



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
INSTITUTO DE FÍSICA



DINÁMICA Y ARRESTO EN LÍQUIDOS DE PARTÍCULAS NO ESFÉRICAS

Tesis para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS
(FÍSICA)

Presenta:

Pablo Fernando ZUBIETA RICO

NOVIEMBRE 2012

Resumen

En esta tesis se presenta la primera extensión de la teoría mecánico-estadística conocida como *teoría autossistente de la ecuación de Langevin generalizada* (SCGLE) para describir la dinámica coloidal y predecir la existencia de estados dinámicamente arrestados en líquidos de partículas con simetría no esférica. A partir del mismo formalismo sobre el cual se construyó la teoría para partículas esféricas, pero considerando en este trabajo el conjunto de variables que toma en cuenta además de las coordenadas del centro de masa de las partículas, los grados de libertad orientacional de las mismas, se deduce un conjunto de ecuaciones que tiene la misma estructura general que la teoría original y que depende de las propiedades estáticas del sistema, las cuales pueden ser determinadas dado el potencial de interacción entre partículas.

Agradecimientos

Quiero manifestar mi gratitud a todas aquellas personas e instituciones que hicieron posible este trabajo.

A los doctores Magdaleno Medina Noyola y Olegario Alarcón Waess por haber dirigido esta tesis, así como por todo su apoyo personal y por todas aquellas discusiones científicas que permitieron la realización de mi trabajo.

A Luis Fernando por su apoyo y motivación, tanto para que terminara mi tesis, como para aclarar muchos detalles de ella.

A Edilio, José Manuel, Lety, Luis Enrique, Paty y Sol por su amabilidad y atención para buscarme un lugar en donde trabajar cuando invadía su cubículo.

A la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y su Instituto de Física. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su programa de becas para estudiantes de posgrado, a la Red Temática de la Materia Condensada Blanda y al proyecto de CONACYT 106137.

Finalmente, quiero agradecer a toda mi familia y a Regina por su incondicional apoyo a largo de todo este tiempo, porque gracias a todos este esfuerzo fue más sencillo.

Y definitivamente, gracias a todos por su enorme paciencia.

Índice

Resumen	I
Agradecimientos	II
Introducción	1
Motivación	2
Antecedentes	4
Dinámica coloidal	4
Arresto dinámico	5
Objetivos	6
1. Conceptos generales	8
1.1. Ecuación de Langevin generalizada - Partículas esféricas	8
1.1.1. Trazadora esférica libre	8
1.1.2. Trazadora esférica interactuante	10
1.1.3. Cálculo de $\Delta\zeta(t)$	13
1.2. Ecuación de Langevin generalizada - Partículas no-esféricas	14
1.2.1. Trazadora no-esférica libre	14
1.2.1.1. Movimiento Browniano traslacional	14
1.2.1.2. Movimiento Browniano rotacional	18
1.2.2. Trazadora no-esférica interactuante	21
2. Teoría SCGLE y su extensión a sistemas con grados de libertad orientacionales	26
2.1. Teoría de acoplamiento de modos	26
2.1.1. La versión básica de la MCT	27
2.1.2. MCT para líquidos de partículas no esféricas	28
2.2. Teoría SCGLE	30
2.2.1. Funciones de dispersión intermedia	30
2.2.2. Dinámica colectiva y de autodifusión	33
2.2.3. Función de memoria $C_S(k, t)$	34

2.2.4. La función de fricción	36
2.3. Extensión de la teoría SCGLE a sistemas de partículas no esféricas	37
2.3.1. Elección de las variables estocásticas	39
2.3.2. Funciones de dispersión intermedia	42
2.3.3. Aproximaciones de tipo Vineyard y las funciones de memoria	49
2.3.4. El tensor de fricción	50
2.3.5. La memoria de autodifusión como función del tensor de fricción	52
3. Alcance de la teoría SCGLE para sistemas coloidales de moléculas lineales	54
3.1. Solución de la versión extendida de la teoría SCGLE	54
3.2. Arresto dinámico	57
3.2.1. Parámetros de no-ergodicidad. Sistema de partículas esféricas	58
3.2.2. Parámetros de no-ergodicidad. Sistema de partículas de simetría cilíndrica	59
4. Conclusiones y perspectivas	62
Apéndice A. El tensor de fricción en términos de las funciones de dispersión intermedia	64
A.1. El tensor de memoria traslacional	68
A.2. El tensor de memoria rotacional	69
Apéndice B. Relación entre el tensor de fricción y la memoria de autodifusión	72
Apéndice C. Solución numérica de la teoría autoconsistente	76

Introducción

Las suspensiones coloidales son sistemas que aparecen en muchos procesos industriales y en una gran diversidad de productos como pinturas, fármacos, alimentos y en fluidos biológicos [1]. Debido a ésto, las suspensiones constituyen una clase importante de materiales con un alto potencial tecnológico. El rápido desarrollo de la tecnología e ingeniería de estos sistemas ha exigido una comprensión cada vez más precisa de sus propiedades microscópicas fundamentales, generando así una gran cantidad de preguntas tanto de nivel práctico como de investigación básica [2, 3]. Estas preguntas han impulsado la búsqueda de respuestas a partir de nuevas técnicas experimentales o teóricas que competen a diferentes áreas del conocimiento como la Biología, la Fisicoquímica y la Física. En particular, las técnicas experimentales y desarrollos teóricos de la Física han jugado un papel cada vez más relevante [4–6]. Así mismo, estos sistemas proporcionan problemas abiertos en los cuales se pueden analizar las predicciones de teorías modernas mecánico-estadísticas e hidrodinámicas de sistemas complejos [7].

Las suspensiones coloidales pertenecen a una clase general de sistemas llamados fluidos complejos, entre los cuales se encuentran los sistemas poliméricos, micelares y los geles [8]. Una suspensión coloidal está formada por partículas aproximadamente rígidas, de dimensiones que van desde varios nanómetros hasta una micra, de manera que las partículas no son lo suficientemente masivas para que se sedimenten por gravedad, encontrándose dispersas en un solvente molecular, generalmente agua ó diversos solventes orgánicos. Es bien conocido que las fluctuaciones térmicas en el solvente le confieren a estas partículas el característico movimiento Browniano, siendo éste el proceso dinámico más fundamental que gobierna las propiedades de difusión de la suspensión. Gran parte del esfuerzo experimental y teórico hoy en día se realiza con el propósito de comprender cómo el movimiento Browniano de las partículas es afectado por las fuerzas de interacción entre ellas [4–7]. En las suspensiones coloidales hay dos tipos de interacciones que determinan completamente las propiedades dinámicas. En primer lugar, están las llamadas interacciones directas, tales como las interacciones Coulómbicas, de Van der Waals, etc., es decir, aquellas

que son derivables de un potencial. Estas interacciones son las responsables de las propiedades termodinámicas y del orden estructural promedio en el equilibrio termodinámico, y tienen también una incidencia importante en las propiedades dinámicas. El otro tipo de fuerzas entre partículas lo constituyen las interacciones hidrodinámicas, las cuales se deben al campo de velocidad promedio del solvente alrededor de una partícula, originado por el movimiento de todas las demás. Estas interacciones son más difíciles de considerar a causa de su naturaleza disipativa y de largo alcance, resultando ser más importantes en suspensiones muy concentradas. De esta manera, en el programa general de investigación sobre estos sistemas, se pretende describir el rico comportamiento estructural y dinámico de los mismos, en términos de las fuerzas o interacciones entre partículas.

Cuando las partículas coloidales no interactúan entre sí, el movimiento individual descrito por la ecuación de Langevin, y el movimiento colectivo, descrito por la Ley de Fick, son equivalentes y para partículas esféricas están bien entendidos desde hace un siglo gracias al trabajo pionero de Einstein [9], Langevin [10] y Smoluchowski [11]. Sin embargo, para partículas que interactúan entre sí constituyendo un 'líquido coloidal', la descripción teórica de estos fenómenos no fue desarrollada sino hasta el final de siglo pasado [7]. Estos desarrollos han conducido en años recientes al estudio de los fenómenos de arresto dinámico, término que describe el caso extremo en el que la intensidad de las interacciones entre las partículas de dicho líquido coloidal son tan intensas, que el sistema sufre una transición a un sólido amorfo [12–14].

Motivación

A la fecha, la gran mayoría de los trabajos de investigación en este campo se han reducido al estudio de sistemas formados por partículas esféricas [4–7], debido a la disponibilidad de ciertas suspensiones experimentales modelo, tales como las constituidas por partículas de poliestireno cargadas, cuyas propiedades estructurales y de difusión han sido caracterizadas experimentalmente en forma muy precisa [7]. Gracias a la fabricación de estos sistemas experimentales modelo, ha sido posible comprobar con ellos la validez o limitaciones de teorías mecánico-estadísticas e hidrodinámicas de transporte en sistemas de muchos cuerpos interactuantes en un solvente. En este

sentido, también han sido importantes los estudios de simulación por computadora para los casos en los cuales no se dispone de los correspondientes datos experimentales [5]. De esta manera, se han propuesto teorías mecánico-estadísticas aplicables a sistemas modelo ideales de partículas esféricas interactuantes que se corresponden en ciertos límites con los modelos experimentales o de simulación referidos antes [15]. La investigación en estos sistemas se ha extendido en diferentes direcciones, tales como la determinación de la forma en que la *polidispersidad* afecta las propiedades de transporte [16], el estudio de la difusión en sistemas de baja dimensionalidad [17–19], y la difusión en medios porosos [20, 21], por citar algunas.

En contraste, y a pesar de su relevancia práctica y fundamental, la descripción del movimiento browniano y de los fenómenos difusivos en suspensiones de partículas *no esféricas* tiene un grado de desarrollo notablemente inferior, particularmente en referencia a la descripción de los fenómenos de arresto dinámico. La no esfericidad de las partículas coloidales es fuente de un conjunto de fenómenos dinámicos que se superponen a los ya referidos en el caso de partículas esféricas. Por ejemplo, al tiempo que las partículas se difunden translacionalmente, dando lugar a transporte de masa, también cambian de orientación dando lugar a fluctuaciones en el ordenamiento orientacional local de la suspensión. El acoplamiento de la difusión traslacional con su contraparte rotacional, y la manifestación de este acoplamiento en los posibles escenarios de arresto dinámico en sistemas de partículas coloidales anisotrópicas es un tema de enorme relevancia. Se piensa, por ejemplo, que la enorme dificultad para lograr la deseable cristalización de una solución de proteínas (para permitir la determinación de su estructura molecular [22]) tiene su origen en las complejas interacciones no radiales entre dichas macromoléculas y en los efectos sobre las propiedades estructurales y dinámicas de la solución. Por las razones anteriores, desentrañar esta compleja relación entre los grados de libertad traslacionales y rotacionales constituye la motivación fundamental del presente proyecto de tesis.

Antecedentes

Dinámica coloidal

Los desarrollos teóricos de la descripción de la dinámica en sistemas de partículas coloidales esféricas, han tenido lugar de acuerdo a una interesante analogía. Al igual que en un líquido molecular las fuerzas entre moléculas determinan la totalidad de las propiedades de equilibrio y de transporte, en un sistema coloidal, las fuerzas efectivas entre macropartículas, están detrás de las propiedades termodinámicas, estructurales y de transporte de éste. Por consiguiente, se han propuesto desarrollos formales de la dinámica coloidal, que enfatizan esta analogía con el comportamiento de un líquido molecular, tomando en cuenta la diferencia básica que surge debido al amortiguamiento ocasionado por el solvente. Así, en lugar de partir de la dinámica fundamental (de Schrodinger o de Hamilton), un punto de partida posible de la dinámica coloidal lo constituye, por ejemplo, la ecuación de Fokker-Planck [4] para la distribución de probabilidad de los momentos y coordenadas de todas las macropartículas. Otro enfoque se basa en la ecuación de Smoluchowski [23, 24] para la distribución de probabilidad definida en el espacio de configuración. Ambos enfoques han sido la base de muchos estudios analíticos de las propiedades de transporte en suspensiones, proporcionando expresiones formales generales de las propiedades de transporte de interés.

Una tercera descripción alternativa, que no parte del mismo nivel detallado de descripción, pero que por sus predicciones concretas ha resultado ser eficaz, se obtiene con el tratamiento de la dinámica Browniana a través de la ecuación de Langevin generalizada derivada como una contracción de la descripción que proporciona la teoría termodinámico-irreversible de las fluctuaciones [25]. Este enfoque ha resultado ser una herramienta poderosa que permite estudiar de manera simple, por medio de propiedades promedio de difusión de trazadora, los efectos de la polidispersidad presente en las mezclas coloidales sobre las constantes de difusión [26], la difusión en suspensiones concentradas de esferas duras (introduciendo de una manera sencilla las interacciones hidrodinámicas [27]), propiedades dependientes del tiempo [28–30], y propiedades de sistemas coloidales bidimensionales [17], siendo estas propiedades accesibles experimentalmente o por simulación numérica. Sin embargo, ni ésta ni las

demás formulaciones han extendido lo suficiente su aplicabilidad práctica a ciertos casos de mayor complejidad. Por ejemplo, uno de los retos actuales más interesantes y exigentes desde el punto de vista teórico es la descripción de la *dinámica rotacional* en suspensiones de partículas no-esféricas. Hasta el presente, los progresos en esta dirección han sido singularmente escasos, debido sobre todo a la considerable dificultad teórica y matemática que representa la descripción rigurosa de la dinámica rotacional en estos sistemas [31]. Así pues, cualquier progreso real en esta dirección deberá involucrar enfoques ó esquemas teóricos que permitan reducir el peso de la complejidad matemática y formal, en favor de una discusión más sistemática y concreta de las propiedades físicas relevantes de estos fenómenos. Lo anterior no quiere decir que el enfoque más deseable sea el desarrollo de múltiples teorías ó resultados particulares desconectados entre sí, de naturaleza más bien heurística y casuística. Por el contrario, el enfoque más eficaz habrá de ser aquel que, sin perder la generalidad y el rigor de una teoría fundamental, permita su aplicación concreta y conduzca a predicciones cuantitativas particulares, y unifique en lo posible los pocos resultados desconectados ya existentes.

Arresto dinámico

En un líquido ordinario en su estado de equilibrio termodinámico, los procesos dinámicos y de transporte, así como los tiempos de relajación, están directamente relacionados con los procesos de transporte a escala molecular [32]. Esto permite al sistema explorar casi instantáneamente todos sus posibles estados microscópicos dando al sistema la propiedad de ergodicidad [33]. Muchos materiales, sin embargo, pueden perder esta propiedad bajo circunstancias que llamamos de *arresto dinámico* [12–14]. Cuando un sistema pasa de un estado de equilibrio termodinámico a uno de tales estados, se dice que ha sufrido una transición a un estado no-ergódico o de *arresto dinámico*.

Los materiales en estado de *arresto dinámico* están presentes en múltiples circunstancias en la vida diaria. Por ejemplo, los vidrios, los geles, las espumas, y muchos otros materiales son sistemas que han sido incapaces de alcanzar su verdadero estado de equilibrio termodinámico [33], ya que alguna barrera energética impide su paso al estado final de equilibrio, ocasionando que el tiempo de relajación a dicho estado

crezca sin límite en comparación con la escala de tiempos experimentales [34–36]. De esta forma, dichos sistemas quedan “arrestados”, temporal o indefinidamente, en un estado que no corresponde al mínimo de su energía libre (o máxima entropía).

La termodinámica clásica y la termodinámica estadística proporcionan leyes fundamentales de enorme generalidad, tales como el principio de máxima entropía. Por más de un siglo, estos principios nos han permitido describir las propiedades de estos materiales en términos de una imagen molecular representada por las fuerzas intermoleculares, cuando dichos materiales se encuentran en estados de equilibrio termodinámico [33]. Desafortunadamente, esta descripción deja fuera a los estados de arresto dinámico, para cuya descripción no existe un principio o enfoque canónico equivalente al principio de máxima entropía que define a los estados de equilibrio.

Existen, sin embargo, unos pocos enfoques parciales que pretenden describir algunas características de los sistemas en estados de arresto dinámico [12–14]. La más exitosa es la teoría conocida como teoría de acoplamiento de modos (MC, por sus siglas en inglés) [36]. Más recientemente, la última teoría mencionada en la sección anterior, aquí referida como “teoría autoconsistente de la ecuación generalizada de Langevin” (SCGLE, por sus siglas en inglés), fue generada por el grupo de M. Medina Noyola, asesor de la presente tesis [37–44]. La ventaja ya mencionada de esta teoría es su relativa sencillez tanto conceptual como práctica. La expectativa es que estas ventajas permitan su extensión a sistemas de partículas no-esféricas.

Objetivos

El objetivo general de la presente tesis es contribuir al desarrollo de una descripción teórica general de los fenómenos de difusión traslacional, rotacional y de arresto dinámico de partículas coloidales no-esféricas, con un enfoque que pretende tener las características mencionadas. En particular, evaluando la posibilidad y factibilidad de extender la teoría autoconsistente (SCGLE) de la dinámica coloidal y del arresto dinámico a sistemas de partículas coloidales y desarrollar algunos de los elementos de esta extensión.

Dada la complejidad del trabajo y, teniendo en mente el tiempo y esfuerzo que han sido necesarios para construir las versiones existentes de la teoría SCGLE, cabe

recalcar que el presente trabajo pretende construir una primera propuesta de la extensión de la teoría a sistemas de partículas anisotrópicas. De modo que los resultados obtenidos no representarán necesariamente los resultados más generales (aunque se procurará tanto como sea posible que así sea), o bien, las mejores aproximaciones que puedan construirse a partir de nuestras herramientas base.

Conceptos generales

En este primer capítulo se resumen algunos de los conceptos básicos sobre los cuales se han construido algunos de los elementos de la actual teoría auto-consistente de la ecuación de Langevin generalizada, así como de la extensión de la ecuación de Langevin generalizada a sistemas de partículas no-esféricas. Se introducen primero los conceptos asociados a la teoría del movimiento Browniano de una partícula libre seguidos por una descripción de los resultados del enfoque de la ecuación de Langevin generalizada al caso de trazadoras esféricas en interacción con otras partículas también esféricas. Posteriormente se presentan los casos análogos para sistemas de trazadoras no-esféricas.

1.1. Ecuación de Langevin generalizada Partículas esféricas

1.1.1. 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.

$$M \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = -\zeta_0 \mathbf{v}(t) + \mathbf{f}(t), \quad (1.1)$$

en donde $\mathbf{v}(t)$ es la velocidad instantánea y M es la masa de la partícula. ζ_0 es su coeficiente de fricción hidrodinámica, el cual entra aquí como un parámetro que debe ser determinado externamente, ya sea por mediciones experimentales, por consideraciones teóricas, o bien, modelado. 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,

$\zeta_0 = 6\pi\eta a$, donde η es la viscosidad del solvente y a es el radio de la esfera. Por su parte, $\mathbf{f}(t)$ es una fuerza aleatoria que representa 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) y gaussiano con media cero ($\langle \mathbf{f}(t) \rangle = 0$) y función de autocorrelación dada por la siguiente relación de fluctuación-disipación

$$\langle \mathbf{f}(t)\mathbf{f}(0) \rangle = 2k_B T \zeta_0 \delta(t) \mathbf{1}, \quad (1.2)$$

donde $\mathbf{1}$ es la matriz identidad de 3×3 , $\delta(t)$ la delta de Dirac, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. 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

$$\langle \mathbf{v}(t)\mathbf{v}(0) \rangle = \frac{k_B T}{M} \exp \left[\frac{-\zeta_0 t}{M} \right] \mathbf{1}, \quad (1.3)$$

la cual define la escala de tiempo $\tau_B \equiv M/\zeta_0$ a la que se relaja el momento de la partícula. En general se tiene interés en la determinación de las propiedades de transporte únicamente en el régimen difusivo, es decir, a tiempos grandes, tales que $t \gg \tau_B$, en el cual los efectos inerciales son despreciables.

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

$$\langle (\Delta \mathbf{r}(t))^2 \rangle = 6 \frac{k_B T}{\zeta_0} t \quad (1.4)$$

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

$$D^0 = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\Delta \mathbf{r}(t))^2 \rangle}{6t} \quad (1.5)$$

¹ A lo largo del artículo, el producto \mathbf{ab} de los vectores \mathbf{a} y \mathbf{b} denotará el producto diádico de los mismos.

o alternativa y equivalentemente, por la fórmula de Kubo

$$D^0 = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle dt \quad (1.6)$$

De estas ecuaciones, usando (1.3) ó (1.4), se desprende la relación de Einstein,

$$D^0 = \frac{k_B T}{\zeta_0} \quad (1.7)$$

1.1.2. Trazadora esférica interactuante

El resumen anterior se refiere a una partícula que se difunde sin interacción con otras partículas brownianas. Ésta 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 diluída. En condiciones más realistas, es decir, a concentraciones finitas, se deben 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 tres décadas. En una suspensión coloidal a concentración finita, las interacciones entre partículas coloidales afectan el movimiento de cada una de ellas. A fin de describir estos efectos, considérese el movimiento de una sola partícula marcada, a la que se llamará trazadora. Esta puede ser idéntica a las demás (autodifusión), o diferente (difusión de trazadora). En la práctica, ésto corresponde a introducir no una, sino muchas (digamos N) 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

$$M \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = -\zeta_0 \mathbf{v}(t) + \mathbf{f}(t) - \int_0^t dt' \Delta\zeta(t-t') \mathbf{v}(t') + \mathbf{F}(t) \quad (1.8)$$

En ausencia de interacciones hidrodinámicas, esta ecuación sólo difiere de la ec. (1.1) en los dos últimos términos. Al igual que la fuerza fluctuante $\mathbf{f}(t)$, $\mathbf{F}(t)$ 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, sino que su función de autocorrelación está dada por la siguiente relación de fluctuación-disipación

$$\langle \mathbf{F}(t)\mathbf{F}(0) \rangle = k_B T \Delta\zeta(t) \mathbf{1}. \quad (1.9)$$

La función de memoria $\Delta\zeta(t)$ contiene los efectos de fricción derivados de las interacciones directas de la trazadora con otras partículas coloidales alrededor suyo. Su tiempo de relajación está determinado por la relajación estructural de la “nube” de partículas circundantes, y está caracterizada por el tiempo τ_I en el que una de tales partículas se difunde una distancia media entre ellas. En general, $\tau_I \gg \tau_B$. De esta forma, en el régimen difusivo ($t \gg \tau_B$) se puede hablar de una separación de escalas de tiempo en referencia a τ_I . Así, “tiempos grandes” 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 $t \gg \tau_B$). Con este entendido, “ $t = 0$ ” en la ec.(1.8) significa $t/\tau_I \rightarrow 0$, límite en el cual esta ecuación no difiere de la ec. (1.1). Por lo tanto, a tiempos cortos, los efectos de las interacciones, contenidos en $\Delta\zeta(t)$, no se hacen aún perceptibles, y el movimiento de la trazadora es idéntico al de una trazadora libre, descrito en el apartado anterior. En particular, en este régimen, $\langle (\Delta\mathbf{r}(t))^2 \rangle$ está dado aproximadamente por

$$\langle (\Delta\mathbf{r}(t))^2 \rangle \approx 6 \frac{k_B T}{\zeta_0} t \quad (t \ll \tau_I) \quad (1.10)$$

En el régimen opuesto, ($t \gg \tau_I$), la función $\Delta\zeta(t)$ puede aproximarse por una función delta de Dirac (límite Markoviano) multiplicada por dos veces la integral temporal de $\Delta\zeta(t)$, es decir, la ec.(1.8) puede escribirse como la ec.(1.1), pero con el coeficiente de fricción puramente hidrodinámico ζ_0 remplazado por el coeficiente de fricción total ζ ,

$$\zeta \equiv \zeta_0 + \Delta\zeta, \quad (1.11)$$

con $\Delta\zeta$ dada por

$$\Delta\zeta \equiv \int_0^\infty \Delta\zeta(t) dt \quad (1.12)$$

Así, en el régimen asintótico de tiempos grandes, el movimiento Browniano está descrito básicamente por las mismas ecuaciones que las de difusión libre, pero con ζ_0 remplazado como se indicó. En particular, el desplazamiento cuadrático medio estará dado por

$$\langle (\Delta \mathbf{r}(t))^2 \rangle \approx 6 \frac{k_B T}{\zeta_0 + \Delta \zeta} t \quad (t \gg \tau_I), \quad (1.13)$$

y, consecuentemente, el coeficiente de difusión a tiempos grandes, definido por las ecs.(1.4) y (1.5), está dado ahora por la relación de Einstein, similar a (1.7), es decir,

$$D^L = \frac{k_B T}{\zeta_0 + \Delta \zeta} \quad (1.14)$$

El detalle de la evolución temporal de $\langle (\Delta \mathbf{r}(t))^2 \rangle$ al progresar del régimen de tiempos cortos al de tiempos grandes (es decir, de la ec.(1.10) a la ec. (1.13)) puede obtenerse a partir de la dependencia temporal de $\Delta \zeta(t)$, usando las siguientes relaciones exactas

$$\langle (\Delta \mathbf{r}(t))^2 \rangle = 2 \int_0^t dt' (t - t') V(t'), \quad (1.15)$$

con

$$V(t) \equiv \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle, \quad (1.16)$$

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

$$\begin{aligned} V(z) &= \frac{k_B T / M}{z + \frac{\zeta_0}{M} + \frac{\Delta \tilde{\zeta}(z)}{M}} \\ &\approx \frac{k_B T}{\zeta_0 + \Delta \tilde{\zeta}(z)}. \end{aligned} \quad (1.17)$$

La segunda expresión en esta ecuación corresponde al límite que caracteriza al régimen difusivo ($t \gg \tau_B \equiv M/\zeta_0$, ó $z \ll \zeta_0/M$). De esta forma, concluimos que las principales cantidades que caracterizan al movimiento Browniano de la trazadora, (es decir, $\langle (\Delta \mathbf{r}(t))^2 \rangle$, $\langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(0) \rangle$, D^L , etc.) pueden ser conocidas una vez que $\Delta \zeta(t)$ haya sido determinada.

