5.5.c y 5.5.e presentamos los resultados para los coeficientes de difusión $D_\alpha(t)$ del dímero con separación $\Delta L = 10\sigma$ para el sistema con concentración $n^* = 0.002$, mientras que en las Figs. 5.5.b, 5.5.d y 5.5.f, se presentan los coeficientes para el dímero con separación $\Delta L = 20\sigma$ en el sistema con concentración $n^* = 0.008$. Nuestra primera observación en esta comparación entre los resultados teóricos y los de simulación para $D_\alpha(t)$ se refiere a los valores a tiempos cortos y muy en especial a la pendiente inicial de $D_\alpha(t)/D_\alpha^o$, en donde en la Fig. 5.5 podemos ver el buen

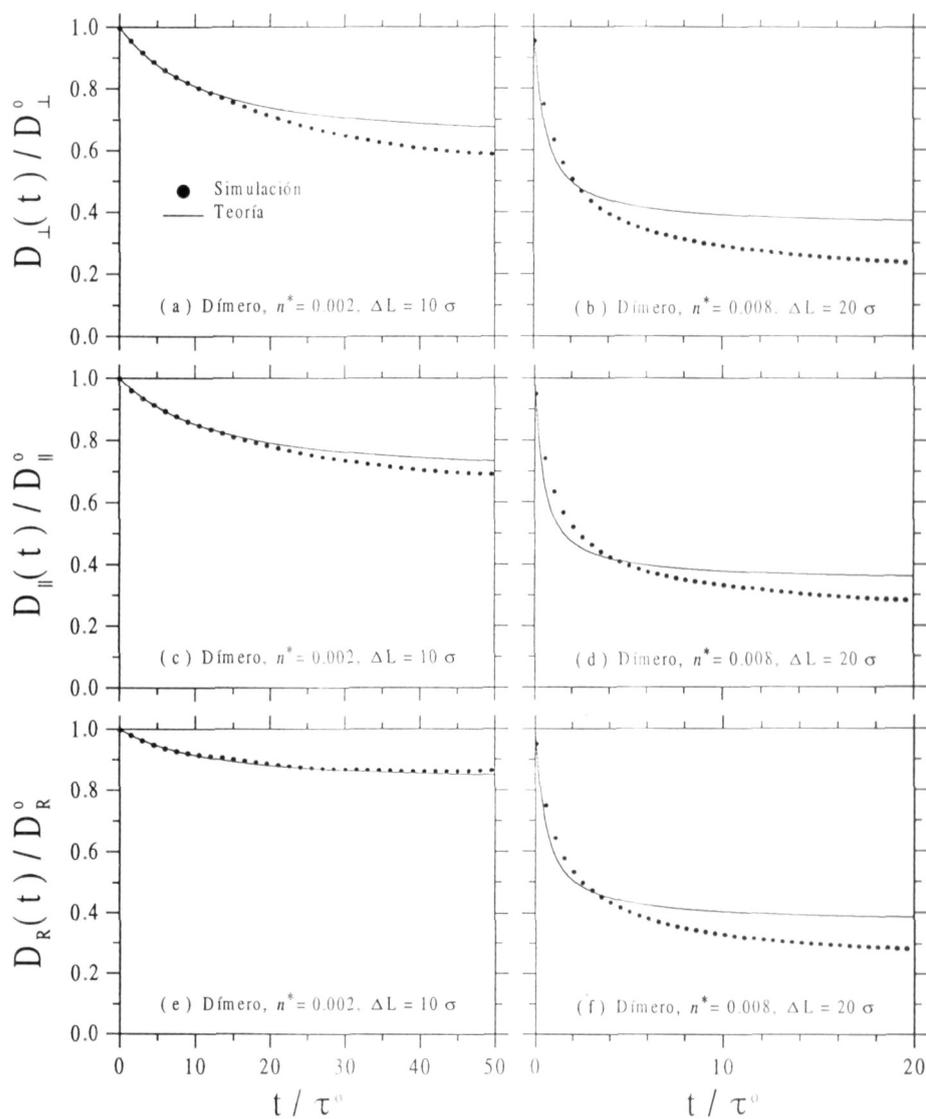


FIGURA 5.5. Comparación entre los datos de $D_{\alpha}(t)/D_{\alpha}^0$ calculados con la teoría y la simulación.

acuerdo entre teoría y simulación para los resultados correspondientes al sistema con concentración $n^* = 0.002$. En este caso, en el capítulo 4, referente a la función de fricción evaluada a tiempos cortos $\Delta\xi_\alpha^*/2$ (que no es otra cosa que la pendiente inicial de $D_\alpha(t)/D_\alpha^o$), hemos indicado que los resultados teóricos están en buen acuerdo cuantitativo con los resultados exactos de simulación para los sistemas con baja concentración, mientras que las principales discrepancias cuantitativas ocurren para los sistemas con mayor concentración. De esta manera, lo que observamos en la Fig. 5.5 sólo es réplica de lo anterior. Sin embargo, para el sistema con concentración $n^* = 0.002$, podemos ver que el buen acuerdo entre la teoría y la simulación se extiende más allá del régimen de tiempos cortos hasta los valores en el tiempo t para los cuales los efectos de la aproximación de Fick que introducimos en la teoría empiezan a ser importantes. Para el caso de tiempos intermedios, la Fig. 5.5 nos muestra que los resultados teóricos de $D_\alpha(t)$, están en general por encima de los resultados de la simulación. De este análisis comparativo podemos establecer que los resultados teóricos de $D_\alpha(t)$ describen las principales cualidades de los resultados de simulación, en donde además, el acuerdo cuantitativo es bueno para los sistemas con baja concentración.

5.3 Aproximación de superposición

Los resultados teóricos que acabamos de analizar en la sección anterior se pueden considerar como “*semiexactos*” dado que en el cálculo de los coeficientes $D_\alpha(t)$ se usan los resultados exactos de simulación para el perfil de concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$ y para la función de distribución radial $g(r)$, en la expresión aproximada para $\Delta\xi_\alpha(t)$ proporcionada por la ecuación generalizada de Langevin. Las únicas aproximaciones que están presentes en esta expresión teórica son las aproximaciones de homogeneidad y la aproximación de Fick con desacoplamiento. Como lo hemos indicado en el capítulo 3, referente a los resultados de las propiedades estáticas de nuestro modelo, la función de distribución local $n^{eq}(\mathbf{r})$ derivada de la simulación numérica requiere de un extenso cálculo numérico, lo cual propicia la búsqueda de rutas alternativas para su evaluación. La aproximación de superposición introducida en el capítulo 1 (ver Ecs. (1.11) y (1.12) determina en forma

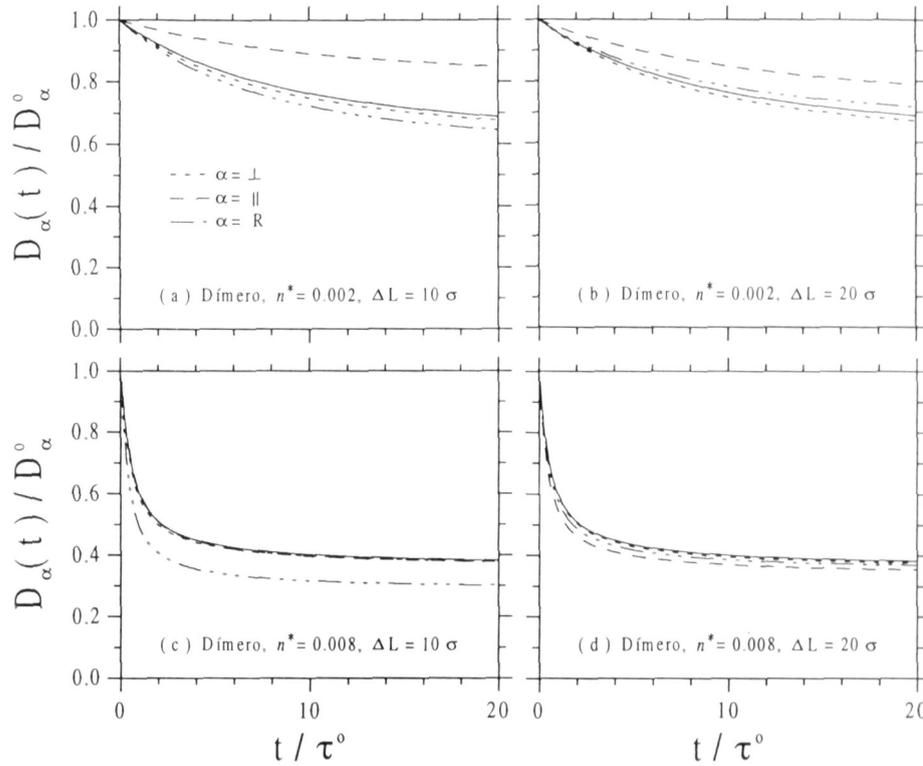


FIGURA 5.6. Coeficientes de difusión normalizados $D_\alpha(t)/D_\alpha^0$ para el dímero, calculados con la teoría y la función $n^{eq}(\mathbf{r})$ calculada con la aproximación de superposición. La curva sólida corresponde al coeficiente de difusión de la trazadora en el límite $\Delta L \rightarrow \infty$.

aproximada la función de distribución local $n^{eq}(\mathbf{r})$ a partir del resultado exacto para la función de distribución radial $g(r)$. La aproximación de superposición fue analizada en detalle en el capítulo 3 y posteriormente en el capítulo 4 bajo el contexto de la evaluación de las propiedades dinámicas de la trazadora en el régimen de tiempos muy cortos.

En este apartado revisamos nuevamente la utilidad de la aproximación de superposición en el contexto de la evaluación de las propiedades dinámicas de la trazadora en el régimen de tiempos intermedios. Los resultados de $D_\alpha(t)$ son entonces calculados con el esquema teórico de la sección pasada y los datos de la función de distribución local $n^{eq}(\mathbf{r})$ evaluada con la aproximación de superposición. Los resultados aproximados de $D_\alpha(t)$ son mostrados en las Figs. 5.6 y 5.7 para

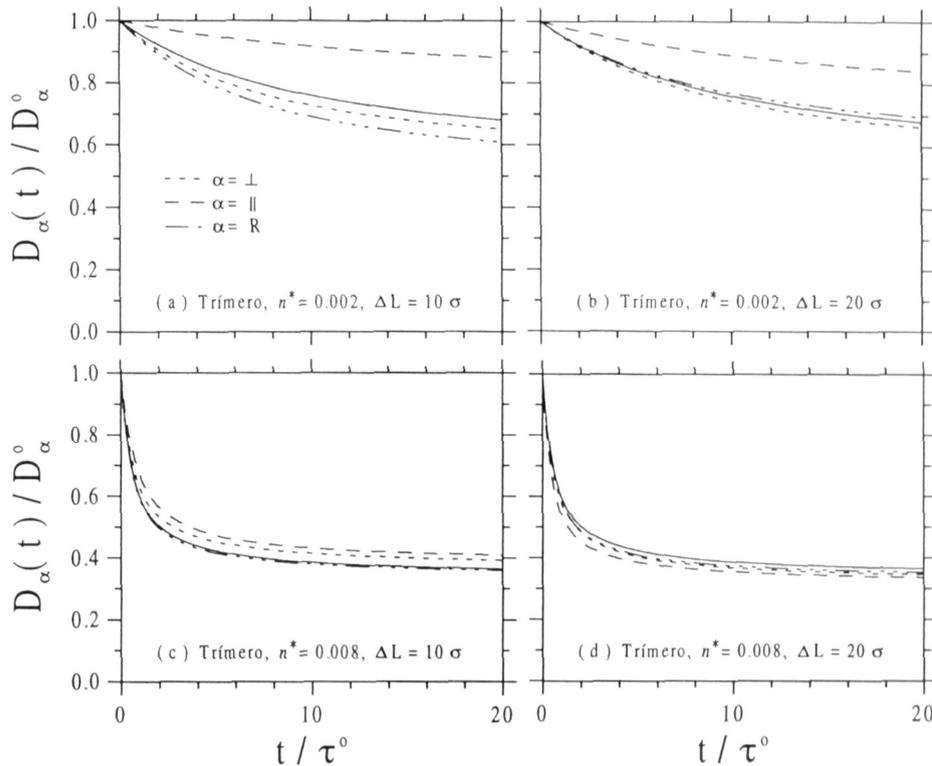


FIGURA 5.7. Lo mismo que en la Fig. 5.6 pero para el trímero.

el caso de un dímero y un trímero, respectivamente. Los sistemas que empleamos en estas ilustraciones son los mismos que hemos empleado en las Figs. 5.3 y 5.4, es decir, son sistemas caracterizados por la concentración $n^* = 0.002$ y 0.008 , con separación $\Delta L = 10\sigma$ y 20σ entre las partículas que conforman a la trazadora.

