

Teoría Autoconsistente de la Dinámica Coloidal

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

Presenta:

Laura L. Yeomans R.

Instituto de Física
"Manuel Sandoval Vallarta"
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Octubre de 2000

*Para el Acuña y mis compañeritos del doctorado:
Esteban, Eduardo y Emilio...*

Agradecimientos

Deseo manifestar mi agradecimiento a todas las personas e instituciones que hicieron posible, que después de todo este tiempo pudiera concretar mi formación doctoral. Particularmente:

Al Dr. Magdaleno Medina Noyola, por la dirección del trabajo de tesis, por el tiempo dedicado a la discusión de diferentes aspectos del mismo y por su motivación al estudio de los fluidos complejos.

Al los miembros del Jurado que examinó esta tesis, por sus comentarios y observaciones a los manuscritos de la misma.

A mis compañeros del doctorado y en particular a sus esposas, ... por permitirme no olvidar...

Al Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por esos años de estancia de trabajo tan agradables.

A la Universidad de Sonora, por promover la formación académica de sus profesores, por su apoyo económico, y por su eterna paciencia...

A CONACYT por la beca otorgada para mis estudios doctorales, al apoyo obtenido a través de los Proyectos de Fluidos Complejos (G29589E) y Materiales Biomoleculares (0072).

Al Programa de Simulación Molecular del Instituto Mexicano del Petróleo, por su apoyo a través del Proyecto FIES-98-101-1.

Al CENCAR de la Universidad de Guadalajara, donde se realizaron algunos cálculos numéricos del trabajo de tesis.

A TODA mi familia, siempre atenta e incondicionalmente dispuesta a colaborar en la materialización de las metas de sus integrantes, mención especial a mi Madre.

Índice General

Agradecimientos	iii
Resumen	vii
1 Introducción	1
2 Conceptos Generales	1
2.1 Estructura de equilibrio	1
2.2 Escalas de tiempo.	2
2.3 Formulación microscópica	4
2.4 Función de dispersión intermedia	6
2.5 Aproximaciones tipo Vineyard	11
2.6 Propiedades de autodifusión	12
3 Función de van Hove en el régimen sobreamortiguado	13
3.1 Introduction	13
3.2 EGL para difusión colectiva	15
3.3 Componentes cinética y configuracional del tensor de esfuerzos	23
3.4 $F(k, z)$ en el régimen difusivo.	29
4 Teoría autoconsistente	37
4.1 Introducción	37
4.2 Resultados generales y aproximaciones tipo Vineyard	38
4.3 Relaciones de cerradura y dinámica autoconsistente	41
4.4 Aplicaciones numéricas específicas	48
5 Transición Vítrea: Predicciones de nuestra teoría autoconsistente	59
5.1 Introducción	59
5.2 Condición de atrapamiento.	61
5.3 Atrapamiento con la propuesta autoconsistente.	66

5 4	Estimaciones numéricas	73
6	Conclusiones	81
7	Apéndices	85
7 1	Apéndice A Correlaciones estáticas	85
7 1 1	Definiciones fundamentales	85
7 1 2	Cálculo de correlaciones	87
7 2	Apéndice B Coeficientes importantes para el estudio de atrapamiento	90
7 2 1	Coeficientes $A(k)$, $B(k)$, $P(k)$ y $Q(k)$	90
7 2 2	Coeficientes $c_S^0(k)$, $c_S^1(k)$, $c_C^0(k)$ y $c_C^1(k)$	93
7 2 3	Límites en la condición de atrapamiento	94
7 2 4	Límites en el parámetro γ	96

Resumen

En este trabajo se desarrolla una teoría de las propiedades dinámicas de una suspensión coloidal a partir de los principios generales de la teoría de Onsager y Machlup de las fluctuaciones dependientes del tiempo. Como resultado, generamos un esquema teórico autoconsistente, que expresa la dinámica de una suspensión monodispersa en ausencia de interacciones hidrodinámicas, en términos de sus propiedades estáticas de equilibrio las cuales están determinadas por el potencial par efectivo de las interacciones directas entre las partículas (electrostáticas, van der Waals, etc.). Dicho esquema de ecuaciones no lineales es resuelto numéricamente, y sus predicciones comparadas con resultados de experimentos de simulación de dinámica browniana, para un modelo idealizado de un fluido coloidal. Como referencia, presentamos también las predicciones de otras teorías más sencillas para el mismo modelo. Esto permite establecer la superioridad cuantitativa de nuestra teoría en el régimen de tiempos cortos, intermedios y largos del experimento de simulación. Adicionalmente, en esta tesis ilustramos cómo es que el acoplamiento no-lineal de nuestro esquema autoconsistente predice la divergencia del tiempo de relajación estructural, y otras singularidades características de la transición dinámica referida como transición vítrea ideal. Como subproducto notable de este análisis, se derivan criterios puramente estructurales para la localización de dicha transición. En particular, nuestra teoría predice que la localización de la transición vítrea en un sistema coloidal de esferas duras corresponde a una fracción de volumen $\phi_g \sim 0.56$, cuando el valor experimental es aproximadamente de 0.58. Nuestra predicción cuantitativa es más precisa que la de la teoría de acoplamiento de modos, pero a diferencia de ésta, es obtenida sin la necesidad de ningún parámetro ajustable.

Capítulo 1

Introducción

La descripción de las propiedades dinámicas de las suspensiones coloidales ha constituido un problema de interés permanente en el estudio de los fluidos complejos, tanto desde la perspectiva teórica como experimental [1, 2]. A lo largo del tiempo, se ha mostrado que el desarrollo de una descripción microscópica completamente satisfactoria de la dinámica coloidal es una tarea particularmente compleja. Sería muy deseable contar con una teoría general y sistemática, fuertemente basada en principios físicos bien establecidos, que involucrara exclusivamente algunas suposiciones y aproximaciones físicamente transparentes, y que requiriera como único insumo algunos pocos parámetros microscópicos bien definidos. Desde una perspectiva más práctica, uno quisiera que dicha teoría fuese tan simple como para permitir que los no especialistas en el área pudiesen aplicarla extensivamente en la interpretación de mediciones experimentales en diferentes sistemas y condiciones. Por supuesto, todas estas condiciones de frontera son virtualmente imposibles de satisfacer por un solo enfoque teórico. Como resultado, lo que se tiene es una gran diversidad de aproximaciones, derivaciones formales, resultados exactos y aproximados para varias condiciones límite y casos especiales, junto con algunos atajos físicamente intuitivos para describir algunos de los aspectos más intrincados de este complejo problema de muchos cuerpos [3–17]. Considerados en su conjunto, todos estos desarrollos teóricos, la mayoría producidos dentro de los últimos veinte años, han permitido la interpretación adecuada, aunque parcial, de una gran cantidad de resultados experimentales. Estos involucran efectos importantes en suspensiones coloidales comunes, como son los efectos de carga en suspensiones electrostáticamente estabilizadas [2] y los efectos de interacciones directas e hidrodinámicas en suspensiones de esferas duras [18]. Se puede decir, sin embargo, que la mayoría de las pruebas cuantitativas de las teorías existentes han estado relacionadas más bien con la descripción de fenómenos de autodifusión (o difusión de trazadora) en los cuales se miden propiedades promedio del movimiento

browniano de partículas individuales. En contraste, en experimentos de difusión colectiva lo que se mide es la relajación de las fluctuaciones en la concentración local de partículas [1]. La difusión colectiva está gobernada por algún tipo de coeficiente de difusión generalizado. Sin embargo, lo que en realidad se mide más directamente, con técnicas tales como la de video-microscopía o de dispersión dinámica de luz, es la función de van Hove $G(r, t)$ del fluido browniano, o su transformada de Fourier, la función de dispersión intermedia $F(k, t)$ [1, 19, 20]. Esta función contiene, en principio, toda la información dinámica de la suspensión en equilibrio. Así, el objetivo central de la teoría de las propiedades dinámicas de las suspensiones coloidales consiste en el desarrollo de teorías mecánico-estadísticas, conceptualmente claras y cuantitativamente precisas, para el entendimiento de esta propiedad de difusión colectiva. El objetivo fundamental de la presente tesis es, precisamente, el desarrollo de una teoría general basada en principios fundamentales de la mecánica estadística, para describir de manera totalmente autoconsistente tanto las propiedades de autodifusión como de difusión colectiva de una suspensión coloidal.

La función de van Hove $G(r, t)$ [19, 20] no es otra cosa que la correlación dependiente del tiempo de las fluctuaciones $\delta n(\mathbf{r}, t)$ de la concentración local de partículas coloidales, $n(\mathbf{r}, t)$, en la posición \mathbf{r} al tiempo t , alrededor de la concentración local de equilibrio n , es decir, $G(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, t) \equiv \langle \delta n(\mathbf{r}, t) \delta n(\mathbf{r}', 0) \rangle$, con $\delta n(\mathbf{r}, t) \equiv n(\mathbf{r}, t) - n$. A pesar de que la suspensión coloidal está formada por N partículas coloidales, más todos los átomos o moléculas que constituyen el solvente, al promediar sobre todos los grados de libertad microscópicos de las moléculas del solvente (y de otras especies moleculares, como iones pequeños) nos lleva a una descripción dinámica promediada, que sólo involucra los grados de libertad de las N partículas coloidales, es decir, la ecuación de Langevin de N partículas [21]. Es generalmente aceptado que este sistema de N ecuaciones estocásticas para las velocidades de las N partículas coloidales, acopladas entre sí a través de las fuerzas de interacción directas e hidrodinámicas, constituye la descripción microscópica fundamental de una suspensión coloidal. De esta forma, el punto medular de la teoría mecánico-estadística de la dinámica coloidal consiste en derivar la ecuación de evolución temporal para la variable macroscópica $\delta n(\mathbf{r}, t)$ (y, por consiguiente, para $G(r, t)$ o $F(k, t)$), partiendo de la descripción microscópica provista por la ecuación de

Langevin de N partículas. Sin embargo, no hay una ruta única para llevar a cabo tal derivación [2,3], y el desarrollo de la teoría mecánico estadística de la dinámica coloidal en los últimos veinte años consiste en una rica variedad de intentos por derivarla. En el proceso, muchos elementos importantes han sido obtenidos y entendidos [1,2,9,22]. Sin embargo, algunos puntos esenciales merecen aún discusión y análisis.

Por ejemplo, cualquier teoría, propiamente simentada en la ecuación dinámica de Langevin de N partículas, debe llevarnos a expresiones para $F(k, t)$ válidas para todos los regímenes de tiempo asociados al movimiento browniano de las partículas coloidales. El régimen de tiempo relevante en los experimentos de dispersión dinámica de luz [23], sin embargo, corresponde a tiempos mucho mayores que el tiempo de relajación típico $\tau_B = \zeta^0/M$, donde M es la masa de cada partícula y ζ^0 el coeficiente de fricción en ausencia de interacciones. En el llamado régimen difusivo, $t \gg \tau_B$, las velocidades iniciales de las partículas brownianas han sido completamente amortiguadas por la fricción del solvente, y $\delta n(\mathbf{r}, t)$ se relaja sólo a través de mecanismos puramente difusivos. Así, si lo que se pretende es desarrollar una teoría cuyas predicciones sean de utilidad en la interpretación de datos experimentales obtenidos con técnicas tales como las de dispersión de luz, se debe tomar el llamado límite de sobreamortiguamiento, $t \gg \tau_B$, en la ecuación de evolución temporal general para $\delta n(\mathbf{r}, t)$ (o para $G(\mathbf{r}, t)$) obtenida de una derivación que parta de la dinámica microscópica representada por las N ecuaciones de Langevin.

Sin duda alguna, el intento más importante de desarrollo de un esquema teórico de este tipo corresponde al trabajo pionero de Hess y Klein sobre dinámica coloidal [4]. Sin embargo, ellos basaron sus derivaciones, no en la ecuación de Langevin de N partículas, sino en la correspondiente ecuación de Fokker-Planck. En ausencia de interacciones hidrodinámicas, sin embargo, existe completa equivalencia entre estas dos descripciones microscópicas [24]. De hecho, Hess y Klein explican y discuten el procedimiento para tomar el límite de sobreamortiguamiento en las expresiones generales para $F(k, t)$ que ellos obtienen. De su discusión [4], sin embargo, queda claro que este punto es especialmente delicado. A pesar de que los conceptos físicos son relativamente sencillos, el procedimiento formal para tomar dicho límite no ha sido nunca clarificado. Así, una de las contribuciones fundamentales de la presente tesis, es la discusión detallada y cuidadosa de este aspecto, que es crucial en el

desarrollo de una teoría general de la dinámica coloidal.

La discusión cuidadosa de estos sutiles aspectos tiene un interés intrínseco indudable. Sin embargo, en el contexto del presente trabajo, la principal motivación para su consideración, es que dicha discusión en un elemento parcial, pero fundamental, de otro propósito mucho más ambicioso. Este se refiere al objetivo general de esta tesis, que consiste en el desarrollo de un esquema teórico particularmente preciso y general, que permite calcular de una manera totalmente autoconsistente las propiedades dinámicas (colectivas y de autodifusión) de una suspensión coloidal. Por sencillez, en esta tesis sólo consideramos el caso genérico de una suspensión monodispersa y sin interacciones hidrodinámicas, a pesar de que las bases conceptuales de nuestra propuesta teórica general no tienen limitación aparente para su extensión a sistemas o condiciones más complejas.

Debemos mencionar que la teoría presentada aquí no es la única propuesta teórica disponible de un escenario totalmente autoconsistente para describir la dinámica de autodifusión y difusión colectiva de una suspensión coloidal. De hecho, ya desde 1982, Hess y Klein [4] propusieron la simple adaptación de la teoría autoconsistente de acoplamiento de modos de líquidos moleculares [25, 26] a sistemas coloidales. A pesar de ello, sólo recientemente se han reportado en la literatura cálculos extensivos de dicha propuesta [16]. Mas recientemente, G. Nägele y colaboradores han desarrollado una versión más elaborada de esta teoría, específicamente diseñada para líquidos coloidales [9, 17]. El esquema autoconsistente resultante ha sido extendido y aplicado en diversas e interesantes direcciones [9]. Sin embargo, no es claro aún su nivel de precisión cuantitativa. La teoría que aquí se presenta comparte con tal propuesta varios rasgos importantes, como es la predicción de la transición vítrea ideal [25] en sistemas monodispersos, y la posibilidad de extenderla a condiciones más complejas. Esta es una consecuencia de la similitud en la estructura matemática del esquema autoconsistente resultante. Sin embargo, como veremos mas adelante, la diferencia principal, con respecto a la aproximación de acoplamiento de modos, radica en la nitidez del marco conceptual sobre el cual hemos construido nuestra propuesta.

Nuestra teoría está explícitamente basada en la formalización de dos nociones físicamente intuitivas, que se refieren a la expectativa de que las propiedades de difusión colectiva deben estar relacionadas de alguna forma sencilla con las de au-

todifusión, y que éstas últimas, a su vez, deben relacionarse de manera simple con el desplazamiento cuadrático medio (u otra propiedad de autodifusión independiente del vector de onda k). El desarrollo de la teoría que aquí se presenta involucra cuatro pasos fundamentales. El primero de ellos consiste en la derivación de las expresiones exactas más generales para $F(k, z)$ y para su componente $F_S(k, z)$ que describe los fenómenos de autodifusión, en términos de una jerarquía de funciones de memoria. El segundo paso consiste en la formalización de la noción de que la dinámica colectiva debe estar de alguna forma relacionada sencillamente con la dinámica de autodifusión. La aproximación de Vineyard [27] es una elegante (aunque primitiva) implementación de esta idea. Aquí utilizamos las expresiones generales para $F(k, z)$ y $F_S(k, z)$ en términos de funciones de memoria de orden superior, para proponer y calibrar una jerarquía de aproximaciones tipo Vineyard. Al adoptar cualquiera de dichas aproximaciones, se reduce el problema de la dinámica coloidal a la determinación de $F_S(k, z)$ o de cualquiera de sus funciones de memoria. El tercer paso fundamental de nuestra teoría consiste en una propuesta para la determinación de $F_S(k, z)$. Ésta se basa en la suposición de que las propiedades de autodifusión dependientes del espacio (representadas por $F_S(k, z)$) deben estar relacionada de forma sencilla con las propiedades que caracterizan al movimiento browniano de partículas individuales [1, 4], como quedaría ilustrado por la aproximación Gausiana; ésta expresa a $F_S(k, t)$ en términos del desplazamiento cuadrático medio $W(t)$ como $F_S(k, t) = e^{-k^2 W(t)}$. En nuestro caso, propondremos una conexión análoga, pero al nivel de las funciones de memoria de $F_S(k, t)$ y $W(t)$. La función de memoria de $W(t)$ es la llamada función de fricción dependiente del tiempo $\Delta\zeta(t)$. El paso final en el desarrollo de nuestra teoría, hace uso de los resultados del formalismo de la Ecuación Generalizada de Langevin para difusión de trazadora [7], el cual lleva a una expresión para $\Delta\zeta(t)$ en términos de $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$. Tal relación de cerradura determina finalmente nuestra propuesta de teoría autoconsistente de la dinámica coloidal, cuya precisión cualitativa y cuantitativa es demostrada aquí por medio de su aplicación a un sistema modelo sencillo, para el cual existen extensos resultados de simulación numérica

Por último, otro aspecto relevante de la presente tesis lo constituye la aplicación de la teoría aquí desarrollada al estudio del fenómeno de atrapamiento estructural, característico de la transición vítrea. La elucidación de la naturaleza de esta tran-

sición (si es de origen termodinámico o puramente cinético), es uno de los retos científicos más relevantes y de actualidad [28, 29]. En este sentido, la contribución más importante de la teoría de acoplamiento de modos de líquidos moleculares es una descripción particularmente elegante de la llamada transición vítrea ideal, la cual apoya la noción de que la naturaleza de esta transición es puramente cinética. Nuestro trabajo viene a terciar en esta discusión de frontera, al mostrar que, de la propuesta teórica autoconsistente que aquí se desarrolla, emerge un criterio totalmente estructural, como condición para que la transición de auto-atrapamiento, característica de la transición vítrea, tenga lugar. A nivel de aplicación de nuestra teoría, éste es tal vez el resultado más relevante de la presente tesis.

El presente trabajo está organizado de la siguiente manera: en el Capítulo 2 se presenta un resumen de resultados y antecedentes a los que se hará referencia en los capítulos posteriores, en los cuales se desarrolla el trabajo de esta tesis. Como tal, incluye material que puede encontrarse en la literatura especializada sobre suspensiones coloidales. Los Capítulos 3, 4 y 5, contienen las contribuciones originales de esta tesis, y constituyen las partes esenciales de la misma.

En el Capítulo 3 abordamos el procedimiento formal para tomar el límite de sobreamortiguamiento en las expresiones generales para las funciones intermedias de dispersión $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$, a partir de la dinámica microscópica representada por la ecuación de Langevin de N partículas. Las expresiones obtenidas para $F(k, z)$ y $F_S(k, z)$ se escriben exclusivamente en términos de propiedades estructurales estáticas (que se suponen calculables por métodos de termodinámica estadística, dado el potencial par de las fuerzas entre partículas) y de las funciones de memoria $\Delta L_{UU}(k, z)$ y $\Delta L_{UU}^{(S)}(k, z)$ respectivamente. A pesar de que estas funciones de memoria quedan indeterminadas, la expectativa es que aproximaciones sencillas a nivel de $\Delta L_{UU}(k, z)$ y $\Delta L_{UU}^{(S)}(k, z)$ puedan conducir a aproximaciones razonablemente precisas a nivel de $F(k, z)$ y $F_S(k, z)$. Por ejemplo, como se indica en el Capítulo 3, la aproximación más burda para estas funciones de memoria, que consiste en despreciarlas (hacer $\Delta L_{UU}(k, z) = \Delta L_{UU}^{(S)}(k, z) = 0$), conduce a la aproximación de memoria exponencial, o SEXP (single exponential). Esta es tal vez la teoría fundamental aproximada más sencilla y práctica, pero restringida a los regímenes de tiempos cortos e intermedios. La idea en esta tesis, su embargo, es utilizar estos resultados para desarrollar una teoría más elaborada para $F(k, z)$ y

$F_S(k, z)$, basada en aproximaciones más razonables para las funciones de memoria despreciadas en dicha teoría aproximada.

En el Capítulo 4 presentamos precisamente nuestra propuesta de una teoría autoconsistente para describir la dinámica colectiva de una suspensión coloidal, construida a partir de las expresiones exactas para $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$ en el límite sobreamortiguado, obtenidas en el Capítulo 3. Para esto, establecemos conexiones aproximadas, entre la dinámica colectiva, representada por $F(k, t)$, y la de autodifusión, representada por $F_S(k, t)$, mediante una conexión tipo Vineyard al nivel de las respectivas funciones de memoria. Seguidamente, se propone una relación entre la función de memoria de $F_S(k, t)$ y propiedades de autodifusión independientes de k , como es la función de fricción dependiente del tiempo $\Delta\zeta(t)$. Finalmente, se utiliza como cerradura, una expresión para $\Delta\zeta(t)$ obtenida dentro del formalismo conocido como Ecuación Generalizada de Langevin (EGL), aplicado al estudio de difusión de una partícula trazadora. La teoría autoconsistente así obtenida, es capaz de describir con gran exactitud las propiedades dinámicas contenidas en $F(k, t)$. Se incluyen en este capítulo resultados numéricos que permiten estimar la precisión cuantitativa de nuestra teoría respecto a resultados de simulaciones con dinámica browniana de un sistema modelo.

En el Capítulo 5 exploramos las predicciones del esquema autoconsistente descrito en el Capítulo 4, en la descripción de la transición vítrea caracterizada por el fenómeno de atrapamiento estructural que se presenta en sistemas fuertemente acoplados y/o densos. Para ello, se obtiene una *condición de atrapamiento*, que resulta depender exclusivamente del conocimiento de la estructura estática del sistema coloidal, y que nos permite predecir la localización de los estados de la suspensión en los cuales se presentará el auto-atrapamiento de las partículas. Dicha condición de atrapamiento es entonces aplicada a diferentes sistemas coloidales, incluyendo los de esferas duras y los de interacción de Yukawa repulsiva.

Se concluye la presentación de esta tesis con un resumen de los resultados más importantes de este trabajo, en el que también se comentan posibles rutas de trabajo futuro que se derivan de éste. En la parte final de este documento se incluyen un par de Apéndices que presentan algunos desarrollos matemáticos que se han omitido del cuerpo de la tesis con el objetivo de hacer más ligera su lectura. El Apéndice A. se refiere al cálculo de correlaciones estáticas que fueron necesarias

para los desarrollos formales presentados en el Capítulo 3. El Apéndice B, incluye un conjunto de desarrollos matemáticos conducentes a la obtención de la condición de atrapamiento presentada en el Capítulo 5.