1.1.3. Cálculo de $\Delta\zeta(t)$

La determinación de $\Delta\zeta(t)$, 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” [25], permite llegar a expresiones aproximadas para $\Delta\zeta(t)$, 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 [25]

$$\Delta\zeta(t) = \beta \int d^3r \int d^3r' [\nabla u(r)] G^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) [\nabla u(r')], \quad (1.18)$$

donde $\beta = (k_B T)^{-1}$, $u(r)$ es el potencial par entre la trazadora y una partícula coloidal circundante, con la cual interactúa y el superíndice (\star) indica que las posiciones están referidas a la posición de la trazadora. La función de van Hove, $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = \langle \delta\rho(\mathbf{r}; t) \delta\rho(\mathbf{r}'; 0) \rangle$, es la correlación espacio-temporal de las fluctuaciones en la concentración local. Es en esta función en la que radica toda la información sobre la relajación 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 utilizado en aplicaciones concretas. Resulta que existe una variedad de aproximaciones a las que se puede recurrir, conduciendo por tanto a diversas expresiones aproximadas para $\Delta\zeta(t)$. A manera de ilustración, se muestra aquí una de las expresiones más útiles [44] que han sido derivadas de esta forma, la cual es un elemento importante de la teoría auto-consistente de la ecuación de Langevin generalizada

$$\Delta\zeta(t) = \frac{k_B T \rho}{3(2\pi)^3} \int d^3k \left[\frac{kh(k)}{1 + nh(k)} \right]^2 F(k, t) F_S(k, t), \quad (1.19)$$

en donde $h(k)$ es la transformada de Fourier de $h(r) \equiv g(r) - 1$, con $g(r) = \rho^{\text{eq}}(r)/\rho$, siendo ρ la concentración en el bulto de la suspensión y $\rho^{\text{eq}}(r)$ la concentración local promedio de éstas alrededor de la trazadora. $F(k, t)$ es conocida como función de dispersión intermedia y no es otra cosa que $\langle \delta\rho(\mathbf{k}, t) \delta\rho^*(\mathbf{k}, 0) \rangle = \sum_{n \neq n'} \langle \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_n(t) - \mathbf{r}_{n'}(0))] \rangle$, esto es, la función de correlación de la transfor-

mada de Fourier de las fluctuaciones de la concentración respecto a su valor en el equilibrio. La función $F_S(k, t)$ es la función de auto-dispersión intermedia y se define de manera similar a $F(k, t)$ como $F_S(k, t) \equiv \langle \exp[i\mathbf{k} \cdot \Delta\mathbf{r}(t)] \rangle$, donde $\Delta\mathbf{r}(t)$ es el desplazamiento de cualquiera de las N partículas coloidales en un lapso de tiempo t .

Expresiones aproximadas como (1.19), son aún generales, en el sentido que no se ha especificado aún el potencial par $u(r)$. Su aplicación a sistemas específicos puede involucrar aproximaciones adicionales, que no son ya de naturaleza dinámica, sino que se refieren al cálculo particular de $h(r)$, dado $u(r)$.

1.2. Ecuación de Langevin generalizada Partículas no-esféricas

En esta sección se revisarán las expresiones análogas a las que aparecen en las secciones anteriores, para un sistema en el cual las partículas coloidales son no esféricas y axialmente simétricas.

Los resultados mostrados siguen principalmente el trabajo de Hernández Contreras [45–47], el cual, fue uno de los primeros esfuerzos para extender la teoría de la ecuación de Langevin generalizada a sistemas de partículas con anisotropía.

1.2.1. Trazadora no-esférica libre

1.2.1.1. Movimiento Browniano traslacional

A diferencia de lo presentado en la sección 1.1.1, la ecuación de Langevin para el movimiento traslacional de una partícula no esférica y axialmente simétrica debe ser escrita como

$$M \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = -\zeta_0 \cdot \mathbf{v}(t) + \mathbf{f}(t), \quad (1.20)$$

en donde se ha sustituido ζ_0 de la ecuación (1.1) por el tensor de fricción ζ_0 . En este caso la fuerza $\mathbf{f}(t)$ se modela aún como un proceso estocástico estacionario y gaussiano con media cero ($\langle \mathbf{f}(t) \rangle = 0$), pero a diferencia de la ecuación (1.2), la función de autocorrelación ya no es diagonal y con sus entradas distintas de cero iguales, y está dada por la siguiente relación de fluctuación-disipación

$$\langle \mathbf{f}(t)\mathbf{f}(0) \rangle = 2k_B T \zeta_0 \delta(t). \quad (1.21)$$

Al resolver la ecuación (1.20) se obtiene,

$$\mathbf{v}(t) = \exp \left[-\frac{\zeta_0}{M} t \right] \cdot \mathbf{v}(0) + \frac{1}{M} \int_0^t dt' \exp \left[-\frac{\zeta_0}{M} (t-t') \right] \cdot \mathbf{f}(t'), \quad (1.22)$$

en donde la función exponencial de un tensor está definida, como usualmente, por su expansión de Taylor, esto es,

$$\exp \left[-\frac{\zeta_0}{M} t \right] \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (\zeta_0)^n}{n! M^n} t^n. \quad (1.23)$$

Si $\hat{\mathbf{u}} = \hat{\mathbf{u}}(t)$ es un vector unitario alineado con el eje de simetría de la trazadora, el producto diádico $\hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}}$ es entonces el operador de proyección paralelo a la orientación la partícula axialmente simétrica y $\mathbf{1} - \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}}$ es el operador de proyección de dirección perpendicular a $\hat{\mathbf{u}}$. De lo anterior, se tiene que ζ_0 puede reescribirse como

$$\zeta_0 = \zeta_{\parallel} \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} + \zeta_{\perp} (\mathbf{1} - \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}}). \quad (1.24)$$

ζ_{\parallel} y ζ_{\perp} son los coeficientes de fricción hidrodinámica para la partícula moviéndose en dirección paralela y perpendicular a $\hat{\mathbf{u}}$ respectivamente. A partir de esta ecuación es fácil demostrar por inducción que

$$(\zeta_0)^n = \zeta_{\parallel}^n \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} + \zeta_{\perp}^n (\mathbf{1} - \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}}) \quad (1.25)$$

por lo que (1.23) puede reexpresarse como

$$\exp \left[-\frac{\zeta_0}{M} t \right] = \exp \left[-\frac{\zeta_{\parallel}}{M} t \right] \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} + \exp \left[-\frac{\zeta_{\perp}}{M} t \right] (\mathbf{1} - \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}}). \quad (1.26)$$

Adicionalmente, a partir de (1.22) se sigue que $\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_{\parallel}(t) + \mathbf{v}_{\perp}(t)$, con $\mathbf{v}_{\parallel} = \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{v}$, $\mathbf{v}_{\perp} = (\mathbf{1} - \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}}) \cdot \mathbf{v}$ y

$$\begin{aligned}
 \mathbf{v}_{\parallel}(t) &= \exp\left[-\frac{\zeta_{\parallel}}{M}t\right] \mathbf{v}_{\parallel}(0) + \frac{1}{M} \int_0^t dt' \exp\left[-\frac{\zeta_{\parallel}}{M}(t-t')\right] \mathbf{f}_{\parallel}(t') \\
 \mathbf{v}_{\perp}(t) &= \exp\left[-\frac{\zeta_{\perp}}{M}t\right] \mathbf{v}_{\perp}(0) + \frac{1}{M} \int_0^t dt' \exp\left[-\frac{\zeta_{\perp}}{M}(t-t')\right] \mathbf{f}_{\perp}(t')
 \end{aligned}
 \tag{1.27}$$

Las componentes $\mathbf{f}_{\parallel}(t)$ y $\mathbf{f}_{\perp}(t)$ de la fuerza aleatoria se definen de manera análoga a las componentes paralela y perpendicular de la velocidad.

Al igual que $\mathbf{f}(t)$, sus componentes son delta autocorrelacionadas. Además son no correlacionadas entre sí, esto es

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{f}_{\parallel}(t) \cdot \mathbf{f}_{\perp}(t') \rangle &= 0 \\
 \langle \mathbf{f}_{\parallel}(t) \cdot \mathbf{f}_{\parallel}(t') \rangle &= F_{\parallel} \delta(t-t') \\
 \langle \mathbf{f}_{\perp}(t) \cdot \mathbf{f}_{\perp}(t') \rangle &= F_{\perp} \delta(t-t')
 \end{aligned}
 \tag{1.28}$$

Ahora bien, puesto que $\langle \mathbf{v}_{\parallel}(t) \cdot \mathbf{v}_{\perp}(t) \rangle = 0$, la energía cinética correspondiente al movimiento Browniano traslacional de la trazadora no esférica es la suma de dos términos cuadráticos relacionados con la velocidad perpendicular y un término cuadrático adicional relacionado con la velocidad paralela. Luego, del teorema de equipartición se tiene

$$\begin{aligned}
 \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \mathbf{v}_{\parallel}(t) \cdot \mathbf{v}_{\parallel}(t) \rangle &= k_B T / M \\
 \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \mathbf{v}_{\perp}(t) \cdot \mathbf{v}_{\perp}(t) \rangle &= 2k_B T / M.
 \end{aligned}
 \tag{1.29}$$

El hecho de que último de estos dos límites sea el doble del otro, se debe a que para la simetría considerada de las partículas, el movimiento es equivalente para cualquier dirección perpendicular al eje de simetría.

Sustituyendo (1.27) en las expresiones anteriores, y haciendo también uso de (1.28), se encuentra que

$$F_{\parallel} = 2k_B T \zeta_{\parallel} \quad \text{y} \quad F_{\perp} = 4k_B T \zeta_{\perp}.
 \tag{1.30}$$

Las magnitudes de los elementos del tensor ζ_0/M , así como de ζ_{\parallel}/M y ζ_{\perp}/M son típicamente similares [53], digamos a $1/\tau_T$. A tiempos mucho mayores que τ_T , es decir en el régimen difusivo, la ecuación (1.20) se puede expresar como

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = (\zeta_0)^{-1} \cdot \mathbf{f}(t), \quad (1.31)$$

donde $(\zeta_0)^{-1}$ es el inverso de ζ_0 . Sin dificultad se puede mostrar a partir de (1.24) que

$$(\zeta_0)^{-1} = \frac{1}{\zeta_{\parallel}} \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}} + \frac{1}{\zeta_{\perp}} (\mathbf{1} - \hat{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{u}}) \quad (1.32)$$

Entonces la ecuación de Langevin (1.31) puede ser escrita en términos de las componentes paralela y perpendicular de la fuerza aleatoria,

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}}{dt} &= \frac{1}{\zeta_{\parallel}} \mathbf{f}_{\parallel}(t) + \frac{1}{\zeta_{\perp}} \mathbf{f}_{\perp}(t) \\ \Rightarrow \mathbf{r}(t) &= \mathbf{r}(0) + \int_0^t dt' \left[\frac{1}{\zeta_{\parallel}} \mathbf{f}_{\parallel}(t') + \frac{1}{\zeta_{\perp}} \mathbf{f}_{\perp}(t') \right]. \end{aligned} \quad (1.33)$$

Puesto que las fuerzas fluctuantes son delta correlacionadas, haciendo uso de (1.28) se sigue que

$$W(t) = \langle (\Delta \mathbf{r}(t))^2 \rangle = 6\bar{D}t \quad (1.34)$$

donde

$$\bar{D} = \frac{1}{3} (D_{\parallel} + 2D_{\perp}), \quad (1.35)$$

siendo a su vez

$$D_{\parallel} = k_B T / \zeta_{\parallel} \quad (1.36)$$

$$D_{\perp} = k_B T / \zeta_{\perp}$$

las relaciones de Einstein para los coeficientes de difusión del movimiento paralelo y perpendicular.

De las últimas tres expresiones, se puede definir el *coeficiente de fricción traslacional armónico medio* ζ_0^T ,

$$\frac{1}{\zeta_0^T} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\zeta_{\parallel}} + \frac{2}{\zeta_{\perp}} \right), \quad (1.37)$$

así como el *tiempo de relajación armónico medio* $\tau_T = M/\zeta_0^T$, que puede usarse para

definir el régimen difusivo para el movimiento Browniano traslacional del centro de masa de la trazadora no esférica y axialmente simétrica.

1.2.1.2. Movimiento Browniano rotacional

Considérese el movimiento Browniano rotacional de una partícula no esférica pero que es un sólido de revolución y que no interactúa con otras partículas coloidales. Este movimiento está descrito por la ecuación de Langevin

$$\frac{d\mathbf{J}(t)}{dt} = -\zeta_0^R \boldsymbol{\omega}(t) + \mathbf{t}(t), \quad (1.38)$$

en donde $\boldsymbol{\omega}(t)$ es la velocidad angular instantánea de la trazadora (y debe ser entendida como la componente de la velocidad angular que cambia la orientación de la partícula), $\mathbf{J}(t) = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega}(t)$ e \mathbf{I} es el tensor de inercia de la partícula. ζ_0^R es su coeficiente de fricción hidrodinámica rotacional, el cual (tal como en el caso esférico) entra aquí como un parámetro que debe ser determinado externamente, ya sea por mediciones experimentales, por consideraciones teóricas o por alguna aproximación. Para un rodillo por ejemplo [53], se puede demostrar que $\zeta_0^R = \pi\eta L^3/3 \ln(L/D)$, donde η es la viscosidad del solvente y L y D son el largo y el diámetro del cilindro, respectivamente. Por su parte, $\mathbf{t}(t)$ es un torque aleatorio que representa las fluctuaciones espontáneas del torque neto ejercido por el solvente sobre la partícula. Este torque, de manera análoga a la fuerza aleatoria en el caso esférico, se modela como un proceso estocástico aleatorio puro (ruido blanco), estacionario (en el estado de equilibrio) y gaussiano con media cero ($\langle \mathbf{t}(t) \rangle = 0$) y función de autocorrelación dada por la siguiente relación de fluctuación-disipación

$$\langle \mathbf{t}(t)\mathbf{t}(0) \rangle = 2k_B T \zeta_0^R \delta(t) \mathbf{1}, \quad (1.39)$$

donde $\mathbf{1}$ es la matriz identidad de 3×3 , $\delta(t)$ la delta de Dirac, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. Para este sistema es viable establecer una relación análoga a (1.3) y definir una escala de tiempo “rotacional” cuando se conoce la forma explícita del tensor de esfuerzos \mathbf{I} . En particular, para moléculas axialmente simétricas, existe una rotación \mathbf{R} que mapea los ejes en el sistema de laboratorio

con los ejes en el marco de referencia de la partícula, y dicho marco de referencia puede elegirse de tal manera que sea posible expresar el tensor de inercia como

$$\mathbf{I}' = \mathbf{R} \mathbf{I} \mathbf{R}^{-1} = \begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I' \end{pmatrix}. \quad (1.40)$$

En dicho caso, se tiene que

$$\langle \boldsymbol{\omega}(t) \boldsymbol{\omega}(0) \rangle = \frac{k_B T}{I} \exp\left(\frac{-\zeta_0^R t}{I}\right) \mathbf{1} \quad (1.41)$$

y las escalas de tiempo rotacionales se determinan a través del tiempo de relajación $\tau_r \equiv I/\zeta_0^R$.

El desplazamiento cuadrático medio $\langle (\Delta \mathbf{r}(t))^2 \rangle$, como se mencionó en la sección 1.1.1, es una propiedad importante de transporte del movimiento Browniano. En el caso de sistemas de partículas no esféricas y axialmente simétricas es posible definir también una cantidad análoga $\langle (\Delta \Theta(t))^2 \rangle$, la cual puede ser referida como desplazamiento rotacional cuadrático medio, y en donde

$$\Delta \Theta(t) = \int_0^t |\boldsymbol{\omega}(t')| dt' \quad (1.42)$$

Desafortunadamente, es difícil relacionar ésta con (o calcularla en términos de) otras propiedades que caractericen la estructura o dinámica de los líquidos, a pesar de que puede ser medida en algunos experimentos o simulaciones. Alternativamente, uno puede definir el *desplazamiento “orientacional” cuadrático medio* (OMSD) [53]

$$\langle |\hat{\mathbf{u}}(t) - \hat{\mathbf{u}}(0)|^2 \rangle = 2 [1 - \langle \hat{\mathbf{u}}(t) \rangle \cdot \hat{\mathbf{u}}(0)] \quad (1.43)$$

En realidad el desplazamiento orientacional cuadrático medio en (1.43), puede ser definido cambiando $\hat{\mathbf{u}}(t)$ por $\hat{\mathbf{u}}(t)\hat{\mathbf{u}}(t)$, o por cualquier otro tensor que sea el producto diádico de el vector $\hat{\mathbf{u}}(t)$ algún número de veces. El que tan conveniente sea utilizar una u otra definición, requiere un estudio más cuidadoso de estas cantidades para diferentes sistemas específicos. Es probable que para algunos sistemas, valga la pena

tomar en cuenta más de una definición del OMSD y que cada una corresponda a una propiedad relacionada con la fase (isotrópica, nemática, etc.) de los mismos.

La velocidad angular $\boldsymbol{\omega}(t)$ y el vector de orientación $\hat{\mathbf{u}}(t)$ se relacionan por medio de la siguiente expresión

$$\boldsymbol{\omega}(t) = \hat{\mathbf{u}}(t) \times \frac{d\hat{\mathbf{u}}(t)}{dt}. \quad (1.44)$$

Considerando el regimen difusivo en (1.38), así como la expresión anterior, se tiene que

$$\frac{d\hat{\mathbf{u}}(t)}{dt} = \frac{1}{\zeta_0^R} \mathbf{t}(t) \times \hat{\mathbf{u}}(t) = \mathbf{A}(t) \cdot \hat{\mathbf{u}}(t) \quad (1.45)$$

con

$$\mathbf{A}(t) = \frac{1}{\zeta_0^R} \begin{pmatrix} 0 & -t_3(t) & t_2(t) \\ t_3(t) & 0 & -t_1(t) \\ -t_2(t) & t_1(t) & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.46)$$

donde t_i es la i -ésima componente de \mathbf{t} . La ecuación (1.45) es equivalente a la ecuación integral

$$\hat{\mathbf{u}}(t) = \hat{\mathbf{u}}(0) + \int_0^t dt' \mathbf{A}(t') \cdot \hat{\mathbf{u}}(t') \quad (1.47)$$

que puede ser resuelta iterativamente para determinar $\langle \hat{\mathbf{u}}(t) \rangle$. El resultado de hacer esto es

$$\langle \hat{\mathbf{u}}(t) \rangle = \exp\{-2D_0^R t\} \hat{\mathbf{u}}(0), \quad (1.48)$$

donde el *coeficiente de difusión rotacional* D_0^R está definido por la relación de Einstein, $D_0^R = k_B T / \zeta_0^R$. Luego, el desplazamiento orientacional cuadrático medio es

$$\langle |\hat{\mathbf{u}}(t) - \hat{\mathbf{u}}(0)|^2 \rangle = 2 [1 - \exp\{-2D_0^R t\}]. \quad (1.49)$$

Para tiempos pequeños este resultado es similar a la ecuación (1.4) para el desplazamiento cuadrático medio del centro de masa de la trazadora,

$$\langle |\hat{\mathbf{u}}(t) - \hat{\mathbf{u}}(0)|^2 \rangle = 4D_0^R t, \quad D_0^R t \ll 1. \quad (1.50)$$

Este corresponde a la difusión de un punto en dos dimensiones. El movimiento Brow-

niano rotacional puede ser visualizado como el movimiento de un punto en la superficie de una esfera unitaria, representando la punta del vector de orientación $\hat{\mathbf{u}}(t)$, que lleva a cabo un movimiento Browniano. Para tiempos pequeños esto es el movimiento Browniano en una superficie plana bidimensional. Para tiempos más grandes la punta del vector “ve” la curvatura de la superficie esférica lo que lleva al comportamiento más complejo descrito por (1.48).

1.2.2. Trazadora no-esférica interactuante

De acuerdo al trabajo de Martín Hernández Contreras [45–47], para un sistema mono-componente genérico de partículas coloidales no esféricas (con geometría arbitraria) e interactuantes, las ecuaciones de movimiento de una partícula coloidal trazadora son las ecuaciones de Langevin acopladas

$$\begin{aligned} M \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} &= -\boldsymbol{\zeta}_0 \cdot \mathbf{v}(t) - \boldsymbol{\zeta}_{RT}^0 \cdot \boldsymbol{\omega}(t) + \mathbf{f}(t) + \mathbf{F}_{\text{tot}}(t) \\ \mathbf{I} \cdot \frac{d\boldsymbol{\omega}(t)}{dt} &= -\boldsymbol{\zeta}_{TR}^0 \cdot \mathbf{v}(t) - \boldsymbol{\zeta}_R^0 \cdot \boldsymbol{\omega}(t) + \mathbf{t}(t) + \mathbf{T}_{\text{tot}}(t) \end{aligned} \quad (1.51)$$

Estas ecuaciones son básicamente las expresiones (1.20) y (1.38), acopladas mediante los tensores de fricción hidrodinámica $\boldsymbol{\zeta}_{TR}^0$ y $\boldsymbol{\zeta}_{RT}^0$, que además toman en cuenta la fuerza neta y el torque total que las demás partículas coloidales ejercen sobre la trazadora.

Cabe aclarar que tanto la velocidad lineal $\mathbf{v}(t)$ como la velocidad angular $\boldsymbol{\omega}(t)$ está definidas con respecto al marco de referencia del laboratorio, empero, cuyas respectivas componentes se proyectan en un marco de referencia \mathcal{K} con origen fijo en el del laboratorio, pero tal que su orientación sigue instantáneamente la orientación de los ejes principales de la trazadora.