Para efecto de complementar la descripción de los resultados aproximados de $D_\alpha(t)$, en las Figs. 5.6 y 5.7 hemos incluido los resultados teóricos para la trazadora con longitud infinita, es decir $\Delta L \rightarrow \infty$. Estos resultados (mostrados con la curva sólida) se generan del resultado teórico para $\Delta\xi_\alpha(t)$ en el límite $\Delta L \rightarrow \infty$ que está indicado en la Ec. (5.11) y derivado en el apéndice B.

En la descripción de los resultados aproximados nos enfocaremos en los sistemas con la separación $\Delta L = 10\sigma$ entre las partículas de la trazadora, dado que los resultados para $\Delta L = 20\sigma$ son aproximadamente idénticos a los resultados semiexactos de la sección anterior, cuyas propiedades cualitativas y cuantitativas

con respecto a los resultados exactos de simulación fueron descritas antes. Para el caso con $\Delta L = 10\sigma$, por su parte, las Figs. 5.6 y 5.7 nos muestran propiedades cualitativas que se encuentran en desacuerdo con los resultados de simulación. Así, por ejemplo, encontramos que los coeficientes de difusión $D_{\perp}(t)$ y $D_{\parallel}(t)$ tienden a colapsarse al coeficiente correspondiente al caso con $\Delta L \rightarrow \infty$ en el sistema con concentración $n^* = 0.008$, mientras que los resultados de simulación presentan un claro distanciamiento entre estos coeficientes. Otra cualidad que no está presente en los resultados exactos de $D_{\alpha}(t)$ pero que manifiestan los resultados aproximados de estas figuras es el siguiente. El coeficiente de difusión rotacional $D_R(t)$ aproximado es menor que los coeficientes de traslación $D_{\perp}(t)$ y $D_{\parallel}(t)$. Esta cualidad que hemos mencionado para el coeficiente de difusión rotacional aproximado $D_R(t)$ contrasta con los datos exactos de simulación de $D_R(t)$ que se encuentra entre los valores exactos de los coeficientes de traslación para el sistema más concentrado, y es mayor que éstos (desviándose ligeramente de su valor de difusión rotacional libre) para los sistemas con baja concentración. Estas discrepancias ponen de manifiesto que los efectos de la aproximación de superposición son importantes para la trazadora con $\Delta L = 10\sigma$, mientras que los mismos efectos son apenas perceptibles para la trazadora con $\Delta L = 20\sigma$, lo cual nos indica que la aproximación de superposición es un buen recurso para tratar al menos el caso de trazadoras con separación $\Delta L \geq 20\sigma$.

En la Fig. 5.8 presentamos ahora una comparación directa entre los resultados aproximados de $D_{\alpha}(t)$ y los resultados exactos de simulación. La Fig. 5.8 presenta los resultados de los coeficientes de difusión de un dímero para los mismos sistemas que presentamos en la Fig. 5.5. De esta manera, comparando directamente las Figs. 5.5 y 5.8 podemos ver que los resultados correspondientes para el dímero con separación $\Delta L = 20\sigma$ son aproximadamente idénticos y, por lo tanto, podemos centrar nuestra atención sólo en los resultados correspondientes al caso $\Delta L = 10\sigma$. En la Fig. 5.8, y para la trazadora con $\Delta L = 10\sigma$, podemos ver el desacuerdo entre los resultados aproximados de $D_{\alpha}(t)$ y los resultados de simulación, principalmente para el caso del coeficiente de difusión rotacional, en donde se puede ver un claro distanciamiento entre los resultados aproximados y simulados. Esta observación para el coeficiente de difusión rotacional contrasta con los resultados semiexactos que hemos presentado en la Fig. 5.5.e, en donde el acuerdo con los resultados de

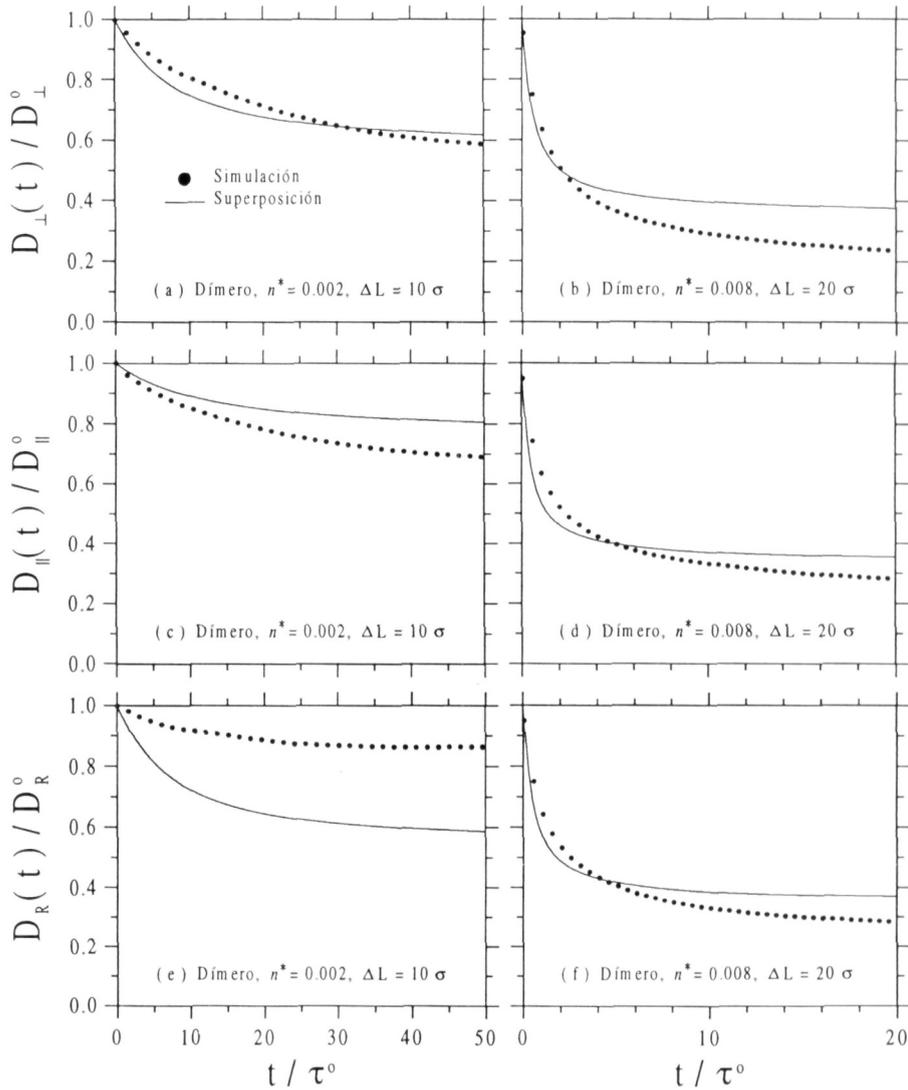


FIGURA 5.8. Comparación entre los datos de $D_\alpha(t)/D_\alpha^0$ calculados con la teoría y la aproximación de superposición, y los datos de $D_\alpha(t)/D_\alpha^0$ obtenidos de la simulación.

simulación es excelente. Otro hecho que llama la atención en la Fig. 5.8.e es el siguiente. El resultado aproximado de $D_R(t)$ sobreestima los efectos de las interacciones, dando una reducción en $D_R(t)/D_R^o$ mucho mayor que en los resultados exactos de simulación. Esta última observación difiere de lo que hemos encontrado en la comparación entre los resultados semiexactos y de simulación (Fig. 5.5), en donde, en general, los resultados semiexactos están por encima de los resultados de simulación en todos los casos ilustrados. El efecto de la aproximación de superposición también se manifiesta en la pendiente inicial de $D_\alpha(t)$, en donde, como hemos indicado en la sección anterior, los resultados semiexactos (Fig. 5.5) presentan un excelente acuerdo cuantitativo con los resultados de simulación en el régimen de tiempos cortos, mientras que en la Fig. 5.8, podemos ver que los resultados aproximados difieren de los resultados de simulación en dicho régimen temporal. De todo lo que hemos indicado anteriormente, podemos establecer que la aproximación de superposición presenta un buen acuerdo cualitativo y cuantitativo sólo para los sistemas caracterizados por una trazadora axial con $\Delta L \geq 20\sigma$. Para trazadoras menos elongadas (*i.e.*, $\Delta L = 10\sigma$), la aproximación de superposición introduce imprecisiones apreciables, consistentes en una sobreestimación de los efectos de las interacciones sobre todo en el coeficiente de difusión rotacional. Esto puede ser entendido como un efecto de la “descorrelación” que introduce la aproximación de superposición entre la distribución de esferas libres alrededor de cada una de las esferas que constituyen a la trazadora, lo cual reduce los efectos de apantallamiento que sí describe correctamente la $n^{eq}(\mathbf{r})$ exacta. Esto concluye la presentación de los resultados para $D_\alpha(t)$ en el régimen de tiempos intermedios. En el siguiente capítulo, concluiremos nuestra presentación con el análisis de los resultados para el coeficiente de difusión de tiempos largos $D_\alpha^L \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} D_\alpha(t)$.

Capítulo 6

Régimen de tiempos largos

En el capítulo pasado analizamos los resultados de simulación y las predicciones teóricas para los coeficientes de difusión $D_{\perp}(t)$, $D_{\parallel}(t)$ y $D_R(t)$ de la trazadora axial en el régimen temporal de transición o régimen de tiempos intermedios. En este capítulo continuamos con el análisis de los resultados para $D_{\alpha}(t)$ (con $\alpha = \perp, \parallel, R$) en el régimen asintótico de tiempos largos. El comportamiento de $D_{\alpha}(t)$ en este régimen está caracterizado por un sólo parámetro, conocido como coeficiente de difusión a tiempos largos, y definido como

$$D_{\alpha}^L \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} D_{\alpha}(t), \quad (\alpha = \perp, \parallel, R). \quad (6.1)$$

Por otra parte, dado que el experimento de simulación sólo es capaz de registrar el comportamiento difusivo de la trazadora en el régimen de tiempos intermedios, el análisis de los resultados que presentamos aquí se basa exclusivamente en las predicciones teóricas para D_{α}^L . Estos cálculos teóricos involucran propiedades estáticas que son derivadas de la simulación numérica, tales como la función de distribución local de las partículas esféricas alrededor de la trazadora. Estos resultados teóricos para D_{α}^L son usados como referencia para evaluar el efecto que tendría introducir la aproximación de superposición de Kirkwood en la evaluación de D_{α}^L . Adicionalmente, los resultados teóricos de referencia son comparados con los valores D_{α}^L que resultan de extrapolar los datos de simulación de $D_{\alpha}(t)$ calculados en el régimen de tiempos intermedios. Este capítulo, referente a los coeficientes D_{α}^L de un dímero, finaliza con el análisis de los resultados de D_{α}^L correspondientes al sistema de esferas duras.