Capítulo 2

Conceptos Generales

En este capítulo se presenta un concentrado de conceptos y resultados a los que frecuentemente se hará referencia en el cuerpo de la tesis. El material que aquí se incluye puede encontrarse desarrollado ampliamente en las referencias indicadas.

2.1 Estructura de equilibrio

Las propiedades dinámicas que se obtienen de la teoría autoconsistente que se presenta en esta tesis, están expresadas en términos de las propiedades estructurales de equilibrio del sistema, como es la función de distribución radial $g(r)$, o equivalentemente, el factor estático de estructura $S(k)$.

Consideremos una suspensión coloidal conceptualizada como un sistema de N partículas idénticas de masa M confinadas en un volumen V , y en equilibrio con su solvente a una temperatura T . La función de distribución radial $g(r)$, es la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r de otra partícula del sistema, que se encuentra fija en el origen. $g(r)$ se define como [19]

$$g(r) \equiv \frac{N(N-1)}{n^2 Z_N(V, T)} \int \cdots \int \exp(-\beta U_N) d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (2.1)$$

donde $\beta = 1/k_B T$ (con k_B siendo la constante de Boltzmann y T la temperatura), U_N es la energía potencial total del sistema y $Z_N(V, T)$ es la integral de configuración. El factor de estructura $S(k)$ está relacionado con $g(r)$ a través de la transformada de Fourier de la función de correlación total $h(r) \equiv g(r) - 1$.

$$S(k) = 1 + n \int d\mathbf{r} h(r) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.2)$$

donde $n = N/V$ es la densidad de número de la suspensión en el bulto.

Las propiedades estructurales $g(r)$ y $S(k)$ pueden obtenerse por diferentes vías: con ecuaciones integrales aproximadas de la teoría de líquidos simples, directamente de resultados experimentales, o bien de simulaciones por computadora. En esta tesis hemos seleccionado como sistema modelo un fluido browniano bidimensional de Yukawa, para el cual se cuenta con gran cantidad de resultados de simulación de dinámica browniana. De estas simulaciones tomaremos eventualmente las propiedades estáticas $g(r)$ y $S(k)$ requeridas como insumo de nuestra teoría auto-consistente, y también establecemos las comparaciones de las predicciones teóricas para $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$ con los respectivos resultados provistos por las mismas simulaciones.

2.2 Escalas de tiempo.

Los sistemas coloidales son soluciones de partículas grandes (macropartículas de diámetro $\sim 1nm - 10 \mu m$) en un solvente continuo (moléculas del solvente de tamaño $\sim \text{Å}$). Esta separación en los tamaños de las partículas del solvente y las macropartículas coloidales, se manifiesta también en una separación en las escalas de tiempo asociadas a su dinámica. El *tiempo de relajación* asociado a las partículas de un sistema, es un concepto que nos permite distinguir entre dichas escalas, y tiene que ver con el tiempo que tarda una partícula desplazarse una fracción de su tamaño. Experimentalmente se ha determinado que el tiempo de relajación asociado a las moléculas del solvente es del orden de $10^{-14}s$, mientras que el tiempo de relajación asociado a la macropartículas de una suspensión coloidal es de al menos $10^{-9}s$, es decir se presenta una separación muy grande ($\sim 10^5s$) entre las escalas de tiempo asociadas a la dinámica propia del solvente y de las partículas Brownianas de la suspensión.

Las consecuencias formales de esta separación en las escalas de espacio y tiempo constituyen la esencia de la ecuación de Langevin de N partículas, a saber, el poder elaborar una descripción en términos de las posiciones (\mathbf{r}^N) y momentos (\mathbf{p}^N) de las N macropartículas de la suspensión, e incluir el efecto del solvente a través de una fuerza fluctuante, que manifiesta el efecto de las múltiples colisiones de las moléculas del solvente sobre las macropartículas, y segundo, a través de una fuerza de fricción, que manifiesta el efecto de las fuerzas sistemáticas y disipativas del

solvente sobre la partícula coloidal. De esta forma, la ecuación de Langevin, junto con el conjunto de hipótesis inherentes a las propiedades estadísticas de la fuerza fluctuante (o ruido aleatorio), tiene validez en una escala de tiempo mucho mayor que la escala de tiempo asociada a las moléculas del solvente. es decir, en la escala de tiempo propia de las macropartículas. A esta escala de tiempo se le refiere usualmente, como escala de tiempo de Fokker-Planck y se le denota usualmente como τ_{FP} .

La fuerza fluctuante que ejerce el solvente sobre las macropartículas de la suspensión, es responsable de las fluctuaciones en los momentos (o velocidades) de las mismas. Se puede mostrar que para tiempos mayores a M/ζ (donde M es la masa de las macropartículas y ζ el coeficiente de fricción solvente-macropartícula), los momentos de las macropartículas alcanzan sus valores de equilibrio, de forma tal que la descripción dinámica de la suspensión que incluya a las velocidades o momentos de las macropartículas es innecesaria. Dicho de otra forma, para tiempos $t \gg M/\zeta$ la descripción dinámica de la suspensión coloidal en términos exclusivamente de las coordenadas de las macropartículas es suficiente. A este régimen de tiempo se le conoce como régimen difusivo, de Smoluchowski o sobreamortiguado. Si definimos a $\tau_B \equiv M/\zeta$ diremos que para tiempos $t \gg \tau_B$ la suspensión coloidal se encuentra en su régimen sobreamortiguado, y como consecuencia, una descripción exclusivamente en el espacio configuracional será suficiente. Este régimen es particularmente importante, en virtud de que los tiempos característicos sondeados con experimentos de dispersión de luz es mucho mayor a τ_B , es decir, nos permiten conocer la dinámica sobreamortiguada de las suspensiones coloidales.

Para suspensiones coloidales infinitamente diluidas, o bien, en el caso clásico de difusión libre, τ_B define la escala de tiempos mas grande inherente a la descripción del sistema. Sin embargo, para la descripción dinámica de suspensiones coloidales concentradas, emergen dos escalas de tiempo adicionales relacionadas con las interacciones directas (τ_I) entre las macropartículas de las suspensión, y las interacciones hidrodinámicas (τ_H) que se propagan a través del solvente como respuesta al movimiento del resto de macropartículas en la suspensión.

La definición precisa del tiempo de interacción τ_I no es sencilla, ya que estrictamente deberá ser función de los parámetros propios del potencial efectivo entre las macropartículas. Sin embargo, puede estimarse como el tiempo que le toma

a una macropartícula difundirse una distancia comparable a la separación media ($L \sim n^{-1/3}$) entre ellas, es decir $\tau_I \sim L^2/D_0$. Se puede mostrar que $\tau_I \gg \tau_B$, es decir, el tiempo característico asociado a las fluctuaciones en la velocidad debido a las interacciones directas entre las macropartículas, es mucho mayor que las fluctuaciones en la velocidad asociadas a las interacción de las macropartículas con las moléculas del solvente. Mas aún, es posible examinar mediante experimentos de dispersión de luz, el efecto de las interacciones directas sobre las propiedades dinámicas de la suspensión, para tiempos menores o mayores al tiempo de interacción τ_I .

Cuando una macropartícula de la suspensión se mueve, induce un flujo de solvente que se propaga a través de él hasta encontrar otras macropartículas de la suspensión, que como consecuencia, son afectadas en su movimiento, dando con ello origen a una interacción que estará determinada tanto por su velocidad como por su posición. Este es el origen de las interacciones hidrodinámicas, y el acoplamiento entre los movimientos de todas las macropartículas en suspensiones concentradas, es lo que las hace un problema difícil de abordar de forma exacta. La escala de tiempo (τ_H) asociada a las interacciones hidrodinámicas se puede estimar como $\tau_H \sim \rho L^2/\eta$ (donde ρ y η corresponden a la densidad y viscosidad de corte del solvente), es decir, el tiempo que lleva a una onda propagarse una distancia L en el solvente. La escala de tiempo hidrodinámica es del orden que corresponde al régimen difusivo, por lo que un estudio robusto de la dinámica coloidal que pretenda hacer una descripción completa de la misma deberá incluirlas de alguna forma. En lo que al trabajo que se presenta en esta tesis se refiere, estas serán omitidas por completo.

2.3 Formulación microscópica

Consideremos una suspensión coloidal monodispersa en ausencia de interacciones hidrodinámicas. Para nuestro presente propósito, asumimos que la dinámica microscópica de este sistema, formado por N partículas brownianas esféricas en un volumen V , puede ser descrita mediante las ecuaciones de Langevin para N partículas [1, 21, 23]

$$M \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} \equiv -\zeta^0 \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{f}_i(t) + \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}(t), \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (2.3)$$

En estas ecuaciones, M es la masa y $\mathbf{v}_i(t)$ la velocidad de la i -ésima partícula, y ζ^0 su coeficiente de fricción en ausencia de interacciones hidrodinámicas. También, $\mathbf{f}_i(t)$ es una fuerza aleatoria, modelada como un ruido blanco Gaussiano de media cero, y variancia dada por $\langle \mathbf{f}_i(t) \mathbf{f}_j(0) \rangle = k_B T \zeta^0 2\delta(t) \delta_{ij} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}}$ ($i, j = 1, 2, \dots, N$; siendo $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}}$ el tensor unitario 3×3). Las interacciones directas entre las partículas son representadas por la suma de las fuerzas pares \mathbf{F}_{ij} que la j -ésima partícula ejerce sobre la partícula i , y que pueden ser derivadas de un potencial par efectivo $u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$. Como ejemplo de este tipo de interacciones podemos mencionar las interacciones electrostáticas, de van der Waals, o de esfera dura.

La información mecánico estadística contenida en esta descripción puede también ser expresada en términos de la ecuación de Fokker-Planck de N partículas [30] para la probabilidad $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots; t)$ de que la partícula i tenga posición \mathbf{r}_i y velocidad \mathbf{v}_i al tiempo t ,

$$\frac{\partial P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots; t)}{\partial t} = \hat{O}_{FP}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots; t) \quad (2.4)$$

donde $\hat{O}_{FP}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$ es el operador de Fokker-Planck [4], definido como

$$\begin{aligned} \hat{O}_{FP}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) = & - \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i}{M} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} + \mathbf{F}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} \right] A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) \\ & + \zeta^0 \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{p}_i} \cdot \left[\frac{1}{\beta} \nabla_{\mathbf{p}_i} + \frac{\mathbf{p}_i}{M} \right] A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t). \end{aligned}$$

En esta expresión $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$ representa cualquier variable dinámica en el espacio fase, la fuerza \mathbf{F}_i la fuerza neta que ejercen todas las demás partículas sobre la i -ésima partícula a través de las interacciones directas.

Las ecs (2.3) y (2.4) son representaciones equivalentes de la misma descripción dinámica. De acuerdo a la ec. (2.3), el decaimiento inicial de las velocidades de las partículas está determinado por el amortiguamiento friccional del solvente, y ésto define una escala de tiempo $\tau_B \equiv M/\zeta^0$. Para tiempos $t \gg \tau_B$, normalmente

muestreados en los experimentos de dispersión dinámica de luz, la dinámica es puramente difusiva. De esta forma, uno debe “sintonizar” esta descripción microscópica al régimen difusivo, tomando el límite $t \gg \tau_B$ en la ec. (2.3). Esto corresponde a despreciar los términos inerciales en estas ecuaciones, llegando con ello a las ecuaciones *sobreamortiguadas* de Langevin para N partículas [5],

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} \equiv \frac{\mathbf{f}_i(t)}{\zeta^0} + \sum_{j \neq i} \frac{\mathbf{F}_{ij}(t)}{\zeta^0}, \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (2.5)$$

Así como para las ecuaciones originales de Langevin, ec. (2.3), la misma información contenida en las ecs. (2.5) puede ser expresada en términos de una ecuación para la distribución de probabilidad $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; t)$ de que la partícula i ocupe la posición \mathbf{r}_i al tiempo t . Tal ecuación es llamada ecuación de Smoluchowski, y puede escribirse como

$$\frac{\partial P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; t)}{\partial t} = \hat{O}_S(\mathbf{r}^N, t)P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; t) \quad (2.6)$$

donde $\hat{O}_S(\mathbf{r}^N, t)$ es el operador de Smoluchowski [3] que puede escribirse como

$$\hat{O}_S(\mathbf{r}^N, t)A(\mathbf{r}^N, t) = D_0 \sum_{i=1}^N \nabla_i \cdot \left[e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} \nabla_i (e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} A(\mathbf{r}^N, t)) \right]$$

donde $A(\mathbf{r}^N, t)$ es cualquier variable dinámica en el espacio de configuración, \mathbf{r}^N representa a todas las posiciones \mathbf{r}_i de las N partículas Brownianas y $D_0 = k_B T / \zeta^0$. La ec.(2.6) también puede ser derivada [30] tomando el límite de sobreamortiguamiento en la ecuación de Fokker-Planck, ec. (2.4). Debe aclararse, sin embargo, que esta derivación y equivalencia sólo están libres de ambigüedades en el caso de sistemas sin interacciones hidrodinámicas [1], que es el caso que nos concierne en esta tesis.

2.4 Función de dispersión intermedia

La siguiente tarea conceptualmente importante es derivar, a partir de cualquiera de las cuatro descripciones microscópicas anteriores, las propiedades macroscópicas del

sistema, específicamente, la función intermedia de dispersión $F(k, t)$. Esta función está definida como la transformada de Fourier de la función de van Hove $G(r, t)$ y la podemos definir como

$$F(k, t) \equiv \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)]} \right\rangle \quad (2.7)$$

donde N es el número total de partículas, $\mathbf{r}_i(t)$ la posición de la i -ésima partícula al tiempo t , y el paréntesis angular significa promedio en el ensemble de equilibrio. Otra función importante para describir la dinámica de una suspensión coloidal es la función de dispersión intermedia de autodifusión (*self*), $F_S(k, t)$, definida como

$$F_S(k, t) \equiv \langle e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}(t)} \rangle, \quad (2.8)$$

donde $\Delta \mathbf{R}(t)$ representa el desplazamiento de una partícula cualquiera, en el intervalo de tiempo t . De las ecs. (2.7) y (2.8) es inmediato mostrar que la relación entre la función de dispersión intermedia $F(k, t)$ y su parte *self*, $F_S(k, t)$, es la siguiente:

$$F(k, t) = F_S(k, t) + F_D(k, t),$$

donde $F_D(k, t)$ es conocida como la parte *distinta* de la función intermedia, ya que se relaciona a la correlación espacio-temporal entre partículas distintas.

Para derivar las propiedades de $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$, podemos distinguir entre varias aproximaciones o estrategias. Estas pueden diferir dependiendo del objetivo y del enfoque general que se use para derivar la información macroscópica contenida en $F(k, t)$ a partir de la descripción microscópica contenida en las ecuaciones (2.3)-(2.6). A continuación se presenta un resumen esquemático de las principales aproximaciones y resultados en esta dirección, los cuales pueden ser clasificados dentro de las siguientes dos estrategias generales.

1. La primera consiste en partir de la descripción microscópica previamente sobreamortiguada, representada por cualquiera de las ecs. (2.5) o (2.6). Ackerson [3], partiendo de la ecuación de Smoluchowski, aplicó el formalismo de operadores de proyección para derivar la ecuación de relajación para $F(k, t)$, la cual encontró que debe tener la siguiente estructura general

$$\frac{\partial F(k, t)}{\partial t} = -k^2 D_0 S^{-1}(k) F(k, t) + \int_0^t M(k, t-t') S^{-1}(k) F(k, t') dt'. \quad (2.9)$$

donde $S(k) \equiv F(k, t = 0)$ es el factor estático de estructura, $D_0 \equiv k_B T / \zeta^0$ es el coeficiente de difusión de tiempos cortos, y $M(k, t)$ es una función de memoria, la cual contiene los efectos de las interacciones directas. Para esta función, Ackerson escribe una expresión que involucra operadores de proyección relacionados con el operador de Smoluchowski [3]. Dicha expresión es fundamentalmente un resultado formal, no muy útil para cálculos prácticos, excepto en condiciones límite. Sin embargo, es un punto de partida conveniente para el cálculo de los primeros momentos de $F(k, t)$. Estos son los coeficientes de la expansión a tiempos cortos de $F(k, t)$, definidos como

$$F(k, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{m^{(n)}(k)}{n!} t^n. \quad (2.10)$$

Aquí, el momento $m^{(n)}(k)$ es el valor inicial de la derivada temporal de orden n de $F(k, t)$. Claramente, $m^{(0)}(k) = S(k)$, y de la ec. (2.9), es fácil ver que $m^{(1)}(k) = -k^2 D_0 S^{-1}(k)$. Estas expresiones son dos condiciones de momentos exactas, suponiendo que la dinámica microscópica está descrita por la ecuación de Smoluchowski. Ackerson también calculó el segundo momento $m^{(2)}(k)$, para el cual obtuvo

$$m^{(2)}(k) = k^4 D_0^2 + n D_0^2 \int d\mathbf{r} g(r) [1 - \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] (\mathbf{k} \cdot \nabla)^2 \beta u(r) \quad (2.11)$$

donde $g(r)$ es la función de distribución radial de las partículas coloidales, y $u(r)$ es el potencial par. Arauz-Lara y Medina-Noyola [6] extendieron estos cálculos para el tercer momento $m^{(3)}(k)$, obteniendo lo siguiente,

$$\begin{aligned} m^{(3)}(k) = & -k^6 D_0^3 - 3D_0^3 k^2 n \int d\mathbf{r} g(r) (\mathbf{k} \cdot \nabla)^2 \beta u(r) \\ & - 2D_0^3 n \int d\mathbf{r} g(r) \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) (\mathbf{k} \cdot \nabla)^3 \beta u(r) \\ & - 2D_0^3 n \int d\mathbf{r} g(r) [1 - \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] [(\mathbf{k} \cdot \nabla) \nabla \beta u(r)]^2 \\ & - D_0^3 n^2 \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} g(r, r') \{ 1 - 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \cos[(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}'))] \} \\ & \times (\mathbf{k} \cdot \nabla) (\mathbf{k} \cdot \nabla') (\nabla \cdot \nabla') \beta u(r) \beta u(r') \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde $g^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es la función de correlación de tres partículas. Estos mismos resultados para $m^{(2)}(k)$ and $m^{(3)}(k)$ habían sido derivados por Pusey y Tough [5] partiendo de la otra representación de la dinámica microscópica sobreamortiguada, es decir, de la ecuación sobreamortiguada de Langevin, ec. (2.5). Resultados similares fueron derivados en paralelo para $F_s(k, t)$.

Fuera de estos resultados para las propiedades de tiempos cortos de la función de dispersión intermedia (self y colectiva), los métodos anteriores no permitieron ninguna prescripción práctica para el cálculo completo de estas propiedades dinámicas. Sin embargo, Arauz-Lara y Medina-Noyola sugirieron una aproximación simple para la dependencia temporal completa, basada en estas tres condiciones de momentos para $F(k, t)$ y $F_s(k, t)$ [6]. Ésta consiste en suponer una forma funcional sencilla para la función de memoria $M(k, t)$ (y para su contraparte self $M_s(k, t)$), sugiriendo una función exponencial, cuya amplitud y constante de decaimiento son dependientes de k y determinadas por las condiciones exactas de tiempos cortos en las ecs. (2.11) y (2.12). Esta aproximación, referida como SEXP (single exponential approximation), es quizás la teoría más simple, y razonablemente precisa, para el cálculo de propiedades dinámicas de una suspensión coloidal. A pesar de que la mayoría de sus aplicaciones concretas han estado relacionadas con fenómenos de autodifusión [2], recientemente su utilidad y limitaciones han sido demostradas en el análisis de resultados de simulación de difusión *colectiva* en suspensiones bidimensionales [31, 32]. Mencionemos que otras aproximaciones también derivan información sobre $F(k, t)$ y/o $F_s(k, t)$ a partir de la ecuación de Smoluchowski de N partículas. Estas incluyen la aplicación de teoría de respuesta lineal [10, 33] o métodos de teoría cinética [11, 12]. Sin embargo, no nos referiremos en detalle a estas contribuciones, ya sea porque no se relacionan directamente con el trabajo que aquí se presenta, o bien porque se refieren a condiciones muy específicas o a efectos (tales como interacciones hidrodinámicas [34]) que explícitamente deseamos obviar de momento. Estas contribuciones, sin embargo, han sido referidas en recientes trabajos de revisión sobre el campo [1, 2].

2. La otra estrategia consiste en partir de una descripción microscópica sin sobreamortiguamiento, provista ya sea por la ecuación de Langevin de muchas partículas, ec. (2.3), o su equivalente ecuación de Fokker-Planck, ec. (2.4), derivando resultados para $F(k, t)$, para posteriormente tomar en éstas el límite de so-

breamortiguamiento. En alguna forma, esta es una aproximación más general, ya que los resultados para $F(k, t)$ antes de considerar el sobreamortiguamiento describen, en principio, la dinámica de la suspensión coloidal no solo en el régimen difusivo, sino también para tiempos menores que, o comparables a, τ_B . Sin embargo, para comparar con mediciones de dispersión dinámica de luz, el límite de sobreamortiguamiento debe tomarse. La teoría desarrollada por Hess y Klein [4] pertenece a esta segunda estrategia, así como también nuestra presente derivación de la dinámica colectiva, como se expondrá en los capítulos siguientes. Hess y Klein basaron su derivación en la ecuación de Fokker-Planck, mientras que nosotros tomamos los elementos microscópicos necesarios, de la ecuación de Langevin de muchas partículas, ec. (2.3). Así, de la equivalencia formal entre estas dos descripciones microscópicas, uno esperaría el mismo resultado final para ambas teorías. Existe, sin embargo, un paralelismo conceptual adicional entre el trabajo de Hess y Klein y el que aquí se presenta. Este se refiere al uso del formalismo general que nosotros referimos como ecuación generalizada de Langevin. La aplicación de este formalismo en el contexto de líquidos simples es referido como hidrodinámica generalizada [20], el cual Hess y Klein adaptaron para suspensiones coloidales. En su trabajo [4], sin embargo, la generalidad de su tratamiento y su minucioso análisis usando teoría de respuesta lineal y técnicas de operadores de proyección, oscurecen la sencillez intrínseca del formalismo de la EGL, el cual, en contraste, enfatizamos fuertemente en este trabajo. En esta segunda estrategia, además de derivar resultados generales para $F(k, t)$, se debe tomar el límite de sobreamortiguamiento. Este es un punto particularmente importante, y merece una discusión cuidadosa y explícita. Los argumentos físicos y los resultados finales del trabajo de Hess y Klein son correctos, pero nunca fueron explícitamente justificados y detallados. Por el contrario, este será uno de los puntos principales del trabajo que aquí se presenta. Cercanamente relacionado con este punto, es la equivalencia entre los resultados obtenidos de esta segunda estrategia después de tomar el límite de sobreamortiguamiento, y los resultados de la estrategia alternativa I. Este punto produjo considerable confusión inicial [4, 35], la cual fue parcialmente aclarada en 1986 por Cichocki y Hess [35, 36]. Estos autores, usando técnicas de operadores de proyección, establecieron la relación formal entre las funciones de memoria que emergen de forma natural de la aplicación de estas dos estrategias alternativas. En

el trabajo que presentamos aquí discutiremos aspectos relacionados con este punto. En particular, las condiciones de momentos obtenidas después de tomar el límite de sobreamortiguamiento serán comparadas con las correspondientes condiciones obtenidas con la descripción microscópica sobreamortiguada.