Por otro lado, si el potencial de interacción entre las partículas se supone como aditivo a pares, es factible expresar la fuerza neta y el torque total ejercido por las demás partículas sobre la trazadora como

$$\mathbf{F}(t) = \sum_{n=1}^N \nabla_n U(\mathbf{r}_n^*, \Omega_0, \Omega_n) \quad \text{y} \quad \mathbf{T}(t) = \sum_{n=1}^N \hat{\mathbf{R}}_{\Omega_n} U(\mathbf{r}_n^*, \Omega_0, \Omega_n), \quad (1.52)$$

respectivamente. El vector de posición $\mathbf{r}_n^*(t) = \mathbf{r}_n(t) - \mathbf{r}_0(t)$, representa la ubicación relativa del centro de masa de la n -ésima partícula con respecto a la posición del centro de masa de la trazadora $\mathbf{r}_0(t)$. Ω_0 y Ω_n definen las orientaciones de la trazadora y de la n -ésima partícula respectivamente (por ejemplo, pueden denotar los ángulos de Euler usando la convención de Gray y Gubbins [48] o los vector de orientaciones entre otros). El operador $\nabla_n = \nabla_{\mathbf{r}_n^*}$ es el gradiente y $\hat{\mathbf{R}}_{\Omega_n}$ es el *operador de rotacion*. Si $\Omega = \hat{\mathbf{u}}$, es conveniente escribir

$$\hat{\mathbf{R}}_{\Omega}(\dots) = \hat{\mathbf{u}} \times \nabla_{\hat{\mathbf{u}}}(\dots) \quad (1.53)$$

Si en cambio Ω representa los ángulos de Euler (ϕ, θ, χ) , es más útil expresar el operador rotacional en términos del operador de momento angular, como $\hat{\mathbf{R}}_{\Omega} = i\hat{\mathbf{L}}$, donde $\hat{\mathbf{L}} = (\hat{L}_1, \hat{L}_2, \hat{L}_3)$ y

$$\begin{aligned} i\hat{L}_1 &= -\cos(\phi) \cot(\theta) \partial_{\phi} - \sin(\phi) \partial_{\theta} + \cos(\phi) \csc(\theta) \partial_{\chi} \\ i\hat{L}_2 &= -\sin(\phi) \cot(\theta) \partial_{\phi} + \cos(\phi) \partial_{\theta} + \sin(\phi) \csc(\theta) \partial_{\chi} \\ i\hat{L}_3 &= \partial_{\phi} \end{aligned} \quad (1.54)$$

Al igual que $\mathbf{v}(t)$ y $\boldsymbol{\omega}(t)$, todas las cantidades vectoriales en (1.52), están referidas al marco de referencia \mathcal{K} .

Como se mencionó en las secciones anteriores, se tiene interés de estudiar sistemas de partículas anisotrópicas pero axialmente simétricas. La mayoría de las partículas de interés con este tipo de geometría son además *ortotrópicas*, es decir, contienen tres planos de simetría ortogonales dos a dos. Algunos ejemplos son, cilindros, elipsoides de revolución y esferas con dipolos.

Las partículas ortotrópicas no tienen acoplamiento traslacional-rotacional de fricción hidrodinámica, de manera que en este caso ζ_{TR}^0 y ζ_{RT}^0 son ambos cero. Más aún, los tensores ζ_0 y ζ_R^0 son diagonales para partículas ortotrópicas. El hecho de que ζ_{TR}^0 y ζ_{RT}^0 sean cero resulta de que los tres planos de simetría de la partícula concurren en un punto que coincide con el *centro de reacción hidrodinámica* en cuerpos ortotrópicos [49].

Por lo tanto, si el enfoque del estudio se limita a únicamente líquidos coloidales de partículas ortotrópicas y axialmente simétricas, las ecuaciones de Langevin (1.51) se simplifican a

$$\begin{aligned}
 M \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} &= -\boldsymbol{\zeta}_0 \cdot \mathbf{v}(t) + \mathbf{f}(t) + \mathbf{F}_{\text{tot}}(t) \\
 I \frac{d\boldsymbol{\omega}(t)}{dt} &= -\zeta_0^R \boldsymbol{\omega}(t) + \mathbf{t}(t) + \mathbf{T}_{\text{tot}}(t)
 \end{aligned}
 \tag{1.55}$$

Aun cuando en las expresiones anteriores no aparecen los términos de acoplamiento traslacional-rotacional debido a la fricción hidrodinámica, los movimientos Brownianos rotacional y traslacional están todavía acoplados a través de las fuerzas y torcas de interacción entre la trazadora y las demás partículas.

Con ayuda de las expresiones para la fuerza y el torque de interacción (1.52), de la densidad local $\rho(\mathbf{r}, \Omega; t)$ “vista” desde el centro de masa de la trazadora

$$\rho(\mathbf{r}, \Omega; t) \equiv \sum_{n=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n^*(t)) \delta(\Omega - \Omega_n(t)),
 \tag{1.56}$$

y de la definición de las fluctuaciones en la densidad local

$$\delta\rho(\mathbf{r}, \Omega; t) \equiv \rho(\mathbf{r}, \Omega; t) - \langle \rho(\mathbf{r}, \Omega; t) \rangle,
 \tag{1.57}$$

es posible reescribir las ecuaciones (1.55) como

$$\overleftrightarrow{\mathbf{M}} \cdot \frac{d\vec{\mathbf{v}}(t)}{dt} = -\overleftrightarrow{\boldsymbol{\zeta}} \cdot \vec{\mathbf{v}}(t) + \vec{\mathbf{f}}(t) - \int d\mathbf{r} \int d\Omega \left[\vec{\nabla} U(\mathbf{r}^*, \Omega_0, \Omega) \right] \delta\rho(\mathbf{r}, \Omega; t).
 \tag{1.58}$$

La ecuación anterior se ha escrito utilizando la notación compacta en la que los vectores $\vec{\mathbf{v}}(t)$ y $\vec{\mathbf{f}}(t)$ se definen como

$$\vec{\mathbf{v}}(t) = \begin{pmatrix} \mathbf{v}(t) \\ \boldsymbol{\omega}(t) \end{pmatrix}, \quad \vec{\mathbf{f}}(t) = \begin{pmatrix} \mathbf{f}(t) \\ \mathbf{t}(t) \end{pmatrix},
 \tag{1.59}$$

y en la que las matrices $\overleftrightarrow{\mathbf{M}}$, $\overleftrightarrow{\boldsymbol{\zeta}}$ se pueden descomponer en bloques como

$$\overleftrightarrow{\mathbf{M}} = \begin{pmatrix} M\mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & I\mathbf{1} \end{pmatrix}, \quad \overleftrightarrow{\boldsymbol{\zeta}} = \begin{pmatrix} \zeta_0 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \zeta_R^0 \mathbf{1} \end{pmatrix}. \quad (1.60)$$

El operador $\overleftrightarrow{\nabla}$ se define de manera análoga a $\overrightarrow{\mathbf{v}}(t)$ y a $\overrightarrow{\mathbf{f}}(t)$ como

$$\overleftrightarrow{\nabla} = \begin{pmatrix} \nabla \\ \hat{\mathbf{R}} \end{pmatrix}. \quad (1.61)$$

La ecuación (1.58) es la base de la teoría de la ecuación generalizada de Langevin y expresa una idea física muy simple, esto es, que la fuerza y el torque sobre la trazadora debido a las interacciones directas con el resto de las partículas puede ser escrita de manera exacta como una función lineal de las fluctuaciones instantáneas de la concentración local. Así mismo expresa que la fuerza y el toque ejercidos debido a la presencia del solvente pueden ser representados tal como en la ecuación ordinaria de Langevin, es decir, como un término disipativo más uno aleatorio, asumiendo que el último tiene media cero y correlación temporal dada por $\langle \overrightarrow{\mathbf{f}}(t) \overrightarrow{\mathbf{f}}(0) \rangle = 2k_B T \overleftrightarrow{\boldsymbol{\zeta}} \delta(t)$. Para poder resolver la ecuación (1.58), se requiere una ecuación que acople la derivada temporal de la variable $\delta\rho(\mathbf{r}, \Omega; t)$ con $\overleftrightarrow{\mathbf{v}}(t)$. La estructura más general de tal relación se determina en base a los principios generales de la termodinámica irreversible, siendo de hecho la versión lineal de una ecuación de difusión generalizada [25, 45]. Dicha ecuación junto con (1.58), constituyen un sistema cerrado de ecuaciones estocásticas de las cuales puede eliminarse $\delta\rho(\mathbf{r}, \Omega; t)$ conduciendo así a una versión más general (anisotrópica) de la GLE

$$\overleftrightarrow{\mathbf{M}} \cdot \frac{d\overleftrightarrow{\mathbf{v}}(t)}{dt} = -\overleftrightarrow{\boldsymbol{\zeta}} \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{v}}(t) + \overrightarrow{\mathbf{f}}(t) - \int_0^t dt' \Delta \overleftrightarrow{\boldsymbol{\zeta}}(t-t') \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{v}}(t') + \overrightarrow{\mathbf{F}}(t), \quad (1.62)$$

en donde

$$\overrightarrow{\mathbf{F}}(t) = \begin{pmatrix} \mathbf{F}(t) \\ \mathbf{T}(t) \end{pmatrix} \quad (1.63)$$

representa el vector de las fuerzas y toques aleatorios sobre la trazadora debido a su interacción con el resto de la partículas coloidales, el cual resulta tener media cero y función de correlación temporal dada por $\langle \overrightarrow{\mathbf{F}}(t) \overrightarrow{\mathbf{F}}(0) \rangle = k_B T \Delta \overleftrightarrow{\boldsymbol{\zeta}}(t)$, con [45]

$$\begin{aligned} \Delta \vec{\zeta}(t) &= \begin{pmatrix} \Delta \zeta_T(t) & \Delta \zeta_{TR}(t) \\ \Delta \zeta_{RT}(t) & \Delta \zeta_R(t) \end{pmatrix} \\ &= \beta \left[\vec{\nabla} U(\mathbf{r}, \Omega_0, \Omega) \right] \circ G^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega, \Omega'; t) \circ \left[\vec{\nabla} U(\mathbf{r}', \Omega', \Omega_0) \right]^*. \end{aligned} \quad (1.64)$$

El símbolo \circ está definido de tal manera que para dos funciones $X(\mathbf{r}, \Omega)$ y $Y(\mathbf{r}, \Omega)$, $X(\mathbf{r}, \Omega) \circ Y(\mathbf{r}, \Omega) = \int d\mathbf{r} d\Omega X(\mathbf{r}, \Omega) Y(\mathbf{r}, \Omega)$

Al igual que se indicó en la sección 1.19, la determinación de $\Delta \vec{\zeta}(t)$ es el objetivo principal de las teorías del movimiento Browniano y en particular de este trabajo. Más adelante, en la siguiente sección, se desarrollará un esquema de ecuaciones que permitirá la evaluación de esta cantidad dentro de cierto marco de aproximaciones razonables para sistemas de coloides axialmente simétricos.

Teoría SCGLE y su extensión a sistemas con grados de libertad orientacionales

En el presente capítulo se exponen las ideas que son base de la extensión de la teoría de acoplamiento de modos a sistemas moleculares de partículas no-esféricas, las cuales han servido para definir las variables dinámicas que nos han permitido construir una primer versión de la teoría SCGLE para partículas con simetría lineal. Dicha “construcción” se hace análoga a la llevada a cabo para el desarrollo de la ya existente SCGLE, por tal razón, se revisan también los principios sobre los cuales se fundamentó la actual teoría auto-consistente.

2.1. Teoría de acoplamiento de modos

La teoría de acoplamiento de modos (MCT por sus siglas en inglés) fue desarrollada inicialmente por Götze, Sjögren y colaboradores, para la descripción de la dinámica de sistemas de líquidos superenfriados y del fenómeno de la transición vítrea.

A pesar del hecho de haber surgido en el marco de la dinámica de líquidos moleculares (y no de la dinámica de coloides que es el objeto de estudio de la teoría SCGLE), la teoría de acoplamiento de modos de la transición vítrea ideal fue adaptada en 1983 por Hess y Klein al contexto de los sistemas coloidales. Posteriormente, Nägele y colaboradores desarrollaron una versión más elaborada de esta teoría, cuyo esquema ha sido exitosamente aplicado en diversas direcciones y ha demostrado su capacidad de predecir el mismo escenario de arresto dinámico que la versión original de la teoría MCT.

MCT ha sido, durante las últimas dos décadas, una de las teorías más difundidas y aceptadas para el estudio teórico de la dinámica de sistemas formadores de vidrios. Lo anterior, se debe a la amplia cantidad de predicciones, así como al relativamente

buen grado de acuerdo de la misma con mediciones experimentales y simulaciones de diversos sistemas.

2.1.1. La versión básica de la MCT

La teoría de acoplamiento de modos consiste, de manera general, en encontrar un conjunto cerrado de ecuaciones para función de dispersión intermedia

$$F(k, t) = \langle \delta\rho(\mathbf{k}, t)\delta\rho^*(\mathbf{k}, 0) \rangle, \quad (2.1)$$

donde $\delta\rho(\mathbf{k}, t) = \rho(\mathbf{k}, t) - \langle \rho(\mathbf{k}, t) \rangle$ son las fluctuaciones de la Transformada de Fourier de la densidad local alrededor del equilibrio. Esta función, la cual describe la dependencia temporal de la estructura del líquido, puede ser medida en experimentos de dispersión o calculada en simulaciones computacionales, por lo cual es de gran relevancia.

Si se considera entonces al correlador normalizado $\phi(k, t) = F(k, t)/S(k)$, con $S(k) = F(k, t=0)$ el factor de estructura estático, uno puede, dentro del formalismo de operadores de proyección de Mori-Zwanzig, derivar la ecuación de movimiento

$$\ddot{\phi}(k, t) + \Omega_k^2\phi(k, t) + \int_0^t dt' M(k, t-t')\dot{\phi}(k, t') = 0 \quad (2.2)$$

en donde Ω_k es la frecuencia promedio, tal que $\Omega_k^2 = \int \omega^2\phi''(k, \omega)d\omega / \int \phi''(k, \omega)d\omega$, con $\phi''(k, \omega)$ la Transformada Coseno de Fourier de $\phi(k, t)$.

Los efectos de las interacciones no triviales entre las partículas del líquido, quedan expresados en términos del kernel o función de memoria $M(k, t)$. Este kernel puede ser escrito como la correlación de una fuerza fluctuante $\mathbf{f}(\mathbf{k}, t)$, de modo que $M(k, t) = \langle \mathbf{f}(\mathbf{k}, t)\mathbf{f}^*(\mathbf{k}, 0) \rangle$. Dentro del marco de la MCT, el kernel se divide en una “parte regular” y en la “contribución principal”. La primera se asume como aquella que describe la dinámica convencional de un fluido y la otra se asocia a las lentamente fluctuantes fuerzas causadas por el lento movimiento de la estructura

$$M(k, t) = M^{\text{reg}}(k, t) + \Omega_k^2 m(k, t) \quad (2.3)$$

Las ecuaciones hasta ahora presentadas no son más que una reescritura exacta del problema de determinar la función de dispersión intermedia, en donde se desconoce la forma del kernel y en particular de $m(k, t)$. La parte regular del kernel puede ser aproximada por una función delta de Dirac, esto es, $M^{\text{reg}}(k, t) = \nu(k)\delta(t)$. Adicionalmente, la teoría de acoplamiento de modos emplea la siguiente aproximación (introducida por Kawasaki en otro contexto) para $m(k, t)$

$$m(k, t) = \sum_{\mathbf{p}+\mathbf{q}=\mathbf{k}} V(\mathbf{k}; \mathbf{p}, \mathbf{q})\phi(p, t)\phi(q, t), \quad (2.4)$$

donde los “vértices” $V(\mathbf{k}; \mathbf{p}, \mathbf{q})$ quedan determinados en función del factor de estructura estático $S(k)$. Puesto que el factor de estructura puede ser determinado (por ejemplo, a través de la relación de Ornstein-Zernike y una relación de cerradura pertinente), se obtiene un conjunto cerrado de ecuaciones para $F(k, t)$.

Dada la complejidad de las ecuaciones de la MCT, en general, las soluciones pueden ser solo obtenidas numéricamente.

2.1.2. MCT para líquidos de partículas no esféricas

El alcance de la teoría de acoplamiento de modos va más allá de únicamente la posibilidad de explicar, hasta cierto grado, el fenómeno de la transición vítrea para líquidos simples, y posteriormente a su formulación inicial, ha sido generalizada para el tratamiento de mezclas y de moléculas no esféricas.

La extensión de la teoría a sistemas de moléculas no esféricas es fruto del trabajo realizado por Schilling y Latz, entre otros. La idea principal en la que se basa esta extensión consiste en considerar las fluctuaciones de la densidad $\delta\rho(\mathbf{r}, \Omega, t)$, las cuales son función de las coordenadas del centro de masa \mathbf{r} y de la orientación $\Omega = (\varphi, \theta, \chi)$ (especificada por ejemplo, por los tres ángulos de Euler), y hacer una expansión de éstas en productos de ondas planas $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ y de los armónicos esféricos generalizados $D_{mn}^l(\Omega)$. A través de esta expansión se obtienen los modos tensoriales de las fluctuaciones de la densidad $\delta\rho_{lmn}(\mathbf{k}, t)$, para los cuales l corre sobre todos los enteros positivos además de cero y m, n toman los valores enteros entre $-l$ y l . Así entonces, se definen los correladores moleculares análogos a la función de dispersión intermedia

$$F_{lmn,l'm'n'}(k, t) = \langle \delta\rho_{lmn}(\mathbf{k}, t) \delta\rho_{lmn}^*(\mathbf{k}, 0) \rangle \quad (2.5)$$

Haciendo uso de las fluctuaciones de densidad $\delta\rho_{lmn}(\mathbf{k}, t)$ y las fluctuaciones en la densidad de corriente traslacionales $\delta j_{lmn}^T(\mathbf{k}, t)$ y rotacionales $\delta j_{lmn}^R(\mathbf{k}, t)$ como conjunto base de variables para construir el esquema, proyectando después sobre el subespacio de variables lentas (en este caso la densidad), es posible, al igual que para la versión simple de la MCT, emplear la técnica de operadores de proyección de Mori-Zwanzig y obtener el siguiente conjunto de ecuaciones

$$\frac{\partial}{\partial t} F_{\lambda,\lambda'}(k, t) = J_{\lambda,\lambda'}^T(k, t) + J_{\lambda,\lambda'}^R(k, t) \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} J_{\lambda,\lambda'}^\alpha(k, t) = & -\Omega_{\alpha,\lambda,\lambda'}^2(k) F_{\lambda,\lambda'}(k, t) - \sum_{\alpha'} \nu_{\lambda,\lambda'}^{\alpha\alpha'}(k,) J_{\lambda,\lambda'}^{\alpha'}(k, t) \\ & - \Omega_{\alpha,\lambda,\lambda'}^2(k) \sum_{\alpha'} \int_0^t m_{\lambda,\lambda'}^{\alpha,\alpha'}(k, t-t') J_{\lambda,\lambda'}^{\alpha'}(k, t') dt' \end{aligned} \quad (2.7)$$

Además, la aproximación de acoplamiento de modos considerada para la función de memoria es ahora

$$m_{\lambda,\lambda'}^{\alpha,\alpha'}(k, t) = \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \\ k=|\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2|}} \sum_{\substack{\lambda_1, \lambda_2 \\ \lambda', \lambda'_1, \lambda'_2}} V_{\lambda,\lambda_1,\lambda_2}^{\alpha,\alpha'}(k, k_1, k_2) F_{\lambda_1,\lambda'_1}(k_1, t) F_{\lambda_2,\lambda'_2}(k_2, t) \quad (2.8)$$

Los índices $\alpha, \alpha' \in \{T, R\}$ hacen referencia a las densidades de corriente tanto traslacional como rotacional. Las funciones $J_{\lambda,\lambda'}^\alpha(k, t)$ son las correlaciones de las densidades de corriente traslacional ($\alpha = T$) y rotacional ($\alpha = R$) multiplicadas por k y $\sqrt{l(l+1)}$, respectivamente. El símbolo λ es la notación abreviada de (l, m, n) .

En este caso es de nuevo posible, bajo una mayor serie de consideraciones y aproximaciones que en la versión simple, expresar los vértices de la factorización de $m_{\lambda,\lambda'}^{\alpha,\alpha'}(k, t)$ en términos del factor de estructura estático $S_{\lambda,\lambda'}(k)$.

El conjunto de ecuaciones de acoplamiento de modos es ahora infinito e imposible de resolver numéricamente, sin embargo, en la práctica se truncan las ecuaciones hasta cierto valor de corte l_c que permita calcular las propiedades dinámicas del sistema tanto como sea posible y capturar la esencia física de la transición vítrea.

2.2. Teoría SCGLE

La teoría auto-consistente de la ecuación generalizada de Langevin fue desarrollada, al igual que la versión de la MCT de Nägele y colaboradores, con la intención de modelar la dinámica de sistemas coloidales a tiempos cortos e intermedios.

Afortunadamente, la teoría SCGLE permite también establecer un criterio, derivado del análisis de la dinámica a tiempos largos de la misma, para la determinación de la formación de estados arrestados. Esto es razonable ya que, uno puede esperar que la fenomenología de la dinámica de arresto no dependa del movimiento a tiempos cortos (el cual distingue entre las dinámicas molecular y coloidal).

De manera general, puede decirse que la teoría auto-consistente de la ecuación generalizada de Langevin no presenta alguna ventaja cuantitativa sobre las descripciones existentes, tales como la teoría MCT, para la descripción de la dinámica de arresto en distintos escenarios de estudio. Sin embargo, en distintos casos su aplicación práctica es, de alguna forma, más simple que aquella de la teoría MCT. Por ejemplo, la extensión de la teoría a mezclas (entre ellas a electrolitos) es directa, lo que permite su ampliación a muchos sistemas y fenómenos específicos.

Para tener claro en que consiste teoría SCGLE, y cuáles son sus diferencias y similitudes con respecto a la teoría de acoplamiento de modos, se expondrán en las siguientes secciones, tanto las bases, como los ingredientes de la teoría en cuestión.

2.2.1. Funciones de dispersión intermedia

El desarrollo de la teoría auto-consistente de la GLE involucra cuatro elementos fundamentales. El primero consiste en el conjunto de expresiones exactas para las funciones $F(k, z)$ y $F_S(k, z)$ en términos de una jerarquía de funciones de memoria. Para determinar éstas funciones de correlación, se consideran las condiciones matemáticas generales que la concentración local $\rho(\mathbf{r}, t)$, o cualquier otra variable o conjunto de variables que describen las fluctuaciones alrededor del equilibrio, debe satisfacer. Dichas condiciones generales están establecidas por el teorema de estacionaridad [43]. De acuerdo a este teorema, la ecuación diferencial estocástica lineal más general que describe un proceso (multivariable) estocástico y estacionario $\mathbf{a}(t) = [a_1(t), a_2(t), \dots, a_\nu(t)]$, debe tener la estructura [43],

$$\frac{d\mathbf{a}(t)}{dt} = -w\chi^{-1}\mathbf{a}(t) - \int_0^t L(t-t')\chi^{-1}\mathbf{a}(t') dt' + \mathbf{f}(t), \quad (2.9)$$

donde χ es la matriz de correlaciones estáticas, $\chi_{ij} \equiv \langle a_i(0)a_j^*(0) \rangle$, ω es una matriz antihermitiana ($w_{ij} = -w_{ji}^*$) y la matriz $L(t)$ está determinada por la relación de fluctuación disipación $L_{ij}(t) = \langle f_i(t)f_j(0) \rangle$, siendo $f_i(t)$ la i -ésima componente del vector de fuerzas aleatorio $\mathbf{f}(t)$.