6.1 Resultados

En este apartado damos inicio a la presentación de los resultados teóricos de los coeficientes de difusión en el régimen de tiempos largos, D_α^L . Estos coeficientes D_α^L se relacionan con los coeficientes de fricción estáticos $\xi_\alpha \equiv \xi_\alpha^o + \Delta\xi_\alpha$ a través de la relación de Einstein

$$D_\alpha^L = \frac{k_B T}{\xi_\alpha^o + \Delta\xi_\alpha}, \quad (6.2)$$

en donde el coeficiente estático de fricción $\Delta\xi_\alpha$ representa la fricción por efectos de las interacciones entre la trazadora y las partículas esféricas de la suspensión. Este coeficiente de fricción estático $\Delta\xi_\alpha$ es la integral temporal de la función de fricción dependiente del tiempo $\Delta\xi_\alpha(t)$. En este trabajo, $\Delta\xi_\alpha(t)$ es calculado a partir de la expresión proporcionada por la ecuación de Langevin en la cual se introducen la aproximación de homogeneidad y la aproximación de Fick con desacoplamiento. De esta manera, la expresión aproximada para el coeficiente de fricción estático $\Delta\xi_\alpha$ es la siguiente

$$\Delta\xi_\alpha = \int_0^\infty dt \Delta\xi_\alpha(t) = \frac{k_B T n}{(2\pi)^2} \int d^2 k \frac{|\tilde{K}_\mathbf{k}^{(\alpha)} H(\mathbf{k})|^2}{k^2 (S(k) D_{CM} + D^o)}. \quad (6.3)$$

Los resultados para D_α^L que se derivan de las Ecs. (6.2) y (6.3) son presentados en la Fig. 6.1. Para completar la descripción de los mismos hemos incluido también los resultados de D_α^L para el caso particular de trazadora con longitud infinita (curva sólida). Las expresiones teóricas de los coeficientes de fricción estáticos $\Delta\xi_\alpha$ para la trazadora con $\Delta L \rightarrow \infty$ pueden fácilmente derivarse con ayuda del resultado límite para $|\tilde{K}_\mathbf{k}^{(\alpha)} H(\mathbf{k})|^2$, que es derivado y discutido en el apéndice B, el cual está dado por la Ec. (B.6) que en seguida reproducimos

$$\lim_{\Delta L \rightarrow \infty} |\tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\alpha)} H(\mathbf{k})|^2 = \begin{cases} N_T k_x^2 h^2(k) & \alpha = \perp; \\ N_T k_y^2 h^2(k) & \alpha = \parallel; \\ N_T k_x^2 \mathcal{R}^2 h^2(k) & \alpha = R. \end{cases} \quad (6.4)$$

De esta manera, la expresión para el coeficiente de fricción estático $\Delta\xi_\alpha$ para la trazadora con $\Delta L \rightarrow \infty$ es la siguiente

$$\lim_{\Delta L \rightarrow \infty} \Delta\xi_\alpha = A_\alpha \frac{k_B T n}{4\pi} \int_0^\infty dk \frac{k h^2(k)}{S(k) D_{CM} + D^o}, \quad (6.5)$$

donde $A_\perp = A_\parallel = N_T$ y $A_R = N_T \mathcal{R}^2$.

En la Fig. 6.1 presentamos los resultados para los coeficientes de difusión D_α^L normalizados con los coeficientes de difusión libre, es decir D_α^L/D_α^o . Estos coeficientes de difusión normalizados son presentados en la Fig. 6.1 para exhibir su comportamiento con la concentración reducida n^* de las partículas esféricas de la suspensión, para dos tipos de trazadora, a saber, un dímero con separación $\Delta L = 10\sigma$ y 20σ , respectivamente. Nuestra primera observación general de estos resultados concierne al comportamiento decreciente de D_α^L/D_α^o con n^* . Sin embargo, podemos ver que para los sistemas con $\Delta L = 20\sigma$ y alta concentración n^* , los coeficientes de difusión normalizados tienen un ligero comportamiento creciente que converge al resultado límite (curva sólida). Este peculiar comportamiento tiene su origen en el hecho de que para estos sistemas existe una probabilidad no nula de encontrar una partícula de la suspensión entre las partículas que conforman al dímero y, por lo tanto, destruye el apantallamiento mutuo entre las partículas del dímero. Este hecho fue revisado en detalle en el capítulo 3 (ver, por ejemplo, el caso ilustrado en la Fig. 3.7).

En esta Fig. 6.1 destaca también el comportamiento del coeficiente normalizado asociado a la difusión rotacional, D_R^L/D_R^o , el cual, como función de la concentración

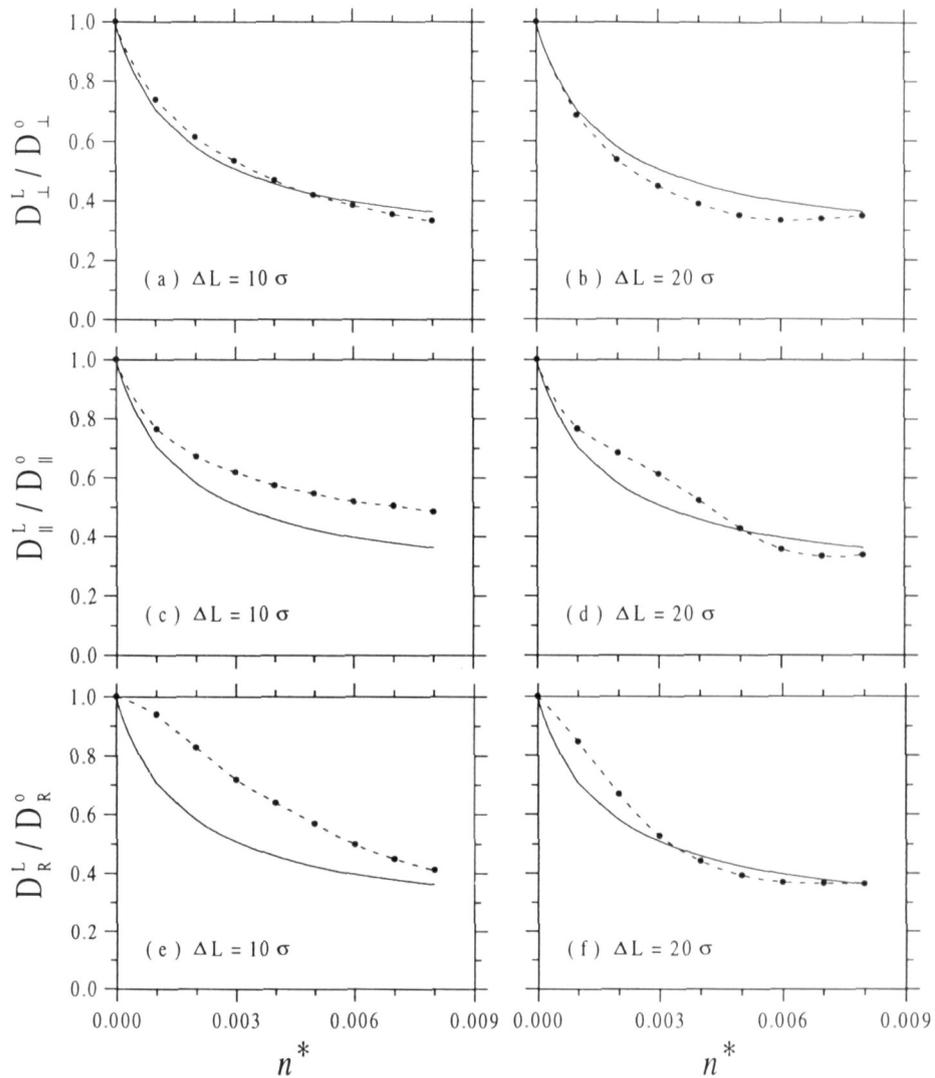


FIGURA 6.1. Coeficientes de difusión asintóticos normalizados, $D_{\alpha}^L / D_{\alpha}^0$, en función de la concentración reducida n^* de las partículas esféricas circundantes, para el dímero con la distancia ΔL indicada. La curva sólida representa el comportamiento de $D_{\alpha}^L / D_{\alpha}^0$ para la trazadora con $\Delta L \rightarrow \infty$.

n^* , decrece lentamente para los sistemas con baja y alta concentración, mientras que su tasa de decrecimiento aumenta para los sistemas con concentración intermedia. Esta observación nos indica que para los sistemas con muy baja concentración, el coeficiente de difusión D_R^L no difiere mucho del valor D_R^o , lo cual nos permite concluir que los efectos de las interacciones directas entre la trazadora axial y las partículas esféricas de la suspensión es mínima, principalmente, porque la simetría efectiva de la trazadora (definida por la zona de exclusión de la misma) es aproximadamente radial (con mayor claridad si $\Delta L = 10\sigma$). Para los sistemas con concentración intermedia los efectos de las interacciones son importantes y propician que conforme aumenta la concentración n los valores para D_R^L se aproximan a su valor de saturación.

Otra observación general que podemos notar en la Fig. 6.1 tiene que ver con el comportamiento de D_α^L/D_α^o con la distancia de separación ΔL entre las partículas que conforman al dímero. En efecto, en la Fig. 6.1 podemos ver que los diferentes valores para D_α^L/D_α^o están contenidos en una banda que está centrada en la curva límite (curva sólida), y para la cual el ancho de la misma disminuye con ΔL , indicándonos con ello que los resultados para D_α^L/D_α^o se aproximan a la curva límite conforme $\Delta L \rightarrow \infty$.

Para finalizar la descripción de estos resultados, permitámonos comentar que la curva límite (curva sólida) que se deduce de las Ecs. (6.2) y (6.5), es la misma para $\alpha = \perp, \parallel$ y R , pero depende del número N_T de partículas que conforman a la trazadora. Por otra parte, dado que en el cálculo de los resultados que hemos presentado en la Fig. 6.1, son evaluados con expresiones aproximadas para $\Delta\xi_\alpha(t)$ (necesarias, por cierto) y recursos tales como la función de distribución local $G(\mathbf{r})$, que se derivan de la simulación numérica del modelo, entonces podemos considerar los resultados para D_α^L como una referencia para estudiar los efectos de introducir aproximaciones adicionales en el cálculo de D_α^L , como veremos en los siguientes apartados.

6.1.1 Aproximación de superposición

En el cálculo de D_α^L , discutido en el apartado pasado, se requirió de recursos derivados de la simulación numérica del modelo, y por tal razón, dichos resultados

para D_α^L constituyen una referencia. Por otra parte, y en particular, la simulación de la función de distribución local $G(\mathbf{r})$ requiere de un gran esfuerzo computacional para su evaluación. En este apartado nos proponemos investigar cuales son los efectos de usar una función $G(\mathbf{r})$ aproximada en lugar de la función exacta de simulación. El cálculo aproximado al que hacemos referencia está basado en la aproximación de superposición de Kirkwood, la cual fue analizada en los capítulos pasados bajo el contexto de evaluar las propiedades dinámicas de la trazadora axial en el régimen de tiempos cortos (capítulo 4) y en el régimen de tiempos intermedios (capítulo 5). La aproximación de superposición para el caso del dímero está dada en la Ec. (1.11). En este apartado, nos enfocaremos a describir la comparación entre los resultados de referencia (del apartado pasado) y los resultados que se derivan de usar la función $G(\mathbf{r})$ aproximada.