2.5 Aproximaciones tipo Vineyard

Un ingrediente importante en la elaboración de la teoría autoconsistente que se presenta en el Capítulo 4, consiste en la noción intuitiva de que la dinámica coloidal, representada por $F(k, t)$, debe estar relacionada de forma sencilla con la dinámica de autodifusión, representada por $F_S(k, t)$. La propuesta más simple para una relación aproximada de este tipo es conocida como aproximación de Vineyard [1, 19, 27], la cual aproxima a $F(k, t)$ en términos de $F_S(k, t)$ directamente como

$$F(k, t) = F_S(k, t)S(k), \quad (2.13)$$

donde el factor estático de estructura $S(k)$ corresponde al valor inicial de $F(k, t)$. Escencialmente, lo que Vineyard hizo fué aproximar la parte *distinta*, $F_D(k, t)$, de la función de dispersión intermedia por un término proporcional al producto de la transformada de Fourier de la función de correlación total $h(k)$, y la parte *self* de la función de dispersión intermedia, a saber, $F_D(k, t) = nh(k)F_S(k, t)$. En el espacio real, la aproximación de Vineyard corresponde a expresar la parte *distinta* de la función de van Hove $G_D(r, t)$ como una convolución de la función de distribución radial $g(r)$ y la parte *self* $G_S(r, t)$. De hecho, históricamente esta aproximación fué conocida como *aproximación de convolución*. A pesar de que esta aproximación particular es de valor limitado en aplicaciones cuantitativas para ambos fluidos, atómicos y coloidales, ilustra la propuesta concreta de orden cero de la noción de que la dinámica colectiva puede referirse a la dinámica de autodifusión. Esta noción fue elaborada y desarrollada con mayor sofisticación en el contexto de líquidos atómicos a principios de los setentas [20]. Tales desarrollos fueron basados en las expresiones para $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$, derivadas con métodos de mecánica estadística, en términos de jerarquías de funciones de memoria [37]. En ellos, la idea detrás de las aproximaciones *tipo* Vineyard, es proponer que $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$ puedan relacionarse una con otra a través de alguna de sus funciones de

memoria de orden superior, en lugar de hacerlo directamente como en la ec. (2.13). La formalización y aplicación de estos conceptos al estudio de fluidos coloidales es uno de los aspectos relevantes de esta tesis, y será discutida en el capítulo 4.

2.6 Propiedades de autodifusión

Como se señaló anteriormente, la cantidad más importante para describir los fenómenos de autodifusión es la función de dispersión intermedia *self* $F_S(k, t)$. Su importancia estriba en que a partir de ella es posible conocer otras propiedades dinámicas de autodifusión [8], como son el desplazamiento cuadrático medio, $W(t) \equiv \langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle / 6$, y la función de autocorrelación de la velocidad, $\phi(t) \equiv \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle / 3$. Estas propiedades pueden ser escritas en términos de la función $F_S(k, t)$ como

$$W(t) = -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 F_S(k, t)}{\partial k^2} \right]_{k=0}. \quad (2.14)$$

y

$$\phi(t) = -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k^2} \left[\frac{\partial^2 F_S(k, t)}{\partial t^2} \right]. \quad (2.15)$$

El coeficiente de difusión dependiente del tiempo, $D(t) \equiv W(t)/t$, y la función de autocorrelación de la velocidad, $\phi(t)$, están relacionadas mediante la ecuación,

$$D(t) = \int_0^t dt' (1 - t'/t) \phi(t'). \quad (2.16)$$

El coeficiente de difusión de tiempos largos, D_L , definido como el límite asintótico de tiempos largos de $D(t)$, puede escribirse también en términos de $\phi(t)$ como

$$D_L = \int_0^\infty dt' \phi(t'), \quad (2.17)$$

que es la fórmula de Green-Kubo derivada de la ec. (2.16) en el límite $t \rightarrow \infty$. Claramente, entonces, $D_L = \phi(z=0)$. Esta expresión se utilizará frecuentemente en el Capítulo 5 para explorar las condiciones del atrapamiento estructural en suspensiones coloidales concentradas.

Capítulo 3

Función de van Hove en el régimen sobreamortiguado

3.1 Introduction

En este capítulo derivaremos expresiones generales para las propiedades macroscópicas $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$ basada en la descripción dinámica microscópica contenida en la ecuación de Langevin de N partículas. Por el momento, y para simplificar las cosas, habremos de tener en mente una suspensión monodispersa en ausencia de interacciones hidrodinámicas, y consideraremos interacciones directas descriptibles mediante un potencial par efectivo continuo $u(r)$. Para este sistema, derivaremos una expresión general para $F(k, t)$ en términos de las propiedades estructurales estáticas de la suspensión (que supondremos son determinadas a través de métodos de termodinámica estadística [19], dado el potencial par $u(r)$), y de funciones de memoria asociadas a la función de correlación dependiente del tiempo del tensor de esfuerzos del fluido coloidal. En el siguiente paso, confrontamos el problema de tomar el límite de sobreamortiguamiento en la expresión general para $F(k, t)$. Para ello, encontramos que el uso del formalismo de la ecuación generalizada de Langevin (EGL), junto con el concepto de la contracción de descripción [38], es particularmente útil. Como consecuencia, obtenemos el resultado más fundamental de este trabajo, es decir, una expresión general para $F(k, t)$ en el límite de sobreamortiguamiento, escrito sólo en términos de propiedades estructurales estáticas y de funciones de memoria asociadas con la función de correlación temporal de la componente *configuracional* del tensor de esfuerzos. El valor fundamental de nuestra derivación es su simplicidad conceptual (a pesar de que algunos detalles requieren de cuidadosas, y en ocasiones extensas, derivaciones mecánico estadísticas). En particular, las suposiciones físicas sobre las que se basa el proce-

so de tomar el límite de sobreamortiguamiento, están formalmente establecidas en términos claros y rigurosos. La derivación correspondiente para $F_S(k, t)$ sólo se indica implícitamente, toda vez que sigue pasos totalmente paralelos a los de $F(k, t)$. En la sección 3.2 explicamos e ilustramos el uso del formalismo de la EGL para describir la difusión colectiva en sistemas coloidales. El formalismo de la EGL es más comunmente entendido como el resultado de la derivación formal de una ecuación de evolución temporal de un conjunto de variables macroscópicas, partiendo de una dinámica microscópica de N partículas, mediante la aplicación sistemática de operadores de proyección [39]. Esto deja la impresión de que la estructura completa de la ecuación de evolución resultante es consecuencia directa de la dinámica microscópica. En realidad, los rasgos más importantes de la evolución temporal de las variables macroscópicas son, sin embargo, consecuencia directa de inevitables condiciones matemáticas de simetría, como es la condición de estacionaridad, o la simetría ante inversión temporal de las variables macroscópicas [38]. De esta forma, preferimos entender el formalismo de la EGL como la aplicación sistemática de la teoría fenomenológica de Onsager y Machlup [40] de las fluctuaciones temporales, unida al proceso de contracción de la descripción [38]. Este marco teórico nos permite escribir del todo los rasgos más importantes de la evolución temporal macroscópica, sin recurrir a la descripción dinámica microscópica subyacente. Solo en la última etapa, la dinámica microscópica es utilizada para determinar elementos de la ecuación de evolución temporal que quedaron indeterminados por las “reglas de selección” que se derivan de consideraciones de simetría generales. El resultado final de nuestra aplicación a la dinámica coloidal es una expresión para $F(k, t)$ en términos de una jerarquía de funciones de memoria. En este punto, el lector pudiera reconocer que nuestra derivación es justo una traducción a coloides de la correspondiente derivación para líquidos moleculares revisadas por Boon y Yip en su libro de texto [20]. De hecho, algunos de los resultados para $F(k, t)$ de un líquido simple corresponden al límite sin fricción de nuestros resultados de la sección 3.3. El elemento adicional más importante de nuestro trabajo, es el tratamiento del límite opuesto, es decir, la derivación de la expresión general para $F(k, t)$ de un sistema coloidal en el límite sobreamortiguado. Esto se describe en detalle en la sección 3.4, la cual constituye el resultado principal del capítulo. Estos resultados, además de su interés intrínseco, constituyen los ingredientes básicos

de un programa encaminado a la construcción de una teoría totalmente autoconsistente de la dinámica coloidal. Los aspectos restantes de este programa, y su aplicación concreta, se describen en los capítulos 4 y 5.

3.2 EGL para difusión colectiva

Las dos estrategias posibles para derivar la información macroscópica contenida en $F(k, t)$, presentadas en el capítulo de introducción, enfatizan la noción de que la estructura de la ecuación dinámica para $F(k, t)$ o $F_S(k, t)$ debe estar cimentada en la dinámica microscópica descrita por alguna de las ecs. (2.3)-(2.6) anteriores. Sin embargo, algunos de los rasgos más importantes de las ecuaciones de evolución temporal para $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$ pueden ser escritos desde el inicio, ya que se derivan de reglas de selección generales [38] originadas de la condición de estacionaridad y de las propiedades de simetría de las variables macroscópicas cuya dinámica se acopla a la dinámica de la concentración local de partículas.

En este trabajo, adoptaremos esta metodología, siguiendo el trabajo de Alarcón-Waess y Medina-Noyola [41]. De esta forma, derivaremos la ecuación de evolución temporal más general para las fluctuaciones de la concentración local $n(\mathbf{r}, t)$ de partículas coloidales, la cual sea consistente con las reglas de selección referidas anteriormente. La información específica de la dinámica microscópica es luego incorporada en la aproximación o determinación de aquellos elementos de la ecuación de evolución que tales reglas de selección dejaron indeterminados.

Las bases de este enfoque son, entonces, las condiciones matemáticas generales que la concentración local $n(\mathbf{r}, t)$, o cualquier otra variable o conjunto de variables que describan las fluctuaciones alrededor de estados de equilibrio, deben satisfacer. Estas condiciones generales se establecen en el teorema de estacionaridad [38]. De acuerdo con éste, la ecuación estocástica lineal más general que describe las fluctuaciones de un conjunto de variables macroscópicas representadas como un proceso estocástico (multivariable) $\mathbf{a}(t) = [a_1(t), a_2(t), \dots, a_\nu(t)]$, debe tener la siguiente estructura [38].

$$\frac{d\mathbf{a}(t)}{dt} = -\omega \chi^{-1} \mathbf{a}(t) - \int_0^t L(t-t') \chi^{-1} \mathbf{a}(t') dt' + \mathbf{f}(t) \quad (3.1)$$

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

En la presente aplicación de este teorema, deberemos considerar a $a_1(t)$ como la transformada de Fourier $\delta n(\mathbf{k}, t)$ de la fluctuación $\delta n(\mathbf{r}, t) \equiv n(\mathbf{r}, t) - n$ de la concentración local $n(\mathbf{r}, t)$ alrededor de su valor de bulto n . $n(\mathbf{k}, t)$ estará normalizada de forma tal que su correlación estática $\chi_{nn}(k) \equiv \langle \delta n(\mathbf{k}, 0)\delta n(-\mathbf{k}, 0) \rangle = S(k)$, donde $S(k)$ es el factor estático de estructura de la suspensión. \circ

Si seleccionamos la descripción menos detallada ($\nu = 1$), $\mathbf{a}(t) \equiv [a_1(t)] = [\delta n(\mathbf{k}, t)]$, entonces la ec. (3.1) se escribe como

$$\frac{\partial \delta n(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = - \int_0^t L(k, t-t') S^{-1}(k) \delta n(\mathbf{k}, t') dt' + f(\mathbf{k}, t) \quad (3.2)$$

donde el único elemento de ω se anula. En esta ecuación, $f(\mathbf{k}, t)$ representa los flujos difusivos aleatorios, cuya función de correlación está dada por la relación de fluctuación-disipación $\langle f(\mathbf{k}, t)f(-\mathbf{k}, 0) \rangle = L(k, t)$. Multiplicando la ec. (3.2) por $\delta n(-\mathbf{k}, 0)$, y tomando el promedio en el ensemble de equilibrio, llegamos a la ecuación de evolución para $F(k, t)$, cuya solución, en el espacio de Laplace, es

$$F(k, z) = \frac{S(k)}{z + L(k, z)S^{-1}(k)}. \quad (3.3)$$

En este nivel de descripción mínimo (*i.e.*, $\nu = 1$), el enfoque de la EGL es incapaz de revelar la estructura de la función de memoria $L(k, t)$. A pesar de que ésta es la ecuación de evolución exacta más general para $F(k, t)$, es también la menos útil. Por ejemplo, de la ec. (3.3) podemos calcular exactamente solo la condición de momento cero, $m^{(0)}(k) = S(k)$, dado que los momentos de orden superior $m^{(n)}(k)$ ($n \geq 1$) dependen de $L(k, z)$, que es desconocida. La idea, sin embargo, es considerar enseguida una descripción más detallada, es decir, la ec. (3.1) con $\nu > 1$, y entonces contraer a la descripción mínima. Como una ilustración, escribamos la ecuación de continuidad para $\delta n(\mathbf{k}, t)$. Para esto, necesitamos la información contenida en la definición microscópica de $\delta n(\mathbf{k}, t)$.

$$\delta n(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i(t)} \quad (3.4)$$

donde $\mathbf{r}_i(t)$ es la posición de la i -ésima partícula coloidal al tiempo t . Tomando la derivada temporal de $\delta n(\mathbf{k}, t)$ tenemos una ecuación exacta, a saber, la ecuación de continuidad,

$$\frac{\partial \delta n(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = ik \delta j_l(\mathbf{k}, t), \quad (3.5)$$

donde $\delta j_l(\mathbf{k}, t) \equiv j_l(\mathbf{k}, t) = \widehat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{k}, t)$ es la componente de la corriente $\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)$ en la dirección $\widehat{\mathbf{k}}$ del vector \mathbf{k} , es decir,

$$j_l(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \widehat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_i(t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i(t)} \quad (3.6)$$

con $\mathbf{v}_i(t) = d\mathbf{r}_i(t)/dt$. De esta forma, definamos ahora $\mathbf{a}(t)$ como $\mathbf{a}(t) \equiv [\delta n(\mathbf{k}, t), \delta j_l(\mathbf{k}, t)]$, cuya matriz de correlación estática χ es

$$\chi = \begin{bmatrix} S(k) & 0 \\ 0 & \chi_{JJ} \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

con $\chi_{JJ} = k_B T/M$. De la ecuación de continuidad exacta, ec. (3.6), y teniendo en mente la estructura general de la ecuación de evolución temporal de $\mathbf{a}(t)$ en la ec. (3.1), podemos concluir que $\omega_{nJ} \chi_{JJ}^{-1} = -ik$, y $L_{nn}(\mathbf{k}, t) = L_{nJ}(\mathbf{k}, t) = 0$. Entonces, la ec. (3.1), con $\nu = 2$, se escribe como

$$\frac{\partial \delta n(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = -\omega_{nJ} \chi_{JJ}^{-1} \delta j_l(\mathbf{k}, t) \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial \delta j_l(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = -\omega_{JJ} S^{-1}(k) \delta n(\mathbf{k}, t) - \int_0^t L_{JJ}(k, t-t') \chi_{JJ}^{-1} \delta j_l(\mathbf{k}, t') dt' + f_l(\mathbf{k}, t) \quad (3.9)$$

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

En la presente aplicación de este teorema, deberemos considerar a $a_1(t)$ como la transformada de Fourier $\delta n(\mathbf{k}, t)$ de la fluctuación $\delta n(\mathbf{r}, t) \equiv n(\mathbf{r}, t) - n$ de la concentración local $n(\mathbf{r}, t)$ alrededor de su valor de bulto n . $n(\mathbf{k}, t)$ estará normalizada de forma tal que su correlación estática $\chi_{nn}(k) \equiv \langle \delta n(\mathbf{k}, 0)\delta n(-\mathbf{k}, 0) \rangle = S(k)$, donde $S(k)$ es el factor estático de estructura de la suspensión.

Si seleccionamos la descripción menos detallada ($\nu = 1$), $\mathbf{a}(t) \equiv [a_1(t)] = [\delta n(\mathbf{k}, t)]$, entonces la ec. (3.1) se escribe como

$$\frac{\partial \delta n(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = - \int_0^t L(k, t-t') S^{-1}(k) \delta n(\mathbf{k}, t') dt' + f(\mathbf{k}, t) \quad (3.2)$$

donde el único elemento de ω se anula. En esta ecuación, $f(\mathbf{k}, t)$ representa los flujos difusivos aleatorios, cuya función de correlación está dada por la relación de fluctuación-disipación $\langle f(\mathbf{k}, t)f(-\mathbf{k}, 0) \rangle = L(k, t)$. Multiplicando la ec. (3.2) por $\delta n(-\mathbf{k}, 0)$, y tomando el promedio en el ensemble de equilibrio, llegamos a la ecuación de evolución para $F(k, t)$, cuya solución, en el espacio de Laplace, es

$$F(k, z) = \frac{S(k)}{z + L(k, z)S^{-1}(k)}. \quad (3.3)$$

En este nivel de descripción mínimo (*i.e.*, $\nu = 1$), el enfoque de la EGL es incapaz de revelar la estructura de la función de memoria $L(k, t)$. A pesar de que ésta es la ecuación de evolución exacta más general para $F(k, t)$, es también la menos útil. Por ejemplo, de la ec. (3.3) podemos calcular exactamente solo la condición de momento cero, $m^{(0)}(k) = S(k)$, dado que los momentos de orden superior $m^{(n)}(k)$ ($n \geq 1$) dependen de $L(k, z)$, que es desconocida. La idea, sin embargo, es considerar enseguida una descripción más detallada, es decir, la ec. (3.1) con $\nu > 1$, y entonces contraer a la descripción mínima. Como una ilustración, escribamos la ecuación de continuidad para $\delta n(\mathbf{k}, t)$. Para esto, necesitamos la información contenida en la definición microscópica de $\delta n(\mathbf{k}, t)$.

$$\delta n(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i(t)} \quad (3.4)$$

donde $\mathbf{r}_i(t)$ es la posición de la i -ésima partícula coloidal al tiempo t . Tomando la derivada temporal de $\delta n(\mathbf{k}, t)$ tenemos una ecuación exacta, a saber, la ecuación de continuidad,

$$\frac{\partial \delta n(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = ik \delta j_l(\mathbf{k}, t), \quad (3.5)$$

donde $\delta j_l(\mathbf{k}, t) \equiv j_l(\mathbf{k}, t) = \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{k}, t)$ es la componente de la corriente $\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)$ en la dirección $\hat{\mathbf{k}}$ del vector \mathbf{k} , es decir,

$$j_l(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_i(t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i(t)} \quad (3.6)$$

con $\mathbf{v}_i(t) = d\mathbf{r}_i(t)/dt$. De esta forma, definamos ahora $\mathbf{a}(t)$ como $\mathbf{a}(t) \equiv [\delta n(\mathbf{k}, t), \delta j_l(\mathbf{k}, t)]$, cuya matriz de correlación estática χ es

$$\chi = \begin{bmatrix} S(k) & 0 \\ 0 & \chi_{jj} \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

con $\chi_{jj} = k_B T/M$. De la ecuación de continuidad exacta, ec. (3.6), y teniendo en mente la estructura general de la ecuación de evolución temporal de $\mathbf{a}(t)$ en la ec. (3.1), podemos concluir que $\omega_{nj} \chi_{jj}^{-1} = -ik$, y $L_{nn}(\mathbf{k}, t) = L_{nj}(\mathbf{k}, t) = 0$. Entonces, la ec. (3.1), con $\nu = 2$, se escribe como

$$\frac{\partial \delta n(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = -\omega_{nj} \chi_{jj}^{-1} \delta j_l(\mathbf{k}, t) \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial \delta j_l(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = -\omega_{jm} S^{-1}(k) \delta n(\mathbf{k}, t) - \int_0^t L_{jj}(k, t-t') \chi_{jj}^{-1} \delta j_l(\mathbf{k}, t') dt' + f_l(\mathbf{k}, t) \quad (3.9)$$

donde $\omega_{nj} = -\omega_{jn}^* = -ik\chi_{jj}$.