Uno puede elegir una descripción poco detallada ($\nu = 1$) de la dinámica del sistema y considerar $\mathbf{a}(t) \equiv [a_1(t)] = [\delta\rho(\mathbf{k}, t)]$, para la cual la ecuación (2.9) queda expresada como

$$\frac{\partial \delta\rho(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = - \int_0^t L(k, t-t')S^{-1}(k)\delta\rho(\mathbf{k}, t') dt' + f(\mathbf{k}, t) \quad (2.10)$$

donde $f(\mathbf{k}, t)$ representa los flujos difusivos aleatorios, con función de correlación dependiente del tiempo dada por su respectiva relación de fluctuación-disipación $\langle f(\mathbf{k}, t)f(-\mathbf{k}, 0) \rangle = L(k, t)$. Si se multiplica (2.10) por $\delta\rho^*(\mathbf{k}, 0)$ y se toma el promedio de ensamble al equilibrio, se obtiene una ecuación para $F(k, t)$, cuya solución en el espacio de Laplace puede escribirse como

$$F(k, t) = \frac{S(k)}{z + L(k, z)S^{-1}(k)} \quad (2.11)$$

A este nivel de descripción, el enfoque de la GLE es incapaz de ir más allá en revelar la estructura de la memoria de función $L(k, t)$. Sin embargo, para el desarrollo de la teoría auto-consistente de la GLE, tal como se emplea hoy en día, se ha encontrado conveniente utilizar el vector $\mathbf{a}(t) = [\delta\rho(\mathbf{k}, t), \delta j(\mathbf{k}, t), \delta\sigma_K(\mathbf{k}, t), \delta\sigma_U(\mathbf{k}, t)]$, donde como antes, $\delta\rho(\mathbf{k}, t)$ y $\delta j(\mathbf{k}, t)$ son las fluctuaciones en la densidad y en la densidad de corriente respectivamente. Las cantidades $\delta\sigma_K(\mathbf{k}, t)$ y $\delta\sigma_U(\mathbf{k}, t)$, están definidas de modo que la matriz de correlaciones estáticas χ sea diagonal, y se pueden escribir en términos de las fluctuaciones de los valores locales de la presión osmótica y el tensor de esfuerzos [39]. En este último caso la expresión para $F(k, t)$ es exactamente igual a (2.11); pero, ahora se tiene la ventaja de conocer a un mayor nivel de detalle (el cual permite considerar algunas aproximaciones de los términos de memoria que quedan indeterminados), la estructura de $L(k, t)$, dada en el espacio de Laplace, por

$$L(k, z) = \frac{k^2 \chi_{jj}}{z + z_B + \chi_{jj}^{-1} \Delta L_{jj}(k, z)} \quad (2.12)$$

con

$$\Delta L_{jj}(k, z) = \frac{k^2 \chi_{KK}}{z + L_{KK} \chi_{KK}^{-1}} + \frac{k^2 \chi_{UU} \left[1 - \frac{L_{KU} \chi_{UU}^{-1}}{z + L_{KK} \chi_{KK}^{-1}} \right]^2}{z + L_{UU} \chi_{UU}^{-1} - \frac{\chi_{KK}^{-1} L_{KU} L_{UK} \chi_{UU}^{-1}}{z + L_{KK} \chi_{KK}^{-1}}} \quad (2.13)$$

En las expresiones anteriores $\chi_{jj} = k_B T / M$ es la correlación estática de las fluctuaciones de la densidad de corriente; $z_B = \zeta^0 / M$ es la frecuencia Browniana; y L_{KK} , L_{KU} , L_{UK} , L_{UU} , son componentes de la matriz $L(k, z)$.

En realidad, la utilidad de la expresión anterior, tiene lugar cuando se considera el régimen difusivo, que se obtiene al tomar el límite de sobre amortiguamiento, $z/z_B \ll 1$. En dicho límite, se puede argumentar que las memorias L_{KK} , L_{KU} y L_{UK} , han decaído debido a su dependencia en el flujo de la densidad (que es una variable rápida), a diferencia de L_{UU} , que contiene únicamente información estructural del sistema [39]. Bajo estas consideraciones, la expresión más general para $F(k, z)$, puede ser escrita como

$$F(k, z) = \frac{S(k)}{z + \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k)}{1 + C(k, z)}} \quad (2.14)$$

con la función de memoria $C(k, z)$ dada por

$$C(k, z) = \frac{k^2 D_0 \chi(k)}{z + \chi^{-1}(k) L^0(k) + \chi^{-1}(k) \Delta L(k, z)}, \quad (2.15)$$

donde $D_0 = k_B T / \zeta^0$ es el coeficiente de difusión libre de cada partícula, $\chi(k)$ es la función de correlación estática de las fluctuaciones de la componente configuracional del tensor de esfuerzos, $L^0(k)$ es otra propiedad estática que puede ser escrita en términos de las funciones de correlación para dos y tres partículas $g(r)$ y $g^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (en donde al igual que para $\chi(k)$ y la función de memoria $\Delta L(k, z)$, se ha omitido el subíndice “UU” utilizado en [39]).

Los resultados correspondientes para $F_S(k, z)$ pueden ser escritos como

$$F_S(k, z) = \frac{1}{z + \frac{k^2 D_0}{1 + C_S(k, z)}} \quad (2.16)$$

donde

$$C_S(k, z) = \frac{k^2 D_0 \chi_S(k)}{z + \chi_S^{-1}(k) L_S^0(k) + \chi_S^{-1}(k) \Delta L_S(k, z)}, \quad (2.17)$$

con $\chi_S(k)$ y $L_S^0(k)$ definidos en [39] de manera análoga a $\chi(k)$ y $L^0(k)$.

Si en ambas ecuaciones (2.15) y (2.17) se desprecian los términos $\Delta L(k, z)$ y $\Delta L_S(k, z)$, se obtienen las llamadas aproximaciones de exponencial simple

$$C^{\text{SEXP}}(k, z) = \frac{k^2 D_0 \chi(k)}{z + \chi^{-1}(k) L^0(k)} \quad (2.18)$$

y

$$C_S^{\text{SEXP}}(k, z) = \frac{k^2 D_0 \chi_S(k)}{z + \chi_S^{-1}(k) L_S^0(k)} \quad (2.19)$$

Las aproximaciones $C(k, z) \approx C^{\text{SEXP}}(k, z)$ y $C_S(k, z) \approx C_S^{\text{SEXP}}(k, z)$, son exactas a tiempos cortos o para vectores de onda grandes, lo cual es un hecho importante a considerar en el desarrollo de la teoría.

2.2.2. Dinámica colectiva y de autodifusión

El segundo elemento consiste en la formalización de la idea de que la dinámica colectiva debe estar relacionada de alguna manera simple con la dinámica de autodifusión. Lo anterior reduce el problema de la determinación de $F_S(k, z)$, o bien de su función de memoria $C_S(k, t)$.

La aproximación de Vineyard [52], la cual relaciona $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$ de manera directa como $F(k, t) \approx F_S(k, t)S(k)$ es una implementación simple (pero cualitativa y cuantitativamente primitiva [32, 33]) de esta idea. En lugar de esto, en el esquema ya establecido en la teoría auto-consistente de la ecuación generalizada de Langevin y sus aplicaciones a la descripción del fenómeno de arresto dinámico, se ha propuesto relacionar las funciones de memoria de segundo orden $C(k, z)$ y $C_S(k, z)$ [44]. En específico se han considerado dos aproximaciones de tipo Vineyard [39, 42], que pueden

ser escritas de manera general como

$$C(k, z) = q(k, z)C_S(k, z) + y(k, z) \quad (2.20)$$

siendo $q(k, z)$ y $y(k, z)$ dos funciones conocidas. La primera aproxima la razón entre las funciones de memoria $C(k, z)/C_S(k, z)$ por su valor SEXP,

$$C(k, z) = \left[\frac{C^{\text{SEXP}}(k, z)}{C_S^{\text{SEXP}}(k, z)} \right] C_S(k, z). \quad (2.21)$$

Esta es referida como aproximación “multiplicativa” de tipo Vineyard y corresponde a $q(k, z) = [C^{\text{SEXP}}(k, z)/C_S^{\text{SEXP}}(k, z)]$ y $y(k, z) = 0$. La segunda, referida como aproximación “aditiva” de tipo Vineyard, aproxima la diferencia $C(k, z) - C_S(k, z)$ por su valor SEXP. La última corresponde a $q(k, z) = 1$ y $y(k, z) = C^{\text{SEXP}}(k, z) - C_S^{\text{SEXP}}(k, z)$, esto es,

$$C(k, z) = C_S(k, z) + [C^{\text{SEXP}}(k, z) - C_S^{\text{SEXP}}(k, z)]. \quad (2.22)$$

Las dos aproximaciones antes descritas relacionan la dinámica colectiva con la dinámica de autodifusión representada por la función de memoria $C_S(k, z)$. Por ello, se requiere de alguna aproximación adicional para dicha función de memoria.

2.2.3. Función de memoria $C_S(k, t)$

El tercer elemento de la teoría es una propuesta para la determinación aproximada de $C_S(k, t)$, la cual se basa en la intuitiva expectación física de que la dependencia temporal de la autodifusión esté simplemente relacionada con las propiedades que caracterizan el movimiento Browniano de las partículas individuales. Por ejemplo, en la aproximación gaussiana se puede expresar $F_S(k)$ en términos del desplazamiento cuadrático medio $W(t)$ como $F_S(k) = \exp[-k^2 W(t)]$.

La teoría auto-consistente introduce una conexión entre la función $F_S(k, t)$ y $W(t)$, pero a nivel de sus respectivas funciones de memoria [44]. La función de memoria de $W(t)$ es la función de fricción dependiente del tiempo $\Delta\zeta(t)$; la cual, normalizada

por la fricción del solvente ζ_0 , es en esencia la función de memoria de la función de autocorrelación de las velocidades.

A pesar de que no se cuenta con una noción física que permita establecer la relación buscada, se conocen los límites exactos que $C_S(k, t)$ debe satisfacer. Así pues, se sabe que para vectores de onda largos $C_S(k, t)$ está dada exactamente por $C_S^{\text{SEXP}}(k, t)$, mientras que para vectores de onda pequeños está dada por $\Delta\zeta^*(t) \equiv \Delta\zeta(t)/\zeta_0$. En la referencia [37] se ha propuesto interpolar $C_S(k, t)$ entre estos dos límites, por medio de la expresión

$$C_S(k, t) = C_S^{\text{SEXP}}(k, t) + [\Delta\zeta^*(t) - C_S^{\text{SEXP}}(k, t)] \lambda(k), \quad (2.23)$$

donde $\lambda(k)$ es una función fenomenológica interpoladora tal que $\lambda(k \rightarrow 0) \rightarrow 1$ y $\lambda(k \rightarrow \infty) \rightarrow 0$. Para esta función interpoladora, se propuso en [37] la forma funcional $\lambda(k) = [1 + (k/k_c)^\nu]^{-1}$. La elección de los parámetros k_c y ν , se llevó a cabo comparando las predicciones teóricas para distintos valores de k_c y ν con datos de simulación para un sistema modelo en particular, a un estado y un tiempo dados. Lo anterior permitió establecer

$$\lambda(k) = \frac{1}{1 + \left(\frac{k}{k_{\text{mín}}}\right)^2}, \quad (2.24)$$

donde $k_{\text{mín}}$ es la posición del primer mínimo del factor de estructura estático $S(k)$ del sistema.

Este ha resultado un excelente mecanismo de interpolación para todos los sistemas considerados hasta ahora; y a pesar de que no existe una base fundamental para esta elección de $\lambda(k)$, esta definición es universal (en el sentido de que es la misma para cualquier sistema o estado), lo que permite que el esquema auto-consistente resultante esté libre de parámetros ajustables.

Para la versión simplificada de la teoría SCGLE [57], se ha mostrado que si uno cambia la expresión (2.23) por

$$C_S(k, t) = \Delta\zeta^*(t)\lambda(k), \quad (2.25)$$

obtiene las mismas soluciones estacionarias asintóticas a tiempos largos que con la primer propuesta. Más aún, la comparación numérica entre los resultados obtenidos haciendo uso de cada una de las dos proposiciones para la función de memoria de autodifusión, tanto para los regímenes de tiempos cortos e intermedios, muestra que la versión simplificada es lo suficientemente precisa para estudiar la dinámica y el arresto en un medio coloidal.

2.2.4. La función de fricción

El último ingrediente de la teoría está provisto por una expresión para la función de fricción, $\Delta\zeta(t)$, que incorpora los efectos de las interacciones entre partículas sobre el movimiento Browniano individual de partículas trazadoras y que puede ser escrita de manera aproximada en términos de $F(k, z)$ y $F_S(k, z)$. En [25], Medina-Noyola derivó un resultado general y exacto para esta propiedad bajo el enfoque de la ecuación generalizada de Langevin. Dicho resultado puede ser simplificado por medio de una serie de aproximaciones [25] y puede ser escrito como

$$\Delta\zeta^*(t) \equiv \frac{\Delta\zeta(t)}{\zeta_0} = \frac{D_0 n}{3(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \left[\frac{kh(k)}{1 + nh(k)} \right]^2 F(k, t) F_S(k, t), \quad (2.26)$$

donde $h(k) = [S(k) - 1]/n$.

Como resultado de todos los argumentos expuestos y las consideraciones hechas en las últimas cuatro secciones, se obtiene un sistema cerrado de ecuaciones que puede concretarse como los resultados exactos de las ecuaciones (2.14) y (2.16), complementado por alguna de las aproximaciones tipo Vineyard con la forma general mostrada (2.20), más la expresión de interpolación (2.23) y la relación de cerradura para la función de fricción dependiente del tiempo (2.26). Todos los elementos requeridos para la solución de este conjunto de ecuaciones, incluyendo las aproximaciones de exponenciales simples para las funciones de memoria, involucran propiedades estáticas únicamente. Dichas propiedades pueden ser determinadas por los métodos de la termodinámica estadística de equilibrio, dado el potencial $u(r)$ de la interacción a pares entre partículas.

2.3. Extensión de la teoría SCGLE a sistemas de partículas no esféricas

Antes de comenzar a abordar el tema central de esta sección, cabe mencionar que muchos de los detalles y estrategias utilizados a lo largo de este trabajo para la descripción teórica de fluidos con simetría no esférica se encuentran ampliamente descritos en el libro de Gray y Gubbins [48]; y son utilizados al igual que en [50], para adaptar los elementos base de las teorías existentes con el fin de lograr construir un esquema análogo para el caso rotacional. Dicho lo anterior, se emprenderá ahora sí el desarrollo del principal objetivo de la presente tesis.

Dada la complejidad del problema y los intereses del presente trabajo, todas las consideraciones que se realicen, se harán tomando en cuenta un sistema de N partículas brownianas idénticas, no esféricas, con simetría axial, masa M y tensor de inercia \mathbf{I} . Las posiciones de los centros de masa se denotaran como $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ y las coordenadas orientacionales como $(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N)$. Bajo estas condiciones, las coordenadas orientacionales Ω_i pueden expresarse en términos de solo dos ángulos de Euler (ϕ_i, θ_i) , siendo el tercer ángulo de Euler χ_i redundante debido a la simetría cilíndrica.

Como ya se ha visto, tanto para la MCT como para la teoría auto-consistente de la GLE, se considera al conjunto de variables que permite escribir ecuaciones para la función de dispersión intermedia. En el caso de la teoría de acoplamiento de modos, éstas son generalmente la densidad (variable lenta) y la densidad de corriente (variable rápida). De forma similar, en el esquema de la teoría SCGLE, se considera un vector estocástico de variables que describan las fluctuaciones alrededor del equilibrio y tiene como componentes a las fluctuaciones en la densidad y densidad de corriente, así como en otras variables que dependen de la presión osmótica y el tensor de esfuerzos.

De igual forma que para las versiones básicas de las teorías MC y SCGLE, el punto de partida para describir la dinámica de arresto en un sistema con partículas no esféricas, es considerar la cantidad más básica que nos permite describir la estructura de un líquido en un momento dado, es decir, la densidad local dependiente del tiempo.

$$\rho(\mathbf{r}, \Omega; t) = \sum_{n=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n(t)) \delta(\Omega - \Omega_n(t)). \quad (2.27)$$

Puesto que cualquier función $f(\mathbf{r}, \Omega)$ puede ser expandida en una serie de ondas planas y armónicos esféricos;

$$f(\mathbf{r}, \Omega) = \frac{1}{\sqrt{4\pi V}} \sum_k \sum_{l,m} (-i)^l f_{lm}(\mathbf{k}, t) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} Y_{lm}^*(\Omega) \quad (2.28)$$

con coeficientes

$$f_{lm}(\mathbf{k}) = \sqrt{4\pi} i^l \int_V d^3r \int d\Omega f(\mathbf{r}, \Omega) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} Y_{lm}(\Omega), \quad (2.29)$$

podemos hacer uso de la idea, ya descrita en la sección 2.1.2, de emplear los modos tensoriales de la densidad en lugar de la densidad local, para definir un conjunto de correladores similares a la función de dispersión intermedia que tomen en cuenta la geometría no esférica de las partículas.

Substituyendo la ecuación (2.27) en (2.29), obtenemos los modos tensoriales de densidad

$$\rho_{lm}(\mathbf{k}, t) = \frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{N}} i^l \sum_{n=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n(t)} Y_{lm}(\Omega_n(t)) \quad (2.30)$$

a los cuales nos referiremos como *proyecciones de la densidad*. Nótese que $\rho_{lm}(\mathbf{k}, t)$ está normalizada de tal forma que la generalización del correlador de la densidad (2.1) sea

$$F_{lm,l'm'}(\mathbf{k}, t) = \langle \delta\rho_{lm}(\mathbf{k}, t) \delta\rho_{l'm'}^*(\mathbf{k}) \rangle \quad (2.31)$$

con

$$\delta\rho_{lm}(\mathbf{k}, t) = \rho_{lm}(\mathbf{k}, t) - \langle \rho_{lm}(\mathbf{k}, t) \rangle. \quad (2.32)$$

Este correlador es cero para $\mathbf{k} = 0$, $(l, m) = (l', m') = (0, 0)$ y, de otro modo, está dado por

$$F_{lm,l'm'}(\mathbf{k}, t) = \frac{4\pi}{N} i^{l-l'} \sum_{n \neq n'} \langle e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_n(t) - \mathbf{r}_{n'}(t))} Y_{lm}(\Omega_n(t)) Y_{l'm'}^*(\Omega_{n'}) \rangle. \quad (2.33)$$

Se ha encontrado que generalmente tiene más ventajas representar éstos correladores en el *marco de referencia de k* [48, 50], o bien, el marco de referencia del laboratorio donde $\mathbf{k} = (0, 0, k)$ y $k = |\mathbf{k}|$. En dicho caso, se puede demostrar que

$F_{lm,l'm'}(k, t)$ debe ser diagonal en m y m'

$$F_{lm,l'm'}(\mathbf{k}, t) \equiv F_{l'l;m}(k, t)\delta_{mm'} \quad (2.34)$$

y que

$$F_{l'l;m}(k, t) = F_{l'l;-m}(k, t). \quad (2.35)$$

Los correladores $F_{lm,l'm'}(\mathbf{k}, t)$ son de interés tanto teórico como experimental. Por ejemplo, el correlador con $l = l' = 0$ describe la dinámica de los grados de libertad traslacionales. Si las moléculas poseen un momento dipolar permanente, los correladores con $l = l' = 1$ contiene información que puede ser obtenida por mediciones dieléctricas. También existe relación entre los correladores con $l = l' = 2$ y la contribución de los grados de libertad orientacionales a la dispersión de luz de un medio coloidal anisotrópico.

2.3.1. Elección de las variables estocásticas

Al igual que en la versión de la SCGLE para partículas coloidales esféricas, si se desea tener más información acerca de la estructura de la función de dispersión intermedia, es necesario tomar en cuenta además de la densidad (o las proyecciones de la densidad ρ_{lm} en nuestro caso), otro conjunto de variables que puedan relacionarse con la densidad misma. Como ya se mencionó antes, una de éstas variables puede ser la densidad de corriente.

Para el sistema en cuestión, en lugar de la densidad de corriente, utilizaremos las *proyecciones de la densidad de corriente* traslacional \mathbf{j}_{lm}^T y rotacional \mathbf{j}_{lm}^R . En principio de cuentas, uno podría considerar adicionalmente otras variables para obtener una expresión más detallada de la función de dispersión intermedia, como en el caso de la ya existente de la SCGLE; sin embargo, para elaborar una primera versión de la extensión de la teoría, es más conveniente trabajar con el vector estocástico que tenga como componentes, a las tres variables justo indicadas.

Las proyecciones de las densidades de corriente traslacional ($\alpha = T$) y rotacional ($\alpha = R$), se definen como

$$\mathbf{j}_{lm}^\alpha(\mathbf{k}, t) = \frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{N}} i^l \sum_{n=1}^N \mathbf{v}_n^\alpha(t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n(t)} Y_{lm}(\Omega_n(t)), \quad (2.36)$$

con

$$\mathbf{v}_n^\alpha(t) = \begin{cases} \mathbf{v}_n(t), & \alpha = T \\ \boldsymbol{\omega}_n(t), & \alpha = R. \end{cases} \quad (2.37)$$

La derivada temporal de ρ_{lm} y \mathbf{j}_{lm}^α , están relacionados a través de la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial \delta \rho_{lm}(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = i \sum_{\alpha} \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{j}_{lm}^{\alpha}(\mathbf{k}, t), \quad (2.38)$$

donde

$$\mathbf{k}_{\alpha} = \begin{cases} \mathbf{k}, & \alpha = T \\ \mathbf{L}, & \alpha = R, \end{cases} \quad (2.39)$$

con \mathbf{L} como el operador de momento angular, cuya acción sobre una función $f_{lm}(\mathbf{k})$ es

$$k_{\alpha}^{\mu} f_{lm}(\mathbf{k}) = \begin{cases} k^{\mu} f_{lm}(\mathbf{k}), & \alpha = T \\ \sum_{m'=-l}^l L_{l,mm'}^{\mu} f_{lm'}(\mathbf{k}), & \alpha = R. \end{cases} \quad (2.40)$$

Aquí, $\mu = 1, 2$ y 3 denotan las componentes en coordenadas cartesianas y

$$\begin{aligned} L_{l,mm'}^1 \pm iL_{l,mm'}^2 &\equiv L_{l,mm'}^{\pm} = [l(l+1) - m(m \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \delta_{m',m \pm 1}, \\ L_{l,mm'}^3 &= m\delta_{m'm}. \end{aligned} \quad (2.41)$$

En la sección 2.2.1, se indicó que las ecuaciones (2.9) a partir de las cuales se construyen las expresiones generales y exactas para las funciones de dispersión intermedia de la teoría auto-consistente, tienen como base el teorema de estacionaridad [43]. Uno de los elementos de éstas ecuaciones es la matriz de correlaciones estáticas, χ .