La Fig. 6.2 muestra los resultados de D_α^L/D_α^o para los sistemas considerados en la Fig. 6.1. De esta comparación podemos ver que el efecto de introducir la función $G(\mathbf{r})$ aproximada se manifiesta principalmente en los sistemas con $\Delta L = 10\sigma$, y para los coeficientes D_{\parallel}^L y D_R^L . En esta figura podemos ver que para los sistemas caracterizados por $\Delta L = 20\sigma$, los resultados que involucran a la aproximación de superposición poseen un buen acuerdo cualitativo y cuantitativo con los datos de referencia. Sin embargo, para estos mismos sistemas, el cálculo asociado al coeficiente estático de la difusión longitudinal, $D_{\parallel}^L/D_{\parallel}^o$ presenta desacuerdos en el aspecto cualitativo, lo cual es debido al efecto de la altura del pico principal de la función de distribución local $G(\mathbf{r})$. De hecho, en el capítulo 3, abocado a estudiar la propiedad estática $G(\mathbf{r})$, hemos visto que la aproximación de superposición presenta irregularidades en la estimación de la altura de los picos principales de la función $G(\mathbf{r})$ (ver Figs. 3.8 y 3.9), los cuales se localizan en las zonas intersticiales que forman las partículas del dímero. Estas irregularidades en la estimación en la altura de los picos principales de $G(\mathbf{r})$ son importantes en el cálculo aproximado de D_{\parallel}^L , mientras que para los sistemas con baja concentración y $\Delta L = 20\sigma$, los efectos de esta irregularidad son menos notorios.

Para finalizar este apartado permítanos comentar que los resultados que hemos presentado con la aproximación de superposición, si bien nos evitan el engorroso cálculo de la función $G(\mathbf{r})$ con la simulación del modelo, no nos salva del uso de otras técnicas numéricas elaboradas para determinar $\Delta\xi_\alpha$. En efecto, en la

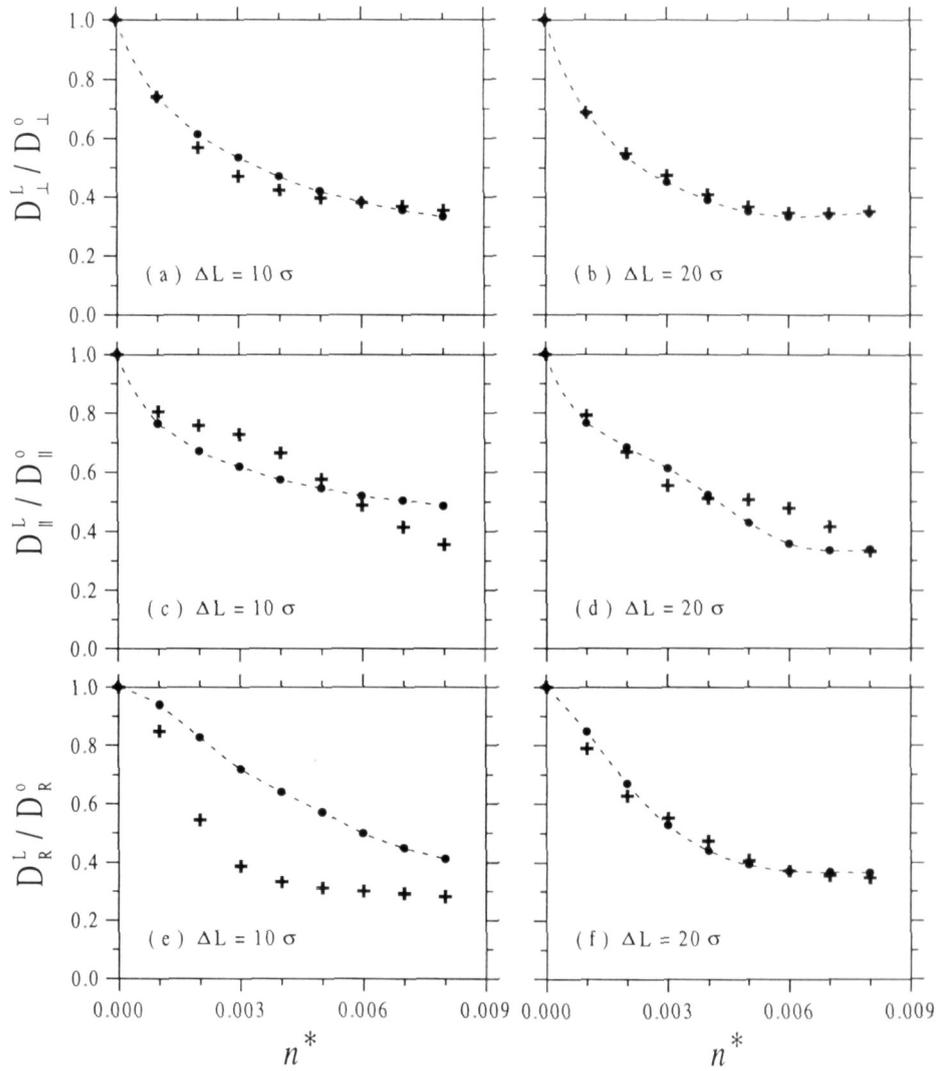


FIGURA 6.2. Comparación entre los resultados para $D_{\alpha}^L/D_{\alpha}^0$ calculados con la función de distribución local $G(\mathbf{r})$ de la simulación (•) y la aproximación de superposición (+).

determinación numérica de $\Delta\xi_\alpha$ se requiere usar la función $H(\mathbf{r})$ que no es otra cosa que la transformada bidimensional de Fourier de la función $H(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) - 1$. De esta manera, en el siguiente apartado presentamos una nueva aproximación que en este sentido es mucho más simple.

6.1.2 Aproximación de superposición parcial

En el cálculo de D_α^L de la apartado pasado, se usó la función de distribución $G(\mathbf{r})$ aproximada con la superposición de Kirkwood. Sin embargo, el tratamiento numérico para finalmente obtener el valor de D_α^L es complicado, principalmente por el uso de la transformada de Fourier bidimensional de la función $H(\mathbf{r}) \equiv G(\mathbf{r}) - 1$. La transformada de Fourier de la función $H(\mathbf{r})$ cuando es aproximada con la superposición de Kirkwood, tiene la siguiente estructura general

$$H(\mathbf{k}) \approx \sum_{s=1}^2 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s) h(k) + \Delta H(\mathbf{k}), \quad (6.6)$$

donde \mathbf{r}_s (con $s = 1, 2$) es la posición de las partículas que conforman al dímero. En esta expresión el término $\Delta H(\mathbf{k})$ representa el término convolutivo que se deriva del producto de las funciones $h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|)$, en donde $h(r)$ es la función de correlación total entre un par de partículas esféricas en el sistema homogéneo. Generar numéricamente el término convolutivo $\Delta H(\mathbf{k})$ requiere, como se dijo anteriormente, de técnicas numéricas más elaboradas y, por lo tanto, en este apartado proponemos un cálculo aproximado para $H(\mathbf{k})$. La aproximación a la que hacemos referencia para determinar la función $H(\mathbf{k})$ consiste en despreciar el término convolutivo $\Delta H(\mathbf{k})$ en la Ec. (6.6). De esta manera, la función $H(\mathbf{k})$ es aproximada por la suma de dos ondas planas pesadas por la función de correlación total $h(r)$. Esta aproximación es, en realidad, la aproximación de superposición pero truncada en la forma indicada y, por lo tanto, la denotaremos como la *aproximación de superposición parcial*. Como se puede apreciar, esta nueva aproximación para $H(\mathbf{k})$ es muy simple y sólo requiere del conocimiento de la función $h(k)$, la cual se calcula en forma rutinaria. De esta manera, en este apartado nos enfocamos en investigar los efectos de usar la aproximación de superposición parcial en el cálculo de D_α^L ,

cuyos resultados son presentados en la Fig. 6.3, para los sistemas y condiciones de la Fig. 6.1, en donde los datos de referencia (mostrados en la Fig. 6.1) son usados para comparar los resultados obtenidos con la aproximación de superposición parcial para $H(\mathbf{k})$.

Como podemos ver de la Fig. 6.3, los resultados de la superposición parcial, en general, retiene las cualidades de los datos de referencia. En el aspecto cuantitativo, las principales discrepancias de estos resultados corresponden para los coeficientes de difusión traslacional, es decir, D_{\perp}^L y D_{\parallel}^L . Para el coeficiente de difusión rotacional D_R^L correspondiente al sistema caracterizado por $\Delta L = 10\sigma$, los resultados con la superposición parcial son una mejor aproximación, cuantitativamente hablando, que los resultados con la superposición completa, mientras que para los sistemas caracterizados por $\Delta L = 20\sigma$, los cálculos para D_R^L con la aproximación de superposición, parcial y total, ofrecen un grado similar de acercamiento a los datos de referencia.

La comparación entre el coeficiente de difusión longitudinal de referencia y los resultados con la aproximación de superposición parcial exhiben desacuerdos cualitativas. Esta irregularidad que presentan los datos con la superposición parcial es diferente a la exhibida por los resultados con la superposición total (compare, por ejemplo, las Figs. 6.2.c y 6.3.c). Esta comparación nos pone de manifiesto cual es el efecto de despreciar el término convolutivo $\Delta H(\mathbf{k})$ en la aproximación de superposición. El efecto de ignorar el término convolutivo $\Delta H(\mathbf{k})$ en el cálculo del coeficiente de difusión transversal, se manifiesta para los sistemas con baja concentración, para los cuales, por ejemplo, en el caso de los sistemas con $\Delta L = 10\sigma$, los resultados calculados con la superposición parcial subestiman los datos de referencia en forma más notoria que los datos calculados con la superposición total, mientras que para los sistemas con $\Delta L = 20\sigma$ el acercamiento de los resultados con la superposición parcial a los datos de referencia es en forma irregular.

De esta comparación podemos extraer como conclusión que la aproximación de superposición parcial en el cálculo de D_R^L supera los cálculos de esta misma propiedad pero con la aproximación de superposición total, mientras que para los coeficientes de difusión traslacional, D_{\perp}^L y D_{\parallel}^L , la aproximación de superposición total es preferible.