El siguiente paso es contraer la descripción, es decir, eliminar $\delta j_l(\mathbf{k}, t)$ de este conjunto de ecuaciones. Esto nos lleva a una ecuación que posee una estructura más rica que la ec. (3.2) (o que la ec. (3.3) para $F(k, z)$). En términos de $F(k, z)$, la ecuación resultante puede escribirse como la ec. (3.3), pero ahora con $L(k, z)$ teniendo la siguiente estructura general,

$$L(k, z) = \frac{k^2 \chi_{jj}}{z + L_{jj}(k, z) \chi_{jj}^{-1}}. \quad (3.10)$$

Este ejercicio revela rasgos adicionales de la ecuación de evolución temporal de $\delta n(\mathbf{k}, t)$, específicamente, la estructura de la función memoria $L(k, t)$ dada por la ec. (3.10). Como resultado, de las ecs. (3.3) y (3.10), podemos calcular exactamente, además de $m^{(0)}(k)$, la primera y segunda condiciones de momentos, $m^{(1)}(k) = 0$ y $m^{(2)}(k) = -k^2/M\beta$. Sin embargo, la única información nueva es fundamentalmente la que se deriva de la ecuación de continuidad, es decir, la dependencia en k^2 de $L(k, t)$. Observemos que no existe nada en estos resultados que se refiera específicamente a nuestro sistema de partículas brownianas. En consecuencia, la escala de tiempo $\tau_B \equiv M/\zeta^0$ no ha aparecido explícitamente, y por lo tanto, no podemos tomar el límite de sobreamortiguamiento $z \ll z_B \equiv \tau_B^{-1}$ en las ecs. (3.3) y (3.10). Tal información específica debe surgir de la dinámica microscópica subyacente que se haya supuesto. En nuestro ejemplo, esto se hace como sigue. Si tomamos la derivada temporal de la corriente en la ec. (3.6), y empleamos la ecuación de Langevin de N partículas, ec. (2.3), llegamos al siguiente resultado

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta j_l(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = & -\frac{\zeta^0}{M} \delta j_l(\mathbf{k}, t) + \frac{f^0(\mathbf{k}, t)}{M} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \widehat{\mathbf{k}} \cdot \frac{\mathbf{F}_i(t)}{M} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)} + \\ & \frac{ik}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \left[\widehat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_i(t) \right]^2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)} \end{aligned} \quad (3.11)$$

donde

$$f^0(\mathbf{k}, t) \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \widehat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{f}_i(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)}. \quad (3.12)$$

y $\mathbf{F}_i(t) \equiv \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}(t)$. Claramente, los dos primeros términos del miembro derecho de esta ecuación provienen de los dos primeros términos del miembro derecho de la ec. (2.3). Ellos describen los efectos de la fricción del solvente sobre cada partícula coloidal. No es posible establecer la correspondencia detallada de los demás términos con los del miembro derecho de la ec. (3.9). Sin embargo, estos resultados indican que la función de memoria $L_{jj}(k, t)$, para exhibir explícitamente el primer término de la ec. (3.11) anterior, debe escribirse como

$$L_{jj}(k, z) = \frac{\zeta^0}{M} \chi_{jj} + \Delta L_{jj}(k, z). \quad (3.13)$$

Esto lleva a la siguiente expresión para $F(k, z)$

$$F(k, z) = \frac{S(k)}{z + \frac{k^2 S^{-1}(k) \chi_{jj}}{z + \frac{\zeta^0}{M} + \Delta L_{jj}(k, z) \chi_{jj}^{-1}}} \quad (3.14)$$

Claramente, este resultado es más útil que el de la ec. (3.3) con la ec. (3.10). De hecho, algunas condiciones límite interesantes pueden obtenerse de la ec. (3.14). La primera de ellas se refiere a las primeras condiciones de momentos. Además de

$$m^{(0)}(k) = S(k) \quad (3.15)$$

$$m^{(1)}(k) = 0 \quad (3.16)$$

y

$$m^{(2)}(k) = -\frac{k^2}{M\beta} \quad (3.17)$$

(ya determinadas anteriormente por la ec. (3.3) con (3.10)), la ec. (3.14) también determina exactamente el tercer momento,

$$m^{(3)}(k) = \frac{k^2 \chi_{jj} \zeta^0}{M}. \quad (3.18)$$

el cual involucra ahora a la frecuencia browniana $z_B = \zeta^0/M$.

La otra condición límite que puede considerarse de la ec. (3.14) se refiere a la estructura de $F(k, z)$ en el límite de sobreamortiguamiento $z/z_B \ll 1$. Suponiendo que la única dependencia relevante de $F(k, z)$ en z_B es la exhibida explícitamente en la ec. (3.14), y suponiendo que $\lim_{z/z_B \rightarrow 0} \Delta L_{jj}(k, z)/z_B \neq 0$, encontramos que el límite de sobreamortiguamiento de la ec. (3.14) es

$$F(k, z) = \frac{S(k)}{z + \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k)}{1 + D_0 M^2 \beta^2 \Delta L_{jj}(k, z)}} \quad (3.19)$$

con $D_0 \equiv k_B T/\zeta^0$. Claramente, esta ecuación describe la dinámica difusiva de una suspensión, y debiera llevarnos a condiciones de momentos diferentes a las establecidas en las ecs. (3.15)-(3.18). Las condiciones de momentos que se derivan de la ec. (3.19) son,

$$m^{(0)}(k) = S(k) \quad (3.20)$$

y

$$m^{(1)}(k) = -k^2 D_0, \quad (3.21)$$

las cuales coinciden con las condiciones de momentos de "Smoluchowski" derivadas por Ackerson [3]. Los momentos de orden superior, $m^{(n)}(k)$ ($n \geq 2$), ahora dependen de $\Delta L_{jj}(k, z)$, que aun está indeterminada. La ec. (3.19) es en realidad equivalente a la ecuación de memoria de Ackerson, ec. (2.9), y dicha equivalencia puede ser expresada escribiendo la función de memoria de Ackerson, $M(k, t)$, en términos de nuestra función memoria $\Delta L_{jj}(k, t)$ como sigue

$$M(k, z) = k^2 D_0 \frac{D_0 M^2 \beta^2 \Delta L_{jj}(k, z)}{1 + D_0 M^2 \beta^2 \Delta L_{jj}(k, z)}. \quad (3.22)$$

En resumen, vemos que el resultado de derivar a $F(k, t)$ de una descripción más detallada ($\nu = 2$, es decir, ecs. (3.8) y (3.9)) lleva, antes de introducir el límite de sobreamortiguamiento, a condiciones explícitas para $m^{(1)}(k)$, $m^{(2)}(k)$ y $m^{(3)}(k)$, que no fueron reveladas con la descripción mínima ($\nu = 1$). Los momentos

de orden superior dependen ahora de la función de memoria $\Delta L_{jj}(k, t)$. También, los resultados generados de la descripción mas detallada ($\nu = 2$), nos permitieron discutir el límite de sobreamortiguamiento. Sin embargo, esto sólo nos llevó a rederivar la ecuación de memoria de Ackerson, incluyendo los resultados explícitos para $m^{(0)}(k)$ y $m^{(1)}(k)$.

Esto sugiere inmediatamente ir un paso mas allá, es decir, partir de una descripción más detallada. Esto debe revelar rasgos de la estructura de $F(k, z)$, que esperamos se expresen en que la función de memoria $\Delta L_{jj}(k, t)$ a su vez dependa explícitamente de otra función de memoria de orden superior. En particular, esperaríamos que este procedimiento nos llevará a expresiones explícitas para momentos adicionales de $F(k, t)$. Alarcón-Waess y Medina-Noyola [41] siguieron precisamente este programa, escribiendo $\mathbf{a}(t) \equiv [\delta n(\mathbf{k}, t), \delta j_l(\mathbf{k}, t), \delta \sigma'(\mathbf{k}, t)]$, con $\delta \sigma'(\mathbf{k}, t)$ definido por la ecuación de conservación de momento, ec. (3.11), la cual puede escribirse como

$$\frac{\partial \delta j_l(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = -\frac{\zeta^0}{M} \delta j_l(\mathbf{k}, t) + \frac{f^0(\mathbf{k}, t)}{M} + ik \delta p(\mathbf{k}, t) + ik \delta \sigma'(\mathbf{k}, t) \quad (3.23)$$

con

$$\delta \sigma'(\mathbf{k}, t) = -\delta p(\mathbf{k}, t) + \delta \sigma^{zz}(\mathbf{k}, t), \quad (3.24)$$

$\delta p(k, t)$ siendo la transformada de Fourier de la fluctuación en la presión osmótica local $p(\mathbf{r}, t) = p[n(\mathbf{r}, t)]$, y $\delta \sigma^{zz}(k, t)$ siendo la fluctuación instantánea de la componente diagonal del tensor de esfuerzos

$$\sigma^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \left\{ v_i^\alpha v_j^\beta - \frac{1}{2M} \sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{r_{ij}^2} P_k(r_{ij}) \right\} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)}, \quad (3.25)$$

con

$$P_k(r_{ij}) \equiv r_{ij} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}(t)} - 1}{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}(t)}. \quad (3.26)$$

En estas ecuaciones, $\mathbf{r}_{ij} \equiv \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, y $u(r_{ij})$ es el potencial par. Los resultados de Alarcón-Waess y Medina-Noyola [41] llevan a la siguiente expresión para $F(k, z)$

$$F(k, z) = \frac{S(k)}{z + \frac{k^2 D_0 S^{-1}(\zeta^0/M)}{z + \frac{\zeta^0}{M} + \frac{k^2 \lambda_{\sigma\sigma} \lambda_{\sigma\sigma}^{-1}}{z + \lambda_{\sigma\sigma}^{-1} L_{\sigma\sigma}(k, z)}}} \quad (3.27)$$

donde [42]

$$\begin{aligned} \chi_{\sigma\sigma}(k) &\equiv \langle \delta\sigma(\mathbf{k}, t) \delta\sigma(-\mathbf{k}, 0) \rangle \\ &= \frac{k_B T}{M^2} \left[3k_B T + n \int g(r) \frac{\partial^2 u(r)}{\partial z^2} \left(\frac{1 - \cos kz}{k^2} \right) d^3 r \right] - \frac{1}{S(k)} \left(\frac{k_B T}{M} \right)^2. \end{aligned} \quad (3.28)$$

De esta ecuación se pueden derivar los momentos $m^{(n)}(k)$ de $F(k, t)$. Para $n = 0, 1, 2$ y 3 se recuperan los resultados de las ecs. (3.15)-(3.18), pero ahora se tiene una expresión explícita para $m^{(4)}(k)$, a saber,

$$m^{(4)}(k) = \frac{k^2}{M\beta} \left[\frac{k^2 S^{-1}(k)}{M\beta} - \frac{\zeta^{02}}{M^2} + M\beta k^2 \chi_{\sigma\sigma}(k) \right]. \quad (3.29)$$

Para $n \geq 5$, $m^{(n)}(k)$ depende de la función de memoria de orden superior $L_{\sigma\sigma}(k, z)$.

Consideremos el límite de sobreamortiguamiento, $z \ll z_B$, de la ec. (3.27). Despreciando z comparada con z_B , como se hizo en la derivación de la ec. (3.19) a partir de la ec. (3.14), se obtiene

$$F(k, z) = \frac{S(k)}{z + \frac{k^2 D_0 S^{-1}}{1 + \frac{k^2 D_0 \lambda_{\sigma\sigma} \lambda_{\sigma\sigma}^{-2}}{z + \lambda_{\sigma\sigma}^{-1} L_{\sigma\sigma}(k, z)}}} \quad (3.30)$$

De nuevo, esta ecuación puede utilizarse para calcular las condiciones de momentos a tiempos cortos en el régimen difusivo. Como resultado, recobramos las expresiones para $m^{(0)}(k)$ y $m^{(1)}(k)$ en las ecs. (3.20) y (3.21), que derivamos de la ec. (3.19), pero, adicionalmente, obtenemos una expresión para el segundo momento, a saber,

$$m^{(2)}(k) = 3k^1 D_0^2 + n D_0^2 \int dx g(r) [1 - \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] (\mathbf{k} \cdot \nabla)^2 \beta u(r). \quad (3.31)$$

Uno esperaría que este resultado para $m^{(2)}(k)$ coincidiera con el correspondiente resultado de Ackerson (ec. (2.11)). Sin embargo, no es así. La razón física de ello no es obvia, pero fué correctamente sugerida por Hess y Klein [4], quienes proponen que la correlación estática $\chi_{\sigma\sigma} \equiv \langle \delta\sigma'(\mathbf{k})\delta\sigma'(-\mathbf{k}) \rangle$ que aparece en la ec. (3.27), debe remplazarse por la correlación estática $\chi_{UU} \equiv \langle \delta\sigma'_U(\mathbf{k})\delta\sigma'_U(-\mathbf{k}) \rangle$, donde $\delta\sigma'_U(\mathbf{k})$ es la componente de $\delta\sigma'(\mathbf{k}, t)$ que depende sólo de la configuración, dado que la componente cinética $\delta\sigma'_K(\mathbf{k}, t)$ de $\delta\sigma'(\mathbf{k}, t)$ se relaja al equilibrio en la escala de tiempo τ_B . De hecho, uno puede revisar que si se hace esta sustitución, el resultado para $m^{(2)}(k)$ coincide con el de Ackerson. Sin embargo, este argumento físico nunca ha sido expresado en términos de un procedimiento formal que conduzca a la ec. (3.30) con $\chi_{\sigma\sigma}(k)$ remplazada por $\chi_{UU}(k)$. La primera contribución fundamental de esta tesis es proporcionar precisamente tal derivación. La noción de dividir $\delta\sigma'(\mathbf{k}, t)$ en $\delta\sigma'_U(\mathbf{k}, t)$ y $\delta\sigma'_K(\mathbf{k}, t)$ puede formalizarse de forma sencilla y explícita dentro del formalismo de la EGL. Este es el objetivo de la sección que sigue.

3.3 Componentes cinética y configuracional del tensor de esfuerzos

En la sección anterior se ilustró la estrategia para la derivación de expresiones para $F(k, z)$ en términos de una jerarquía de funciones de memoria. Este estrategia consistió en incrementar el número ν de variables dinámicas agrupadas en el vector $\mathbf{a}(t)$ de la descripción no contraída representada por la EGL (ec. (3.1)). Ilustramos esta estrategia considerando la secuencia de niveles: $\nu = 1$, con $\mathbf{a}(t) = [\delta n(\mathbf{k}, t)]$; $\nu = 2$, con $\mathbf{a}(t) = [\delta n(\mathbf{k}, t), \delta j(\mathbf{k}, t)]$; y $\nu = 3$, con $\mathbf{a}(t) = [\delta n(\mathbf{k}, t), \delta j(\mathbf{k}, t), \delta\sigma'(\mathbf{k}, t)]$. Se consideró y utilizó como la dinámica microscópica subyacente, la ecuación de Langevin de N partículas (ver la derivación de la ec. (3.11)). En ausencia de fricción (i.e., $\zeta^0 = 0$ en la ec. (2.3)), estas ecuaciones describen la dinámica Newtoniana de un fluido atómico. Este es un límite bien estudiado en la teoría hidrodinámica molecular de fluidos [20]. Los resultados de la sección anterior son también correctos y útiles en el límite opuesto, caracterizado por tiempos $t \gg \tau_B = M/\beta$. Hess y Klein correctamente señalan que el tensor de esfuerzos $\delta\sigma'(\mathbf{k}, t)$ es una suma de dos componentes, una de las cuales depende sólo de la configuración, mientras que la otra, depende también del momento de las partículas.

En contraste, si tomamos la derivada temporal de $\delta\sigma'_{ij}(\mathbf{k}, t)$ en la ec. (3.33), la ausencia de una dependencia explícita en las velocidades de las partículas evita la posibilidad de un decaimiento rápido del tipo exhibido por el primer término del miembro derecho de la ec. (3.36) para $\delta\sigma'_K(\mathbf{k}, t)$. Entonces, estas dos componentes del tensor de esfuerzos $\delta\sigma'(\mathbf{k}, t)$ muestran un carácter dinámico cualitativamente diferente en el régimen difusivo de fluidos brownianos, y esto sugiere que deberemos tratarlos separadamente. En ausencia de fricción, es decir, para fluidos atómicos, esta diferencia cualitativa no existe, y entonces, podemos combinar a $\delta\sigma'_K(\mathbf{k}, t)$ y $\delta\sigma'_{ij}(\mathbf{k}, t)$ en una sola variable, $\delta\sigma'(\mathbf{k}, t)$, sin consecuencias importantes. Sin embargo, si la fricción está presente, y queremos estar preparados para tomar eventualmente el límite de sobreamortiguamiento, será mejor tomar en consideración esta diferencia cualitativa entre $\delta\sigma'_K(\mathbf{k}, t)$ y $\delta\sigma'_{ij}(\mathbf{k}, t)$ desde el principio. El formalismo de la EGL provee la forma obvia y natural de hacerlo, a saber, incluir ambas componentes, $\delta\sigma'_K(\mathbf{k}, t)$ y $\delta\sigma'_{ij}(\mathbf{k}, t)$, como variables independientes en la descripción no contraída $\mathbf{a}(t)$.

Entonces, consideremos la descripción de la dinámica colectiva de un fluido browniano en términos del vector $\mathbf{a}(t) \equiv [\delta n(\mathbf{k}, t), \delta j(\mathbf{k}, t), \delta\sigma'_K(\mathbf{k}, t), \delta\sigma'_{ij}(\mathbf{k}, t)]$. El primer paso en este procedimiento es estar seguros de que $\delta\sigma'_K(\mathbf{k}, t)$ y $\delta\sigma'_{ij}(\mathbf{k}, t)$ cumplen un requisito muy importante que deben satisfacer las componentes de $\mathbf{a}(t)$. Este se refiere al requerimiento de descorrelación estática entre las componentes $a_i(t)$ ($i = 1, 2, \dots, \nu$), es decir, a la diagonalización de la matriz de correlaciones estáticas $\chi = \langle \mathbf{a}(0)\mathbf{a}^T(0) \rangle$. Usando las definiciones microscópicas (ecs. (3.4), (3.6), (3.32) y (3.33)) de las componentes de $\mathbf{a}(t)$, uno puede realizar cálculos mecánico-estadísticos de la matriz de correlaciones estáticas χ . Del resultado de dicho ejercicio, se concluye que, con esa selección de variables, χ no resulta ser diagonal.

La diagonalización requerida, sin embargo, es fácilmente incorporada mediante un cambio de variable que lleva a la siguiente redefinición de $\mathbf{a}(t)$

$$\mathbf{a}(t) \equiv \{\delta n(\mathbf{k}, t), \delta j(\mathbf{k}, t), \delta\sigma_K(\mathbf{k}, t), \delta\sigma_{ij}(\mathbf{k}, t)\} \quad (3.37)$$

con

$$\delta\sigma_K(\mathbf{k}, t) \equiv \delta\sigma'_K(\mathbf{k}, t) - \chi_{JJ}\delta n(\mathbf{k}, t) \quad (3.38)$$

y

$$\delta\sigma_U(\mathbf{k}, t) \equiv \delta\sigma'_U(\mathbf{k}, t) + \chi_{JJ}\delta n(\mathbf{k}, t) \quad (3.39)$$

A pesar de lo largo y tedioso, los cálculos mecánico estadísticos de equilibrio de la nueva función de correlación estática, son directos (ver Apéndice A). El resultado puede escribirse como

$$\chi = \begin{bmatrix} \chi_{nn} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{JJ} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{KK} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{UU} \end{bmatrix} \quad (3.40)$$

con $\chi_{nn} = S(k)$ y $\chi_{JJ} = k_B T/M$, como antes, y con χ_{KK} y χ_{UU} dados por

$$\chi_{KK} = 2\chi_{JJ}^2$$

$$\chi_{UU} = \chi_{JJ}^2 \left[1 + n \int dr g(r) \frac{\partial^2 \beta u(r)}{\partial z^2} \left(\frac{1 - \cos(kz)}{k^2} \right) - \frac{1}{S(k)} \right] \quad (3.41)$$

Ahora estamos listos para escribir la ecuación generalizada de Langevin en el formato de la ec. (3.1) para nuestro nuevo vector $\mathbf{a}(t)$ de la ec. (3.37). Notemos primeramente que todas las variables, excepto $a_2(t) = \delta j_l(\mathbf{k}, t)$, son funciones par ante inversión temporal. De acuerdo a las relaciones de reciprocidad de Onsager, con la antihermiticidad general de ω y con la hermiticidad de $L(z)$ [38], tenemos que los únicos elementos diferentes de cero posibles de las matrices ω y $L(z)$ son

$$\omega = \begin{bmatrix} 0 & \omega_{nj} & 0 & 0 \\ -\omega_{nj}^* & 0 & \omega_{jk} & \omega_{jU} \\ 0 & -\omega_{jk}^* & 0 & 0 \\ 0 & -\omega_{jU}^* & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.42)$$

y

$$L(t) = \begin{bmatrix} L_{nn} & 0 & L_{nK} & L_{nU} \\ 0 & L_{jj} & 0 & 0 \\ L_{nK}^* & 0 & L_{KK} & L_{KU} \\ L_{nU}^* & 0 & L_{KU}^* & L_{UU} \end{bmatrix} \quad (3.43)$$

La determinación de los elementos diferentes de cero de ω y de algunos de los de $L(t)$ es directa, dado que, de la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial \delta n(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = ik \delta j_l(\mathbf{k}, t), \quad (3.44)$$

vemos inmediatamente que $\omega_{nj} = -ik\chi_{jj}$, y que $L_{nn} = L_{nK} = L_{nU} = 0$. Similarmente, de la condición exacta de conservación de momento, ec. (3.23), que puede reescribirse como

$$\frac{\partial \delta j_l(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = -\frac{\zeta^0}{M} \delta j_l(\mathbf{k}, t) + \frac{1}{M} f^0(\mathbf{k}, t) + ik \delta p(\mathbf{k}, t) + ik \delta \sigma_K(\mathbf{k}, t) + ik \delta \sigma_U(\mathbf{k}, t) \quad (3.45)$$

vemos que $\omega_{jK}\chi_{jU}^{-1} = \omega_{jU}\chi_{jU}^{-1} = -ik$ y $L_{jj}\chi_{jj}^{-1} = \zeta^0/M$. Como resultado, todos los elementos de la matriz ω han sido determinados, y de hecho, sólo los coeficientes cinemáticos $L_{KK}(k, z)$, $L_{KU}(k, z) = L_{UK}(k, z)$, y $L_{UU}(k, z)$ permanecen indeterminados por principios de simetría generales, o principios físicos tales como la conservación de masa o momento. Así, las ecuaciones de evolución temporal que completan la descripción no contraída para las componentes del vector $\mathbf{a}(t)$ en la ec. (3.37) son las ecuaciones de conservación de masa y momento, ecs. (3.44) y (3.45), junto con las siguientes ecuaciones para $\delta \sigma_K(\mathbf{k}, t)$ y $\delta \sigma_U(\mathbf{k}, t)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta \sigma_K(\mathbf{k}, t)}{\partial t} &= ik \chi_{KK} \chi_{jj}^{-1} \delta j_l(\mathbf{k}, t) - \int_0^t L_{KK}(\mathbf{k}, t-t') \chi_{KK}^{-1} \delta \sigma_K(\mathbf{k}, t') dt' \\ &\quad - \int_0^t L_{UK}(\mathbf{k}, t-t') \chi_{UU}^{-1} \delta \sigma_U(\mathbf{k}, t') dt' + f_K(\mathbf{k}, t) \end{aligned} \quad (3.46)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta \sigma_U(\mathbf{k}, t)}{\partial t} &= ik \chi_{UU} \chi_{jj}^{-1} \delta j_l(\mathbf{k}, t) - \int_0^t L_{UU}(\mathbf{k}, t-t') \chi_{UU}^{-1} \delta \sigma_U(\mathbf{k}, t') dt' \\ &\quad - \int_0^t L_{UK}(\mathbf{k}, t-t') \chi_{KK}^{-1} \delta \sigma_K(\mathbf{k}, t') dt' + f_U(\mathbf{k}, t) \end{aligned} \quad (3.47)$$

En estas ecuaciones, solo $L_{KK}(\mathbf{k}, t)$, $L_{UU}(\mathbf{k}, t)$, y $L_{UK}(\mathbf{k}, t)$ permanecen aún por determinarse.