Es de esperarse que se desee que tal matriz sea diagonal (o por lo menos diagonal a bloques). Por ejemplo, en [39], se tiene que para el vector estocástico $\mathbf{a}(t) = [\delta n(\mathbf{k}, t), \delta j(\mathbf{k}, t)]$, su matriz de correlaciones estáticas es

$$\chi = \begin{pmatrix} S(k) & 0 \\ 0 & k_B T/M \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

De hecho, para el sistema que se está estudiando, desearíamos generalizar la anterior en el caso en que la densidad de corriente se separa en sus contribuciones traslacional y rotacional. Ésto puede lograrse, si en lugar de incluir en el vector estocástico de variables de interés a las densidades de corriente como fueron definidas anteriormente, se elige el siguiente vector:

$$\mathbf{a}(t) = [\delta\rho(\mathbf{k}, t), \delta\mathbf{j}^T(\mathbf{k}, t), \delta\mathbf{j}^R(\mathbf{k}, t)]^t, \quad (2.43)$$

en donde $\delta\mathbf{a}(\mathbf{k}, t)$, con $\mathbf{a} = \rho, \mathbf{j}^T, \mathbf{j}^R$, es el subvector de componentes $\delta a_{lm}(\mathbf{k}, t)$. De manera más explícita, se tiene por ejemplo que

$$\delta\rho(\mathbf{k}, t) = [\delta\rho_{0,0}(\mathbf{k}, t), \delta\rho_{1,-1}(\mathbf{k}, t), \delta\rho_{1,0}(\mathbf{k}, t), \delta\rho_{1,1}(\mathbf{k}, t), \dots]^t \quad (2.44)$$

Las fluctuaciones de la densidades de corriente $\delta\mathbf{j}_{lm}^\alpha(\mathbf{k}, t)$, para $\alpha = T$ y R , no son otra cosa que

$$\delta\mathbf{j}_{lm}^\alpha(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{k_l^\alpha(k)} \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{j}_{lm}^\alpha(\mathbf{k}, t) \quad (2.45)$$

con

$$k_l^\alpha(k) = \begin{cases} k, & \alpha = T \\ \sqrt{l(l+1)}, & \alpha = R. \end{cases} \quad (2.46)$$

Esta densidad de corriente normalizada, en el caso traslacional, es la componente de \mathbf{j}_{lm}^T en la dirección de \mathbf{k} , o bien, si consideramos como marco de referencia el marco de laboratorio $\mathbf{k}=(0,0,k)$, $\delta\mathbf{j}_{lm}^T$ es la magnitud de \mathbf{j}_{lm}^T . Por lo anterior, estas fluctuaciones de densidades de corriente, se pueden denominar como componentes “longitudinales” de las densidades de corriente \mathbf{j}_{lm}^T y \mathbf{j}_{lm}^R .

Con la elección de variables hecha y dado que [50],

$$\chi_{lm,l'm'}^{\alpha\alpha'} = \left\langle \delta j_{lm}^\alpha(\mathbf{k}) \delta j_{l'm'}^{\alpha'*}(\mathbf{k}) \right\rangle = \frac{k_B T}{M_\alpha} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (2.47)$$

$$M_T = M, \quad M_R = I,$$

se encuentra que la matriz de correlaciones estáticas para (2.43) es

$$\chi = \begin{pmatrix} \mathbf{S}(\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ 0 & (k_B T/M)\mathbf{1} & 0 \\ 0 & 0 & (k_B T/I)\mathbf{1} \end{pmatrix}. \quad (2.48)$$

Veamos también, que la ecuación de continuidad (2.38), puede reescribirse en términos de δj_{lm}^T y δj_{lm}^R como

$$\frac{\partial \delta \rho_{lm}(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = i \left[k \delta j_{lm}^T(\mathbf{k}, t) + \sqrt{l(l+1)} \delta j_{lm}^R(\mathbf{k}, t) \right]. \quad (2.49)$$

2.3.2. Funciones de dispersión intermedia

Ahora estamos listos para escribir la ecuación generalizada de Langevin (2.9) para nuestro vector (2.43). Nótese primero, que de entre nuestras variables estocásticas, sólo las fluctuaciones en las proyecciones de la densidad son funciones pares bajo inversión temporal. Así, de acuerdo a las relaciones de reciprocidad de Onsager, y las condiciones generales de antihermiticidad de w y hermiticidad de $L(z)$ [43], tenemos que

$$w = \begin{pmatrix} 0 & w_{\rho T} & w_{\rho R} \\ -w_{\rho T}^* & 0 & 0 \\ -w_{\rho R}^* & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

y

$$L(t) = \begin{pmatrix} L_\rho(t) & 0 & 0 \\ 0 & L_T(t) & L_{TR}(t) \\ 0 & L_{TR}(t)^* & L_R(t) \end{pmatrix}. \quad (2.51)$$

La determinación de los distintos elementos de w y algunos de los elementos de $L(z)$ resulta inmediata si se comparan la ecuación de continuidad (2.49) y la ecuación generalizada de Langevin (2.9), de donde se deduce que $(w_{\rho\alpha})_{lm,l'm''} = -ik_l^\alpha(k) \chi_{lm,l'm'}^{\alpha\alpha}$ y que $L_\rho(t) = 0$. Hasta este punto, todas las entradas de la matriz w han sido precisadas y solo quedan las matrices $L_T(t)$, $L_R(t)$ y $L_{TR}(t)$ sin determinar.

Luego, las ecuaciones de evolución temporal que completan la descripción de la GLE para el vector $\mathbf{a}(t)$ en (2.43), además de (2.49), son las siguientes expresiones para $\delta\mathbf{j}^T(\mathbf{k}, t)$ y $\delta\mathbf{j}^R(\mathbf{k}, t)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta\mathbf{j}^T(\mathbf{k}, t)}{\partial t} &= -w_{T\rho} \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{k}) \delta\rho(\mathbf{k}, t) \\ &\quad - \int_0^t L_T(\mathbf{k}, t-t') \chi_T^{-1} \delta\mathbf{j}^T(\mathbf{k}, t') dt' \\ &\quad - \int_0^t L_{TR}(\mathbf{k}, t-t') \chi_R^{-1} \delta\mathbf{j}^R(\mathbf{k}, t') dt' + \mathbf{f}_T(\mathbf{k}, t), \end{aligned} \quad (2.52)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta\mathbf{j}^R(\mathbf{k}, t)}{\partial t} &= -w_{R\rho} \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{k}) \delta\rho(\mathbf{k}, t) \\ &\quad - \int_0^t L_R(\mathbf{k}, t-t') \chi_R^{-1} \delta\mathbf{j}^R(\mathbf{k}, t') dt' \\ &\quad - \int_0^t L_{RT}(\mathbf{k}, t-t') \chi_T^{-1} \delta\mathbf{j}^T(\mathbf{k}, t') dt' + \mathbf{f}_R(\mathbf{k}, t). \end{aligned} \quad (2.53)$$

en donde $\chi_\alpha = k_B T / M_\alpha$.

El objetivo es todavía escribir una ecuación general que sea punto de partida para determinar cada $F_{lm, l'm'}(\mathbf{k}, t)$ y, tal como ya se manifestó anteriormente, se tiene interés en que dicha expresión revele de su estructura tanto como sea posible, pero a su vez hasta donde sea práctico.

Así, haciendo uso de las ecuaciones (2.49), (2.52), (2.53) y el teorema de la contracción [25, 43], no es complicado mostrar que

$$\frac{\partial \delta\rho(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = - \int_0^t \Gamma(\mathbf{k}, t-t') \delta\rho(\mathbf{k}, t') dt' + \mathbf{f}(\mathbf{k}, t), \quad (2.54)$$

donde $\mathbf{f}(\mathbf{k}, t)$ es una función aleatoria de media cero que satisface la relación de fluctuación-disipación $\langle \mathbf{f}(\mathbf{k}, t) \mathbf{f}^*(\mathbf{k}, 0) \rangle = \Gamma(\mathbf{k}, t)$.

Si se multiplica ésta última por $\delta\rho^*(\mathbf{k}, 0)$ y se promedia en el ensamble, se tiene en el espacio de Laplace que

$$\mathbf{F}(\mathbf{k}, z) = (z\mathbf{1} + \Gamma(\mathbf{k}, z))^{-1} \mathbf{S}(k). \quad (2.55)$$

La estructura de $\Gamma(z)$ está dada por

$$\begin{aligned} \Gamma(\mathbf{k}, z) = & k^2 \chi_T \mathbf{S}(\mathbf{k})^{-1} A_T(z)^{-1} + \chi_R \Lambda \mathbf{S}(\mathbf{k})^{-1} A_R(z)^{-1} \Lambda \\ & - k \chi_R \mathbf{S}(\mathbf{k})^{-1} A_{RT}(z) \Lambda - k \chi_T \Lambda \mathbf{S}(\mathbf{k})^{-1} A_{TR}(z) \end{aligned} \quad (2.56)$$

en donde

$$\begin{aligned} A_T(z) &= z\mathbf{1} + \chi_T^{-1} L_T - \chi_T^{-1} \chi_R^{-1} L_{RT} (z\mathbf{1} + \chi_R L_R)^{-1} L_{RT}, \\ A_R(z) &= z\mathbf{1} + \chi_R^{-1} L_R - \chi_T^{-1} \chi_R^{-1} L_{RT} (z\mathbf{1} + \chi_T L_T)^{-1} L_{RT}, \\ A_{RT}(z) &= (z\mathbf{1} - \chi_T^{-1} L_T)^{-1} L_{RT} A_R(z)^{-1}, \\ A_{TR}(z) &= (z\mathbf{1} - \chi_R^{-1} L_R)^{-1} L_{RT} A_T(z)^{-1} \end{aligned} \quad (2.57)$$

y Λ es la matriz cuyos elementos son $\Lambda_{lm,l'm'} = \sqrt{l(l+1)} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$.

Hasta este momento hemos determinado solo una de las dos expresiones que constituirían el primer elemento de la teoría autoconsistente de la ecuación generalizada de Langevin para sistemas anisotrópicos, el cual es el equivalente en el caso de un sistema de partículas esféricas a las ecuaciones (2.11) y (2.12). Si eventualmente se consideraran las ecuaciones (2.55) y (2.56) como parte del esquema autoconsistente que se desea obtener, la implementación de una solución numérica de dicho esquema sería en general complicada, incluso si se considera un subconjunto de proyecciones en lugar de cada proyección posible. Afortunadamente, el teorema de estacionariedad nos permite elegir como vector estocástico cualquier conjunto de variables que describan las fluctuaciones alrededor del equilibrio de cualquier conjunto de cantidades que caractericen el sistema coloidal.

Como se ha podido observar hasta ahora, el teorema de estacionariedad no nos permite *per se* determinar las funciones de memoria de la dinámica de manera completa, por lo que, para tener un esquema cerrado se requiere adicionalmente ecuaciones para la evolución temporal de cada una de las variables elegidas en términos del resto de las variables de nuestro vector estocástico. Lo anterior normalmente no es posible o es muy difícil de lograr, de tal forma que es necesario buscar adicionalmente otros argumentos ya sea físicos o basados en resultados de simulaciones y experimentos que permitan hacer aproximaciones en las funciones de memoria. Usualmente se espera que sea mejor considerar un vector estocástico con la mayor cantidad de ele-

mentos posible que puedan ser relacionados entre sí, de manera que las expresiones resultantes para la dinámica de una de sus variables, luego de haber contraído la descripción, sean más detalladas y las aproximaciones se hagan en funciones de memoria correspondientes al resto de las variables (por ejemplo, de los flujos), teniendo así una repercusión poco significativa en la capacidad del esquema para predecir la dinámica y las condiciones de arresto. A pesar de lo anterior, uno puede limitarse a un conjunto pequeño de variables que describan la estructura y la dinámica, con la esperanza de que sea posible realizar aproximaciones en las funciones de memoria lo suficientemente buenas como para describir los aspectos más relevantes de los fenómenos estudiados. Por tal razón, y debido a que algunas de las cantidades medidas experimentalmente en esta clase de líquidos se pueden expresar en términos de los $F_{lm;l'm'}(\mathbf{k}, z)$ con $(l, m) = (l', m')$, la descripción puede limitarse a considerar una sola proyección de la densidad y las densidades de corriente a la vez, en tal forma que el vector estocástico (2.43) elegido en la sección anterior se remplace por

$$\mathbf{a}(t) = [\delta\rho_{lm}(\mathbf{k}, t), \delta\dot{j}_{lm}^T(\mathbf{k}, t), \delta\dot{j}_{lm}^R(\mathbf{k}, t)]^t. \quad (2.58)$$

Luego, para este vector, las ecuaciones (2.55) y (2.56) toman la forma

$$F_{lm}(\mathbf{k}, z) = \frac{S_{lm}(\mathbf{k})}{z + \Gamma^{(lm)}(z)S_{lm}^{-1}(\mathbf{k})} \quad (2.59)$$

y

$$\begin{aligned} \Gamma^{(lm)}(z) = & \frac{k^2\chi_T}{z + \chi_T^{-1}L_T^{(lm)} - \frac{\chi_T^{-1}\chi_R^{-1}L_{TR}^{(lm)}L_{RT}^{(lm)}}{z + \chi_R^{-1}L_R^{(lm)}}} \\ & + \frac{l(l+1)\chi_R}{z + \chi_R^{-1}L_R^{(lm)} - \frac{\chi_T^{-1}\chi_R^{-1}L_{TR}^{(lm)}L_{RT}^{(lm)}}{z + \chi_T^{-1}L_T^{(lm)}}} \\ & - \frac{k\sqrt{l(l+1)}(L_{TR}^{(lm)} + L_{RT}^{(lm)})}{(z + \chi_T^{-1}L_T^{(lm)})(z + \chi_R^{-1}L_R^{(lm)}) - \chi_T^{-1}\chi_R^{-1}L_{TR}^{(lm)}L_{RT}^{(lm)}}. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Aquí, denotamos a $F_{lm,lm}$ y $S_{lm,lm}$ por F_{lm} y S_{lm} respectivamente.

Estas son las expresiones que formaran parte del esquema autoconsistente generalizado propuesto y sobre las cuales se realizaran las aproximaciones pertinentes para que el esquema sea cerrado.

Puede observarse que las escalas de tiempo $\tau_T \equiv M/\zeta_T^0$ y $\tau_R \equiv I/\zeta_R^0$, no aparecen de manera explícita en (2.60), por lo que no podemos obtener el límite de sobre-amortiguamiento, el cuál define el régimen relevante para las distintas mediciones experimentales, por ejemplo, de dispersión de luz. Información como ésta puede ser obtenida de la siguiente forma. Revisemos la definición microscópica de $\delta \underline{j}_{lm}^T(\mathbf{k}, t)$:

$$\delta \underline{j}_{lm}^T(\mathbf{k}, t) = \frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{N}} i^l \sum_{n=1}^N \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_n(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n(t)} Y_{lm}(\Omega_n(t)). \quad (2.61)$$

Tomando la derivada temporal de esta expresión obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta \underline{j}_{lm}^T(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = \frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{N}} i^l \sum_{n=1}^N \left\{ \hat{\mathbf{k}} \cdot \frac{d\mathbf{v}_n(t)}{dt} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n(t)} Y_{lm}(\Omega_n(t)) \right. \\ \left. + \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_n(t) \frac{\partial}{\partial t} [e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n(t)} Y_{lm}(\Omega_n(t))] \right\}. \end{aligned} \quad (2.62)$$

Empleando ahora la ecuación de Langevin para N partículas interactuantes (1.55)

$$M \frac{d\mathbf{v}_n(t)}{dt} = -\zeta^0 \mathbf{v}_n(t) - \zeta_{RT}^0 \boldsymbol{\omega}_n(t) + \mathbf{f}^0(t) + \mathbf{F}_n(t), \quad (2.63)$$

para sustituirla en (2.62), nos lleva al siguiente resultado:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta \underline{j}_{lm}^T(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = -\frac{\zeta_T^0}{M} \delta \underline{j}_{lm}^T(\mathbf{k}, t) + \frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{N}} i^l \sum_{n=1}^N \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{a}_n(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n(t)} Y_{lm}(\Omega_n(t)) \\ + \frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{N}} i^l \sum_{n=1}^N \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_n(t) \frac{\partial}{\partial t} [e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n(t)} Y_{lm}(\Omega_n(t))], \end{aligned} \quad (2.64)$$

donde

$$\mathbf{a}_n(t) = \frac{1}{M} [-\zeta_{RT}^0 \boldsymbol{\omega}_n(t) + \mathbf{f}^0(t) + \mathbf{F}_n(t)]. \quad (2.65)$$

A pesar de que no es posible establecer una correspondencia detallada de los términos de (2.64) con los de (2.52), el resultado anterior indica que, la función de memoria $L_T(t)$ podría ser escrita de forma que exhiba explícitamente el primer término de (2.64) como

$$L_T^{(lm)}(z) = \frac{\zeta_T^0}{M} \chi_T + \Delta L_T^{(lm)}(z). \quad (2.66)$$

Analogamente, es posible llevar a cabo el procedimiento anterior para $\delta j_{lm}^R(\mathbf{k}, t)$ y escribir

$$L_R^{(lm)}(z) = \frac{\zeta_T^0}{I} \chi_R + \Delta L_R^{(lm)}(z). \quad (2.67)$$

Entonces

$$\begin{aligned} \Gamma^{(lm)}(z) = & \frac{k^2 \chi_T}{z + z_T + \chi_T^{-1} \Delta L_T^{(lm)} - \frac{\chi_T^{-1} \chi_R^{-1} L_{TR}^{(lm)} L_{RT}^{(lm)}}{z + \chi_R^{-1} L_R^{(lm)}}} \\ & + \frac{l(l+1) \chi_R}{z + z_R + \chi_R^{-1} \Delta L_R^{(lm)} - \frac{\chi_T^{-1} \chi_R^{-1} L_{TR}^{(lm)} L_{RT}^{(lm)}}{z + \chi_T^{-1} L_T^{(lm)}}} \\ & - \frac{k \sqrt{l(l+1)} (L_{TR}^{(lm)} + L_{RT}^{(lm)})}{(z + \chi_T^{-1} L_T)(z + \chi_R^{-1} L_R) - \chi_T^{-1} \chi_R^{-1} L_{TR}^{(lm)} L_{RT}^{(lm)}}. \end{aligned} \quad (2.68)$$

en la que $z_T \equiv \zeta_T^0/M$ y $z_R \equiv \zeta_R^0/I$ son las frecuencias Brownianas correspondientes a los tiempos Brownianos τ antes mencionados.

Hasta este momento, las ecuaciones escritas para $F_{lm}(\mathbf{k}, t)$ y $\Gamma^{(lm)}(z)$ son todavía exactas. Sin embargo, el presente enfoque teórico, no nos permite ir más allá en la determinación de las funciones de memoria desconocidas en base a solo principios de simetría. De hecho, para los fines del presente trabajo, el resto de las observaciones con respecto a las memorias de función de las variables de nuestro vector estocástico $\mathbf{a}(t)$ no tendrán como justificación algún hecho empírico o algún razonamiento teórico fundamental.

Ya se comentó la relevancia de tomar el límite de sobreamortiguamiento de la expresión de $F_{lm}(\mathbf{k}, t)$, no obstante, se puede notar que se tienen dos posibles regíme-

nes brownianos (uno traslacional y otro rotacional). En [53], se muestra que para partículas cilíndricas, los valores de los tiempos que definen los regímenes brownianos traslacional y rotacional son del mismo orden (~ 1 ns), y ya que la simetría de las trazadoras coloidales de nuestro sistema de estudio es prácticamente la misma, diremos que hay un sólo regimen de sobreamortiguamiento.

Para poder analizar el límite browniano, conviene reescribir (2.68) de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \Gamma^{(lm)}(z) = & \frac{k^2 D_0^T}{1 + \frac{z}{z_T} + D_0^T \Delta L_T^{(lm)} - \frac{D_0^T \chi_R^{-1} L_{TR}^{(lm)} L_{RT}^{(lm)}}{z + \chi_R^{-1} L_R^{(lm)}}} \\ & + \frac{l(l+1)D_0^R}{1 + \frac{z}{z_R} + D_0^R \Delta L_R^{(lm)} - \frac{\chi_T^{-1} D_0^R L_{TR}^{(lm)} L_{RT}^{(lm)}}{z + \chi_T^{-1} L_T^{(lm)}}} \\ & - \frac{k\sqrt{l(l+1)}(L_{TR}^{(lm)} + L_{RT}^{(lm)})}{(z + \chi_T^{-1} L_T^{(lm)})(z + \chi_R^{-1} L_R^{(lm)}) - \chi_T^{-1} \chi_R^{-1} L_{TR}^{(lm)} L_{RT}^{(lm)}}, \end{aligned} \quad (2.69)$$

con $D_\alpha^0 \equiv k_B T / \zeta_\alpha^0$. Si se asume que las funciones $\Delta L_T^{(lm)}$, $\Delta L_R^{(lm)}$ son no nulas y que la función $L_{TR}^{(lm)}$ es siempre cero,¹ podemos reescribir (2.59), en este límite, con la forma

$$F_{lm}(\mathbf{k}, z) = \frac{S_{lm}(\mathbf{k})}{z + \frac{k^2 D_0^T S_{lm}^{-1}(\mathbf{k})}{1 + C_T^{(lm)}(z)} + \frac{l(l+1)D_0^R S_{lm}^{-1}(\mathbf{k})}{1 + C_R^{(lm)}(z)}} \quad (2.70)$$

en donde $C_\alpha^{(lm)}(z) = D_\alpha^0 \Delta L_\alpha^{(lm)}$.

Todo el análisis hasta aquí realizado, se ha hecho para la dinámica colectiva del sistema, pero es aplicable de manera completamente análoga para la dinámica de autodifusión. La diferencia está en las definiciones de las proyecciones de la densidad

¹ La consideración de que las funciones de memoria “cruzadas” son cero, al igual que la consideración correspondiente en (2.77), puede interpretarse como la asunción de que es posible generalizar el hecho mencionado en la sección 1.2.2, es decir, que los tensores de fricción hidrodinámicos que acoplan la velocidad del centro de masa con la velocidad angular son cero para partículas ortotrópicas.

y de la función de correlación de las fluctuaciones de la densidad, que en el caso de autodifusión son respectivamente

$$\rho_{lm}^S(\mathbf{k}, t) = \sqrt{4\pi} i^l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_t(t)} Y_{lm}(\Omega_t(t)), \quad (2.71)$$

$$\begin{aligned} F_{lm,l'm'}^S(\mathbf{k}, t) &= \langle \rho_{lm}^S(\mathbf{k}, t) \rho_{l'm'}^{S*}(\mathbf{k}, 0) \rangle \\ &= 4\pi i^{l-l'} \langle e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_t(t)-\mathbf{r}_t)} Y_{lm}(\Omega_t(t)) Y_{l'm'}^*(\Omega_t) \rangle. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Y puesto que [54]

$$S_{lm,l'm'}^S(\mathbf{k}) = F_{lm,l'm'}^S(\mathbf{k}, 0) = 4\pi \langle Y_{lm}(\Omega_n) Y_{l'm'}^*(\Omega_n) \rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (2.73)$$

podemos escribir el equivalente a (2.70) en el caso de la autodifusión

$$F_{lm}^S(k, z) = \frac{1}{z + \frac{k^2 D_0^T}{1 + C_T^{S(lm)}(z)} + \frac{l(l+1) D_0^R}{1 + C_R^{S(lm)}(z)}}. \quad (2.74)$$

Ahora contamos con el equivalente al primer elemento de la teoría autoconsistente de la ecuación generalizada de Langevin en su versión “simple”. Continuemos analizando el resto de los elementos de la teoría en el caso de partículas o moléculas lineales.

2.3.3. Aproximaciones de tipo Vineyard y las funciones de memoria

Debido a la elección de nuestro vector de variables estocásticas $\mathbf{a}(t)$, no es posible conocer de forma más detallada la estructura de las funciones de memoria $C_T^{(lm)}(z)$, $C_R^{(lm)}(z)$, $C_T^{S(lm)}(z)$ y $C_R^{S(lm)}(z)$, ni tampoco establecer expresiones semejantes a (2.15) y (2.17). Por tal razón, como un primer paso para conseguir construir la versión “primitiva” de la extensión de la SCGLE a líquidos coloidales de partículas no esféricas, hagamos uso de la aproximación de tipo Vineyard más simple que es posible obtener a partir de la generalización de (2.20)

$$C_\alpha^{(lm)}(z) = q_{lm}^\alpha(z)C_\alpha^{S(lm)}(z) + y_{lm}^\alpha(z), \quad (2.75)$$

es decir, fijar $q_{lm}^\alpha(z) = 1$ y $y_{lm}^\alpha(z) = 0$, de modo que

$$C_\alpha^{(lm)}(z) = C_\alpha^{S(lm)}(z) \quad (2.76)$$

Esta aproximación, de forma similar al caso esférico, establece una relación entre las dinámicas traslacional y rotacional de difusión colectiva y autodifusión del sistema. En realidad, la aproximación $C_T(z) = C_T^S(z)$ ha sido estudiada y comparada con simulaciones para diversos sistemas de partículas esféricas [57]. En todos los casos la aproximación ha permitido representar de manera apropiada o razonable la dinámica de la difusión de las partículas (salvo a tiempos cortos, los cuales ciertamente no son de particular relevancia experimentalmente, ni tampoco para el estudio del arresto dinámico).