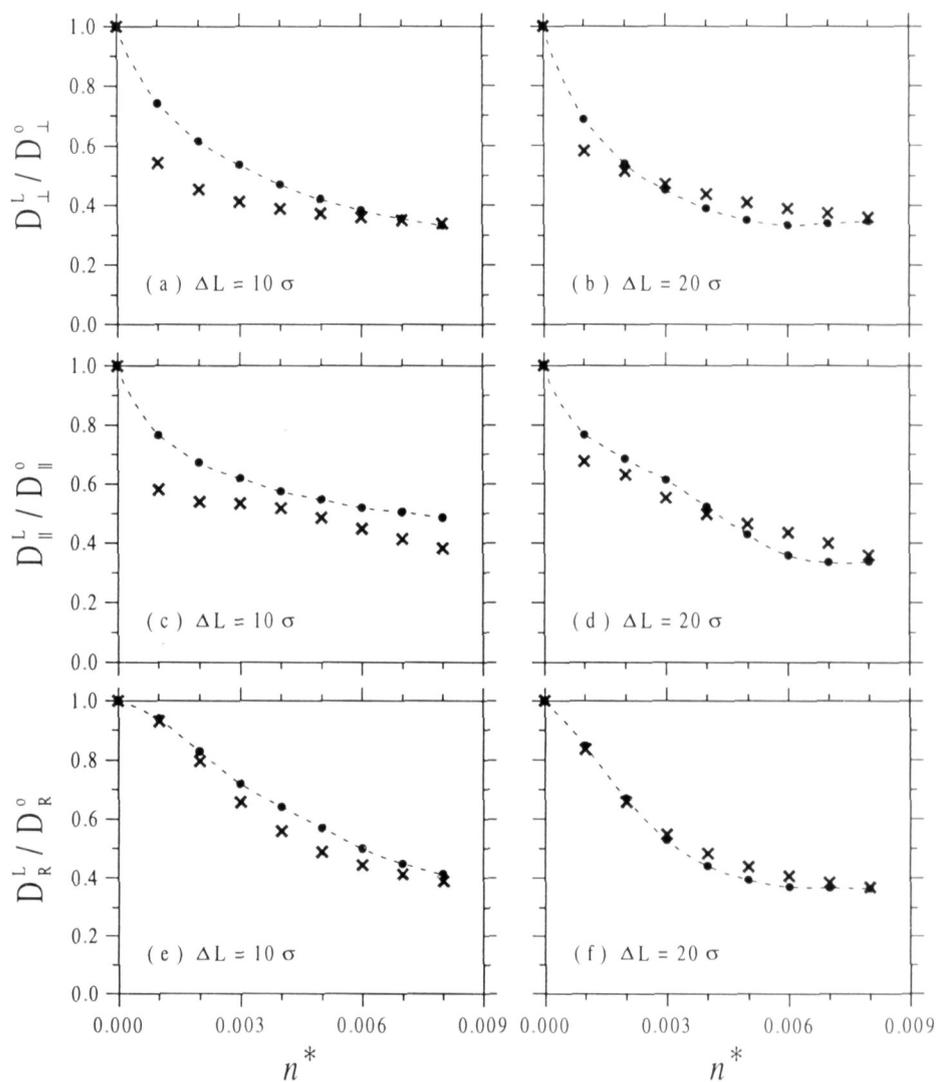


FIGURA 6.3. Comparación entre los resultados de $D_{\alpha}^L/D_{\alpha}^0$ calculados con la función $H(\mathbf{k})$ derivada de datos exactos de simulación (\bullet) y la aproximación de superposición parcial (\times).

6.2 Extrapolación de resultados de simulación

En la sección pasada hemos mostrado las predicciones teóricas para D_α^L , como también los resultados que se derivan de usar dos aproximaciones simplificadoras, a saber, las aproximaciones de superposición total y parcial. Los resultados que se generan con estas aproximaciones fueron cotejados con los datos teóricos originales de D_α^L , cuyo cálculo involucra el uso de recursos generados de la simulación numérica del modelo. Estos últimos datos pueden, con justicia, ser considerados como referencia para los resultados derivados con otras aproximaciones adicionales como las mencionadas anteriormente. Sin embargo, estos valores de referencia para D_α^L son calculados con la expresión aproximada de $\Delta\xi_\alpha(t)$ que involucra las aproximaciones de homogeneidad y la aproximación Fick con desacoplamiento. Lo deseable es disponer de resultados exactos para D_α^L que nos permitan evaluar cuales son los efectos de introducir las aproximaciones mencionadas en la expresión de $\Delta\xi_\alpha(t)$. Una forma de enfrentar este problema consiste en generar los datos de D_α^L a partir de los datos de simulación de $D_\alpha(t)$ en el régimen de tiempos intermedios. La técnica, en sí misma, consiste en proponer una expresión aproximada para $D_\alpha(t)$ que ajuste los datos de simulación con el mayor grado de acercamiento posible, para posteriormente determinar el valor extrapolado de D_α^L . En este orden de ideas, la expresión aproximada de $D_\alpha(t)$ que usaremos para este propósito es la siguiente

$$\frac{D_\alpha(t)}{D_\alpha^o} = \frac{D_\alpha^L}{D_\alpha^o} - \left(\frac{D_\alpha^L}{D_\alpha^o} - 1 \right) \left(\frac{t_o}{t + t_o} \right). \quad (6.7)$$

Esta expresión aproximada para $D_\alpha(t)$ [51] contiene dos parámetros de ajuste que son, precisamente, el coeficiente de difusión D_α^L extrapolado y el parámetro t_o . Los parámetros de ajuste son calculados en forma tal que la suma de los cuadrados de las desviaciones de esta ecuación aproximada y los datos exactos de simulación de $D_\alpha(t)$, corresponda al mínimo. La ventaja de esta expresión aproximada es su excelente ajuste con los datos de simulación. Este último hecho es importante, porque el dato extrapolado de D_α^L , que se extrae de este procedimiento, es extremadamente sensible al ajuste de los datos de simulación y, por lo tanto, lo que

podemos concluir con los resultados extrapolados y los datos de referencia para D_α^L estará basado en las tendencias generales que los resultados extrapolados exhiban. Estos resultados extrapolados son presentados en la Fig. 6.4 y son usados para comparar únicamente el aspecto cualitativo de los datos de referencia de D_α^L .

6.2.1 Expansión a muy baja concentración

Para complementar la discusión de la comparación entre los datos de referencia y los extrapolados para D_α^L , en la Fig. 6.4 incluimos, adicionalmente, los resultados de D_α^L aproximados por su expansión en serie de potencias de la concentración n para los sistemas con baja concentración ($n \rightarrow 0$). En la Fig. 6.4, se presentan la aproximación lineal y la cuadrática de dicha expansión. El cálculo de D_α^L para $n \rightarrow 0$ está basado en el desarrollo en serie de potencias del coeficiente estático de fricción cuyos primeros dos términos son los siguientes

$$\frac{\Delta\xi_\alpha}{\xi_\alpha} = \left[\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\Delta\xi_\alpha}{\xi_\alpha} \right) \right]_{n=0} n + \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial n^2} \left(\frac{\Delta\xi_\alpha}{\xi_\alpha} \right) \right]_{n=0} n^2 + \dots \quad (6.8)$$

Estos coeficientes son calculados en el límite de un fluido altamente diluido, es decir, $n \rightarrow 0$, y son calculados aproximadamente de las siguientes expresiones

$$\left[\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\Delta\xi_\alpha}{\xi_\alpha} \right) \right]_{n=0} = \frac{D_\alpha}{(2\pi)^2} \int d^2k \frac{|\tilde{\nabla}_\alpha H_0(\mathbf{k})|^2}{k^2(D_{CM} + D_o)}, \quad (6.9)$$

y

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial n^2} \left(\frac{\Delta\xi_\alpha}{\xi_\alpha} \right) \right]_{n=0} &= \frac{D_\alpha}{(2\pi)^2} \int d^2k \left\{ \frac{2\Re[(\tilde{\nabla}_\alpha H_0(\mathbf{k}))^* (\tilde{\nabla}_\alpha H_1(\mathbf{k}))]}{k^2(D_{CM} + D_o)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{|\tilde{\nabla}_\alpha H_0(\mathbf{k})|^2 D_{CM} h_o(k)}{k^2(D_{CM} + D_o)^2} \right\}, \end{aligned} \quad (6.10)$$

en donde

$$H_0(\mathbf{r}) = e^{-\beta\psi(\mathbf{r})} - 1; \quad (6.11)$$

$$H_1(\mathbf{r}) = e^{-\beta\psi(\mathbf{r})} \int d^2r_1 \left[e^{-\beta\psi(\mathbf{r}_1)} - 1 \right] \left[e^{-\beta\phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|)} - 1 \right]; \quad (6.12)$$

$$h_o(r) = e^{-\beta\phi(r)} - 1, \quad (6.13)$$

con $\psi(\mathbf{r})$ y $\phi(r)$ siendo los potenciales de interacción trazadora-esfera y esfera-esfera, respectivamente. Por otra parte, la relación entre el desarrollo en serie de potencias de la concentración de D_α^L y $\Delta\xi_\alpha$ está dada por

$$\frac{D_\alpha^L}{D_\alpha} = 1 - \left[\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\Delta\xi_\alpha}{\xi_\alpha} \right) \right]_{n=0} n + \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\Delta\xi_\alpha}{\xi_\alpha} \right) \right]_{n=0}^2 - \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial n^2} \left(\frac{\Delta\xi_\alpha}{\xi_\alpha} \right) \right]_{n=0} \right\} n^2 + \dots \quad (6.14)$$

En la Fig. 6.4 mostramos los resultados para D_α^L en el sistema coloidal caracterizado por el dímero con $\Delta L = 10\sigma$. En esta figura, se presentan los diferentes coeficientes estáticos de difusión de referencia y los datos extrapolados, en donde, además, hemos incluido los valores de D_α^L/D_α^o cuando son determinados con la Ec. (6.14) truncada hasta el término lineal y el término cuadrático. Como se indicó al inicio de este apartado, el objetivo de la Fig. 6.4 es comparar los datos teóricos de referencia de D_α^L con los datos extrapolados que se derivan de la ecuación de ajuste dada en la Ec. (6.7). La inclusión de los resultados generados por la expansión lineal y cuadrática de D_α^L (Ec. (6.14) tiene el fin de reforzar la información que define el comportamiento de D_α^L para los sistemas muy diluidos. En particular, para el coeficiente de difusión estático rotacional, los resultados de la expansión truncada nos muestra que el valor de D_R^L decrece lentamente desde su valor de difusión rotacional libre D_R^o , lo cual nos indica que los efectos de las interacciones, al menos para este caso, no son muy importantes.

Con respecto a la comparación entre los resultados de referencia y los datos extrapolados, la Fig. 6.4 nos permite ver que los resultados teóricos conservan todas

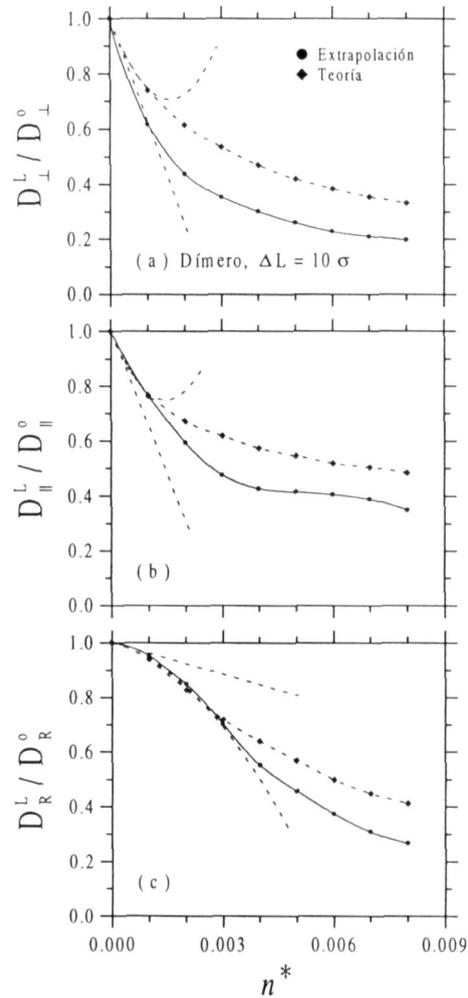


FIGURA 6.4. Comparación entre los resultados teóricos (curva en trazos) y los datos extrapolados de la función $D_{\alpha}(t)$ obtenida de la simulación numérica en el régimen de tiempos intermedios (curva sólida). La recta y la parábola en trazos representan las aproximaciones sucesivas del desarrollo en serie de potencias de la concentración n de $D_{\alpha}^L / D_{\alpha}^0$ para sistemas muy diluidos.

las cualidades de los resultados extrapolados. La Fig. 6.4, también nos permite apreciar que los efectos de las aproximaciones de homogeneidad y la aproximación de Fick con desacoplamiento se manifiestan a través de una subestimación de los efectos de las interacciones sobre la trazadora, es decir, el valor de D_α^L determinado con las expresiones aproximadas es mayor al valor de D_α^L extrapolado. Sin embargo, para el coeficiente de difusión rotacional en los sistemas con baja concentración encontramos que los efectos de las interacciones sobre la trazadora son ligeramente sobreestimados, es decir, el valor teórico de D_R^L es ligeramente menor al valor extrapolado. Finalmente, como conclusión general (al menos para los sistemas presentados en la Fig. 6.4), podemos decir que los resultados aproximados de D_α^L registran las cualidades de los resultados extrapolados, en donde, además, para los sistemas con muy baja concentración, el acuerdo cuantitativo es adecuado.