De esta descripción dinámica extendida (ecs. (3.44)-(3.47)) podemos derivar la ecuación de evolución temporal para $\delta n(\mathbf{k}, t)$. No es difícil mostrar que, usando esta descripción dinámica, y el teorema de la contracción [7], tal ecuación se escribe como

$$\frac{\partial \delta n(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = - \int_0^t L(k, t-t') \chi_{nn}^{-1} \delta n(\mathbf{k}, t') dt' + f(\mathbf{k}, t), \quad (3.48)$$

donde $f(\mathbf{k}, t)$ es un término aleatorio con media cero y función de correlación dependiente del tiempo $\langle f(\mathbf{k}, 0) f(-\mathbf{k}, 0) \rangle = L(k, t)$, con $L(k, t)$ dada (en el espacio de Laplace) por

$$L(k, z) = \frac{k^2 \chi_{jj}}{z + z_B + \chi_{jj}^{-1} \Delta L_{jj}(k, z)}. \quad (3.49)$$

con

$$\Delta L_{jj}(k, z) = \frac{k^2 \chi_{KK}}{z + L_{KK} \chi_{KK}^{-1}} + \frac{k^2 \chi_{UU} \left[1 - \frac{L_{KU} \chi_{UU}^{-1}}{z + L_{KK} \chi_{KK}^{-1}} \right]^2}{z + L_{UU} \chi_{UU}^{-1} - \frac{\chi_{KK}^{-1} L_{KU} L_{UK} \chi_{UU}^{-1}}{z + L_{KK} \chi_{KK}^{-1}}} \quad (3.50)$$

Las ecs. (3.48) y (3.49) corresponden a las ecs. (3.2), (3.10) y (3.13) de la sección previa, que ahora son complementadas con la expresión explícita en la ec. (3.50) para $\Delta L_{jj}(k, z)$ en términos de las funciones de memoria de orden superior $L_{KK}(k, z)$, $L_{UU}(k, z)$, y $L_{KU}(k, z)$. Resumiendo estos resultados en una expresión explícita para el factor dinámico de estructura $F(k, z)$, en términos de estas funciones de memoria, tenemos el siguiente resultado general

$$F(k, z) = \frac{S(k)}{z + \frac{k^2 S^{-1}(k) \chi_{jj}}{z + z_B + \frac{k^2 \chi_{jj}^{-1} \chi_{KK}}{z + L_{KK} \lambda_{KK}^{-1}} + \frac{k^2 \lambda_{jj}^{-1} \chi_{UU}}{z + L_{UU} \lambda_{UU}^{-1} - \frac{\chi_{KK}^{-1} L_{KU} L_{UK} \chi_{UU}}{z + L_{KK} \lambda_{KK}^{-1}} \left[1 - \frac{L_{KU} \lambda_{UU}^{-1}}{z + L_{KK} \lambda_{KK}^{-1}} \right]^2}} \quad (3.51)$$

No es difícil mostrar que las condiciones de momentos hasta $m^{(4)}(k)$, que resultan de la ec. (3.51), están dadas de nuevo por los resultados en las ecs. (3.15)-(3.18) y (3.29) de la sección anterior, mientras que $m^{(n)}(k)$, para $n > 4$, dependen de las funciones memoria $L_{UU}(k, z)$, $L_{KK}(k, z)$, y $L_{KU}(k, z)$. Por lo tanto, con respecto a las condiciones de tiempos cortos, incrementar la descripción no contraída, de $\mathbf{a}(t) \equiv [\delta n(\mathbf{k}, t), \delta j_l(\mathbf{k}, t), \delta \sigma(\mathbf{k}, t)]$, a $\mathbf{a}(t) \equiv [\delta n(\mathbf{k}, t), \delta j_l(\mathbf{k}, t), \delta \sigma_K(\mathbf{k}, t), \delta \sigma_U(\mathbf{k}, t)]$, no lleva a ninguna información nueva. Es sólo en el límite opuesto (sobreamortiguado), que describe el régimen difusivo que nos interesa, donde los resultados de la ec. (3.51) se vuelven particularmente útiles.

3.4 $F(k, z)$ en el régimen difusivo.

Para aplicar el límite de sobreamortiguamiento ($z/z_B \ll 1$) a la función de dispersión intermedia, reescribamos la ec. (3.51) en una forma ligeramente diferente,

$$F(k, z) = \frac{S(k)}{z + \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k)}{1 + \frac{z}{z_B} + \frac{k^2 D_0 \chi_{KK}}{z + L_{KK} \lambda_{KK}^{-1}} + \frac{k^2 D_0 \lambda_{UU}}{z + L_{UU} \lambda_{UU}^{-1} - \frac{\lambda_{KK}^{-1} L_{KU} L_{UK} \lambda_{UU}}{z + L_{KK} \lambda_{KK}^{-1}} \left[1 - \frac{L_{KU} \lambda_{UU}^{-1}}{z + L_{KK} \lambda_{KK}^{-1}} \right]^2}} \quad (3.52)$$

En esta ecuación, tenemos una obvia y explícita dependencia en z/z_B que puede ser eliminada de inmediato. Sin embargo, dependencias adicionales en z/z_B pueden estar implícitas en las funciones memorias $L_{UU}(k, z)$, $L_{KK}(k, z)$, y $L_{KU}(k, z)$, lo cual requiere de una discusión más cuidadosa. Desgraciadamente, el enfoque teórico anterior no nos permite la determinación, en base a principios y simetrías generales, de dichas funciones de memoria. Sin embargo, no hemos utilizado el hecho de que existe una fuerte asimetría dinámica entre las variables $\delta \sigma_K(\mathbf{k}, t)$ y $\delta \sigma_U(\mathbf{k}, t)$, como se discutió al inicio de la sección anterior. De hecho, en la ec. (3.36) hemos

mostrado explícitamente que la contribución cinética $\delta\sigma'_K(\mathbf{k}, t)$ del tensor de esfuerzos debe relajarse inicialmente con un decaimiento exponencial con un tiempo de relajación $\tau_B/2$. Por el contrario, no podemos argumentar una relajación similar para $\delta\sigma'_U(\mathbf{k}, t)$, dado que esta variable no depende de las velocidades de las partículas brownianas. Sin embargo, con el fin de diagonalizar χ , hemos cambiado de variables, de $\delta\sigma'_K(\mathbf{k}, t)$ y $\delta\sigma'_U(\mathbf{k}, t)$, a $\delta\sigma_K(\mathbf{k}, t)$ y $\delta\sigma_U(\mathbf{k}, t)$. Las variables nuevas, $\delta\sigma_K(\mathbf{k}, t)$ y $\delta\sigma_U(\mathbf{k}, t)$, siguen manteniendo esta asimetría dinámica fundamental, es decir, $\delta\sigma_K(\mathbf{k}, t)$ lleva la dependencia en las velocidades de las partículas, y $\delta\sigma_U(\mathbf{k}, t)$ continua siendo una variable puramente configuracional. Así, es perfectamente razonable suponer que la relajación de $\delta\sigma_K(\mathbf{k}, t)$ posee una componente exponencial que decae rápidamente, con tiempo de relajación $\tau_B/2$, y que $\delta\sigma_U(\mathbf{k}, t)$ no tiene tal característica.

Matemáticamente, esto puede expresarse suponiendo que $L_{UU}(k, z)$ y $L_{KU}(k, z)$ no poseen un término dominante proporcional a z_B , pero que $L_{KK}(k, z)$ si lo tiene, es decir, que en primera aproximación, $L_{KK}(k, z)$ puede escribirse como

$$L_{KK}(k, z) = 2z_B + \Delta L_{KK}(k, z) \quad (3.53)$$

con $\Delta L_{KK}(k, z)$ siendo una función que no se escala linealmente con z_B . En otras palabras, podemos suponer que

$$\lim_{\frac{z}{z_B} \rightarrow 0} L_{KK}(k, z) = \lim_{\frac{z}{z_B} \rightarrow 0} 2z_B \left[1 + \frac{\Delta L_{KK}(k, z)}{2z_B} \right] \approx 2z_B. \quad (3.54)$$

Similarmente, debemos suponer que $L_{UU}(k, z)/z_B$ y $L_{UK}(k, z)/z_B$ serán despreciables en el mismo límite. Con estas consideraciones, es fácil ver ahora que la compleja expresión para $F(k, z)$ en la ec. (3.51) se reducirá en el límite de sobreamortiguamiento, a la siguiente expresión sorprendentemente simple

$$F(k, z) = \frac{S(k)}{z + \frac{k^2 D_0 S^{-1}}{1 + \frac{k^2 D_0 \chi_{UU} \chi_{jj}^{-2}}{z + \chi_{UU}^{-1} L_{UU}(k, z)}}}. \quad (3.55)$$

Esta expresión resulta ser casi idéntica a la obtenida de la descripción no contraída definida con $\mathbf{a}(t) \equiv [\delta n(\mathbf{k}, t), \delta j_l(\mathbf{k}, t), \delta \sigma(\mathbf{k}, t)]$, *i.e.*, a la ec. (3.30) de la

sección previa. La diferencia principal ahora es que, en efecto, aparece $\chi_{UU}(k)$ y $L_{UU}(k, z)$ en la ec. (3.55), en lugar de, $\chi_{\sigma\sigma}(k)$ y $L_{\sigma\sigma}(k, z)$, respectivamente, que aparecen en la ec. (3.30).

Así, en el régimen difusivo, descrito por la ec. (3.55), podemos discutir el comportamiento de tiempos cortos de $F(k, t)$, en términos de sus condiciones de momentos. No es difícil mostrar, de la ec. (3.55), que $m^{(n)}(k)$ pueden expresarse como

$$m^{(0)}(k) = S(k) \quad (3.56)$$

$$m^{(1)}(k) = -k^2 D_0, \quad (3.57)$$

$$m^{(2)}(k) = k^4 D_0^2 + n D_0^2 \int dr g(r) [1 - \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] (\mathbf{k} \cdot \nabla)^2 \beta u(r), \quad (3.58)$$

mientras que los momentos de orden superior dependen de $L_{UU}(k, z)$. En este punto, notamos que el segundo momento $m^{(2)}(k)$ así obtenido, y a diferencia de la ec. (3.30) de la sección anterior, sí coincide con el resultado de Ackerson de la ec. (2.11). Como se explicó, Ackerson derivó este resultado directamente de la dinámica microscópica previamente sobrearmortiguada representada por la ecuación de Smoluchowski de N partículas. Entonces, a pesar de no existir prueba formal de que dicha estrategia y la presentada aquí sean totalmente equivalentes, encontramos que ambas nos llevan a las mismas condiciones de momentos, mostrando así su consistencia mutua.

Por supuesto, uno pudiese pensar en derivar condiciones de momentos de orden superior desarrollando un ejercicio similar al realizado en esta sección, es decir, incluyendo variables adicionales en la descripción no contraída. Esto, sin embargo, no es el propósito del presente trabajo, ya que, para tal caso, el enfoque de Ackerson [3], es mucho más directo (por ejemplo, el resultado correspondiente al tercer momento, ec. (2.4), fue obtenido [6] como una extensión directa de los cálculos de Ackerson). El objetivo del trabajo que aquí se presenta, es desarrollar una expresión para la dependencia temporal completa de $F(k, t)$, en términos de funciones

de memoria de orden superior, sobre las cuales pudiésemos hacer eventualmente aproximaciones lo menos drásticas posible. Con este propósito en mente, la disponibilidad de condiciones de momentos adicionales, ya obtenidas directamente de la ecuación de Smoluchowski, podrían en realidad ser utilizadas como una guía para revelar más detalles sobre la estructura de la función de memoria $L_{UU}(k, z)$, que nuestra metodología ha dejado indeterminada.

Para ilustrar esto, tomemos nuestra expresión general para $F(k, t)$ en la ec. (3.55), para calcular el tercer momento $m^{(3)}(k)$. Para ello, tenemos que hacer suposiciones sobre las propiedades analíticas de $L_{UU}(k, t)$ a tiempos cortos. Si ingenuamente suponemos que $L_{UU}(k, t)$ es una función analítica en $t = 0$, y la desarrollamos en una serie de Taylor, obtendremos un resultado para $m^{(3)}(k)$ que resulta ser diferente al resultado de Smoluchowski en la ec. (2.4). Así, podemos usar esta observación para revisar dicho ansatz de analiticidad para $L_{UU}(k, t)$, y suponer una dependencia funcional más general. Por ejemplo, admitamos que $L_{UU}(k, t)$ pudiera tener una contribución "Markoviana", del tipo $L^0(k)2\delta(t)$, más un término analítico que denotamos como $\Delta L_{UU}(k, t)$, es decir, que $L_{UU}(k, t)$ puede ser escrito como

$$L_{UU}(k, t) = L^0(k)2\delta(t) + \Delta L_{UU}(k, t) = L^0(k)2\delta(t) + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{L^{(n+1)}(k)t^n}{n!} \quad (3.59)$$

o, en el espacio de Laplace, como

$$L_{UU}(k, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{L^{(n)}(k)}{z^n}. \quad (3.60)$$

Usando esta suposición en la ec. (3.55), podemos derivar el siguiente resultado para $m^{(3)}(k)$

$$m^{(3)}(k) = -2k^6 D_0^3 M^2 \beta^2 \chi_{UU}(k) S^{-1}(k) - k^6 D_0^3 M^4 \beta^4 \chi_{UU}^2(k) - k^6 D_0^3 S^{-2}(k) - k^4 D_0^2 M^2 \beta^2 L^{(0)}(k). \quad (3.61)$$

No es difícil ver, usando la ec. (3.41) para $\chi_{UU}(k)$, que si $L^0(k) = 0$, este resultado no puede reconciliarse con el resultado de Smoluchowski en la ec. (2.12). Si, por el

contrario, suponemos que $L^{(0)}(\mathbf{k}) \neq 0$, y pedimos que ambos resultados coincidan, tendremos entonces que forzar la igualdad del miembro derecho de las ecs. (3.61) y (2.12), llevándonos así a una condición que determina el parámetro desconocido $L^{(0)}(\mathbf{k})$. Esto lleva a la siguiente expresión explícita para $L^{(0)}(\mathbf{k})$ en términos de cantidades puramente estáticas

$$\begin{aligned}
 M^2 \beta^2 L^0(\mathbf{k}) = & n D_0 \int d^3 r g(r) \frac{\partial^2 \beta u(r)}{\partial z^2} [1 + 2 \cos k z] \\
 & - \frac{D_0 n^2}{k^2} \left[\int d^3 r g(r) \frac{\partial^2 \beta u(r)}{\partial z^2} (1 - \cos k z) \right]^2 \\
 & + \frac{2 D_0 n}{k} \int d^3 r g(r) \frac{\partial^3 \beta u(r)}{\partial z^3} \sin k z \\
 & + \frac{2 D_0 n}{k^2} \int d^3 r g(r) (1 - \cos k z) \left[\frac{\partial \nabla \beta u(r)}{\partial z} \right]^2 \\
 & + \frac{D_0 n^2}{k^2} \int d^3 r d^3 r' g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (1 - 2 \cos k z + \cos [k(z - z')]) \\
 & \quad \times \left[\frac{\partial \nabla \beta u(r)}{\partial z} \right] \cdot \left[\frac{\partial \nabla' \beta u(r')}{\partial z'} \right]
 \end{aligned} \tag{3.62}$$

De ahora en adelante, adoptaremos esta condición en la determinación de $L^0(\mathbf{k})$. Como resultado, obtenemos la siguiente expresión final para $F(\mathbf{k}, z)$

$$F(\mathbf{k}, z) = \frac{S(\mathbf{k})}{z + \frac{\frac{k^2 D_0 S^{-1}}{k^2 D_0 \chi_{UU} \lambda_{JJ}^{-2}}}{1 + \frac{\lambda_{UU}^{-1} L^0(\mathbf{k}) + \lambda_{UU}^{-1} \Delta L_{UU}(\mathbf{k}, z)}{k^2 D_0 \chi_{UU} \lambda_{JJ}^{-2}}}}, \tag{3.63}$$

la cual expresa a $F(\mathbf{k}, z)$ en términos sólo de cantidades estáticas, y de la función de memoria no-Markoviana $\Delta L_{UU}(\mathbf{k}, z)$. La idea es que esta expresión para $F(\mathbf{k}, z)$ pueda ser un punto de partida conveniente para proponer aproximaciones simples al nivel de $\Delta L_{UU}(\mathbf{k}, z)$.

En este punto, debemos mencionar que exactamente el mismo análisis realizado para $F(\mathbf{k}, z)$ puede extenderse para la componente *self* de la función de dispersión intermedia. $F_S(\mathbf{k}, z) \equiv \langle e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}(t)} \rangle$, donde $\Delta \mathbf{R}(t) = \mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0)$ es el desplazamiento de una partícula trazadora durante el tiempo t . Para ello deberemos repetir todos los pasos y argumentos iniciados en la sección 3.2, pero considerando la variable $n_S(\mathbf{k}, t) \equiv e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}(t)}$, en lugar de la variable colectiva $n(\mathbf{k}, t)$ de la ec.

(3.4). Omitiendo detalles, podemos resumir las expresiones generales resultantes para $F_S(k, z)$ como

$$F_S(k, z) = \frac{1}{z + \frac{k^2 D_0}{1 + \frac{k^2 D_0 \chi_{UU}^{(S)}(k) \lambda_{JJ}^{-2}}{z + \lambda_{UU}^{(S)-1}(k) L_S^0(k) + \chi_{UU}^{(S)-1} \Delta L_{UU}^{(S)}(k, z)}}} \quad (3.64)$$

donde

$$\chi_{UU}^{(S)}(k) \equiv \frac{\chi_{JJ}^2}{k^2} \left[n \int d^3r g(r) \frac{\partial^2 \beta u(r)}{\partial z^2} \right] \quad (3.65)$$

y

$$\begin{aligned} M^2 \beta^2 L_S^0(k) &\equiv n D_0 \int d^3r g(r) \frac{\partial^2 \beta u(r)}{\partial z^2} \\ &- \frac{D_0 n^2}{k^2} \left[\int d^3r g(r) \frac{\partial^2 \beta u(r)}{\partial z^2} \right]^2 + \frac{2 D_0 n}{k^2} \int d^3r g(r) \left[\frac{\partial \nabla \beta u(r)}{\partial z} \right]^2 \\ &+ \frac{D_0 n^2}{k^2} \int d^3r d^3r' g(r, r') \left[\frac{\partial \nabla \beta u(r)}{\partial z} \right] \cdot \left[\frac{\partial \nabla' \beta u(r')}{\partial z'} \right] \end{aligned} \quad (3.66)$$

Las ecs. (3.63) y (3.64) son los resultados más generales de este capítulo. Ellas expresan a $F(k, z)$ y $F_S(k, z)$, sólo en términos de las funciones de memoria $\Delta L_{UU}(k, z)$ y $\Delta L_{UU}^{(S)}(k, z)$ (recordando que todos los otros elementos que entran en esas ecuaciones son funciones bien definidas de las propiedades estáticas, las cuales suponemos que fueron determinadas previamente). Por supuesto, podríamos seguir explorando niveles adicionales del uso jerárquico del formalismo de la EGL, para investigar algunos rasgos exactos de estas funciones de memoria de orden superior. Sin embargo, en este punto quisieramos considerar posibles estrategias para su determinación aproximada. La mas sencilla de ellas es, por supuesto, la que desprecia estas funciones de memoria desconocidas. Si seleccionamos $\Delta L_{UU}(k, z) = 0$ en la ec. (3.63), obtenemos una aproximación analítica cerrada para $F(k, z)$, a saber,

$$F(k, z) = \frac{S(k)}{z + \frac{k^2 D_0 S^{-1}}{1 + \frac{k^2 D_0 \chi_{UU} \chi_{JJ}^{-2}}{z + \chi_{UU}^{-1} L^0(k)}}} \quad (3.67)$$

Esta aproximación genera los valores exactos (*i.e.*, de Smoluchowski) para los momentos $m^{(0)}(k)$, $m^{(1)}(k)$, y $m^{(2)}(k)$, y, por construcción (debido a la ec. (3.4)), también para $m^{(3)}(k)$. En realidad, se puede mostrar que esta aproximación coincide exactamente con la llamada aproximación de memoria exponencial (SEXP) [6]. Resulta que, aun esta aproximación simple para $F(k, z)$, parece ser razonablemente precisa en el régimen de tiempos cortos, y aun intermedios. La versión para auto-difusión de la aproximación SEXP se obtiene de la ec. (3.64) cuando consideramos $\Delta L_{UU}^{(S)}(k, z) = 0$. Como se dijo anteriormente, esta aproximación ha probado ser la más práctica y simple que puede emplearse en la interpretación de propiedades simuladas o experimentales de suspensiones coloidales [31, 32]. Nuestro interés en lo que sigue, será extender estas aplicaciones a difusión colectiva, pero simultáneamente, ir más allá de la aproximación de SEXP, al construir un esquema mucho más elaborado, que permita determinar, aunque sea en forma aproximada, las funciones de memoria $\Delta L_{UU}(k, z)$ y $\Delta L_{UU}^{(S)}(k, z)$. Este es el objetivo del siguiente capítulo.

Capítulo 4

Teoría autoconsistente

4.1 Introducción

En este capítulo presentaremos nuestra propuesta de esquema teórico autoconsistente para el cálculo de $F(k, t)$, y de su contraparte de autodifusión, $F_S(k, t)$, dado el potencial de interacción por pares $u(r)$ entre las partículas coloidales, y las correspondientes propiedades estructurales de equilibrio (tales como el factor de estructura $S(k)$ o la función de distribución radial $g(r)$). También aquí seguiremos teniendo en mente una suspensión coloidal monodispersa en ausencia de interacciones hidrodinámicas en el régimen difusivo, ya que nuestra intención es ilustrar el procedimiento empleado para construir tal esquema autoconsistente. De esta manera, el énfasis se pondrá en las bases conceptuales de las aproximaciones introducidas en nuestra teoría, en lugar de los detalles de su aplicación a sistemas más complejos.