2.3.4. El tensor de fricción

En la sección 2.2.3 se expuso uno de los elementos de la teoría SCGLE para sistemas coloidales de partículas esféricas, que establece una relación entre la función de memoria de autodifusión y la función de fricción de la ecuación de Langevin generalizada. Así, de manera semejante, en esta sección se mostrará la expresión que cierra el esquema autoconsistente, la cual expresa al tensor de fricción $\Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}(t)$ en términos de las funciones de dispersión intermedia colectiva y de autodifusión. Para la generalización de la teoría SCGLE se presentará primero la relación entre el tensor de fricción de la ecuación de Langevin generalizada (1.62) y las funciones de dispersión intermedia $F_{lm,l'm'}(\mathbf{k}, t)$ y $F_{lm,l'm'}^S(\mathbf{k}, t)$ y posteriormente se mostrará la relación entre el tensor de fricción y las funciones de memoria $C_{lm,l'm'}^S(z)$.

El tensor de fricción (1.64) que puede escribirse como

$$\Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}(t) = \begin{pmatrix} \Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}_T(t) & \Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}_{TR}(t) \\ \Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}_{RT}(t) & \Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}_R(t) \end{pmatrix} \quad (2.77)$$

tiene dos entradas, $\Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}_{TR}(t)$ y $\Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}_{RT}(t)$, que acoplan la evolución de las velocidades

traslacionales y rotacionales de una partícula trazadora no-esférica en un medio coloidal. Sin embargo, dada la complejidad del sistema, no tomaremos en cuenta dicho acoplamiento. Cabe aclarar que la consideración anterior no descarta por completo el hecho de que existe una correlación entre los movimientos brownianos traslacional y rotacional, ya que como se verá claramente en seguida, existe aún un grado de acoplamiento a nivel estructural y de las funciones de dispersión intermedia.

En el trabajo realizado por Martín Hernández Contreras [45, 46] se demostró que los tensores de fricción $\Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}_T(t)$ y $\Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}_R(t)$ pueden ser calculados a partir de la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}_\alpha(t) = k_B T [\nabla_\alpha n^{eq}(\mathbf{r}, \Omega_0, \Omega)] \circ \sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega, \Omega')^{-1} \circ G^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \Omega', \Omega''; t) \\ \circ \sigma(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''', \Omega'', \Omega''')^{-1} \circ [\nabla_\alpha''' n^{eq}(\mathbf{r}''', \Omega_0, \Omega''')]^* \end{aligned} \quad (2.78)$$

En donde ∇_α representa ∇ y ∇_Ω para $\alpha = T$ y $\alpha = R$ respectivamente.

En el Apéndice A se muestra que (2.78) puede ser reescrito, bajo una serie de aproximaciones, como

$$\Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}_\alpha(t) = \sum_{lm} \sum_{l'm'} \left[\frac{k_B T}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{\rho} \int d\mathbf{k} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{k}}_\alpha A_{lm}^\alpha(\mathbf{k}) F_{00}^S(\mathbf{k}, t) F_{lm, l'm'}(\mathbf{k}, t) B_{l'm'}^\alpha(\mathbf{k}) \right] \quad (2.79)$$

con

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{k}}_T = \mathbf{k}\mathbf{k} \quad (2.80)$$

y

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{k}}_R = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.81)$$

Las funciones $D_{lm}^\alpha(\mathbf{k})$ y $E_{lm}^\alpha(\mathbf{k})$ están definidas en el Apéndice A. Las últimas dependen solamente de propiedades estáticas como $S_{lm, l'm'}(\mathbf{k})$, que serán el único insumo requerido por la teoría para poder calcular las propiedades dinámicas y de arresto. La expresión anterior puede ser también expresada como

$$\Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}_\alpha(t) = \sum_{lm} \sum_{l'm'} \Delta\overset{\leftrightarrow}{\zeta}_{lm, l'm'}^\alpha(t) \quad (2.82)$$

con

$$\Delta\zeta_{lm;l'm'}^{\leftrightarrow\alpha}(t) = \frac{k_B T}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{\rho} \int d\mathbf{k} \hat{\mathbf{k}}_\alpha A_{lm}^\alpha(\mathbf{k}) F_{00}^S(\mathbf{k}, t) F_{lm;l'm'}(\mathbf{k}, t) B_{l'm'}^\alpha(\mathbf{k}) \quad (2.83)$$

2.3.5. La memoria de autodifusión como función del tensor de fricción

Recordando lo establecido en la sección 2.2.3, se observa que la relación entre la función de memoria $C_S(k, t)$ y el tensor de fricción $\Delta\zeta^*(t)$ se construye a partir del límite demostrado por Hess y Klein en [4]. En el Apéndice B se muestra un límite similar al calculado por Hess y Klein pero en el límite de tiempos cortos, para el cual se tiene que

$$C_T^{S(lm)}(z) = \Delta\zeta_T^*(z) \equiv \frac{1}{3} \text{Tr} [\Delta\zeta_T^{\leftrightarrow*}(z)], \quad (2.84)$$

y que

$$C_R^{S(lm)}(z) = \Delta\zeta_R^*(z) = \frac{1}{2} \text{Tr} [\Delta\zeta_R^{\leftrightarrow*}(z)] \quad (2.85)$$

En la sección anterior se vió que $\Delta\zeta_\alpha^{\leftrightarrow}$ acopla a cada elemento de la matriz de dispersión intermedia, lo cual, a pesar de las simplificaciones hechas al considerar una sola proyección de la densidad y de las corrientes para construir el esquema autoconsistente, hace todavía complicado la determinación numérica de cada elemento de la teoría. Por tal razón haremos un *ansatz* adicional, basado en el hecho de que se desea recuperar la información correspondiente al caso esférico en el límite apropiado.

Puesto que las proyecciones de las funciones de dispersión intermedia con $l = l' = m = m' = 0$ corresponden a la información de los centros de masa de las partículas, éste es precisamente el límite (ignorando todas las funciones con $l, l' > 0$) en el que se recupera el caso esférico. Así, de manera semejante, supondremos que el único término de la serie (2.79) que contribuye de manera significativa a la evolución temporal de $F_{lm;l'm'}(\mathbf{k}, t)$ es $\Delta\zeta_{lm;l'm'}^{\alpha*}(t)$.²

² $\Delta\zeta_{lm;l'm'}^{\alpha*}(t)$, está definido como en (2.84) y (2.85), por ejemplo, $\Delta\zeta_{lm}^{T*}(t) \equiv \frac{1}{3} \text{Tr} [\Delta\zeta_{lm}^{\leftrightarrow T*}(z)]$.

Finalmente, la relación que cierra el conjunto de ecuaciones para la dinámica de nuestro sistema de interés es

$$C_{\alpha}^{S(lm)}(\mathbf{k}, z) = \Delta \zeta_{lm}^{\alpha*}(z) \lambda(|\mathbf{k}|). \quad (2.86)$$

La función $\lambda(k)$, en el caso esférico, interpolaba el comportamiento de la función de memoria entre los límites $k \rightarrow 0$ y $k \rightarrow \infty$. En el trabajo actual tiene el mismo cometido, y en este caso será definida como

$$\lambda(k) = \frac{1}{1 + (k/k_c)^{\nu}} \quad (2.87)$$

en donde k_c y ν podrían ser determinados empíricamente, pero que se considerarán en un principio como los valores equivalentes al caso puramente esférico, es decir, $\nu = 2$ y k_c será la posición del primer mínimo después del primer máximo en el factor de estructura de los centros de masa $S_{00}(k)$.³

³ Puesto que el sistema coloidal considerado tiene una distribución homogénea en los centros de masa de las partículas, entonces $S_{00}(\mathbf{k})$ no depende de la dirección de \mathbf{k} . Luego, $S_{00}(\mathbf{k}) = S_{00}(k)$.

Alcance de la teoría SCGLE para sistemas coloidales de moléculas lineales

En el capítulo anterior se discutieron y presentaron los diferentes elementos que constituyen la primer versión teoría SCGLE generalizada a líquidos coloidales de partículas no-esféricas y de simetría cilíndrica. En el presente capítulo se examinará con mayor detalle la solución del conjunto de ecuaciones de la teoría, así como algunos aspectos de las propiedades que pueden ser calculadas a partir de esta.

Posteriormente, se planteará un esquema para determinar el arresto dinámico traslacional para el sistema coloidal homogéneo de partículas con simetría cilíndrica con base al esquema teórico construido en la presente propuesta.

3.1. Solución de la versión extendida de la teoría SCGLE

Los resultados del capítulo anterior, esto es, las expresiones para las proyecciones de las funciones de dispersión intermedia de la difusión colectiva (2.70) y la autodifusión (2.74); la aproximación tipo Vineyard (2.76); la relación entre las proyecciones de la función de dispersión de autodifusión y las funciones de fricción de la ecuación de Langevin generalizada (2.86); y la ecuación de las funciones de fricción $\Delta \zeta_{lm}^{\alpha}(t)$ en términos de las proyecciones de las funciones de dispersión intermedia (2.83); definen el sistema de ecuaciones

$$F_{lm}(\mathbf{k}, z) = \frac{S_{lm}(\mathbf{k})}{z + \frac{k^2 D_0^T S_{lm}^{-1}(\mathbf{k})}{1 + \Delta \zeta_{lm}^{T*}(z) \lambda(|\mathbf{k}|)} + \frac{l(l+1) D_0^R S_{lm}^{-1}(\mathbf{k})}{1 + \Delta \zeta_{lm}^{R*}(z) \lambda(|\mathbf{k}|)}}, \quad (3.1)$$

$$F_{lm}^S(\mathbf{k}, z) = \frac{1}{z + \frac{k^2 D_0^T}{1 + \Delta\zeta_{lm}^{T*}(z) \lambda(|\mathbf{k}|)} + \frac{l(l+1)D_0^R}{1 + \Delta\zeta_{lm}^{R*}(z) \lambda(|\mathbf{k}|)}}, \quad (3.1)$$

$$\Delta\zeta_{lm}^{\alpha*}(t) = \frac{D_0^\alpha}{n_\alpha(2\pi)^3} \frac{4\pi}{\rho} \int d\mathbf{k} k_\alpha^2 A_{lm}^\alpha(\mathbf{k}) F_{00}^S(\mathbf{k}, t) F_{lm}(\mathbf{k}, t) B_{lm}^\alpha(\mathbf{k}),$$

en donde $n_T = 3$, $n_R = 1$, $k_T = k$ y $k_R = 1$.

Para resolver el sistema de ecuaciones anterior, es necesario conocer de antemano las proyecciones del factor de estructura estático $S_{lm}(\mathbf{k})$, para cada dirección del vector \mathbf{k} , lo cual, en general implica muchas dificultades.

En la sección 2.3 se mencionó que es particularmente conveniente escribir los correladores de las proyecciones de la densidad en el *marco de referencia de k*, esto es, para $\mathbf{k} = (0, 0, k)$, ya que las proyecciones de la función de dispersión intermedia $F_{lm,l'm'}(\mathbf{k}, t)$ son diagonales en m y m' . En el caso del sistema de ecuaciones autoconsistente (3.1) que debemos resolver, considerar este marco de referencia provee una ventaja adicional, puesto que solo es necesario conocer las proyecciones del factor de estructura para $\mathbf{k} = k\hat{\mathbf{z}}$ (que podrían ser determinadas por simulación, o bien, con ayuda de alguna teoría estática).

Para encontrar las propiedades dinámicas de un líquido coloidal de partículas esféricas, la versión existente de la teoría se resuelve numéricamente en el espacio temporal [56]. Dado que las ecuaciones de la nueva versión extendida de la teoría tienen una forma estructural semejante a las ecuaciones de la versión esférica, uno puede emplear esencialmente la misma idea para resolver el sistema de ecuaciones autoconsistente.¹ Existe una única diferencia entre las ecuaciones de la teoría original y las de la versión extendida a sistemas de partículas no esféricas: cada proyección de la función de dispersión intermedia colectiva, $F_{lm}(\mathbf{k}, t)$, está acoplada con la proyección $F_{00}^S(\mathbf{k}, t)$ de la función de dispersión intermedia de autodifusión. Afortunadamente, esto no representa un problema, ya que uno puede calcular inicialmente las proyecciones de las propiedades dinámicas que corresponden a la información de los centros de masa de las partículas ($l = 0, m = 0$) y una vez conocida $F_{00}^S(\mathbf{k}, t)$ determinar los

¹ Las expresiones explícitas de (3.1) en el espacio temporal pueden encontrarse en el Apéndice C.

correladores y la memoria correspondientes a otra proyección de las fluctuaciones de la densidad.

Adicionalmente a las funciones que pueden ser calculadas a partir de la teoría, existe un par de propiedades dinámicas de carácter orientacional que pueden ser obtenidas a partir de las proyecciones de la función de dispersión intermedia y las cuales vale la pena hacer mención. De la definición de las funciones de dispersión intermedia colectiva (2.33) y de autodifusión (2.72), no es difícil ver que

$$F_{lm,l'm'}(\mathbf{k} = 0, t) = \frac{4\pi}{N} i^{l-l'} \sum_{n \neq n'} \langle Y_{lm}(\Omega_n(t)) Y_{l'm'}^*(\Omega_{n'}) \rangle, \quad (3.2)$$

y que

$$F_{lm,l'm'}^S(\mathbf{k} = 0, t) = 4\pi i^{l-l'} \langle Y_{lm}(\Omega_T(t)) Y_{l'm'}^*(\Omega_T) \rangle \quad (3.3)$$

Estos correladores son importantes, ya que algunas cantidades medidas experimentalmente, ya sea por dispersión dinámica de luz [54], espectroscopía dieléctrica o video-microscopía [58], entre otras, pueden ser escritos en términos de los anteriores. Por ejemplo, del teorema de la adición para los armónicos esféricos, se sigue que

$$\begin{aligned} \sum_{m=-l}^l F_{lm}(\mathbf{k} = 0, t) &= \frac{4\pi}{N} \sum_{m=-l}^l \sum_{n \neq n'} \langle Y_{lm}(\Omega_n(t)) Y_{lm}^*(\Omega_{n'}) \rangle \\ &= \frac{2l+1}{N} \sum_{n \neq n'} \langle P_l(\hat{\mathbf{u}}_n(t) \cdot \hat{\mathbf{u}}_{n'}) \rangle \end{aligned} \quad (3.4)$$

y

$$\begin{aligned} \sum_{m=-l}^l F_{lm}^S(\mathbf{k} = 0, t) &= 4\pi \sum_{m=-l}^l \langle Y_{lm}(\Omega_T(t)) Y_{lm}^*(\Omega_T) \rangle \\ &= (2l+1) \langle P_l(\hat{\mathbf{u}}_T(t) \cdot \hat{\mathbf{u}}_T) \rangle \end{aligned}, \quad (3.5)$$

donde $P_l(x)$ es el polinomio de Legendre de orden l y $\hat{\mathbf{u}}$ es el vector unitario correspondiente a la dirección definida por los ángulos de Euler Ω . Las cantidades $\langle P_l(\hat{\mathbf{u}}(t) \cdot \hat{\mathbf{u}}) \rangle$, son los comúnmente denominados *parámetros de orden*. En particular,

con ayuda del parámetro de orden uno ($l = 1$), podemos computar el desplazamiento orientacional cuadrático medio (1.43),

$$\begin{aligned}
\langle |\hat{\mathbf{u}}(t) - \hat{\mathbf{u}}(0)|^2 \rangle &= 2 [1 - \langle \hat{\mathbf{u}}(t) \rangle \cdot \hat{\mathbf{u}}(0)] \\
&= 2 [1 - \langle P_1(\hat{\mathbf{u}}(t) \cdot \hat{\mathbf{u}}) \rangle] \\
&= 2 - \frac{2}{3} \sum_{m=-1}^1 F_{1m}^S(\mathbf{k} = 0, t)
\end{aligned} \tag{3.6}$$

3.2. Arresto dinámico

Como se ha dicho antes, la teoría SCGLE, permite no solo determinar las propiedades dinámicas de un sistema coloidal, sino que además proporciona un esquema para detectar transiciones a estados dinámicamente arrestados. Tales transiciones son caracterizadas (en un sistema de partículas coloidales esféricas) por parámetros de orden dinámicos, tales como el coeficiente de autodifusión de tiempos largos $D_L \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta x(t) \rangle^2 / (2t)$, el cual llega a un valor crítico, en este caso $D_L = 0$, al alcanzar la línea de la transición. Esto indica que, en promedio, las partículas constituyentes han sido inmovilizadas, y cualquier fluctuación en la concentración local no será capaz de decaer, quedando congelada debido a la imposibilidad de las partículas para muestrear el espacio configuracional del sistema. Así, si tenemos una teoría que permite predecir el valor de D_L para un sistema dado (es decir, dadas las interacciones entre las partículas) y para un estado dado (esto es, dadas la concentración y la temperatura), entonces será suficiente explorar el espacio de estados monitoreando este parámetro de orden para detectar la localización de la transición de arresto dinámico.

3.2.1. Parámetros de no-ergodicidad Sistema de partículas esféricas

En la sección anterior se expresó que el coeficiente de autodifusión D_L es un parámetro que denota la pérdida de ergodicidad del sistema cuando este cruza la línea de transición de arresto dinámico. Existe, sin embargo, un criterio complementario para detectar la transición vítrea cuando la buscamos desde la región no-ergódica, y detectamos cuando la ergodicidad del sistema se restablece. Las propiedades dinámicas $F(k, t)$, $F_S(k, t)$, $C(k, t)$, $C_S(k, t)$ y $\Delta\zeta^*(t)$, en un fluido en equilibrio decaen a cero, mientras que en un estado no-ergódico decaen a un valor diferente de cero. Los valores asintóticos a tiempos largos de las propiedades anteriores son referidos como los parámetros de no-ergodicidad, y se denotan, respectivamente, por $f(k)S(k)$, $f_S(k)$, $c(k)$, $c_S(k)$, y $\Delta\zeta^{*(\infty)}$ [44]. Uno puede entonces reescribir las ecuaciones (2.14), (2.16), (2.20), (2.25) y (2.26) en términos de estos valores asintóticos más su contribución regular que decae a cero. Tomando el límite de tiempos largos a las ecuaciones resultantes obtenemos un sistema de cinco ecuaciones para estos parámetros de no-ergodicidad, que puede ser fácilmente reducido a una sola ecuación para el parámetro escalar $\Delta\zeta^{*(\infty)}$, escrita como

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{6\pi^2\rho} \int_0^\infty dk k^4 \frac{[S(k) - 1]^2 \lambda^2(k)}{[\lambda(k)S(k) + k^2\gamma][\lambda(k) + k^2\gamma]} \quad (3.7)$$

donde $\gamma = D_0/\Delta\zeta^{*(\infty)}$ es el desplazamiento cuadrático medio de una partícula localizada en la “celda” formada por sus vecinas, es decir, $\sqrt{\gamma}$ es la longitud de localización de una partícula trazadora en un vidrio. La forma de este criterio exhibe una gran simplicidad; dadas las fuerzas efectivas entre partículas, los métodos de la termodinámica estadística nos permiten determinar $S(k)$, y la ausencia o existencia de soluciones finitas de la ecuación anterior indicará si el sistema está o no en su fase ergódica.

Las otras cuatro ecuaciones para los parámetros de no-ergodicidad pueden ser usadas para expresar esas cantidades en términos de γ . La ecuación resultante para el parámetro de no ergodicidad $f(k)$, por ejemplo, se escribe como

$$f(k) = \frac{\lambda(k)S(k)}{\lambda(k)S(k) + k^2\gamma} \quad (3.8)$$

3.2.2. Parámetros de no-ergodicidad Sistema de partículas de simetría cilíndrica

La idea de esta sección es describir un criterio equivalente al de la sección anterior, para determinar la transición vítrea en un coloide de partículas con la simetría considerada a lo largo del trabajo. Esencialmente, al igual que para el sistema esférico, las propiedades dinámicas $F_{lm}(\mathbf{k}, t)$, $F_{lm}^S(\mathbf{k}, t)$, $C_\alpha^{(lm)}(\mathbf{k}, t)$, $C_\alpha^{S(lm)}(\mathbf{k}, t)$ y $\Delta\zeta_\alpha^*(t)$ deben decaer a cero en un líquido en equilibrio o a un valor distinto de cero en un estado no-ergódico.

Definiendo, de manera análoga al caso esférico y de forma similar a la teoría MCT [50],

$$f_{lm}(\mathbf{k}) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{F_{lm}(\mathbf{k}, t)}{S_{lm}(\mathbf{k})}, \quad (3.9)$$

$f_{lm}^S(\mathbf{k})$, $c_\alpha^{(lm)}(\mathbf{k})$, $c_\alpha^{S(lm)}(\mathbf{k})$ y

$$\Delta\zeta_\alpha^{*(\infty)} = \sum_{lm} \sum_{l'm'} \Delta\zeta_{lm,l'm'}^{\alpha*(\infty)} \quad (3.10)$$

como los parámetros no-ergódicos de las funciones mencionadas en el párrafo anterior, respectivamente, y tomando el límite de tiempos largos en (3.1), obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones para los parámetros ergódicos

$$f_{lm}(\mathbf{k}) = \frac{\lambda(|\mathbf{k}|)S_{lm}(\mathbf{k})}{\lambda(|\mathbf{k}|)S_{lm}(\mathbf{k}) + k^2\gamma_{lm}^T + l(l+1)\gamma_{lm}^R}, \quad (3.11)$$

$$f_{lm}^S(\mathbf{k}) = \frac{\lambda(|\mathbf{k}|)}{\lambda(|\mathbf{k}|) + k^2\gamma_{lm}^T + l(l+1)\gamma_{lm}^R}$$

y

$$\frac{1}{\gamma_{lm}^\alpha} = \frac{1}{n_\alpha(2\pi)^3} \frac{4\pi}{\rho} \int d\mathbf{k} k_\alpha^2 A_{lm}^\alpha(\mathbf{k}) f_{00}^S(\mathbf{k}) f_{lm}(\mathbf{k}) B_{lm}^\alpha(\mathbf{k}) \quad (3.12)$$

con $\gamma_{lm}^\alpha \equiv D_0^\alpha / \Delta\zeta_{lm}^{\alpha*(\infty)}$. No es difícil anticipar que, de manera análoga al sistema de

ecuaciones para la dinámica, los valores asintóticos de tiempos largos de cada $f_{lm}(\mathbf{k})$ estarán acoplados con $f_{00}^S(\mathbf{k})$, por lo cual, es natural determinar en primer lugar los parámetros no-ergódicos con $l = 0$ y $m = 0$, y después, los mismos para cualquier otra proyección que sea de interés.