La Fig. 6.4 pone de manifiesto la utilidad de la expresión aproximada de la función de fricción estática aproximada $\Delta\xi_\alpha$ en el cálculo de D_α^L . De esta manera, en el último apartado de este capítulo presentamos las interesantes predicciones teóricas de D_α^L para sistemas tridimensionales con interacción de esfera dura.

6.3 Esferas duras

Para finalizar el análisis de los coeficiente de difusión $D_\alpha(t)$ en el régimen de tiempos largos, en este último apartado presentamos las predicciones teóricas de los coeficientes asintóticos D_α^L para trazadora axial en los sistemas tridimensionales con interacción de esfera dura, definidos por

$$\beta\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > 1; \\ +\infty & r \leq 1, \end{cases} \quad (6.15)$$

donde r es la distancia de separación entre dos partículas esféricas en unidades del diámetro de esfera dura, σ . Los cálculos que presentaremos corresponden a los coeficientes de difusión traslacional $D_{\perp 1}^L$, $D_{\perp 2}^L$ y D_{\parallel}^L , y para los coeficientes de

difusión rotacional $D_{R_1}^L$ y $D_{R_2}^L$. De la simetría axial de la partícula trazadora, es claro que los coeficientes de difusión transversales al eje axial, que son $D_{\perp_1}^L$ (eje X) y $D_{\perp_2}^L$ (eje Y), son idénticos e independientes del coeficiente de difusión longitudinal D_{\parallel}^L (eje Z), mientras que los coeficientes de difusión rotacional $D_{R_1}^L$ (alrededor del eje X) y $D_{R_2}^L$ (alrededor del eje Y) son también iguales. De esta manera, la descripción del proceso de difusión de la trazadora axial sólo requiere del conocimiento de uno de los coeficientes de difusión transversal, el coeficiente de difusión longitudinal y uno de los coeficientes de difusión rotacional.

El cálculo de los coeficientes de difusión estáticos, D_{α}^L (con $\alpha = \perp_1, \perp_2, \parallel, R_1, R_2$), al igual que en los sistemas bidimensionales con interacción de Yukawa de las secciones pasadas, está basado en la función de fricción $\Delta\xi_{\alpha}(t)$ que es aproximada con la aproximación de homogeneidad y la aproximación de Fick desacoplada. Por su parte, los recursos necesarios tales como, por ejemplo, la función de distribución local de las partículas esféricas alrededor del dímero $G(\mathbf{r})$, pueden ser calculados con el método de Monte Carlo. Sin embargo, en este apartado la función $G(\mathbf{r})$ es determinada con la aproximación de superposición de Kirkwood, motivados, principalmente, por el excelente desempeño de esta aproximación en los sistemas con interacción de esfera dura (ver la sección 3.2). De esta manera, para el caso del dímero la función $H(\mathbf{r}) \equiv G(\mathbf{r}) - 1$ aproximada corresponde a la siguiente expresión

$$H(\mathbf{r}) \approx h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) + h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|) + h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|), \quad (6.16)$$

donde $\mathbf{r}_1 = (0, 0, +\Delta L/2)$ y $\mathbf{r}_2 = (0, 0, -\Delta L/2)$ son los vectores de posición de las partículas esféricas que constituyen al dímero, mientras que $h(r)$ es la función de correlación total. Por otra parte, dada la simplicidad del sistema homogéneo de esferas duras, la función $h(r)$ puede ser calculada, como se dijo anteriormente, con el método de Monte Carlo, o bien usando ecuaciones integro-diferenciales, sin que esto último represente un deterioro excesivo de la función $h(r)$ con respecto de su valor exacto con Monte Carlo. De esta manera, en este trabajo la función $H(\mathbf{r})$ queda plenamente determinada con la función $h(r)$ derivada de ecuaciones integro-diferenciales. Aquí utilizaremos a la aproximación de Percus-Yevick [52, 53] para este efecto. La función $H(\mathbf{r})$ determinada de esta forma es entonces usada

para determinar la función de fricción estática $\Delta\xi_\alpha$, que para el caso del fluido tridimensional está dada por

$$\Delta\xi_\alpha = \frac{k_B T n}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{|\tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\alpha)} H(\mathbf{k})|^2}{k^2 (S(k) D_{CM} + D^o)}, \quad (6.17)$$

donde ahora $\tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\alpha)}$ es un operador definido por

$$\begin{aligned} \tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\perp_1)} &\equiv -ik_x, & \tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\perp_2)} &\equiv -ik_y, & \tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\parallel)} &\equiv -ik_z, \\ \tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(R_1)} &\equiv k_y \frac{\partial}{\partial k_z} - k_z \frac{\partial}{\partial k_y}, & \tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(R_2)} &\equiv k_z \frac{\partial}{\partial k_x} - k_x \frac{\partial}{\partial k_y}. \end{aligned} \quad (6.18)$$

La expresión para $\Delta\xi_\alpha$, Ec. (6.17), es muy similar a la que empleamos para el caso del fluido bidimensional, dada por la Ec. (6.3). Los resultados para D_α^L/D_α^o que se generan de el esquema teórico que hemos descrito son presentados en la Fig. 6.5, en la cual, para complementar la discusión de estos resultados, se han incluido, adicionalmente, los cálculos de D_α^L/D_α^o generados con la aproximación de superposición parcial (la cual consiste en despreciar el término $h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|)$ de la Ec. (6.16)), y los cálculos correspondientes para la trazadora con separación infinita ($\Delta L \rightarrow \infty$). La expresión correspondiente para el caso de la trazadora con separación infinita se puede derivar fácilmente a partir de la expresión límite de $|\tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\alpha)} H(\mathbf{k})|^2$, que para el fluido tridimensional corresponde a

$$\lim_{\Delta L \rightarrow \infty} |\tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\alpha)} H(\mathbf{k})|^2 = \begin{cases} N_T k_x^2 h^2(k) & \alpha = \perp_1; \\ N_T k_y^2 h^2(k) & \alpha = \perp_2; \\ N_T k_z^2 h^2(k) & \alpha = \parallel; \\ N_T k_z^2 \mathcal{R}^2 h^2(k) & \alpha = R_1; \\ N_T k_z^2 \mathcal{R}^2 h^2(k) & \alpha = R_2. \end{cases} \quad (6.19)$$

De estos resultados, la expresión para la función de fricción $\Delta\xi_\alpha$, dada en la Ec. (6.17), en el límite de separación infinita arroja el siguiente resultado

$$\lim_{\Delta L \rightarrow \infty} \Delta\xi_\alpha = A_\alpha \frac{k_B T n}{6\pi^2} \int_0^\infty dk \frac{k^2 h^2(k)}{S(k) D_{CM} + D^o}, \quad (6.20)$$

donde $A_{\perp_1} = A_{\perp_2} = A_{\parallel} = N_t$ y $A_{R_1} = A_{R_2} = N_T \mathcal{R}^2$. Los resultados que se generan para D_α^L/D_α^o en el caso de separación infinita ($\Delta L \rightarrow \infty$), al igual que en el fluido bidimensional de las secciones pasadas, no dependen del tipo de componente α , pero sí del número de partículas que constituyen a la trazadora axial. Estos resultados de D_α^L/D_α^o para $\Delta L \rightarrow \infty$ son mostrados en la Fig. 6.5 con la curva sólida. La Fig. 6.5 presenta los resultados de D_α^L/D_α^o en función de la fracción de empaquetamiento $\phi \equiv \pi n \sigma^3/6$, para los sistemas caracterizados por un dímero con separación entre sus partículas de $\Delta L = \sigma$ (en contacto) y $\Delta L = 3\sigma$.

Las cualidades más destacadas que podemos observar en la Fig. 6.5 corresponden, por una parte, a los efectos de introducir la aproximación parcial en el cálculo de $H(\mathbf{k})$, y por otra parte, al comportamiento de estos resultados con la distancia de separación ΔL . En el primer caso, en la Fig. 6.5 podemos ver claramente que el efecto de truncar la aproximación de superposición se manifiesta en los sistemas caracterizados por un dímero con partículas en contacto, en donde la diferencia entre los resultados de D_α^L/D_α^o calculados con la aproximación de superposición parcial con respecto a la total es más bien irregular, siendo más importante los efectos para el coeficiente de difusión rotacional. En el segundo caso, en la Fig. 6.5 podemos ver que los resultados de D_α^L/D_α^o calculados con la aproximación de superposición parcial como la total, rápidamente convergen a su valor límite (curva sólida) para distancias $\Delta L \geq 3\sigma$, con igual grado de aproximación.

Finalmente, como observación general, en la Fig. 6.5 podemos ver que los coeficientes de difusión estáticos del dímero duro, decrece con la fracción de empaquetamiento en forma aproximadamente lineal, al menos para los sistemas considerados en esta figura.

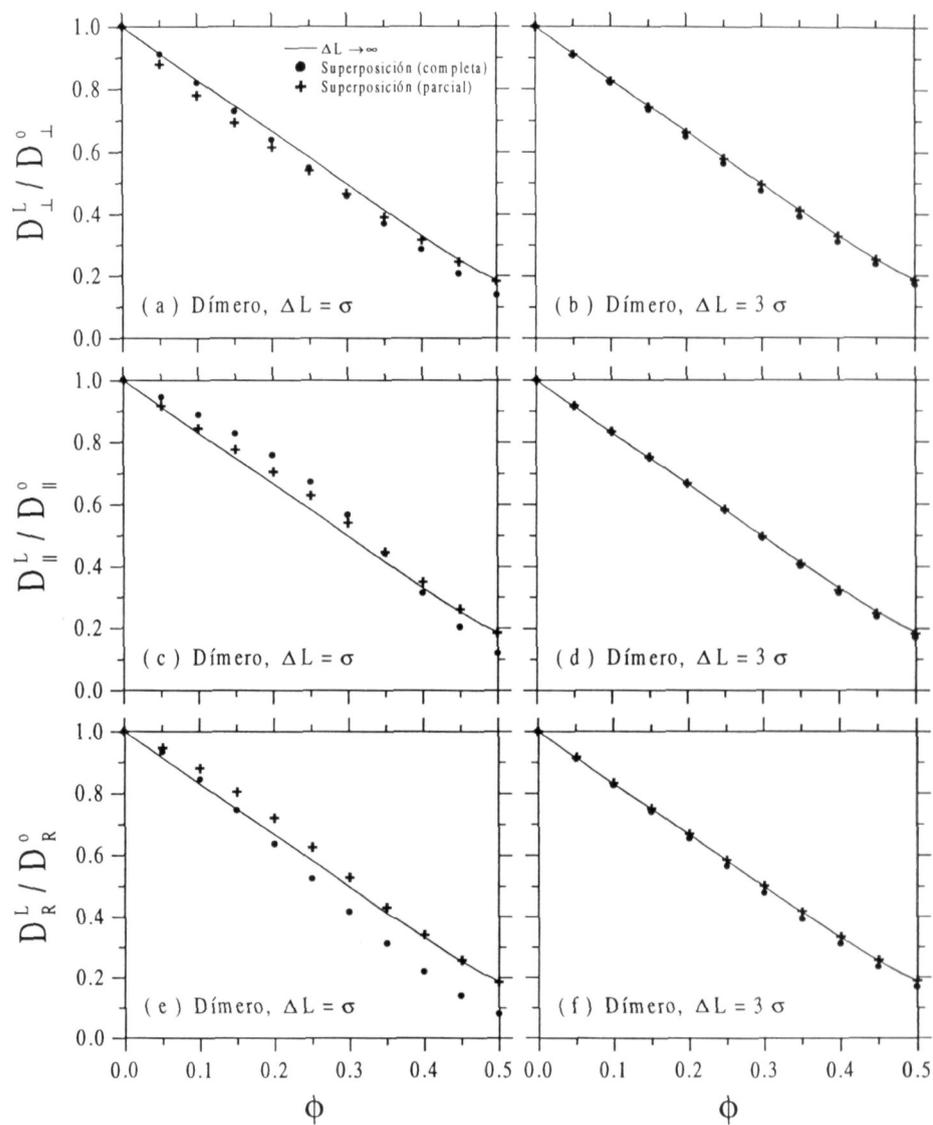


FIGURA 6.5. Coeficientes de difusión estáticos normalizados $D_{\alpha}^L / D_{\alpha}^0$ para un dímero en el fluido tridimensional con interacción de esfera dura.