Nuestra teoría está explícitamente basada en la formalización de dos nociones físicamente intuitivas. Una se refiere a la expectativa de que la difusión colectiva debe estar sencillamente relacionada con la autodifusión, y que ésta a su vez debe relacionarse de manera simple con el desplazamiento cuadrático medio $W(t)$ (o de otra propiedad de autodifusión sin dependencia espacial). El desarrollo que aquí se presenta involucra cuatro pasos fundamentales:

1. La derivación de las expresiones más generales y exactas para $F(k, z)$ y $F_S(k, z)$ en el régimen difusivo en términos de una jerarquía de funciones de memoria. Este aspecto fué desarrollado en el capítulo anterior.

2. La formalización de la noción de que la dinámica colectiva (es decir, $F(k, t)$) debe estar relacionada de alguna forma sencilla con la dinámica de autodifusión (es decir, $F_S(k, t)$). La aproximación de Vineyard [27] es una sencilla implementación de esta idea y las extensiones que proponemos en este trabajo son presentadas en

la sección 4.2 de este capítulo.

3. La propuesta de una expresión plausible para la determinación de $F_S(k, z)$. Ésta se basa en la suposición de que $F_S(k, z)$ debe estar relacionada de forma sencilla con las propiedades que caracterizan al movimiento browniano de partículas individuales [1, 4] tales como el desplazamiento cuadrático medio $W(t)$. Este aspecto se aborda en la sección 4.3.

4. La utilización, como relación de cerradura, de una expresión para $\Delta\zeta(t)$, la función de memoria de $W(t)$, en términos de $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$, que nos proporciona el formalismo de la Ecuación Generalizada de Langevin aplicada a difusión de trazadora [7]. Junto con el paso anterior, esto se explica también en la sección 4.3, la cual integra de esta forma la propuesta completa de nuestra teoría autoconsistente.

En la sección 4.4 presentamos una selección de resultados ilustrativos de esta teoría en el régimen de tiempos cortos, intermedios y largos (aunque no asintóticamente largos) para un sistema modelo, para el cual contamos con simulaciones de dinámica browniana, que nos permiten calibrar cualitativa y cuantitativamente las predicciones de la teoría. El análisis de las predicciones de nuestra teoría en el régimen de tiempos asintóticamente largos se ilustra en el Capítulo 5, en referencia a sus predicciones sobre la existencia y localización de la transición vítrea.

4.2 Resultados generales y aproximaciones tipo Vineyard

De acuerdo al capítulo anterior (ecs. (3.63) y (3.64)), la expresión más general para $F(k, z)$ en el régimen difusivo puede ser escrita como

$$F(k, z) = \frac{S(k)}{z + \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k)}{1 + C(k, z)}} \quad (4.1)$$

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

$$C(k, z) = \frac{k^2 D_0 \chi(k) \chi_{JJ}^{-2}}{z + \chi^{-1}(k) L^0(k) + \chi^{-1}(k) \Delta L(k, z)} \quad (4.2)$$

donde $D_0 = k_B T / \zeta^0$ es el coeficiente de difusión libre de cada partícula. $S(k)$ el factor de estructura, y $\chi(k)$ la función de correlación estática de la componente

configuracional del tensor de esfuerzos (Nota: en el Capítulo 3, $\chi(k)$ y $\Delta L(k, z)$ llevan un subíndice “UU”, el cual eliminaremos sistemáticamente en este capítulo). $\chi(k)$ y $L^0(k)$ son propiedades estáticas, que pueden ser escritas en términos de las funciones de correlación de dos y tres partículas $g(r)$ and $g^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, las cuales suponemos conocidas. De esta forma, el único elemento desconocido en esta expresión para $F(k, z)$ es la función de memoria $\Delta L(k, z)$. Los resultados correspondientes para $F_S(k, z)$ pueden escribirse como

$$F_S(k, z) = \frac{1}{z + \frac{k^2 D_0}{1 + C_S(k, z)}} \quad (4.3)$$

donde

$$C_S(k, z) = \frac{k^2 D_0 \chi_S(k) \chi_{jj}^{-2}}{z + \chi_S^{-1}(k) L_S^0(k) + \chi_S^{-1}(k) \Delta L_S(k, z)} \quad (4.4)$$

con $\chi_S(k)$ y $L_S^0(k)$ también definidas anteriormente (ver ecs. (3.65) y (3.66)).

El segundo elemento en la construcción de nuestro esquema autoconsistente es la propuesta de posibles relaciones aproximadas, que referiremos como “tipo Vineyard”, entre $F(k, t)$ and $F_S(k, t)$. La propia aproximación de Vineyard constituye la más simple de tales relaciones, y consiste en aproximar directamente a $F(k, t)$ por $F_S(k, t)S(k)$. En la referencia [37], estudiamos una variedad de formas más sofisticadas para referir la dinámica colectiva a la de autodifusión. En lugar de relacionar directamente a $F(k, t)$ con $F_S(k, t)$, propusimos aproximar alguna función de memoria de $F(k, t)$ por la correspondiente función de memoria de $F_S(k, t)$. En esta sección solamente discutimos algunas de tales aproximaciones. Como una ilustración, consideremos las ecs. (4.1) y (4.3) (e ignoremos por el momento las ecs. (4.2) y (4.4)). Propongamos ahora la aproximación

$$C(k, z) = C_S(k, z), \quad (4.5)$$

lo cual nos conduce a la aproximación más simple de tipo Vineyard de orden mayor en la jerarquía de funciones de memoria involucradas, la cual puede ser escrita como

$$F(k, z) = \frac{S(k)F_S(k, z)}{1 + (1 - S^{-1}(k)) [zF_S(k, z) - 1]} \quad (4.6)$$

Esta aproximación resulta ser ligeramente más precisa que la aproximación original de Vineyard, $F(k, t) \approx F_S(k, t)S(k)$, pero es aún una aproximación pobre en muchos aspectos [20].

En contraste con esta aproximación simple, consideremos de nuevo las ecs. (4.1) y (4.3), pero ahora junto con las ecs. (4.2) y (4.4). Esto sugiere relacionar $F(k, z)$ con $F_S(k, z)$ a través de las funciones de memoria de orden mayor $\Delta L(k, z)$ y $\Delta L_S(k, z)$. La forma detallada en la cual esto puede hacerse resulta ser importante, como se discute con amplitud en la referencia [37]. Para nuestro propósito presente, sin embargo, es suficiente decir que la mejor propuesta, y más fundamental, para conexiones tipo Vineyard entre $F(k, z)$ y $F_S(k, z)$ esta definida por la siguiente aproximación,

$$\frac{\Delta L(k, z)}{L^0(k)} = \frac{\Delta L_S(k, z)}{L_S^0(k)}. \quad (4.7)$$

Junto con las ecs. (4.1)-(4.4), esta ecuación define un esquema aproximado que nos permite expresar a $F(k, z)$ y $F_S(k, z)$ en términos de una sola función de memoria, $\Delta L_S(k, z)/L_S^0(k)$. Como lo dijimos anteriormente, esta es la aproximación tipo Vineyard más precisa sugerida por los resultados para $F(k, z)$ y $F_S(k, z)$ en las ecs. (4.1)-(4.4). Una razón para tal precisión es el hecho de que el uso de los resultados exactos en dichas ecuaciones garantizan que, independientemente del valor de $\Delta L(k, z)$ y $\Delta L_S(k, z)$, las expresiones resultantes para $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$ satisfacen exactamente las primeras tres condiciones de momentos (tiempos cortos) [5, 6].

Sin embargo, en este trabajo emplearemos una aproximación tipo Vineyard definida en términos de una conexión, entre las funciones de memoria $C(k, z)$ y $C_S(k, z)$ casi tan simple como la de la ec. (4.5), pero que resulta ser tan precisa como la propuesta más sofisticada en la ec. (4.7). Dicha aproximación, que también preserva el límite exacto de tiempos cortos hasta orden t^3 para $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$, está definida por los resultados generales de las ecs. (4.1) y (4.3), junto con la siguiente relación aproximada [37]

$$\frac{C(k, z)}{C^{SEXP}(k, z)} = \frac{C_S(k, z)}{C_S^{SEXP}(k, z)}. \quad (4.8)$$

donde $C^{SEXP}(k, z)$ y $C_S^{SEXP}(k, z)$ están dadas respectivamente por las ecs. (4.2) y (4.4) con $\Delta L(k, z) = \Delta L_S(k, z) = 0$. Como en el caso de la aproximación tipo Vineyard de la ec. (4.7), la propuesta que refiere a $F(k, z)$ y a $F_S(k, z)$, a través de las ecs. (4.1), (4.3), y (4.8), requiere de la determinación de una única función de memoria, esto es, $C_S(k, z)$. De esta forma, el problema que deberemos resolver ahora es encontrar una cerradura a este sistema de ecuaciones, la cual consiste en una expresión independiente para $C_S(k, z)$. Esto se aborda en la siguiente sección.

4.3 Relaciones de cerradura y dinámica autoconsistente

Lo que conceptualmente hicimos en la sección anterior fue escribir en términos matemáticos la suposición intuitiva de que la dinámica colectiva debe estar íntimamente relacionada con la dinámica de autodifusión. Esta propuesta está contenida en los resultados exactos para $F(k, z)$ y $F_S(k, z)$ en términos de las funciones de memoria $C(k, z)$ y $C_S(k, z)$ en las ecs. (4.1) y (4.3), junto con la aproximación de $C(k, z)$ en términos de $C_S(k, z)$ dada por la ec. (4.8). Para proceder, necesitamos una relación de cerradura independiente entre estas cuatro funciones desconocidas, y este es el objetivo de esta sección. Aquí de nuevo recurriremos a otra noción física que consiste en esperar que las propiedades de la autodifusión dependiente de k , representadas por $F_S(k, z)$ y $C_S(k, z)$, se relacionen de forma sencilla con las propiedades (independientes de k) que describen el movimiento browniano de una partícula trazadora. Esta noción es ilustrada correctamente por la bien conocida aproximación gaussiana para $F_S(k, t)$, la cual se escribe como

$$F_S(k, t) = e^{-k^2 W(t)} \quad (4.9)$$

donde

$$W(t) \equiv \frac{\langle (\Delta \mathbf{R}(t))^2 \rangle}{6} \quad (4.10)$$

es el desplazamiento cuadrático medio de la trazadora. Si tuvieramos una forma independiente de calcular $W(t)$, entonces la ec. (4.9) proveería una representación de

la dinámica de autodifusión, y, con los resultados de la sección anterior, podríamos también tener una representación aproximada de la dinámica colectiva.

Aquí, sin embargo, en lugar de la aproximación gaussiana, propondremos un formato alternativo para la relación aproximada entre propiedades dependientes de k que describen autodifusión y las propiedades independientes de k que describen el movimiento browniano. Para ello, observemos que en un límite particular, la función $C_S(k, z)$ puede identificarse con una propiedad bien definida que es central en la descripción del Movimiento browniano de una partícula trazadora. Uno puede mostrar [4] que a longitudes de onda grandes, $C_S(k, z)$ converge a $\Delta\zeta(z)/\zeta^0$, es decir,

$$\lim_{k \rightarrow 0} C_S(k, z) = \frac{\Delta\zeta(z)}{\zeta^0} \quad (4.11)$$

donde ζ^0 es el coeficiente de fricción de la partícula trazadora en ausencia de interacciones, y $\Delta\zeta(z)$ es la transformada de Laplace de la función de fricción dependiente del tiempo, $\Delta\zeta(t)$, que describe los efectos de fricción de las interacciones directas entre las partículas coloidales. En otras palabras, el movimiento browniano de una partícula trazadora puede describirse [7] por la siguiente ecuación generalizada de Langevin para la velocidad $\mathbf{V}(t)$ de la trazadora

$$M \frac{d\mathbf{V}(t)}{dt} \equiv -\zeta^0 \mathbf{V}(t) + \mathbf{f}^0(t) - \int_0^t \Delta\zeta(t-t') \mathbf{V}(t') dt' + \mathbf{F}(t), \quad (4.12)$$

donde $\mathbf{f}^0(t)$ y $\mathbf{F}(t)$ son fuerzas aleatorias con media cero y cuyas funciones de correlación dependientes del tiempo son $\langle \mathbf{f}^0(t) \mathbf{f}^0(0) \rangle = k_B T \zeta^0 2\delta(t)$ y $\langle \mathbf{F}(t) \mathbf{F}(0) \rangle = k_B T \Delta\zeta(t)$. En aplicaciones anteriores del formalismo de la ecuación generalizada de Langevin (EGL) a difusión de trazadora [7], se han derivado expresiones aproximadas para $\Delta\zeta(t)$. Una de ellas puede ser escrita como

$$\Delta\zeta^*(t) \equiv \frac{\Delta\zeta(t)}{\zeta^0} = \frac{k_B T n}{(2\pi)^3 \zeta^0} \int d\mathbf{k} \frac{[k_z h(k)]^2}{1 + nh(k)} F(k, t) F_S(k, t) \quad (4.13)$$

donde $nh(k) \equiv S(k) - 1$, y n es la concentración de bulto de las partículas coloidales.

Como una ilustración del tipo de aproximaciones autoconsistentes que pueden ser generadas empleando este resultado, junto con los de la sección anterior, guiados por la condición límite en la ec. (4.11), propongamos aproximar a $C_S(k, z)$ por

$$C_S(k, z) = \Delta\zeta^*(z) \quad (4.14)$$

para todos los valores del vector de onda k . Usando la ec. (4.3), obtenemos la siguiente expresión para $F_S(k, t)$

$$F_S(k, z) = \frac{1}{z + \frac{k^2 D_0}{1 + \Delta\zeta^*(z)}} \quad (4.15)$$

y si además adoptamos la aproximación tipo Vineyard más simple de orden superior, definida por $C(k, z) = C_S(k, z)$ (ec. (4.5)), entonces tendremos para $F(k, z)$ el siguiente resultado

$$F(k, z) = \frac{S(k)}{z + \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k)}{1 + \Delta\zeta^*(z)}} \quad (4.16)$$

Las ecs. (4.13), (4.15) y (4.16) ahora constituyen un sistema cerrado autoconsistente de ecuaciones para $F(k, z)$, $F_S(k, z)$ y $\Delta\zeta^*(z)$. No se espera que este sea un esquema particularmente preciso, ya que seguramente deberá fallar severamente en el régimen de vectores de onda *grande* (y tiempos cortos), donde la aproximación $C_S(k, z) = \Delta\zeta^*(z)$ es ciertamente incorrecta ya que, en ese límite, $C_S(k, z)$ debe estar dado exactamente por la función $C_S^{SEXP}(k, z)$. Sin embargo, con este ejemplo pretendimos ilustrar el procedimiento a seguir en la construcción de un esquema autoconsistente para $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$. Así, después de este ejercicio, lo que sigue es diseñar un esquema totalmente autoconsistente, que esté libre de esta severa limitación.

Para proceder, de manera similar al ejercicio previo, de nuevo hagamos uso del hecho de que $\lim_{k \rightarrow 0} C_S(k, z) = \Delta\zeta^*(z)$. Sin embargo no deseamos destruir los rasgos de los resultados generales en las ecs. (4.1)-(4.4), que son importantes en el límite opuesto, $k \rightarrow \infty$ (es decir, distancias cortas, y también tiempos cortos). Nos referimos al hecho de que los resultados generales fueron escritos en forma tal que explícitamente exhiben el comportamiento exacto de tiempos cortos de $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$ (hasta orden t^3), independientemente de las funciones de memoria desconocidas $\Delta L(k, z)$ y $\Delta L_S(k, z)$. De hecho, si seleccionamos $\Delta L(k, z) = \Delta L_S(k, z) = 0$

en las ecs. (4.2) y (4.4), recuperamos la llamada aproximación de memoria exponencial (SEXP) [6] para $F(k, z)$ y $F_S(k, z)$. Esta es una de las aproximaciones teóricas más sencillas para difusión colectiva y autodifusión, originalmente propuesta por Arauz-Lara y Medina-Noyola, imponiendo la condición explícita de que sea exacta a tiempos cortos, hasta orden t^3 . La aproximación SEXP está definida por las ecs. (4.1) y (4.3) con $C(k, z)$ y $C_S(k, z)$ dadas por las ecs. (4.2) y (4.4) con $\Delta L(k, z) = \Delta L_S(k, z) = 0$, *i.e.*, por

$$C^{SEXP}(k, z) = \frac{k^2 D_0 \chi(k)}{z + z_I(k)} \chi_j^{-1} \quad (4.17)$$

$$C_S^{SEXP}(k, z) = \frac{k^2 D_0 \chi_S(k)}{z + z_I^{(S)}(k)} \chi_j^{-2} \quad (4.18)$$

donde $z_I(k) \equiv \chi^{-1}(k)L^0(k)$ y $z_I^{(S)}(k) \equiv \chi_S^{-1}(k)L_S^0(k)$. Claramente, $[z_I(k)]^{-1}$ y $[z_I^{(S)}(k)]^{-1}$ son los tiempos de relajación de las funciones de memoria $C^{SEXP}(k, z)$ y $C_S^{SEXP}(k, z)$, respectivamente.

Así, tenemos dos límites exactos muy importantes para la función $C_S(k, z)$, a saber,

$$\lim_{k \rightarrow 0} C_S(k, z) = \Delta \zeta^*(z) \quad (4.19)$$

y

$$\lim_{k \rightarrow \infty} C_S(k, z) = C_S^{SEXP}(k, z). \quad (4.20)$$

Nuestra propuesta de relación de cerradura para $C_S(k, z)$, a diferencia del ejemplo anterior en la ec. (4.14), es incorporar la ec. (4.19) sólo como una condición límite, mientras que en el límite opuesto incorporamos la condición de vector de onda grande de la ec. (4.20). Conceptualmente, hacemos esto a través de la expresión para $C_S(k, z)$ en términos de la función de memoria de orden superior $\Delta L_S(k, z)$ (ver la ec. (4.4)),

$$C_S(k, z) = \frac{k^2 D_0 \chi_S(k) \chi_j^{-2}}{z + \chi_S^{-1}(k) L_S^0(k) + \chi_S^{-1} \Delta L_S(k, z)}, \quad (4.21)$$

y pedimos los límites correspondientes al nivel de $\Delta L_S(k, z)$. Así, de la ec. (4.21), vemos que el comportamiento límite de $C_S(k, z)$ en las ecs. (4.19) y (4.20), se traduce en las siguientes condiciones límite para $\Delta L_S(k, z)$,

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\Delta L_S(k, z)}{L_S^0(k)} = \frac{k^2 D_0 \chi_S^2(k)}{L_S^0(k)} \left[\frac{1}{\Delta \zeta^*(k)} - \frac{1}{C_S^{SEXP}(k, z)} \right], \quad (4.22)$$

y

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{\Delta L_S(k, z)}{L_S^0(k)} = 0. \quad (4.23)$$

Dado que en el marco del presente trabajo, no contamos con más información de la cual podamos derivar $\Delta L_S(k, z)$, solo nos queda hacer propuestas y suposiciones juiciosas para esta función de memoria. La más simple de tales suposiciones es considerar una dependencia funcional sencilla en k , que interpole entre los casos límite de las ecs. (4.22) y (4.23), tal como

$$\Delta L_S(k, z) = k^2 D_0 \chi_S^2(k) \left[\frac{1}{\Delta \zeta^*(z)} - \frac{1}{C_S^{SEXP}(k, z)} \right] \alpha(k) \quad (4.24)$$

donde $\alpha(k)$ es una función interpoladora adimensional, que satisface las condiciones que $\lim_{k \rightarrow 0} \alpha(k) = 1$, y $\lim_{k \rightarrow \infty} \alpha(k) = 0$. La ec. (4.24) es finalmente la relación de cerradura que estábamos buscando, y expresa a $\Delta L_S(k, z)$ en términos de cantidades conocidas, al menos en cuanto definamos a la función interpoladora $\alpha(k)$. Antes de proceder a ello, veamos cómo se ve la relación de cerradura de la ec. (4.24) en términos de $C_S(k, z)$. Para ello, sustituyamos la ec. (4.24) en la ec. (4.21), para obtener el siguiente resultado

$$C_S(k, z) = C_S^{SEXP}(k, z) + [\Delta \zeta^*(z) - C_S^{SEXP}(k, z)] \lambda(k, z). \quad (4.25)$$

con

$$\lambda(k, z) \equiv \frac{C_S^{SEXP}(k, z)\alpha(k)}{\Delta\zeta^*\left(\frac{k}{z}\right) + [C_S^{SEXP}(k, z) - \Delta\zeta^*\left(\frac{k}{z}\right)]\alpha(k)} \quad (4.26)$$

La función $\lambda(k, z)$, para z fija, no es más que otra función interpoladora entre los dos límites exactos para $C_S(k, z)$ en las ecs. (4.19) y (4.20), ya que de su definición en la ec. (4.26), podemos ver que $\lim_{k \rightarrow 0} \lambda(k, z) = 1$ y $\lim_{k \rightarrow \infty} \lambda(k, z) = 0$.

En esta forma, tenemos ahora todos los elementos que necesitamos para construir el escenario autoconsistente para $F(k, t)$ and $F_S(k, t)$. Este es resumido por los resultados exactos en las ecs. (4.1)-(4.4), la aproximación tipo Vineyard en términos de $\Delta L(k, z)$ y $\Delta L_S(k, z)$ en la ec. (4.7), y la relación de cerradura en (4.24), con $\Delta\zeta^*(z)$ dado por la ec. (4.13). El único elemento desconocido de este esquema es la función interpoladora $\alpha(k)$, para la cual escogemos una función arbitrariamente sencilla, tal como

$$\alpha(k) = \frac{1}{1 + \left(\frac{k}{k_C}\right)^\nu}. \quad (4.27)$$

El parámetro k_C es la escala del vector de onda, respecto al cual k es pequeña o grande, y el parámetro ν determina qué tan abruptamente $\alpha(k)$ va de 1 a cero conforme k crece mas allá de k_C . Para $k < k_C$ y para $k > k_C$, $C_S(k, z)$ es mejor aproximada por el correspondiente límite de las ecs. (4.19) y (4.20). Uno esperaría que k_C debiese ser del orden de la posición del primer máximo del factor de estructura estático $S(k)$. El ajuste fino en la definición de los parámetros k_C y ν será hecho en la siguiente sección.