A diferencia del caso puramente traslacional (esférico), aquí es necesario tener en mente que γ_{lm}^α no representa el límite de tiempos largos de un desplazamiento cuadrático medio (traslacional o rotacional), sino una contribución a este. Para ver esto, considérese el inverso del límite del desplazamiento cuadrático traslacional medio

$$\frac{1}{\gamma_T} \equiv \frac{\Delta \zeta_T^{*(\infty)}}{D_0^T} = \sum_{lm} \sum_{l'm'} \frac{\Delta \zeta_{lm,l'm'}^{T*(\infty)}}{D_0^T} = \sum_{lm} \sum_{l'm'} \frac{1}{\gamma_{lm,l'm'}^T} \quad (3.13)$$

Luego, existen varios posibles escenarios de arresto que podrían imaginarse. Por ejemplo, si γ_{00}^T tuviera un valor finito, y cada $\gamma_{lm,l'm'}^T$ con $\{l, m, l', m'\} \neq \{0, 0, 0, 0\}$ fuera no finito, ello implicaría que γ_T sería finito y el sistema se encontraría en un estado (como mínimo) traslacionalmente arrestado.

La discusión anterior parece impedir el que se pueda precisar un criterio de arresto para el sistema estudiado en el trabajo. Sin embargo, haciendo una cuidadosa inspección de (3.11), es fácil notar que si en general, tanto γ_{lm}^T como γ_{lm}^R tienen valores finitos, entonces las proyecciones de las funciones de dispersión intermedia no decaen a cero en el límite de tiempos largos, es decir el sistema se encuentra en una fase arrestada. Más aún, debido a que los parámetros $f_{00}(\mathbf{k})$ y $f_{00}^S(\mathbf{k})$ son los valores asintóticos (a tiempos largos) de las correlaciones de las proyecciones de la densidad que contienen únicamente la información de las posiciones de los centros de masa, y que para $l = l' = m = m' = 0$, las expresiones (3.11) toman la forma

$$f_{00}(\mathbf{k}) = \frac{\lambda(|\mathbf{k}|)S_{00}(\mathbf{k})}{\lambda(|\mathbf{k}|)S_{00}(\mathbf{k}) + k^2\gamma_{00}^T}, \quad (3.14)$$

$$f_{00}^S(\mathbf{k}) = \frac{\lambda(|\mathbf{k}|)}{\lambda(|\mathbf{k}|) + k^2\gamma_{00}^T},$$

basta con encontrar las condiciones que hacen γ_{00}^T finito para determinar el arresto traslacional de las partículas coloidales.

En cuanto al arresto orientacional concierne, para establecer un criterio para la

transición vítrea, sería necesario determinar las condiciones de no-ergodicidad de alguna cantidad similar o relacionada con las funciones de dispersión intermedia en $\mathbf{k} = 0$. Por ejemplo, en un líquido coloidal de esferas con dipolos, se podría definir el parámetro de no-ergodicidad orientacional como el límite asintótico de alguna propiedad medible por espectroscopía dieléctrica proporcional al parámetro de orden $l = 1$,

$$f_1(\mathbf{k}) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sum_{m=-1}^1 F_{1m}(\mathbf{k}, t)}{\sum_{m=-1}^1 S_{1m}(\mathbf{k})} \quad (3.15)$$

para $\mathbf{k} = 0$. En tal caso, habría que determinar condiciones para las cuales $\gamma_{1,-1}^T$, $\gamma_{1,-1}^R$, $\gamma_{1,0}^T$, $\gamma_{1,0}^R$, $\gamma_{1,1}^T$ y $\gamma_{1,1}^R$, fueran todas finitas, lo que implicaría que el parámetro de orden uno no decae a cero y el sistema se encuentra en un estado de arresto orientacional.

Conclusiones y perspectivas

En este trabajo de tesis se ha presentado la primera propuesta de la extensión de la teoría SCGLE de la dinámica y el arresto a sistemas coloidales de partículas con geometría no esférica, en particular con simetría cilíndrica. Esta teoría está basada en el formalismo de la ecuación generalizada de Langevin, y consiste en un sistema de ecuaciones para las funciones de dispersión intermedia colectiva, así como para su contraparte de autodifusión. Dichas funciones se construyen como las correlaciones de las fluctuaciones de las proyecciones de la densidad en un espacio cuya base son productos de ondas planas y armónicos esféricos.

Al igual que en el la teoría ya existente para líquidos coloidales de partículas esféricas, se construyeron cada uno de los cuatro elementos que conforman el sistema autoconsistente. Las aproximaciones de Vineyard son completamente análogas a las de la teoría SCGLE simplificada y reflejan la misma idea física, es decir la difusión colectiva de las partículas está estrechamente relacionada con su autodifusión.

La evaluación del límite en el cual la función de memoria de la autodifusión es igual a la función de memoria adimensionada de la ecuación de Langevin generalizada, comparte prácticamente la misma esencia que en la versión original de la teoría; salvo por el hecho de que no existe una relación semejante a la de Green-Kubo, que relacione el desplazamiento rotacional cuadrático medio con la memoria de la ecuación de Langevin. Por esta razón hubo necesidad de hacer una aproximación del RMSD (rotational mean square displacement) en términos del desplazamiento cuadrático medio definido por la velocidad angular.

La función de interpolación se definió tal como en el caso esférico, tanto para la memoria traslacional como para la rotacional. No existe una razón fundamental para esta elección, excepto por el interés que existe en que la nueva teoría contenga a la teoría original como un caso particular de la misma. Un análisis más detallado de la validez de esta propuesta, apoyado en la comparación con datos de simulación y experimentales, permitirá evaluar cual es la mejor opción para la forma funcional de

$\lambda(k)$.

En cuanto a la relación que cierra el esquema, esto es, la relación entre la función de memoria de la ecuación de Langevin y las proyecciones de las funciones de dispersión intermedia, se propuso que cada proyección $F_{lm}(k, t)$ esta acoplada únicamente con una de las contribuciones, $\Delta\zeta_{lm}^T(t)$ a la función de memoria traslacional $\Delta\zeta_T(t)$ (al igual que con un de las contribuciones a la memoria rotacional). La aportación anterior, permite que la solución numérica del esquema autoconsistente construido tenga la misma estructura fundamental que la de la teoría hasta hoy en día. Si esta proposición prueba ser acertada, permitirá que el estudio de sistemas de partículas con simetría no esférica crezca rápidamente, lo cual ha sido un problema desde la concepción de las teorías estadísticas que estudian los fenómenos de difusión y arresto dinámico en sistemas moleculares y brownianos.

Finalmente, el conjunto de ecuaciones construido, y que conforman la nueva teoría SCGLE para partículas axialmente simétricas pudo ser reescrito en términos de los parámetros de no-ergodicidad correspondientes a las cantidades que es capaz de predecir el esquema. Este sistema cerrado de ecuaciones, permitió extender también el criterio de arresto dinámico presente, para el sistema con la simetría ya descrita y tiene como novedad, el hecho de que ahora es posible estudiar también aquellos estados arrestados orientacionalmente.

Como ya se mencionó, en este trabajo se ha presentado la primera versión de la extensión de la teoría, sin embargo, esta todavía debe ser probada y calibrada con sistemas ya se reales o de simulación, con el fin de poder ser aplicada al estudio de la dinámica en forma rigurosa. El estudio de las debilidades más importantes del esquema autoconsistente expuesto, son objeto de investigaciones tanto actuales, como futuras.

A

Apéndice:

El tensor de fricción en términos de las funciones de dispesión intermedia

En este apéndice se deriva la ecuación (2.79) tomando en cuenta una serie de consideraciones y aproximaciones respecto a la función de van Hove y las propiedades estáticas de un líquido coloidal con grados de libertad rotacionales.

Se considerarán como punto de partida las ecuaciones para los tensores de fricción $\Delta\zeta_T^{\leftrightarrow}$ y $\Delta\zeta_R^{\leftrightarrow}$ que fueron demostradas por Martín Hernández Contreras [45, 46]. Explicítamente, éstas tienen la forma (2.78)

$$\begin{aligned} \Delta\zeta_\alpha^{\leftrightarrow}(t) = k_B T & [\nabla_\alpha \rho^{*(eq)}(\mathbf{r}, \Omega_0, \Omega)] \circ \sigma^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega, \Omega') \circ G^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \Omega', \Omega''; t) \\ & \circ \sigma^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''', \Omega'', \Omega''') \circ [\nabla_\alpha''' \rho^{*(eq)}(\mathbf{r}''', \Omega_0, \Omega''')]^* \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Para evaluar esta expresión dentro del marco la presente extensión de la teoría SC-GLE es necesario determinar previamente las dos cantidades estáticas que aparecen en la expresión, es decir, $\rho^{eq}(\mathbf{r}, \Omega_0, \Omega)$ y $\sigma^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega, \Omega')$. La segunda es la inversa de la correlación estática $\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega, \Omega') = \langle \delta\rho(\mathbf{r}, \Omega) \delta\rho(\mathbf{r}', \Omega') \rangle$ entre dos partículas coloidales en presencia de la trazadora. La inversa de $\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega, \Omega')$ está definida de tal manera que

$$\begin{aligned} \sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega, \Omega') \circ \sigma^{-1}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \Omega', \Omega'') &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \delta(\Omega - \Omega'') \\ \text{y} & \\ \sigma^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega, \Omega') \circ \sigma(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \Omega', \Omega'') &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \delta(\Omega - \Omega'') \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

La determinación de $\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega, \Omega')$ implica encontrar una correlación de tres partícu-

las (la trazadora y otro par de éstas), lo cual en la práctica constituye un problema cercano a imposible en general. Por esta razón se aproximarán todas aquellas correlaciones de tres cuerpos por su valor lejos de la trazadora, es decir en el bulto. Ignorar el efecto del campo generado por la trazadora sobre la correlación entre el otro par de partículas, reduce cada correlación de tres cuerpos a una correlaciones entre pares, en cuyo caso, cada función de \mathbf{r} , y \mathbf{r}' deja de depender de las posiciones de forma individual, para depender ahora de la diferencia $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$.

La aproximación anterior es referida como *aproximación de homogeneidad* [25], y nos permite escribir

$$G^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \Omega', \Omega''; t) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} F^*(\mathbf{k}, \Omega, \Omega', t), \quad (\text{A.3})$$

en donde $F^*(\mathbf{k}, \Omega, \Omega', t)$ es la función de dispersión intermedia, salvo por el símbolo (\star) que indica que los vectores de posición $\mathbf{r}_n(t)$ y $\mathbf{r}_{n'}(0)$ tienen origen en el centro de masa de la trazadora. Explicítamente, $F^*(\mathbf{k}, \Omega, \Omega', t)$ tiene la forma

$$F^*(\mathbf{k}, \Omega, \Omega', t) = \left\langle \sum_{n,n'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_n^*(t) - \mathbf{r}_{n'}^*(0))} \delta(\Omega - \Omega_n(t)) \delta(\Omega' - \Omega_{n'}(0)) \right\rangle \quad (\text{A.4})$$

Denotando por $\mathbf{r}_T(t)$ a la posición del centro de masa de la trazadora referida al marco de referencia del laboratorio, se puede reexpresar (A.4) como

$$\left\langle e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_T(t) - \mathbf{r}_T(0))} \sum_{n,n'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_n(t) - \mathbf{r}_{n'}(0))} \delta(\Omega - \Omega_n(t)) \delta(\Omega' - \Omega_{n'}(0)) \right\rangle \quad (\text{A.5})$$

siendo $\mathbf{r}_n(t)$ la posición de la n -ésima partícula en el marco de referencia del laboratorio. Si se aproxima el promedio del producto por el producto de los promedios, se obtiene

$$F^*(\mathbf{k}, \Omega, \Omega', t) = F_{00}^S(\mathbf{k}, t) F(\mathbf{k}, \Omega, \Omega', t), \quad (\text{A.6})$$

aproximación a la cual se llamará *referencia de desacoplamiento*.

Expandiendo $F(\mathbf{k}, \Omega, \Omega', t)$ en series de armónicos esféricos, nos permite escribir (A.6) como

$$F^*(\mathbf{k}, \Omega, \Omega', t) = F_{00}^S(\mathbf{k}, t) \times \sum_{l,m} \sum_{l',m'} F_{lm;l'm'}(\mathbf{k}, t) Y_{lm}(\Omega) Y_{l'm'}^*(\Omega') \quad (\text{A.7})$$

Por otro lado, considérese $\nabla_\alpha \rho^{*(eq)}(\mathbf{r}, \Omega_0, \Omega)$. Puesto que la densidad al equilibrio y la función de distribución de pares se relacionan a través de

$$\begin{aligned} \rho^{*(eq)}(\mathbf{r}, \Omega, \Omega') &= \rho/(4\pi)g(\mathbf{r}, \Omega, \Omega') \\ &= \rho/(4\pi) [h(\mathbf{r}, \Omega, \Omega') + 1], \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

se tiene que $\nabla_\alpha \rho^{*(eq)}(\mathbf{r}, \Omega_0, \Omega) = \rho/(4\pi)\nabla_\alpha h(\mathbf{r}, \Omega_0, \Omega)$

Regresando a la ecuación (A.1), es posible ver que puede reescribirse con ayuda del Teorema de Parseval como

$$\begin{aligned} \Delta \zeta_\alpha^\leftrightarrow(t) &= \frac{k_B T}{(2\pi)^3} \frac{\rho}{(4\pi)} \int d\mathbf{k} \int d\Omega \cdots d\Omega''' [\mathbf{k}_\alpha h(\mathbf{k}, \Omega_0, \Omega)] E(\mathbf{k}, \Omega, \Omega') \\ &\quad \times F_{00}^S(\mathbf{k}, t) F(\mathbf{k}, \Omega', \Omega'', t) E(\mathbf{k}, \Omega'', \Omega''') [\mathbf{k}_\alpha''' h(\mathbf{k}, \Omega_0, \Omega''')]^* \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Aquí, \mathbf{k}_α tiene la misma definición que en (2.39). Además, $E(\mathbf{k}, \Omega, \Omega')$ es $4\pi/\rho$ veces la transformada de Fourier de $\sigma^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega, \Omega')$. Más aún, expandiendo cada función con dependencia en la orientación de las partículas en series de armónicos esféricos, la expresión de $\Delta \zeta_\alpha^\leftrightarrow(t)$ toma la forma

$$\begin{aligned} \Delta \zeta_\alpha^\leftrightarrow(t) &= \frac{k_B T}{(2\pi)^3} \frac{\rho}{(4\pi)} \int d\mathbf{k} \int d\Omega \cdots d\Omega''' \vec{k}_\alpha F_{00}^S(\mathbf{k}, t) \\ &\quad \times \sum_{l_0, m_0} \sum_{l, m} h_{l_0 m_0; l m}(\mathbf{k}) Y_{l_0 m_0}(\Omega_0) [\mathbf{L}_\alpha Y_{lm}^*(\Omega)] \\ &\quad \times \sum_{\tilde{l}, \tilde{m}} \sum_{l', m'} E_{\tilde{l} \tilde{m}; l' m'}(\mathbf{k}) Y_{\tilde{l} \tilde{m}}(\Omega) Y_{l' m'}^*(\Omega') \\ &\quad \times \sum_{\tilde{l}', \tilde{m}'} \sum_{l'', m''} F_{\tilde{l}' \tilde{m}'; l'' m''}(\mathbf{k}, t) Y_{\tilde{l}' \tilde{m}'}(\Omega') Y_{l'' m''}^*(\Omega'') \\ &\quad \times \sum_{\tilde{l}'', \tilde{m}''} \sum_{l''', m'''} E_{\tilde{l}'' \tilde{m}''; l''' m'''}(\mathbf{k}) Y_{\tilde{l}'' \tilde{m}''}(\Omega'') Y_{l''' m'''}^*(\Omega''') \\ &\quad \times \sum_{\tilde{l}''', \tilde{m}'''} \sum_{\tilde{l}_0, \tilde{m}_0} h_{\tilde{l}_0 \tilde{m}_0; \tilde{l}''' \tilde{m}'''}^*(\mathbf{k}) [\mathbf{L}_\alpha''' Y_{\tilde{l}''' \tilde{m}'''}^*(\Omega''')]^* Y_{\tilde{l}_0 \tilde{m}_0}^*(\Omega_0) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Dada la definición de $\sigma^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega, \Omega')$ (A.2), es conveniente establecer una relación entre la matriz de la estructura estática $\mathbf{S}(\mathbf{k}) \equiv (S_{lm;l'm'}(\mathbf{k}))$ y la matriz de las “proyecciones” de $E(\mathbf{k}, \Omega, \Omega')$, digamos $\mathbf{E}(\mathbf{k}) \equiv (E_{lm;l'm'}(\mathbf{k}))$. Teniendo esto en mente, se reescribirá la primer parte de (A.2) como ¹

$$\begin{aligned} & \int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \sum_{l,m} \sum_{\tilde{l},\tilde{m}} \sum_{l'',m''} S_{lm;l''m''}(\mathbf{k}) E_{l''m'';\tilde{l}\tilde{m}}(\mathbf{k}) Y_{lm}(\Omega) Y_{\tilde{l}\tilde{m}}^*(\Omega') \\ & = \int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \sum_{l,m} Y_{lm}(\Omega) Y_{lm}^*(\Omega'). \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Luego, la integral

$$\begin{aligned} & \int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \sum_{l,m} Y_{lm}(\Omega) \left[\sum_{\tilde{l},\tilde{m}} \sum_{l'',m''} S_{lm;l''m''}(\mathbf{k}) \right. \\ & \quad \left. \times E_{l''m'';\tilde{l}\tilde{m}}(\mathbf{k}) Y_{\tilde{l}\tilde{m}}^*(\Omega') - Y_{lm}^*(\Omega') \right] \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

es cero para todos \mathbf{r} y \mathbf{r}' . Por lo anterior y de la dependencia lineal de los armónicos esféricos se tiene que

$$\sum_{\tilde{l},\tilde{m}} \sum_{l'',m''} S_{lm;l''m''}(\mathbf{k}) E_{l''m'';\tilde{l}\tilde{m}}(\mathbf{k}) Y_{\tilde{l}\tilde{m}}^*(\Omega') - Y_{lm}^*(\Omega') = 0 \quad (\text{A.13})$$

Multiplicando (A.13) por $Y_{l'm'}(\Omega')$ e integrando con respecto a Ω' se obtiene

$$\sum_{l'',m''} S_{lm;l''m''}(\mathbf{k}) E_{l''m'';l'm'}(\mathbf{k}) = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}. \quad (\text{A.14})$$

Análogamente, de la segunda parte de (A.2) se encuentra

$$\sum_{l'',m''} E_{lm;l''m''}(\mathbf{k}) S_{l''m'';l'm'}(\mathbf{k}) = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}. \quad (\text{A.15})$$

De las ecuaciones (A.14) y (A.15) se puede concluir que $\mathbf{E}(\mathbf{k})$ es la matriz inversa de

¹ Ver el Teorema de Parseval Generalizado en [48]

$\mathbf{S}(\mathbf{k})$.

Nótese ahora que en la ecuación (A.10), $\Delta \overset{\leftrightarrow}{\zeta}_\alpha(t)$ depende de las funciones $h_{lm;l'm'}(\mathbf{k})$ que, al igual que las funciones $E_{lm;l'm'}(\mathbf{k})$, se puede expresar como función de los factores de estructura $S_{lm;l'm'}(\mathbf{k})$ a través de

$$h_{lm;l'm'}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{\rho} [S_{lm;l'm'}(\mathbf{k}) - \delta_{l,l'}\delta_{m,m'}] \quad (\text{A.16})$$

Dadas las diferencias entre las expresiones para $\Delta \overset{\leftrightarrow}{\zeta}_T(t)$ y $\Delta \overset{\leftrightarrow}{\zeta}_R(t)$, se examinará por separado la forma que adquiere (A.10) en cada caso.

A.1. El tensor de memoria traslacional

Puesto que el operador $\mathbf{L}_T = \mathbf{1}$ en (A.10), es posible hacer uso directamente de la ortogonalidad de los armónicos esféricos, en conjunto con (A.14), (A.15) y (A.16) para escribir

$$\Delta \overset{\leftrightarrow}{\zeta}_T(t) = \sum_{l,m} \sum_{l',m'} \left[\frac{k_B T}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{\rho} \int d\mathbf{k} (\mathbf{k}\mathbf{k}) A_{lm}^T(\mathbf{k}) F_{00}^S(\mathbf{k}) F_{lm;l'm'}(\mathbf{k}, t) B_{l'm'}^T(\mathbf{k}) \right] \quad (\text{A.17})$$

en donde

$$\begin{aligned} A_{lm}^T(\mathbf{k}) &= \sum_{l_0, m_0} \sum_{l', m'} Y_{l_0 m_0}(\Omega_0) [S_{l_0 m_0; l' m'}(\mathbf{k}) - \delta_{l_0, l'} \delta_{m_0, m'}] E_{l' m'; l m}(\mathbf{k}) \\ &= \sum_{l_0, m_0} Y_{l_0 m_0}(\Omega_0) [\delta_{l_0, l} \delta_{m_0, m} - E_{l_0 m_0; l m}(\mathbf{k})] \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

y

$$\begin{aligned} B_{lm}^T(\mathbf{k}) &= \sum_{l_0, m_0} \sum_{l', m'} E_{lm; l' m'}(\mathbf{k}) [S_{l_0 m_0; l' m'}^*(\mathbf{k}) - \delta_{l_0, l'} \delta_{m_0, m'}] Y_{l_0 m_0}^*(\Omega_0) \\ &= \sum_{l_0, m_0} \sum_{l', m'} E_{lm; l' m'}(\mathbf{k}) [S_{l' m'; l_0 m_0}(\mathbf{k}) - \delta_{l', l_0} \delta_{m', m_0}] Y_{l_0 m_0}^*(\Omega_0) \\ &= \sum_{l_0, m_0} [\delta_{l, l_0} \delta_{m, m_0} - E_{lm; l_0 m_0}(\mathbf{k})] Y_{l_0 m_0}^*(\Omega_0) \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Para pasar de la primera a la segunda igualdad en la ecuación anterior se utilizó que $F_{lm;l'm'}^*(\mathbf{k}, t) = F_{l'm';lm}(\mathbf{k}, t)$, lo cual es inmediato de la definición (2.31).

Los ángulos de Euler Ω_0 corresponden a la orientación de la trazadora en el marco de referencia tal que esta es constante y que por simplicidad se harán $\Omega_0 = (0, 0, 0)$, en cuyo caso $Y_{l_0 m_0}(\Omega_0) = Y_{l_0 m_0}^*(\Omega_0) = [(2l_0 + 1)/4\pi]^{1/2} \delta_{m_0, 0}$. Por consiguiente,

$$A_{lm}^T(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{l'} (2l' + 1)^{1/2} [\delta_{l', l} \delta_{m, 0} - E_{l' 0; lm}(\mathbf{k})] \quad (\text{A.20})$$

y

$$B_{lm}^T(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{l'} (2l' + 1)^{1/2} [\delta_{l', l} \delta_{m, 0} - E_{lm; l' 0}(\mathbf{k})]. \quad (\text{A.21})$$

A.2. El tensor de memoria rotacional

A diferencia del cálculo del tensor de fricción traslacional, en el caso rotacional es necesario considerar el operador de momento angular $\mathbf{L} = (L_x, L_y, L_z)$. Debido a la simetría axial de las partículas coloidales y al sistema de referencia elegido, debe observarse que $\Delta \overset{\leftrightarrow}{\zeta}_R(t)$ es diagonal, que las entradas correspondientes a las direcciones perpendiculares al eje de simetría son iguales, y que la entrada de la fricción alrededor del eje de simetría es cero, esto es,

$$\Delta \overset{\leftrightarrow}{\zeta}_R(t) = \begin{pmatrix} \Delta \zeta_R(t) & 0 & 0 \\ 0 & \Delta \zeta_R(t) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.22})$$

en donde $\Delta \zeta_R(t) = \Delta \zeta_R^x(t) = \Delta \zeta_R^y(t)$. Evidentemente, basta entonces con evaluar $\Delta \zeta_R^x(t)$, por ejemplo, para obtener la información concerniente a la fricción rotacional originada por la interacción de las partículas.