Capítulo 7

Conclusiones

En este trabajo nos hemos abocado a estudiar el movimiento Browniano traslacional y rotacional de una partícula trazadora no-esférica interactuante que se difunde en un fluido coloidal bidimensional de partículas esféricas, en donde, por simplicidad, la especie formada por las partículas no-esféricas se encuentra altamente diluida en el sistema, es decir $n_T \rightarrow 0$. El modelo considerado para la trazadora no-esférica corresponde a un arreglo lineal rígido de N_T elementos esféricos del mismo tipo de las partículas esféricas libres en el fluido. De esta manera, en este trabajo consideramos que el modelo para la interacción entre una partícula esférica de la trazadora axial y una partícula esférica libre en la suspensión, es el mismo para la interacción entre dos partículas esféricas libres, siendo éste el potencial de esfera dura más Yukawa.

En este trabajo nos enfocamos el análisis de los efectos de las interacciones directas en el proceso de difusión traslacional y rotacional de la trazadora axial, en donde las interacciones hidrodinámicas son ignoradas. El análisis de las propiedades estáticas del sistema, como también las propiedades dinámicas de la trazadora axial (desplazamiento cuadrático medio), está basado en resultados de un experimento de simulación numérica con el algoritmo de Dinámica Browniana. Adicionalmente, en esta tesis reportamos el análisis de los resultados teóricos para las propiedades dinámicas de la trazadora. Estos resultados teóricos están basados en la ecuación de Langevin generalizada para trazadora no-esféricas. Las conclusiones del análisis de los resultados de simulación, como las de los resultados teóricos, se encuentran en la parte final de cada uno de los capítulos que los abordan. En este apartado final, sólo mencionaremos algunos de los aspectos más generales, como, por ejemplo, el hecho de que $D_{\perp}(t)/D_{\perp}^o < D_{\parallel}(t)/D_{\parallel}^o$ para los resultados de simulación de los coeficientes de difusión dependientes del tiempo en las direcciones transversal y longitudinal al eje axial de la trazadora. De igual manera, otro

aspecto importante que podemos mencionar es la convergencia de los diferentes coeficientes de difusión normalizados, $D_\alpha(t)/D_\alpha^o$, los cuales tienden a colapsarse al coeficiente de difusión normalizado de trazadora esférica $D(t)/D^o$ conforme la separación entre las partículas de la trazadora aumenta, es decir, $\Delta L \rightarrow \infty$.

En este trabajo, presentamos un análisis teórico de los coeficientes asintóticos D_α^L para el régimen de tiempos largos, usando para su determinación numérica, expresiones aproximadas con diferentes grados de precisión cualitativa y cuantitativa. En el análisis de estos resultados teóricos empleamos, adicionalmente, los resultados extrapolados de los coeficientes asintóticos D_α^L que se derivan de los resultados de simulación de $D_\alpha(t)$ en el régimen de tiempos intermedios. En este apartado podemos extraer como conclusión general lo siguiente: las predicciones teóricas para D_α^L (evaluadas con los recursos obtenidos de la simulación) reproduce las principales características cualitativas de los resultados extrapolados para D_α^L .

Adicionalmente, en este trabajo realizamos un esfuerzo por evaluar la aproximación de superposición de Kirkwood en sus aspectos cuantitativos y cualitativos. El objetivo de este análisis extra se enfoca en determinar la utilidad de la aproximación de superposición cuando ésta es usada para evaluar las propiedades estáticas del sistema y, principalmente, las propiedades dinámicas que describen el proceso de difusión de la trazadora no-esférica. Como conclusión general de este análisis desarrollado con la aproximación de superposición podemos decir que la aproximación es un buen recurso, a tomar en cuenta, si se consideran sistemas con el potencial de Yukawa y $\Delta L \geq 20\sigma$, o bien si se consideran sistemas con interacción de esfera dura.

Finalmente, en este trabajo, hemos hecho un esfuerzo por separar por una parte la descripción directa y el análisis físico de los resultados del experimento de simulación, y por otra parte, el análisis de estos resultados utilizando el esquema teórico de la ecuación de Langevin generalizada. Esto nos permitió tener una evaluación de las diferentes aproximaciones fundamentales introducidas en este trabajo. En resumen, nuestro trabajo deja el tema del proceso de difusión de una trazadora no-esférica en un punto tal que lo único que resta es la aplicación de las teorías y métodos introducidos aquí, al análisis directo de resultados experimentales en sistemas reales concretos.

Apéndice A

Sistemas coordenados

Este apéndice está abocado a describir los diferentes sistemas coordenados que son utilizados para referir el movimiento traslacional y rotacional de la trazadora axial, y los movimientos de traslación de las partículas esféricas en la suspensión coloidal bidimensional. En la práctica, se emplean sólo tres sistemas coordenados cuya definición y el uso de cada uno de ellos es discutido enseguida.

A.1 Definiciones

El primero de estos sistemas coordenados es el *marco de referencia inercial*. En este sistema de referencia, los movimientos fundamentales de la trazadora corresponden a una traslación y una rotación que son realizadas simultáneamente. Sin embargo, el propósito de este trabajo es estudiar el proceso de difusión de la trazadora cuando éste es referido al sistema coordenado con origen fijo en el marco de referencia inercial, pero con la orientación definida por los ejes principales de la trazadora. En este *marco de referencia móvil*, los movimientos aparentes de la trazadora corresponden a una traslación pura, sin rotación. En realidad, este marco de referencia efectúa las rotaciones de la trazadora, instantáneamente. De esta manera, los movimientos de traslación de la trazadora quedan referidos a las direcciones perpendicular y paralela al eje axial de la misma, mientras que el movimiento rotacional es descrito con el ángulo $\theta(t)$ que definen el eje X' móvil y el eje X inercial. La Fig. A.1 ilustra estos dos sistemas coordenados, en donde el origen del sistema coordenado móvil (que es un punto fijo y arbitrario en el marco de referencia inercial), sin pérdida de generalidad, es ubicado en el origen inercial.

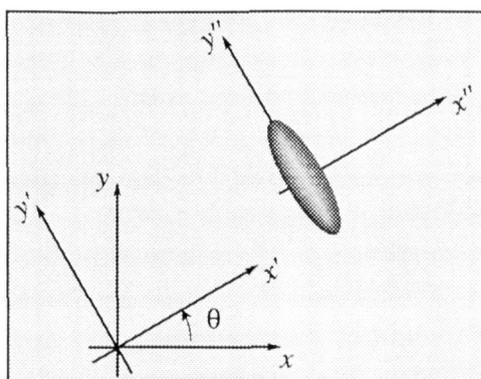


FIGURA A.1. Ilustración de los tres sistemas coordenados que describen la mecánica de una trazadora axial con geometría elipsoidal.

En el marco de referencia móvil, la descripción mecánica de la trazadora se adapta a las necesidades de este trabajo, pero el manejo teórico es aún complicado. El siguiente y último sistema de coordenadas a definir, simplifica las ecuaciones teóricas que aparecen en este trabajo y mantiene la descripción mecánica de la trazadora lograda con el sistema coordenado móvil. En este sentido, el nuevo marco de referencia es una copia del sistema coordenado móvil, pero con el origen ubicado en el centro de masa de la trazadora. Por tal motivo, este marco de referencia es denotado como el *sistema coordenado de la trazadora*. Es claro que la dinámica del sistema, cuando es referida a este marco de referencia fijo al cuerpo de la trazadora, corresponde a las partículas esféricas en la suspensión moviéndose alrededor de la trazadora inmóvil, en donde, en realidad, este marco de referencia se desplaza y rota con la trazadora. En este marco de referencia de la trazadora, ilustrado en la Fig. A.1, se simplifica la descripción, por ejemplo, del perfil de concentración local $n^{eq}(\mathbf{r})$ de las partículas esféricas alrededor de la trazadora (ver los resultados de $n^{eq}(\mathbf{r})$ en el capítulo 3 de esta tesis).

A.2 Ecuaciones de movimiento

Los dos sistemas coordenados en movimiento que se han definido en el anterior apartado, permiten referir la dinámica de la trazadora en las direcciones perpendic-

ular y paralela al eje axial de la misma. Sin embargo, y en general, el inconveniente de utilizar sistemas coordenados no inerciales es que las ecuaciones de movimiento que describen la dinámica de cualquier partícula no-esférica arbitraria (ecuaciones de Euler), a diferencia de las ecuaciones de movimiento referidas al sistema coordenado inercial, poseen un término cinemático extra que es cuadrático en la velocidad. Así, por ejemplo, para el caso de una partícula coloidal no-esférica que se difunde libremente en una suspensión tridimensional, las ecuaciones de Euler-Langevin, para el sistema coordenado con origen fijo y ejes en las direcciones de los ejes principales de la partícula, son las siguientes

$$M \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} + \boldsymbol{\omega}(t) \times M\mathbf{v}(t) = - \overset{\leftrightarrow}{\xi}_{TT}^o \cdot \mathbf{v}(t) - \overset{\leftrightarrow}{\xi}_{TR}^o \cdot \boldsymbol{\omega}(t) + \mathbf{f}^o(t); \quad (\text{A.1})$$

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} \cdot \frac{d\boldsymbol{\omega}(t)}{dt} + \boldsymbol{\omega}(t) \times (\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} \cdot \boldsymbol{\omega}(t)) = - \overset{\leftrightarrow}{\xi}_{RT}^o \cdot \mathbf{v}(t) - \overset{\leftrightarrow}{\xi}_{RR}^o \cdot \boldsymbol{\omega}(t) + \mathbf{t}^o(t). \quad (\text{A.2})$$

Estas ecuaciones no son lineales en la velocidad debido a los términos cinemáticos que corresponden al segundo término en el lado de izquierdo de ambas ecuaciones. Sin embargo, en este trabajo nos enfocaremos al estudio del proceso de difusión de la trazadora no-esférica en el régimen temporal difusivo o régimen lineal en la velocidad, en donde los términos cinemáticos no contribuyen y, por lo tanto, son ignorados en la forma indicada en el capítulo 1, referente a los conceptos generales de este trabajo.