El equema presentado anteriormente, que involucra a $\Delta L(k, z)$ y $\Delta L_S(k, z)$, junto con el recurso de interpolación de la función $\alpha(k)$, es el resultado de un conjunto de consideraciones y suposiciones mecánico estadísticas básicas. Consideraciones similares pudieran llevarnos a diferentes variantes de este esquema, dependiendo de la versión de la aproximación tipo Vineyard empleada, y del tipo de cerradura que se adopte. El esquema explicado anteriormente es ciertamente el más fundamental (en términos de las funciones de memoria de orden superior $\Delta L(k, z)$ and $\Delta L_S(k, z)$ involucradas). Podemos decir que también es el más preciso en base a las pruebas numéricas que hemos realizado, y que luego describiremos.

Sin embargo, un esquema aún mas simple resulta ser igualmente preciso y fundamental, y a *posteriori* parece ser la propuesta mas obvia y "económica" de una teoría autoconsistente de la dinámica coloidal. Ésta corresponde al uso de la aproximación tipo Vineyard que involucra a $C(k, z)$ y $C_S(k, z)$ en la ec. (4.8), junto con la relación de cerradura para $C_S(k, z)$ en la ec. (4.25), pero con una simplificación adicional. Esta consiste en suponer que la función $\lambda(k, z)$ en esta ecuación no esta dada por la ec. (4.26), sino que $\lambda(k, z)$ misma es aproximada por una función interpoladora del tipo de la ec. (4.27). Este esquema autoconsistente más simple puede resumirse con las ecs. (4.1) y (4.3) para $F(k, z)$ y $F_S(k, z)$ en términos de $C(k, z)$ y $C_S(k, z)$, junto con la aproximación tipo Vineyard de la ec. (4.8), y la relación de cerradura constituida por las ecs. (4.25) y (4.13), pero con $\lambda(k, z)$ dada no por la ec. (4.26), sino remplazada por una función interpoladora simple del tipo de $\alpha(k)$ en la ec. (4.27). De hecho, si sustituimos $\alpha(k)$ dada por la ec. (4.27) en la expresión para $\lambda(k, z)$, ec. (4.26), obtenemos

$$\lambda(k, z) = \frac{1}{1 + \left(\frac{k}{k_C}\right)^\nu \left[\frac{\Delta\zeta^*(z)}{C_S^{SEXP}(k, z)} \right]},$$

y lo que estamos planteando es omitir de esta expresión la dependencia en z , aproximando el cociente en los paréntesis cuadrados por la unidad, de forma tal que una de las propuestas mas sencillas para $\lambda(k, z)$, coincide con la forma funcional de $\alpha(k)$ en la ec. (4.27).

Resumiendo estas consideraciones, el esquema autoconsistente que resulta puede ser escrito como

$$F(k, z) = \frac{S(k)}{z + \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k)}{1 + C^{SEXP}(k, z) + \left[\frac{C^{SEXP}(k, z)}{C_S^{SEXP}(k, z)} \Delta\zeta^*(z) - C^{SEXP}(k, z) \right] \lambda(k)}} \quad (4.28)$$

$$F_S(k, z) = \frac{1}{z + \frac{k^2 D_0}{1 + C_S^{SEXP}(k, z) + \left[\Delta\zeta^*(z) - C_S^{SEXP}(k, z) \right] \lambda(k)}} \quad (4.29)$$

donde $\Delta\zeta^*(z)$ es la transformada de Laplace

$$\Delta\zeta^*(t) = \frac{D_0 n}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \frac{[k_z h(k)]^2}{1 + nh(k)} F(k, t) F_S(k, t) \quad (4.30)$$

y la función interpoladora $\lambda(k)$, por sencillez, se supone dada por

$$\lambda(k) = \frac{1}{1 + \left(\frac{k}{k_C}\right)^\nu}. \quad (4.31)$$

Las ecs. (4.28)-(4.31) constituyen nuestra propuesta final de esquema autoconsistente para el cálculo de $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$. En estas ecuaciones, las funciones $C^{SEXP}(k, z)$ y $C_S^{SEXP}(k, z)$ están dadas por las ecs. (4.17) y (4.18) en términos de las propiedades estáticas definidas en el capítulo anterior.

Así, para un fluido browniano dado, en ausencia de interacciones hidrodinámicas, se puede introducir en este esquema el coeficiente de difusión libre D_0 junto con el potencial par $u(r)$ de las interacciones directas. Después de calcular las propiedades estáticas a través de métodos de termodinámica estadística, la solución de las ecs. (4.28)-(4.31) anteriores proveerá una descripción totalmente autoconsistente de las propiedades dinámicas de tal sistema. Los únicos elementos aún no determinados con precisión completa son los parámetros k_C y ν de la función interpoladora $\lambda(k)$. En la sección que sigue consideramos el problema de determinar k_C y ν , mediante la aplicación de este esquema autoconsistente a un sistema modelo simple para el cual tenemos a nuestra disposición las simulaciones de dinámica browniana. También ilustraremos el nivel general de precisión cuantitativa de esta nueva teoría de la dinámica coloidal.

4.4 Aplicaciones numéricas específicas

Aquí presentaremos una aplicación de la teoría autoconsistente descrita anteriormente para el cálculo de la dinámica colectiva de un sistema particular, a saber, un fluido browniano bidimensional formado por N partículas brownianas que interactúan a través de un potencial repulsivo de Yukawa. Para este sistema se generaron las simulaciones de dinámica browniana para $F(k, t)$, con la cual compararemos las predicciones de nuestra teoría. Sin embargo, primero estableceremos las comparaciones de los resultados del esquema autoconsistente para un estado fijo, con el objetivo de determinar la selección óptima de los parámetros ν y k_C . Una vez determinados de esta forma los valores de ν y k_C , estos se mantendrán fijos de ahí en adelante. Luego compararemos las predicciones de nuestra teoría

con los resultados de las simulaciones por computadora para otros estados del sistema. Adelantando nuestra conclusión, diremos que nuestra teoría autoconsistente exhibe un alto grado de exactitud numérica para todos los estados considerados (incluidos los sistemas fuertemente interactuantes), y todos los regímenes accesibles a las simulaciones computacionales.

El sistema modelo considerado está definido por el potencial par

$$\beta u(r) = \begin{cases} K \frac{e^{-z(r/\sigma-1)}}{r/\sigma} & r > \sigma \\ \infty & r < \sigma \end{cases} \quad (4.32)$$

donde σ es el diámetro de núcleo duro de las partículas, K es la energía de interacción de contacto en unidades de $k_B T$, y z el inverso de la longitud de apantallamiento (en unidades de σ^{-1}). El parámetro dinámico básico es el coeficiente de difusión D_0 . En lo que sigue, sólo consideraremos los siguientes valores fijos de los parámetros K y z , en $K = 500$ y $z = 0.15$, respectivamente, y variaremos la densidad numérica reducida $n^* = n\sigma^2$, donde n es el número de partículas por unidad de área. No existe alguna razón especial para haber seleccionado este sistema modelo, ni los valores fijos de K y z , excepto que este sistema y condiciones han sido estudiadas ampliamente en la literatura reciente [11, 31, 37, 48]. Nótese que para $K = 500$ y $z = 0.15$, la repulsión de Yukawa impide en la práctica que los núcleos duros de las partículas entren en contacto. De esta forma, el diámetro de núcleo duro σ no juega un papel físicamente significativo, y solo nos servirá como una unidad de longitud arbitraria que nos permitirá definir cantidades adimensionales como n^* , o la distancia adimensional r/σ y el vector de onda adimensional $k\sigma$. Similarmente, no necesitamos asignar valores numéricos al coeficiente de difusión libre D_0 , ya que este parámetro será absorbido en la definición de la escala temporal $t_0 \equiv \sigma^2/D_0$, que será utilizada para definir la variable temporal adimensional t/t_0 . Los experimentos de simulación de dinámica browniana han sido descritos en trabajos previos [31, 37]. Aquí emplearemos los resultados simulados para la función de distribución radial $g(r)$, como el insumo estructural estático de nuestra teoría. Esto nos permitirá en esta etapa, evitar cualquier fuente de incertidumbre, como la que se introduciría al utilizar alguna ecuación integral aproximada para calcular $g(r)$ dada $u(r)$. De la $g(r)$ exacta (es decir, simulada) calculamos la

transformada de Fourier $h(k)$ de la función de correlación total $h(r) = g(r) - 1$, y el factor de estructura estático $S(k) = 1 + nh(k)$. Estas cantidades entran explícitamente en el esquema autoconsistente resumido en las ecs. (4.28)-(4.31), en las cuales aparecen otras cantidades, como son $C^{SEXP}(k, z)$ y $C_S^{SEXP}(k, z)$, que son escritas en las ecs. (4.17) y (4.18) en términos de las propiedades estáticas $\chi(k)$, $\chi_S(k)$, $L^0(k)$ y $L_S^0(k)$, las cuales a su vez se escriben (ecs. (3.41), (3.4), (3.65) y (3.4)) en términos de $g(r)$ y de la función de distribución de tres partículas $g^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Esta última función sólo aparece en el último término de $L^0(k)$ y de $L_S^0(k)$. Estos son los únicos términos en los cuales introduciremos aquí aproximaciones simplificadoras basadas en el uso de la aproximación de superposición de Kirkwood. Como se discute en la referencia [31], dicha simplificación en la evaluación de $L^0(k)$ y $L_S^0(k)$ resulta ser bastante efectiva. En el contexto presente, tiene también la virtud de reducir las necesidades de insumos estáticos al conocimiento exclusivo de $g(r)$ que, como se dijo anteriormente, es provista en nuestro caso por las simulaciones computacionales. Siguiendo este procedimiento, regresamos ahora al sistema autoconsistente de ecuaciones, ecs. (4.28)-(4.31), cuya solución numérica determina simultáneamente a $F(k, t)$, $F_S(k, t)$ y $\Delta\zeta^*(t)$. A pesar de que dicha solución numérica de este sistema de ecuaciones no-lineales puede ser compleja y no trivial, en la realidad resulta ser bastante directo.

Empezamos por resolver las ecs. (4.28)-(4.31) para diferentes funciones interpoladoras dentro de la familia establecida en la ec. (4.31). Las soluciones correspondientes para $F(k, t)$ son entonces comparadas con los valores exactos (simulados) de esta propiedad. Hicimos esto variando los parámetros ν y k_C para un estado fijo y tiempos también fijos, representativos del régimen de tiempos intermedios. De este ejercicio, emergieron los valores óptimos de los parámetros ν y k_C , siendo estos $\nu = 2$ y $k_C = k_{min}$, donde k_{min} corresponde a la posición del primer mínimo del factor estático de estructura. En las figuras 4.1 y 4.2 ilustramos las comparaciones involucradas en este proceso, para un sistema fuertemente interactuante, $n^* = 0.015$, en un tiempo intermedio, $t/t_0 = 5.0$. En la figura 4.1 presentamos los resultados de nuestra teoría para $F(k, t)$ como función of k para diferentes valores de $\nu (= 2, 6, 10)$ manteniendo k_C fijo en $k_C = k_{min} = 1.11$, mientras que en la figura 4.2 mantenemos fijo $\nu = 2$ y variamos $k_C (= k_<, k_{max}, k_{min}, k_>)$, donde $k_{max} = 0.81$ es la posición del pico principal de $S(k)$, $k_< = 0.73$ es un vector de

onda ligeramente menor a k_{\max} , para el cual $S(k) \approx 1$, y $k_{>} = 1.6$ es la localización del segundo máximo de $S(k)$). De la comparación con los resultados de simulación, representados con símbolos, es claro que la selección óptima de los parámetros ν and k_C es $\nu = 2$ y $k_C = k_{\min}$. De aquí en adelante, nos apegaremos a esta definición de dichos parámetros. De esta forma, en lo que sigue, no habrá más insumo en la teoría que $u(r)$ y $g(r)$. Ilustremos ahora su aplicación al mismo sistema, pero para otros regímenes de concentración y tiempo.

En las figuras 4.3 y 4.4 presentamos los resultados teóricos para $F(k, t)$ (línea sólida) aplicada al mismo sistema pero en condiciones representativas de regímenes de acoplamiento intermedio ($n^* = 0.009$) y fuerte ($n^* = 0.015$). Los resultados en la figura 4.3 ilustran el comportamiento de estas dos condiciones a tiempos relativamente cortos ($t/t_0 = 0.8333$), donde aún la aproximación de SEXP provee una buena representación de la dinámica del sistema. Como referencia, en estas figuras se han incluido los resultados de SEXP (línea a trazos), obtenidos de la ec. (4.28) con $\lambda(k) = 0$. La figura 4.4 muestra una comparación similar a la de la figura 4.3, pero a un tiempo mayor ($t/t_0 = 5.0$), representativo del régimen de tiempos intermedios. La conclusión general obtenida de estos resultados comparativos es, por un lado, que nuestra teoría autoconsistente provee una representación cuantitativamente bastante precisa de la dependencia temporal y en el vector de onda, para la función de distribución intermedia $F(k, t)$ en los regímenes de tiempos cortos e intermedios de nuestro sistema, y bajo condiciones de acoplamiento débil, intermedio y fuerte. Las figuras 4.3 y 4.4 también ilustran la notable mejoría en la descripción que nuestra teoría provee respecto a la aproximación SEXP. Esta última ha sido discutida recientemente [31], y como lo ilustra la figura 4.3, provee una representación simple y precisa de $F(k, t)$ a tiempos relativamente cortos. En el desarrollo de nuestra presente teoría, esta aproximación sencilla nos sirvió como una importantísima referencia conceptual, sobre la cual elaboramos las correcciones necesarias que nos permitieron proponer el esquema totalmente autoconsistente en las ecs. (4.28)-(4.31). La figura 4.4 ilustra la importancia de dicha corrección a tiempos progresivamente mayores.

Para concluir nuestra ilustración de resultados de la teoría autoconsistente para nuestro sistema modelo, en la figura 4.5 presentamos los resultados correspondientes a $F(k, t)$ para $n^* = 0.009$ al tiempo más largo accesible a los cálculos

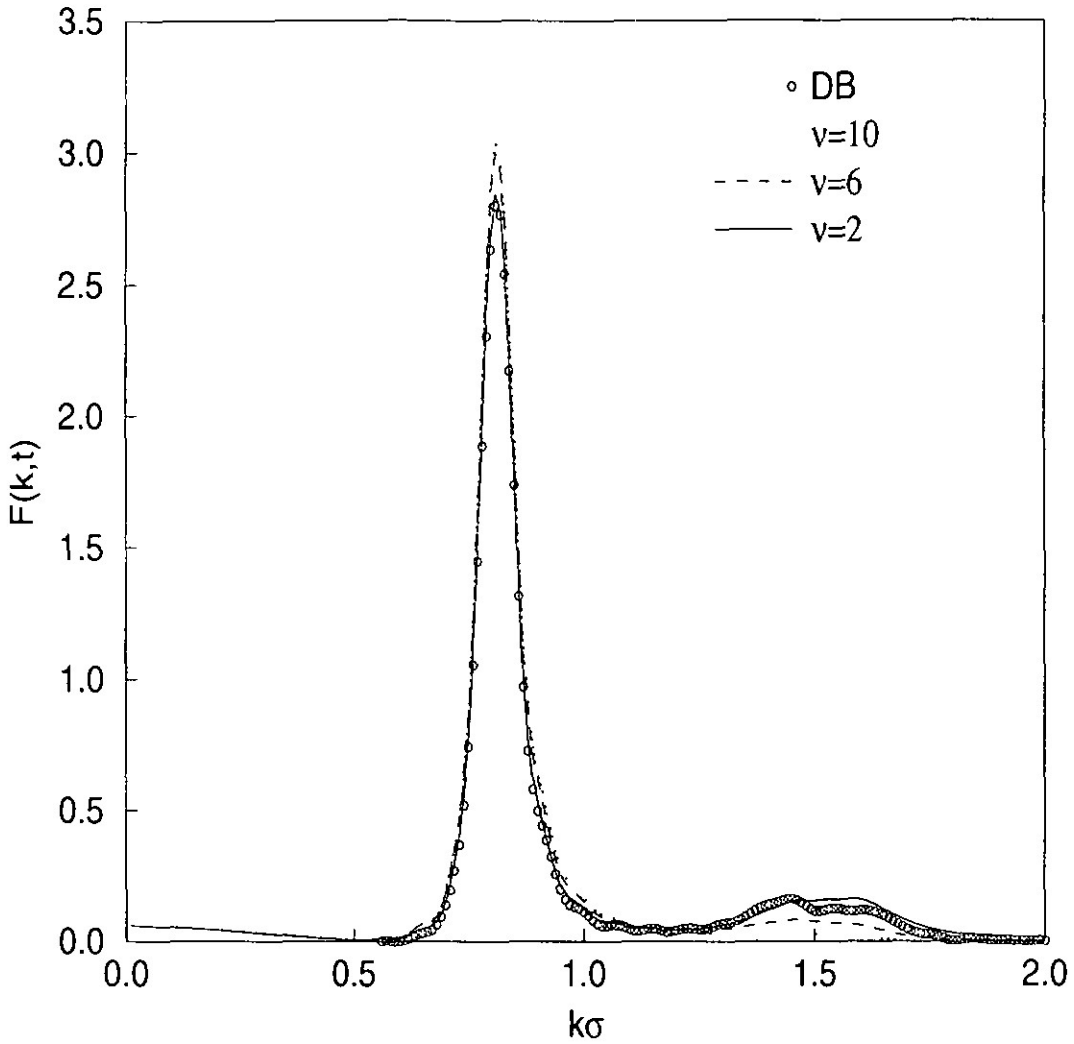


FIGURA 4.1. Función intermedia de dispersión $F(k, t)$ para un sistema con $n^* = 0.015$ a un tiempo $t/t_0 = 5.0$. Comparación usando funciones interpoladoras con $k_C = k_{\min}$ y $\nu = 2$ (línea sólida), $\nu = 6$ (línea a trazos) y $\nu = 10$ (línea punteada). Los círculos abiertos representan los resultados de simulación de dinámica browniana.

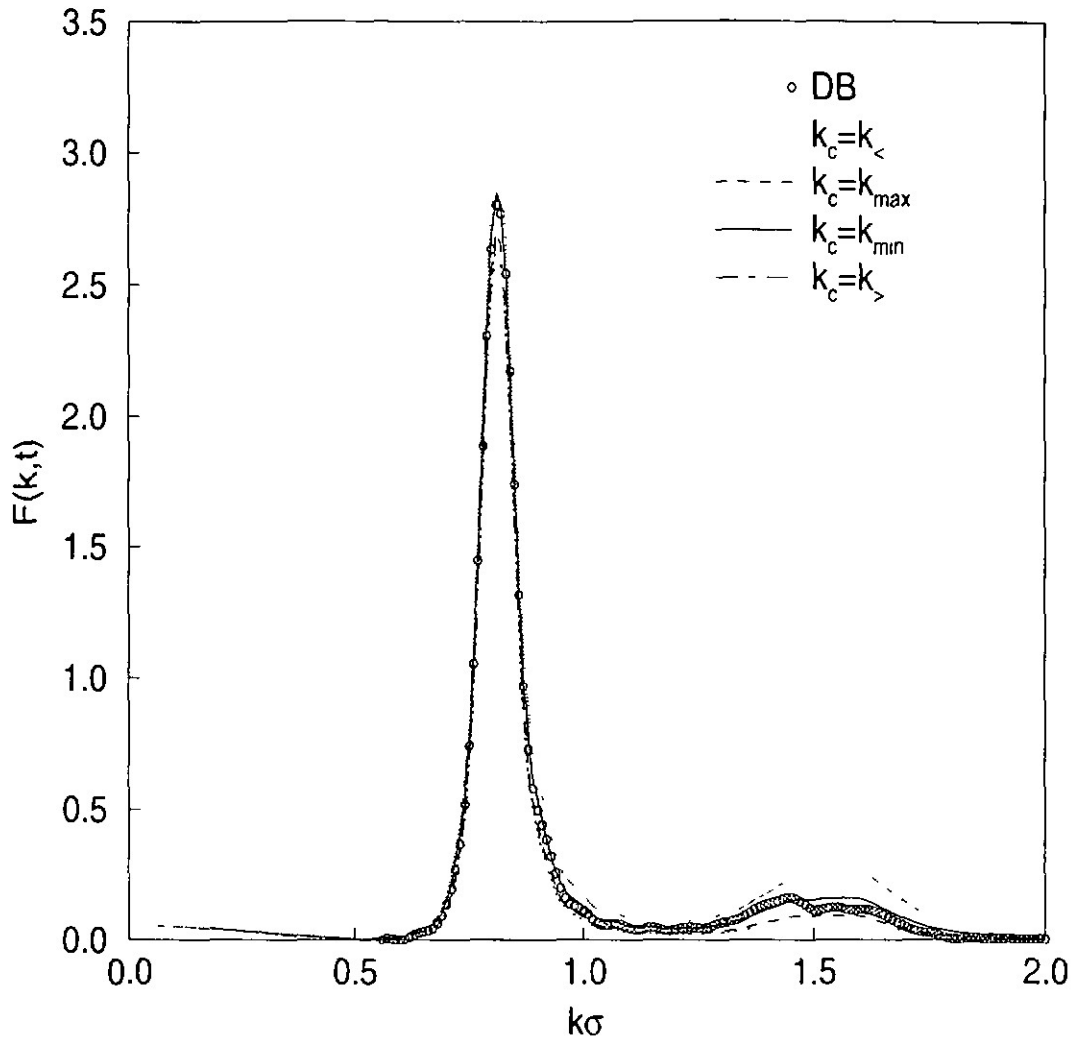


FIGURA 4.2. Función intermedia de dispersión $F(k,t)$ para el mismo sistema de la figura 4.1. Comparación usando funciones interpoladoras $\nu = 2$ y $k_C = k_<$ (línea punteada), $k_C = k_{max}$ (línea a trazos), $k_C = k_{min}$ (línea sólida) y $k_C = k_>$ (línea punto-rayado). Los círculos abiertos representan los resultados de simulación de dinámica browniana.