Para simplificar (A.10) en el caso $\alpha = R$, es adecuado evaluar el término $L_x Y_{lm}^*(\Omega)$, el cual impide hacer uso de las propiedades de ortogonalidad de los armónicos esféricos de manera directa.

Recordando las propiedades de los operadores de momento angular L_+ y L_- , que $L_x = (L_+ + L_-)/2$ y que $Y_{lm}^*(\Omega) = (-1)^{-m}Y_{l-m}(\Omega)$, se tiene

$$\begin{aligned}
L_x Y_{lm}^*(\Omega) &= (-1)^{-m} L_x Y_{l-m}(\Omega) \\
&= (-1)^{-m} \frac{1}{2} \left[\sqrt{(l+m)(l-m+1)} Y_{l-(m-1)}(\Omega) \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{(l-m)(l+m+1)} Y_{l-(m+1)}(\Omega) \right] \\
&= (-1)^{-m} \frac{1}{2} \left[(-1)^{m-1} \sqrt{(l+m)(l-m+1)} Y_{l(m-1)}^*(\Omega) \right. \\
&\quad \left. + (-1)^{m+1} \sqrt{(l-m)(l+m+1)} Y_{l(m+1)}^*(\Omega) \right] \tag{A.23} \\
&= -\frac{1}{2} \left[\sqrt{(l+m)(l-m+1)} Y_{l(m-1)}^*(\Omega) \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{(l-m)(l+m+1)} Y_{l(m+1)}^*(\Omega) \right] \\
&= -\frac{1}{2} \left[C_{lm}^+ Y_{l(m-1)}^*(\Omega) + C_{lm}^- Y_{l(m+1)}^*(\Omega) \right]
\end{aligned}$$

Especificando ahora (A.10) para $\alpha = R$, no permite obtener una expresión de estructura similar a (A.17), esto es

$$\Delta\zeta_R(t) = \sum_{l,m} \sum_{l',m'} \left[\frac{k_B T}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{\rho} \int d\mathbf{k} A_{lm}^R(\mathbf{k}) F_{00}^S(\mathbf{k}) F_{lm;l'm'}(\mathbf{k}, t) B_{l'm'}^R(\mathbf{k}) \right] \tag{A.24}$$

con

$$\begin{aligned}
B_{lm}^R(\mathbf{k}) &= \sum_{l_0, m_0} \sum_{l', m'} \sum_{l'', m''} E_{lm;l'm'}(\mathbf{k}) [S_{l''m'';l_0m_0}(\mathbf{k}) - \delta_{l'',l_0} \delta_{m'',m_0}] \\
&\quad \times [C_{l''m''}^+ \delta_{l',l''} \delta_{m',m''-1} + C_{l''m''}^- \delta_{l',l''} \delta_{m',m''+1}] Y_{l_0 m_0}^*(\Omega_0) \\
&= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{l_0} \sum_{l', m'} \sum_{l'', m''} (2l_0 + 1)^{1/2} E_{lm;l'm'}(\mathbf{k}) [S_{l''m'';l_0 0}(\mathbf{k}) - \delta_{l'',l_0} \delta_{m'',0}] \\
&\quad \times [C_{l''m''}^+ \delta_{l',l''} \delta_{m',m''-1} + C_{l''m''}^- \delta_{l',l''} \delta_{m',m''+1}]
\end{aligned} \tag{A.25}$$

y

$$\begin{aligned}
A_{lm}^R(\mathbf{k}) &= \sum_{l_0, m_0} \sum_{l', m'} \sum_{l'', m''} Y_{l_0 m_0}(\Omega_0) [S_{l_0 m_0; l' m'}(\mathbf{k}) - \delta_{l_0, l'} \delta_{m_0, m'}] \\
&\quad \times [C_{l' m'}^+ \delta_{l', l''} \delta_{m'-1, m''} + C_{l' m'}^- \delta_{l', l''} \delta_{m'+1, m''}] E_{l'' m''; lm}(\mathbf{k}) \\
&= \sum_{l_0, m_0} \sum_{l', m'} Y_{l_0 m_0}(\Omega_0) [S_{l_0 m_0; l' m'}(\mathbf{k}) - \delta_{l_0, l'} \delta_{m_0, m'}] \\
&\quad \times [C_{l' m'}^+ E_{l'(m'-1); lm}(\mathbf{k}) + C_{l' m'}^- E_{l'(m'+1); lm}(\mathbf{k})] \\
&= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{l_0} \sum_{l', m'} (2l_0 + 1)^{1/2} [S_{l_0 0; l' m'}(\mathbf{k}) - \delta_{l_0, l'} \delta_{0, m'}] \\
&\quad \times [C_{l' m'}^+ E_{l'(m'-1); lm}(\mathbf{k}) + C_{l' m'}^- E_{l'(m'+1); lm}(\mathbf{k})]
\end{aligned} \tag{A.26}$$

Apéndice:

Relación entre el tensor de fricción y la memoria de autodifusión

En este apéndice se justifica la aproximación para la función de memoria de autodifusión en términos de la función de memoria de la ecuación de Langevin generalizada.

Tomando en cuenta solamente a la ecuación de Langevin para la velocidad del centro de masa de la trazadora

$$M \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = -\overset{\leftrightarrow}{\zeta}^0 \mathbf{v}(t) + \mathbf{f}(t) - \int_0^t dt' \Delta \overset{\leftrightarrow}{\zeta}_T(t-t') \mathbf{v}(t') + \mathbf{F}(t), \quad (\text{B.1})$$

multiplicándola por $\mathbf{v}(0)$ y promediando en el ensamble, se obtiene

$$\frac{d \langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(0) \rangle}{dt} = -\overset{\leftrightarrow}{\zeta}^0 \langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(0) \rangle - \int_0^t dt' \Delta \overset{\leftrightarrow}{\zeta}_T(t-t') \langle \mathbf{v}(t') \mathbf{v}(0) \rangle \quad (\text{B.2})$$

Sea $\overset{\leftrightarrow}{\phi}(t) = \langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(0) \rangle$, entonces (B.2) en el espacio de Laplace tiene la forma

$$\overset{\leftrightarrow}{\phi}(z) = \frac{k_B T}{M} \left[z \mathbf{1} + \frac{1}{M} \overset{\leftrightarrow}{\zeta}^0 + \frac{1}{M} \Delta \overset{\leftrightarrow}{\zeta}(z) \right]^{-1} \quad (\text{B.3})$$

Por otro lado, es sencillo demostrar que

$$\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \text{Tr} \left[\overset{\leftrightarrow}{\phi}(t) \right] \quad (\text{B.4})$$

Si ahora se toma en cuenta la simetría de la trazadora y la elección del sistema de referencia hecho, se tiene que

$$\overset{\leftrightarrow}{\zeta}^0 = \begin{pmatrix} \zeta_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \zeta_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \zeta_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad \Delta \overset{\leftrightarrow}{\zeta}_T(z) = \begin{pmatrix} \Delta \zeta_{\perp}(z) & 0 & 0 \\ 0 & \Delta \zeta_{\perp}(z) & 0 \\ 0 & 0 & \Delta \zeta_{\parallel}(z) \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

Se va a introducir en este punto la primera aproximación, que consiste en remplazar el tensor $\overset{\leftrightarrow}{\zeta}^0$ por la media armónica de sus entradas y el tensor $\Delta \overset{\leftrightarrow}{\zeta}_T(z)$ por sus valores promedio sobre todas las direcciones del desplazamiento traslacional de la trazadora, es decir

$$\overset{\leftrightarrow}{\zeta}^0 \rightarrow 3 \left(\frac{\zeta_{\perp} \zeta_{\parallel}}{\zeta_{\perp} + 2\zeta_{\parallel}} \right) \mathbf{1} = \zeta_T^0 \mathbf{1}, \quad (\text{B.6})$$

$$\Delta \overset{\leftrightarrow}{\zeta}_T(z) \rightarrow \frac{1}{3} \text{Tr} [2\Delta \zeta_{\perp}(z) + \Delta \zeta_{\parallel}(z)] \mathbf{1} = \frac{1}{3} \text{Tr} [\Delta \overset{\leftrightarrow}{\zeta}_T(z)] \mathbf{1}$$

El primer objetivo que se busca lograr en este apéndice es relacionar el desplazamiento traslacional cuadrático medio con la función de memoria de la ecuación de Langevin generalizada. Para ello, se puede recurrir a la relación de Green-Kubo

$$W(t) = \frac{1}{6} \langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 \rangle = \frac{1}{3} \int_0^t dt' (t - t') \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \quad (\text{B.7})$$

Luego, de las ecuaciones (B.3), (B.4), (B.6) y (B.7), se puede escribir el desplazamiento cuadrático medio en el espacio de Laplace como

$$W(z) = \frac{\frac{1}{z^2} \frac{k_B T}{M}}{z + \frac{\zeta_T^0}{M} + \frac{1}{3} \frac{\text{Tr}[\Delta \overset{\leftrightarrow}{\zeta}_T(z)]}{M}} \quad (\text{B.8})$$

Si en lugar de considerar inicialmente la ecuación de Langevin generalizada para la velocidad del centro de masa, se hubiera partido de la ecuación de Langevin para la velocidad angular de la trazadora con el fin de encontrar la ecuación análoga a (B.8), se obtendría la expresión

$$W_A(z) = \frac{\frac{1}{z^2} \frac{k_B T}{I}}{z + \frac{\zeta_R^0}{I} + \frac{\Delta \zeta_R(z)}{I}}, \quad (\text{B.9})$$

siendo $W_A(t) = \langle (\Delta \mathbf{s}(t))^2 \rangle / 4$ y el desplazamiento del vector de velocidad angular, $\Delta \mathbf{s}(t)$, definido como

$$\Delta \mathbf{s}(t) = \int_0^t dt' \boldsymbol{\omega}(t'). \quad (\text{B.10})$$

Para poder continuar, es necesario establecer una relación entre las funciones de dispersión intermedia de autodifusión $F_{lm}^S(\mathbf{k}, t)$ y los desplazamientos cuadrático medios. En el caso esférico, esta relación es la llamada *aproximación gaussiana*. En el caso actual, existe una aproximación equivalente que ha sido demostrada teórica y experimentalmente, y que puede ser expresada como

$$F_{lm}^S(k, t) = 1 - k^2 W(t) - l(l+1) W_R(t) \quad (\text{B.11})$$

Esta relación es válida a tiempos cortos [55], para valores de k pequeños y para sistemas diluidos. De cualquier manera, para fines de la presente tesis, se considerará su validez para tiempos cortos, en cuyo caso puede ser reescrita con la ayuda de (B.8) y (B.9),¹ obteniendo

$$F_{lm}^S(k, t) = 1 - \frac{k^2 \frac{1}{z^2} \frac{k_B T}{M}}{z + \frac{\zeta_T^0}{M} + \frac{1}{3} \frac{\text{Tr}[\Delta \zeta_T^{\leftrightarrow}(z)]}{M}} - \frac{l(l+1) \frac{1}{z^2} \frac{k_B T}{I}}{z + \frac{\zeta_R^0}{I} + \frac{\Delta \zeta_R(z)}{I}} \quad (\text{B.12})$$

Esta expresión límite para $F_{lm}^S(\mathbf{k}, t)$ tiene la misma estructura que las ecuaciones (2.59) y (2.68) en el límite de valores de z grandes (tiempos cortos), para el caso en que (2.59) se reexpresa para la autodifusión ($S_{lm}(\mathbf{k}) = 1$) y cuando se ignoran la funciones de memoria cruzadas $L_{TR}^{(lm)}$ y $L_{RT}^{(lm)}$. En tal caso $F_{lm}^S(k, t)$ adquiere la forma

¹ $W_A(t)$ y $W_R(t)$ están definidos de manera distinta, de hecho

$$W_R(t) = \frac{1}{4} \left\langle \left(\int_0^t dt' |\boldsymbol{\omega}(t')| \right)^2 \right\rangle \geq \frac{1}{4} \left\langle \left| \int_0^t dt' \boldsymbol{\omega}(t') \right|^2 \right\rangle = W_A(t).$$

En este momento no se cuenta una mejor propuesta para estimar el desplazamiento rotacional cuadrático medio, pero es un buen punto de referencia para comenzar a refinar los elementos y aproximaciones que constituyen la teoría.

$$F_{lm}^S(k, t) = 1 - \frac{k^2 \frac{1}{z^2} \frac{k_B T}{M}}{z + \frac{\zeta_T^0}{M} + \frac{\zeta_T^0}{M} C_T^{S(lm)}(z)} - \frac{l(l+1) \frac{1}{z^2} \frac{k_B T}{I}}{z + \frac{\zeta_R^0}{I} + \frac{\zeta_R^0}{I} C_R^{S(lm)}(z)} \quad (\text{B.13})$$

Comparando esta última y (B.12), se encuentra que en el límite de tiempos cortos

$$C_T^{S(lm)}(t) = \Delta \zeta_T^*(t) \equiv \frac{1}{3} \text{Tr}[\Delta \zeta_T^*(t)] \quad (\text{B.14})$$

$$C_R^{S(lm)}(t) = \Delta \zeta_R^*(t)$$

Apéndice:

Solución numérica de la teoría autoconsistente

La determinación de las propiedades dinámicas de la teoría SCGLE para un sistema coloidal, se realiza numéricamente y el esquema de la solución está basado en el trabajo hecho por Juárez-Maldonado [56]. La idea es básicamente, reescribir el conjunto de ecuaciones de la teoría en el espacio temporal, para después escribir la derivada de las ecuaciones resultantes. Estas últimas se discretizan y permiten calcular las propiedades dinámicas en intervalos de tiempo razonablemente largos y en general rápida y eficientemente.

En el presente apéndice se presentarán solamente las ecuaciones de la teoría en el espacio temporal, así como sus derivadas. La discretización de las últimas se puede hacer siguiendo el trabajo de Juárez-Maldonado [56].

En esencia, solo hay que obtener la transformada inversa de Laplace de las expresiones para las proyecciones de los factores de estructura colectivo y de autodifusión, que en el espacio de Laplace se ven tal como lo muestran las ecuaciones (3.1).

Su forma en el espacio temporal tiene la siguiente estructura¹

$$\begin{aligned}
 F_{lm}(k, t) = & S_{lm}(k) + \lambda(k) \int_0^t dt' [\Delta\zeta_{lm}^{T*}(t') + \Delta\zeta_{lm}^{R*}(t')] S_{lm}(k) \\
 & - \lambda(k) \int_0^t dt' [\Delta\zeta_{lm}^{T*}(t-t') + \Delta\zeta_{lm}^{R*}(t-t')] F_{lm}(k, t') \\
 & + \lambda^2(k) \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \Delta\zeta_{lm}^{T*}(t'-t'') \Delta\zeta_{lm}^{R*}(t'') S_{lm}(k)
 \end{aligned} \tag{C.1}$$

¹ Las ecuaciones están escritas en el el marco de referencia de k , pero pueden escribirse en su forma general simplemente haciendo el cambio de variable $k \rightarrow \mathbf{k}$

$$\begin{aligned}
 & - \lambda^2(k) \int_0^t dt' \int_0^{t-t'} dt'' \Delta\zeta_{lm}^{T*}(t-t'-t'') \Delta\zeta_{lm}^{R*}(t'') F_{lm}(k, t') \\
 & - S_{lm}^{-1}(k) \int_0^t dt' [k^2 D_0^T + l(l+1) D_0^R] F_{lm}(k, t') \quad (C.1) \\
 & - \lambda(k) S_{lm}^{-1}(k) \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' k^2 D_0^T \Delta\zeta_{lm}^{T*}(t'-t'') F_{lm}(k, t'') \\
 & - \lambda(k) S_{lm}^{-1}(k) \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' l(l+1) D_0^R \Delta\zeta_{lm}^{R*}(t'-t'') F_{lm}(k, t'')
 \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
 F_{lm}^S(k, t) &= 1 + \lambda(k) \int_0^t dt' [\Delta\zeta_{lm}^{T*}(t') + \Delta\zeta_{lm}^{R*}(t')] \\
 & - \lambda(k) \int_0^t dt' [\Delta\zeta_{lm}^{T*}(t-t') + \Delta\zeta_{lm}^{R*}(t-t')] F_{lm}^S(k, t') \\
 & + \lambda^2(k) \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \Delta\zeta_{lm}^{T*}(t'-t'') \Delta\zeta_{lm}^{R*}(t'') \\
 & - \lambda^2(k) \int_0^t dt' \int_0^{t-t'} dt'' \Delta\zeta_{lm}^{T*}(t-t'-t'') \Delta\zeta_{lm}^{R*}(t'') F_{lm}^S(k, t') \quad (C.2) \\
 & - \int_0^t dt' [k^2 D_0^T + l(l+1) D_0^R] F_{lm}^S(k, t') \\
 & - \lambda(k) \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' k^2 D_0^T \Delta\zeta_{lm}^{T*}(t'-t'') F_{lm}^S(k, t'') \\
 & - \lambda(k) \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' l(l+1) D_0^R \Delta\zeta_{lm}^{R*}(t'-t'') F_{lm}^S(k, t'')
 \end{aligned}$$

Referencias

- [1] W. B. Russell, D. A. Saville, W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions* (Cambridge University Press, 1989).
- [2] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface forces*, 2nd Edition (Academic Press, New York, 1992).
- [3] T. G. M. Van de Ven, *Colloidal Hydrodynamics* (Academic Press, San Diego, CA, 1989).
- [4] W. Hess, R. Klein, *Adv. Phys.* **32**, 173 (1983).
- [5] I. K. Snook, W. van Megen, K. J. Gaylor, R.O. Watts, *Adv. Colloid Interface Sci.* **17**, 33 (1982).
- [6] P. N. Pusey, R. J. A. Tough, *Dynamic Light Scattering*, edited by R. Pecora (Plenum, New York, 1985).
- [7] P. N. Pusey, *Liquids, Freezing and Glass Transition*, edited by J. P. Hansen, D. Levesque and J. Zinn-Justin (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- [8] S. A. Safran, N. A. Clark, *Physics of Complex and Supermolecular Fluids* (Wiley I.P., New York, 1987).
- [9] A. Einstein, *Zeit. f. Elektrochemie* **13**, 41 (1907).
- [10] P. Langevin, *Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris)* **146**, 530 (1908).
- [11] *Selected Papers on Noise and Stochastic Processes*, edited by N. Wax (Dover, New York, 1954).
- [12] W. van Megen, P. N. Pusey, *Phys. Rev. A* **43**, 5429 (1991).
- [13] W. van Megen, S. M. Underwood, P. N. Pusey, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1586 (1991).
- [14] W. van Megen, T. C. Mortensen, J. Müller, S. R. Williams, *Phys. Rev. E* **58**, 6073 (1998).

-
- [15] R. Krause, J. L. Arauz-Lara, G. Nagele, H. Ruiz-Estrada, M. Medina-Noyola, R. Weber, R. Klein, *Physica A* **178**, 241 (1991).
- [16] R. Krause, G. Nagele, J. L. Arauz-Lara, R. Weber, *J. Colloid Interface Sci.* **148**, 231 (1992).
- [17] H. Aranda-Espinoza, M. Carbajal-Tinoco, E. Urrutia-Bañuelos, J. L. Arauz-Lara, M. Medina-Noyola, J. Alejandro, *J. Chem. Phys.* **12**, 10925 (1994).
- [18] H. Lowen, *J. Phys. A* **4**, 10105 (1992).
- [19] C. A. Murray, D. H. Van Winkle, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1200 (1987).
- [20] G. Viramontes-Gamboa, J. L. Arauz-Lara, M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 759 (1995).
- [21] V. Krakoviack, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 065703 (2005).
- [22] P. R. ten Wolde, D. Frenkel, *Science* **227**, 1995 (1997).
- [23] S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.* **15**, 1 (1943).
- [24] B. J. Ackerson, *J. Chem. Phys.* **64**, 242 (1976).
- [25] M. Medina-Noyola, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **83**, 21 (1987).
- [26] J. L. Arauz-Lara, H. Ruiz-Estrada, M. Medina-Noyola, *J. Colloid Interface Sci.* **171**, 127 (1995).
- [27] M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 2705 (1988).
- [28] G. Nagele, M. Medina-Noyola, R. Klein, J. L. Arauz-Lara, *Physica A* **149**, 123 (1988).
- [29] H. Ruiz-Estrada, A. Vizcarra-Rendón, M. Medina-Noyola, R. Klein, *Phys. Rev. A* **34**, 3446 (1986).
- [30] G. Cruz de León, M. Medina-Noyola, O. Alarcón-Waess, H. Ruiz-Estrada, *Chem. Phys. Lett.* **207**, 294 (1993).

-
- [31] J. M. McConnell, *Rotational Brownian Motion and Dielectric Theory* (Academic Press, New York, 1980).
- [32] J. L. Boon, S. Yip, *Molecular Hydrodynamics* (Dover, New York, 1980).
- [33] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, New York, 1976).
- [34] C. A. Angell, *Science* **267**, 1924 (1995).
- [35] P. G. Debenedetti, F. H. Stillinger, *Nature* **410**, 359 (2001).
- [36] W. Götze, *Liquids, Freezing and Glass Transition*, edited by J. P. Hansen, D. Levesque and J. Zinn-Justin (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- [37] L. Yeomans-Reyna, M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. E* **64**, 066114 (2001).
- [38] L. Yeomans-Reyna, H. Acuña-Campa, M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. E* **62**, 3395 (2000).
- [39] L. Yeomans-Reyna, M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. E* **62**, 3382 (2000).
- [40] L. Yeomans-Reyna, H. Acuña-Campa, F. Guevara-Rodríguez, M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. E* **67**, 021108 (2003).
- [41] M. A. Chávez-Rojo, M. Medina-Noyola, *Physica A* **366**, 55 (2006).
- [42] M. A. Chávez-Rojo, M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. E* **72**, 031107 (2005).
- [43] M. Medina-Noyola y J. L. del Río-Correa, *Physica A* **146**, 483 (1987).
- [44] L. Yeomans-Reyna, M. A. Chávez-Rojo, P. E. Ramírez-González, R. Juárez-Maldonado, M. Chávez-Páez, M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. E* **76**, 041504 (2007).
- [45] M. Hernández-Contreras, Tesis Doctoral, Instituto de Física - UASLP, 1995.
- [46] M. Hernández-Contreras y M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. E* **53**, R4306 (1996).
- [47] M. Hernández-Contreras y M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. E* **54**, 6586 (1996).

-
- [48] C. G. Gray y K. E. Gubbins, *Theory of Molecular Liquids*, Vol. 1 (Clarendon, Oxford, 1984).
- [49] J. Happel y H. Brenner, *Low Reynolds Number Hydrodynamics: With Special Applications to Particulate Media* (Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, The Netherlands, 1983).
- [50] R. Schilling y T. Scheidsteiger, Phys. Rev. E **56**, 2932 (1997).
- [51] T. Franosch *et al.*, Phys. Rev. E **56**, 5659 (1997).
- [52] G.H. Vineyard, Phys. Rev. **110**, 999 (1958).
- [53] J. K. G. Dhont y W. J. Briels, *Rod-like Brownian Particle in Shear Flow* (WILEY-VCH Verlag, Berlin, 2004).
- [54] B. J. Berne y R. Pecora, *Dynamic Light Scattering* (John Wiley, New York, 1976).
- [55] V. Degiorgio y R. Piazza, Phys. Rev. E **52**, 2707 (1995).
- [56] R. Juárez-Maldonado, Tesis Doctoral, Instituto de Física - UASLP, 2009.
- [57] R. Juárez-Maldonado, M. A. Chávez-Rojo, P. E. Ramírez-González, L. Yeomans Reyna, M. Medina-Noyola, Phys. Rev. E **76**, 062502 (2007).
- [58] Z. Zheng, F. Wang, Y. Han, Phys. Rev. Lett. **107**, 065702 (2011).