Apéndice B

Trazadora con longitud infinita

Este apéndice es una parte complementaria del capítulo 5 referente a las propiedades dinámicas de la trazadora axial con separación ΔL entre las N_T partículas esféricas que la constituyen. En este apéndice nos enfocamos en derivar la expresión teórica de la función de fricción $\Delta\xi_\alpha(t)$ para el caso particular de la trazadora con separación infinita, es decir $\Delta L \rightarrow \infty$. Por su parte, la expresión teórica de $\Delta\xi_\alpha(t)$ para la trazadora con separación ΔL arbitraria está dada en la Ec. (5.7) y es la siguiente

$$\Delta\xi_\alpha(t) = \frac{k_B T n}{4\pi^2} \int d^2k |\tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\alpha)} H(\mathbf{k})|^2 \frac{\chi(k; t)}{S(k)}, \quad (\text{B.1})$$

donde $S(k)$ es el factor de estructura estático del fluido homogéneo (sin la trazadora), y $\chi(k; t)$ es la transformada de Fourier del propagador de difusión colectiva del sistema, el cual es aproximado en este trabajo con la Ley de Fick desacoplada (Ecs. (5.8), (5.9) y (5.10)). Ambas funciones, $S(k)$ y $\chi(k; t)$, por su significado físico y por su definición, respectivamente, son independientes del parámetro ΔL . Sin embargo, la función de fricción $\Delta\xi_\alpha(t)$ depende del parámetro ΔL a través de la función $|\tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\alpha)} H(\mathbf{k})|^2$, en donde la función $H(\mathbf{k})$ es la transformada de Fourier de $H(\mathbf{r}) \equiv G(\mathbf{r}) - 1$, siendo $G(\mathbf{r}) \equiv n^{eq}(\mathbf{r})/n$ la función de distribución local estática en equilibrio de las partículas esféricas alrededor de la trazadora. Por su parte, $\tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\alpha)}$ es un operador cuya definición se encuentra en la Ec. (1.61) que enseguida reproducimos

$$\tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(L)} \equiv -ik_x, \quad \tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(II)} \equiv -ik_y, \quad \tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(R)} \equiv k_x \frac{\partial}{\partial k_y} - k_y \frac{\partial}{\partial k_x}. \quad (\text{B.2})$$

Por otra parte, en el capítulo 5 hemos confirmado que la aproximación de superposición de Kirkwood [29] para la función de distribución local $G(\mathbf{r})$ (ver las Ecs. (1.11) y (1.12)), tiende al resultado exacto conforme la separación $\Delta L \rightarrow \infty$. De esta manera, la función $H(\mathbf{r})$ para valores grandes pero finitos de ΔL puede ser aproximada por

$$\begin{aligned} H(\mathbf{r}) &\equiv G(\mathbf{r}) - 1; \\ &\approx \prod_{i=1}^{N_T} \left[h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|) + 1 \right] - 1, \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

donde $h(r) \equiv g(r) - 1$ es la función de correlación total radial en el fluido homogéneo, la cual es determinada en forma exacta con el resultado de simulación de la función de distribución radial $g(r)$. Por su parte, la transformada de Fourier de la función $H(\mathbf{r})$ aproximada (Ec. (B.3)) es la siguiente expresión

$$H(\mathbf{k}) \approx \sum_{s=1}^{N_T} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s) h(k) + \Delta H(\mathbf{k}), \quad (\text{B.4})$$

donde $\mathbf{r}_s \equiv (x = 0, y = (2s - N_T - 1)\Delta L/2)$ es el vector de posición de la partícula s ($= 1, 2, \dots, N_T$) que conforma a la trazadora. En esta Ec. (B.4), el término $\Delta H(k)$ es la transformada de Fourier de los términos convolutivos, los cuales constituyen un patrón de interferencia que tiende a desvanecerse conforme $\Delta L \rightarrow \infty$ y, por lo tanto, el término importante de $H(\mathbf{k})$ es el primer término en el lado derecho de la Ec. (B.4). De esta manera, en el límite de separación infinita tenemos como resultado final

$$\lim_{\Delta L \rightarrow \infty} H(\mathbf{k}) = \lim_{\Delta L \rightarrow \infty} \sum_{s=1}^{N_T} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s) h(k). \quad (\text{B.5})$$

Por otra parte, para determinar la función de fricción de la trazadora axial (Ec. (B.1)) en el límite de separación infinita, sólo requerimos determinar el valor de la función $|\tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\alpha)} H(\mathbf{k})|^2$ para $\Delta L \rightarrow \infty$, cuya función límite es

$$\lim_{\Delta L \rightarrow \infty} \left| \tilde{K}_{\mathbf{k}}^{(\alpha)} H(\mathbf{k}) \right|^2 = \begin{cases} N_T k_x^2 h^2(k) & \alpha = \perp; \\ N_T k_y^2 h^2(k) & \alpha = \parallel; \\ N_T k_x^2 \mathcal{R}^2 h^2(k) & \alpha = R, \end{cases} \quad (\text{B.6})$$

donde \mathcal{R} es el radio de giro. De esta manera, la función de fricción de la trazadora (Ec. (B.1)), en el límite $\Delta L \rightarrow \infty$, es la función

$$\lim_{\Delta L \rightarrow \infty} \Delta \xi_{\alpha}(t) = A_{\alpha} \frac{k_B T n}{4\pi} \int_0^{\infty} dk k^3 h^2(k) \frac{\chi(k; t)}{S(k)}, \quad (\text{B.7})$$

con $A_{\perp} = A_{\parallel} = N_T$ y $A_R = N_T \mathcal{R}^2$.

Bibliografía

- [1] F. de J. Guevara-Rodríguez y M. Medina-Noyola, *Molecular Physics*. (Aceptado para su publicación).
- [2] F. de J. Guevara-Rodríguez y M. Medina-Noyola, *Reporte de resultados de tiempos cortos*. (Por enviar).
- [3] F. de J. Guevara-Rodríguez y M. Medina-Noyola, *Reportes de resultados de tiempos intermedios y largos*. (En preparación).
- [4] Concentrated Colloidal Dispersions, *General Discussion, No. 76*, The Royal Society of Chemistry, Faraday Division (1983).
- [5] Colloidal Physics, Ed. G. Nägele, B. D'Aguzzo, and A. Z. Akcasu, *Physica A*, (1997), **235**, Nos. 1-2.
- [6] P. Pusey in *Liquids, Freezing and the Glass Transition*, Ed. J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin (Elsevier, Amsterdam, 1991), Cap. 10.
- [7] W. Hess and R. Klein, *Adv. Phys.*, (1983), **32**, 173.
- [8] D. L. Ermak, *J. Chem. Phys.*, (1975), **62**, 4189; D. L. Ermak and J. A. McCammon, *J. Chem. Phys.*, (1978), **69**, 1352; I. K. Snook, W. van Meegen, K. J. Gaylor, and R. O. Watts, *Adv. Colloidal Interface Sci.*, (1982), **17**, 33.
- [9] M. Medina-Noyola, *Faraday Discussion. Chem. Soc.*, (1987), **83**, 21; A. Vizcarra-Rendón et. al., *Rev. Mex. Fis.*, (1989), **35**, 517; M. Hernández-Contreras et. al., *Physica A*, (1996), **234**, 271.
- [10] M. Hernández-Contreras and M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. E*, (1996), **53**, R4306.
- [11] M. Hernández-Contreras and M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. E*, (1996), **54**, 6573.

- [12] M. Hernández-Contreras and M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. E*, (1996), **54**, 6586.
- [13] M. A. Marko, R. Chipperfield and H. C. Birnboim, *Anal. Biochem.*, (1982), **121**, 382.
- [14] E. E. Maier, S. F. Schulz and R. Weber, *Macromolecules*, (1988), **21**, 1544.
- [15] S. F. Schulz, E. E. Maier and R. Weber, *J. Chem. Phys.*, (1989), **90**, 7.
- [16] G. A. Schumacher and T. G. M. Van de Ven, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, (1991), **87**, 971.
- [17] C. C. Ho, A. Keller, J. A. Odell and R. H. Ottewill, *Colloid Polym. Sci.*, (1993), **271**, 469.
- [18] C. C. Ho, R. H. Ottewill and L. Yu, *Langmuir*, (1997), **13**, 1925.
- [19] P. Langevin, *Comptes Rendus*, (1908), **146**, 530.
- [20] G. E. Uhlenbeck and L. S. Ornstein, *Phys. Rev.*, (1930), **36**, 823.
- [21] S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.*, (1943), **15**, 1.
- [22] M. Medina-Noyola and J. L. Del Río-Correa, *Physica A*, (1987), **146**, 483.
- [23] M. Medina-Noyola, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, (1987), **83**, 21.
- [24] H. Ruiz-Estrada, *Tesis doctoral*, CINVESTAV-IPN, 1990.
- [25] G. Cruz de León, et. al., *Chem. Phys. Lett.*, (1993), **207**, 294.
- [26] J. L. Arauz-Lara, et. al., *J. Colloid Interface Sci.*, (1995), **171**, 127.
- [27] G. Viramontes-Gamboa, et. al., *Phys. Rev. Lett.*, (1995), **75**, 759.
- [28] A. Einstein, *Investigation of the theory of the Brownian movement*. (Ed. Dover, New York, 1956).
- [29] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, (1935), **3**, 300.

- [30] J. Bacon, E. Dickinson and R. Parker, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, (1983), **76**, 165.
- [31] H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions*, (Harper and Row, New York, 1971).
- [32] J. García de la Torre and V. A. Bloomfield, *Q. Rev. Biophys.*, (1981), **14**, 81.
- [33] P. N. Pusey and R. J. A. Tough, *Dynamic Light Scattering*, (Ed. R. Pecora, Plenum, New York, 1985).
- [34] N. M. Metropolis, et. al., *J. Chem. Phys.*, (1953), **21**, 1087.
- [35] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, (Oxford Science, New York, 1993).
- [36] A. C. Brańka and D. M. Heyes, *Phys. Rev. E*, (1994), **50**, 4810.
- [37] Th. Kirchhoff, H. Löwen and R. Klein, *Phys. Rev. E*, (1996), **53**, 5011.
- [38] H. Löwen, *Phys. Rev. E*, (1994), **50**, 1232.
- [39] B. V. Derjaguin and L. D. Landau, *Acta Physicochim. USSR* (1941), **14**, 633.
- [40] E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. (Elsevier, Amsterdam, 1948).
- [41] H. Aranda-Espinoza, et. al., *J. Chem. Phys.*, (1993), **99**, 5462.
- [42] H. Aranda-Espinoza, et. al., *J. Chem. Phys.*, (1994), **101**, 10925.
- [43] Joel Keizer, *Thermodynamics of nonequilibrium processes*. (Springer-Verlag, 1987).
- [44] J. P. Hansen and J. B. Hayter, *Mol. Phys.*, (1982), **46**, 651.
- [45] G. Nägele, M. Medina-Noyola and R. Klein, *Physica A*, (1988), **149**, 123.
- [46] H. Ruiz-Estrada, M. Medina-Noyola and G. Nägele, *Physica A*, (1990), **168**, 919.
- [47] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, (Ed. Harper and Row, 1976).

- [48] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, (Ed. Academic Press, 1986).
- [49] R. Lovett, C. Y. Mou and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, (1976), **65**, 570.
- [50] M. S. Wertheim, *J. Chem. Phys.*, (1976), **65**, 2377.
- [51] H. Löwen, *J. Phys. Condens. Matter*, (1992), **4**, 10105; (1993), **5**, 2649; *Phys. Rev. E*, (1996), **53**, R29.
- [52] J. K. Percus and G. J. Yevick, *Phys. Rev.*, (1957), **110**, 1; J. K. Percus, *Phys. Rev. Letters*, (1962), **8**, 462.
- [53] J. L. Lebowitz, *Phys. Rev. A*, (1964), **133**, 895.