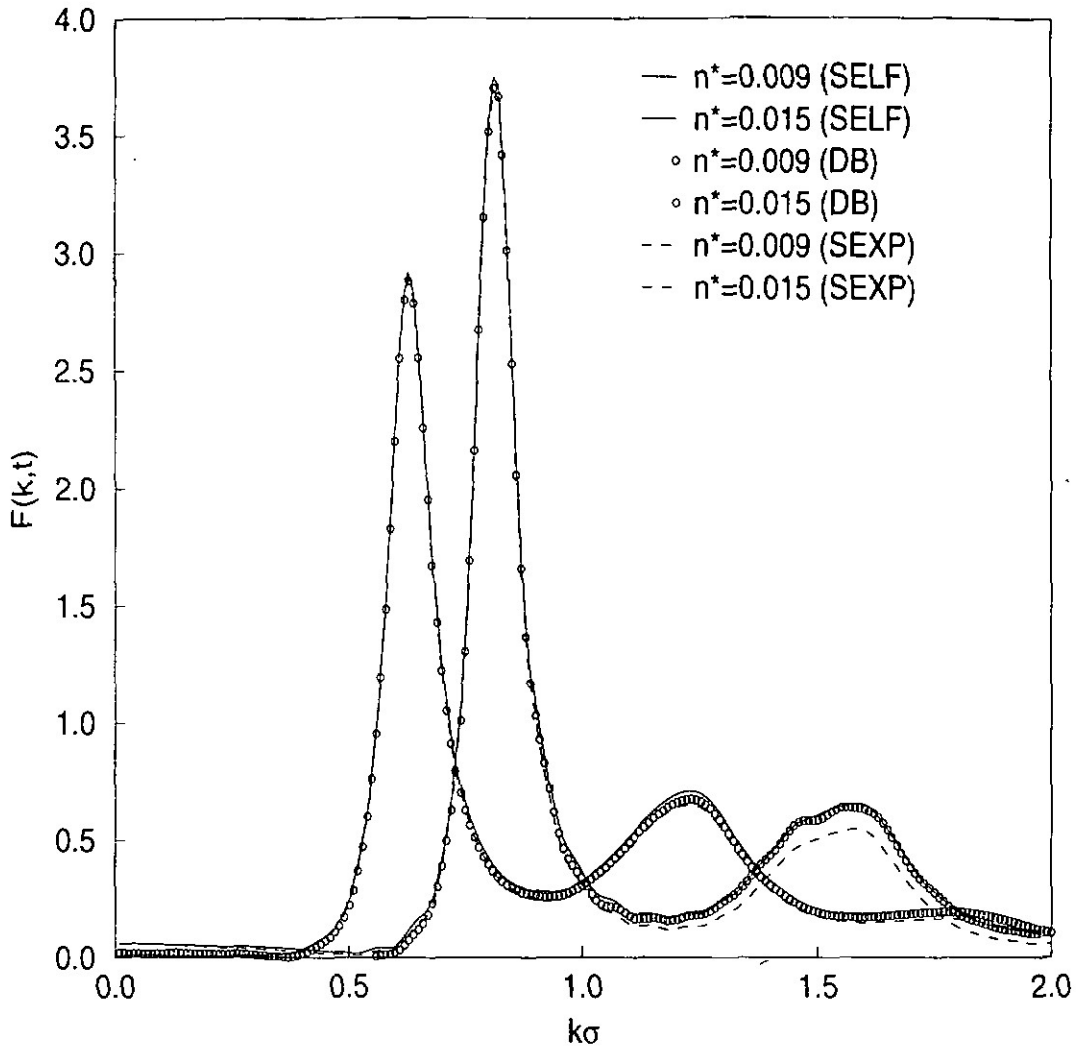


FIGURA 4.3. Función intermedia de dispersión $F(k,t)$ para un sistema con $n^* = 0.009$ (izquierda) y $n^* = 0.015$ (derecha), para un tiempo $t/t_0 = 0.8333$. Las líneas sólidas representan los resultados de nuestra propuesta teórica con parámetros $\nu = 2$ y $k_C = k_{\min}$. Los círculos abiertos corresponden a los resultados de simulación DB. Se incluyen como referencia los resultados obtenidos con la aproximación SEXP (línea a trazos).

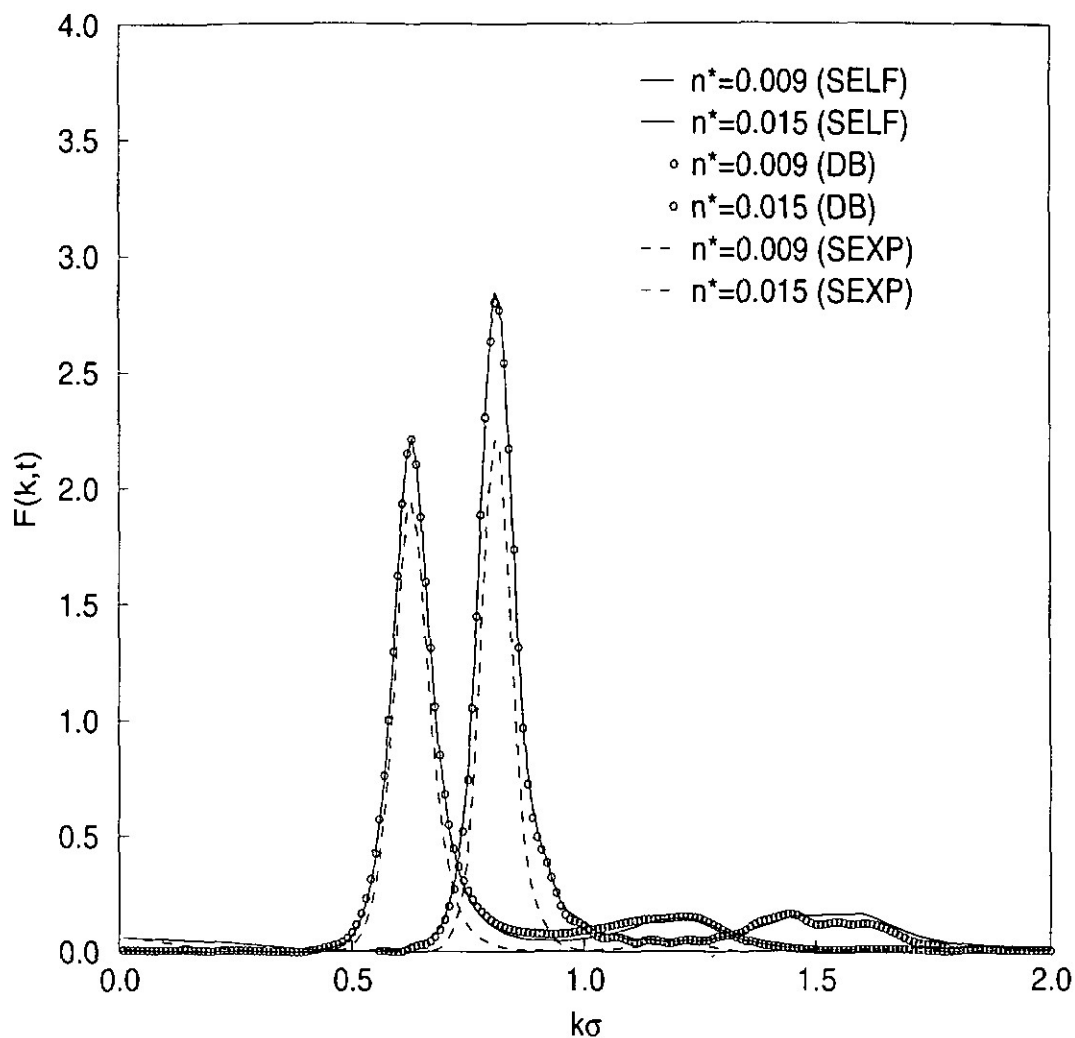


FIGURA 4.4. Función intermedia de dispersión $F(k,t)$ para un sistema con $n^* = 0.009$ (izquierda) y $n^* = 0.015$ (derecha), para un tiempo $t/t_0 = 5.0$. Las líneas sólidas representan los resultados de nuestra propuesta teórica con parámetros $\nu = 2$ y $k_C = k_{\min}$. Los círculos abiertos corresponden a los resultados de simulación DB. Se incluyen como referencia los resultados obtenidos con la aproximación SEXP (línea a trazos).

numéricos. Por comparación, en esta figura incluimos a $F(k, t = 0) = S(k)$, junto con $F(k, t)$ para $t/t_0 = 13.85$, y $t/t_0 = 24.93$. Claramente, la notable precisión cuantitativa de nuestra teoría a estos tiempos relativamente largos es de nuevo evidenciada en esta comparación. Como referencia, mencionaremos que la aproximación de SEXP (no mostrada en la figura), sólo reproduce cualitativamente la evolución temporal del máximo principal de $F(k, t)$, pero predice un decaimiento mucho más rápido que las predicciones de nuestra teoría, las cuales son prácticamente indistinguibles de los datos de la simulación.

Como se desprende de los resultados mostrados aquí, la teoría autoconsistente que hemos presentado parece ser altamente precisa en la descripción de la dinámica coloidal de sistemas fuertemente correlacionados incluso a tiempos largos. Esto nos hace esperar que la misma teoría pudiera proveernos de una descripción cualitativamente adecuada de la fenomenología de la transición vítrea ideal [25] en sistemas fuertemente correlacionados. Como ilustraremos en el siguiente capítulo con que finaliza este trabajo de tesis, éste ciertamente resulta ser el caso.

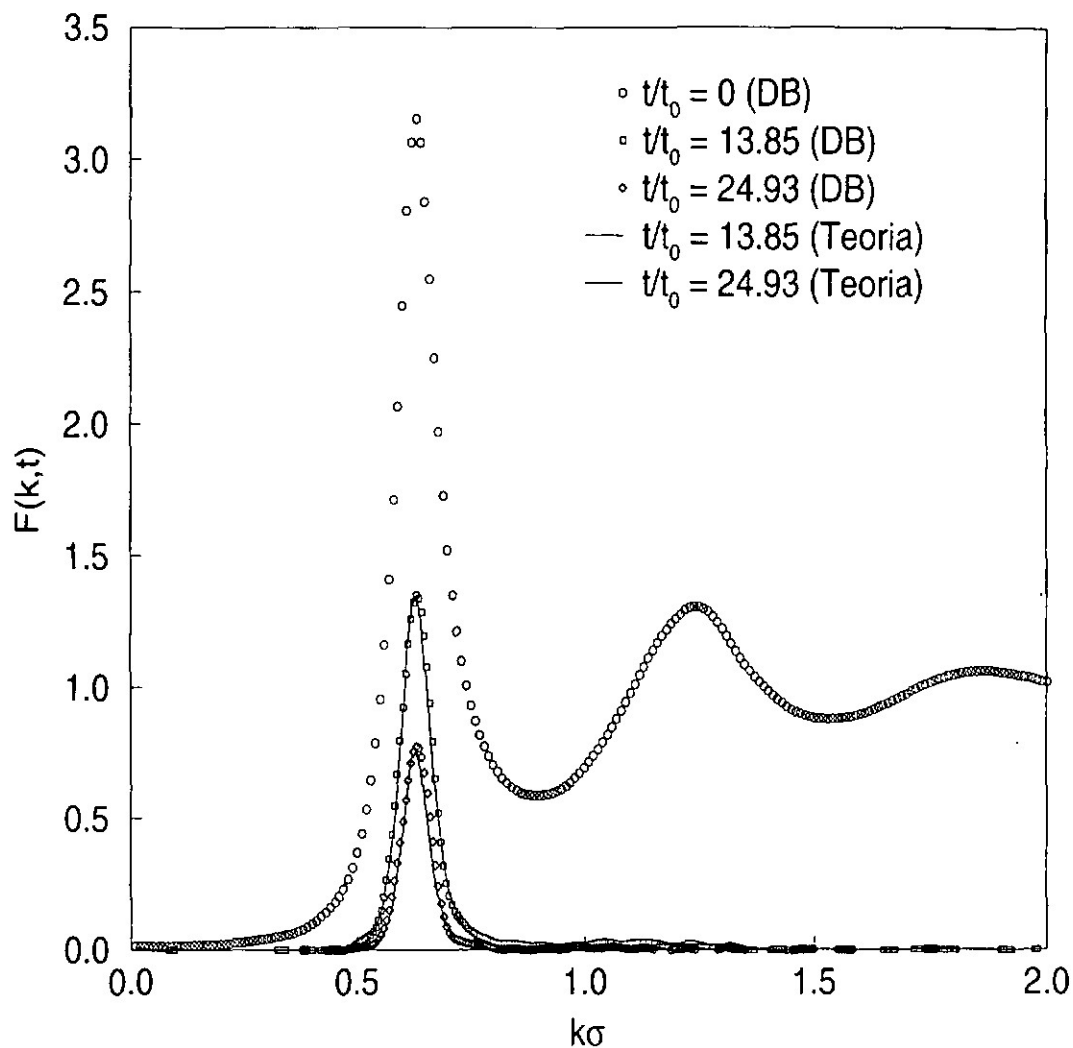


FIGURA 4.5. Evolución temporal de la función intermedia de dispersión $F(k, t)$ obtenida con nuestra propuesta teórica con parámetros $\nu = 2$ y $k_C = k_{\min}$ (línea sólida), para un sistema con $n^* = 0.009$. Los símbolos corresponden a los resultados de simulación DB para $t/t_0 = 0$ (círculos), $t/t_0 = 13.85$ (cuadrados) y $t/t_0 = 24.93$ (diamantes).

Capítulo 5

Transición Vítrea: Predicciones de nuestra teoría autoconsistente

5.1 Introducción

En este capítulo exploramos las predicciones del esquema autoconsistente de la dinámica coloidal desarrollada en los capítulos anteriores, al caso de sistemas fuertemente interactuantes y/o densos, en los cuales puede presentarse el fenómeno de la transición vítrea.

Uno de los retos más relevantes y de mayor actualidad para la física estadística es la dilucidación de la naturaleza de la transición de vitrificación [28, 29]. Esta se refiere a la transformación de un líquido sobreenfriado en un sólido amorfo. Por una parte, existe la pregunta del origen (¿termodinámico o cinético?) de esta transformación. Por otra parte, está presente aún la necesidad de caracterizar mejor la fenomenología experimental que presentan los diversos materiales vítreos. Sabemos, por ejemplo, que la compleja constitución molecular de algunos líquidos, tiende a frustrar su cristalización, haciendo más probable su solidificación en una fase amorfa. Por ejemplo, un líquido polimérico difícilmente podrá muestrear en corto tiempo su espacio de configuración, para localizar una estructura ordenada y periódica. Igual dificultad encontrará un líquido más simple, pero en el cual las interacciones entre las moléculas que lo constituye tengan un fuerte carácter covalente. A estos materiales suele denominárseles como materiales vítreos fuertes (“strong glass formers”).

En contraste, un líquido simple (monodisperso, formado por partículas aproximadamente esféricas, y sin fuertes interacciones atractivas), no es ningún buen candidato para solidificarse en la fase amorfa, ya que, por su constitución molecular, le debe resultar muy fácil y rápido muestrear su espacio configuracional para

solidificar casi de inmediato en la fase cristalina. Aún así, si de alguna forma se frustra su cristalización, estos materiales, usualmente referidos como materiales vítreos frágiles (“fragile glass formers”), pueden solidificar en una fase amorfa. La transición de vitrificación de estos materiales parece ser definitivamente de naturaleza cinética, y conceptualmente no parece ser diferente de los fenómenos de congestiónamiento (por ejemplo, de tránsito), cuando cada uno de los elementos de un conjunto de partículas (o autos) interactuantes pierden su movilidad porque sus vecinos inmediatos le impiden el paso, porque ellos a su vez han perdido su movilidad debido al proceso general de congestiónamiento. Bajo estas circunstancias, este líquido sobre-enfriado no es capaz de relajarse a su estado cristalino, sobreviniendo entonces su solidificación súbita en una fase amorfa. Frecuentemente, esta fase puede eventualmente relajarse a la fase cristalina en una escala de tiempo suficientemente grande. Esto ocurre debido a procesos de intercambio y fluctuaciones poco probables, que permiten al sistema, aún congestionado, seguir muestreando su espacio configuracional. Antes de ello, sin embargo, el sistema puede permanecer por largo tiempo en el estado vítreo, y la transición de congestiónamiento que originalmente le dió origen, es de naturaleza totalmente cinética.

El estudio teórico de esta transición y del estado vítreo ha encontrado en los vidrios frágiles su modelo experimental más sencillo. Esto ha permitido el desarrollo de modelos y enfoques teóricos que logran describir correctamente los rasgos cualitativos más notables de este fenómeno de vitrificación cinética. Sin duda alguna, la contribución más importante en este sentido la constituye la teoría de acoplamiento de modos (“mode-mode coupling”, MMC) de la transición vítrea ideal, desarrollada por Götze y colaboradores [25, 26]. Esta teoría consiste en el esquema autoconsistente de la dinámica de un líquido simple que resulta de asumir algún *ansatz* para el acoplamiento de los modos dinámicos colectivos e individuales, del sistema, y en la demostración de que dicho esquema predice una transición cinética caracterizada por la pérdida súbita de la movilidad de las partículas del líquido, debido a fenómenos de congestiónamiento.

A pesar de los éxitos de esta teoría, la realidad es que uno de sus fundamentos, el *ansatz* específico de acoplamiento de modos, no posee una justificación física detallada, que no sea la posibilidad de establecer un mecanismo matemático de retroalimentación no-lineal que conduzca al colapso de la movilidad de las partículas

del líquido sobre-enfriado. Asimismo, aunque esta teoría esconde algún criterio implícito que podría permitir la determinación de las condiciones en que dicha transición ocurrirá para un sistema dado, tal criterio, o es muy complejo de describir, o incluso de descifrar, o no puede ser expresado en forma explícita y sencilla dentro de dicha teoría.

Finalmente, debe mencionarse que la realización experimental más cercana del concepto de transición vítrea ideal no lo proporciona, por cierto, ningún sistema atómico, sino un interesante sistema coloidal, el cual es también la realización experimental más cercana a un líquido de esferas duras [43]. Aunque es de esperarse que la dinámica microscópica detallada (molecular en un líquido atómico, y browniano en un líquido coloidal) no tenga un impacto muy importante en la transición vítrea, falta en la literatura una teoría de la transición vítrea ideal, basada explícitamente en la dinámica coloidal, toda vez que la teoría de Götze está basada en la dinámica de líquidos moleculares. El objetivo general del presente capítulo de esta tesis es precisamente el desarrollo de tal teoría, y el análisis de algunas de sus predicciones específicas.

5.2 Condición de atrapamiento.

Como se comentó en el capítulo anterior, el movimiento browniano de una partícula trazadora puede describirse mediante la ecuación generalizada de Langevin para la velocidad $\mathbf{V}(t)$ de la trazadora

$$M \frac{d\mathbf{V}(t)}{dt} \equiv -\zeta^0 \mathbf{V}(t) + \mathbf{f}^0(t) - \int_0^t \Delta\zeta(t-t') \mathbf{V}(t') dt' + \mathbf{F}(t), \quad (5.1)$$

donde $\mathbf{f}^0(t)$ y $\mathbf{F}(t)$ son fuerzas aleatorias con media cero y cuyas funciones de correlación dependientes del tiempo son $\langle \mathbf{f}^0(t) \mathbf{f}^0(0) \rangle = k_B T \zeta^0 2\delta(t)$ y $\langle \mathbf{F}(t) \mathbf{F}(0) \rangle = k_B T \Delta\zeta(t)$. También se señaló que una de las expresiones aproximadas para la función de fricción dependiente del tiempo $\Delta\zeta(t)$ puede escribirse como

$$\Delta\zeta^*(t) \equiv \frac{\Delta\zeta(t)}{\zeta^0} = \int d\mathbf{k} \mathcal{G}(\mathbf{k}) F(\mathbf{k}, t) F_S(\mathbf{k}, t), \quad (5.2)$$

donde, por brevedad en la notación, hemos definido

$$\mathcal{G}(k) \equiv \frac{k_B T n [k_z h(k)]^2}{(2\pi)^3 \zeta^0 [1 + n h(k)]^2} \quad (5.3)$$

Los parámetros y funciones que aparecen en esta expresión fueron definidos previamente en el Capítulo 4 (ecs. (4.11)-(4.13)).

Otro de los resultados que se desprenden del estudio de difusión de trazadora [8] es el que corresponde al coeficiente de difusión de tiempos largos D_L . De la ecuación generalizada de Langevin, ec. (5.1), podemos demostrar que la función de correlación de velocidades $\phi(t) \equiv \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle / 3$ puede ser escrita en términos de $\Delta\zeta(t)$. Esto, junto con la ec. (2.16) del Capítulo 2, que escribe al coeficiente de difusión dependiente del tiempo, $D(t) \equiv W(t)/t$, en términos de $\phi(t)$, permite expresar a $D(t)$ en términos de $\Delta\zeta(t)$. Un caso particular de dicha relación entre $D(t)$ y $\Delta\zeta(t)$ es la expresión para el coeficiente de difusión de tiempos largos, $D_L (\equiv \lim_{t \rightarrow \infty} D(t))$ en términos de $\Delta\zeta(t)$, la cual puede escribirse como

$$D^* \equiv \frac{D_L}{D_0} = \frac{1}{1 + \Delta\zeta^*} \quad (5.4)$$

donde D_0 es el coeficiente de difusión libre, y $\Delta\zeta^*$ es la integral temporal de $\Delta\zeta^*(t)$, que de acuerdo a la ec. (5.2), puede ser escrita como

$$\Delta\zeta^* = \int_0^\infty dt \Delta\zeta^*(t) = \int_k dk \mathcal{G}(k) \mathcal{F}(k) \quad (5.5)$$

con

$$\mathcal{F}(k) \equiv \int_0^\infty dt F(k, t) F_S(k, t) \quad (5.6)$$

Luego entonces, utilizando la ec. (5.5) en la ec. (5.4) para el coeficiente de difusión a tiempos largos, podemos escribir

$$1 - D^* = \int_k dk \mathcal{G}(k) [D^* \mathcal{F}(k)]. \quad (5.7)$$

Esta relación es completamente general y exacta en el contexto de la EGL, e indica que para que ocurra el atrapamiento de la trazadora, es decir, $D^* \rightarrow 0$, necesariamente deberá satisfacerse la relación:

$$\int_k dk \mathcal{G}(k) \lim_{D^* \rightarrow 0} [D^* \mathcal{F}(k)] = 1. \quad (5.8)$$

Esta relación representa un criterio aproximado pero completamente general para decidir si la condición de atrapamiento, $D^* \rightarrow 0$, puede ser conseguida, para un sistema dado, cuya dinámica colectiva y de autodifusión están descritas por las funciones intermedias de dispersión $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$ que entran en dicho criterio a través de la integral temporal $\mathcal{F}(k)$ de su producto. El que esta condición se llegue a satisfacer depende, por supuesto, de que el sistema concreto mismo, presente esa característica. Por ejemplo, para el fluido de esferas duras [43], sabemos que dicha transición sí se presenta, y bajo qué condiciones (a una fracción de volumen de $\phi_g \approx 0.57$). En este caso, la condición de atrapamiento en la ec. (5.8) proporciona un criterio para checar la capacidad predictiva de una teoría aproximada que proporcione las funciones $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$ requeridas como entrada en dicha condición

El aspecto sustancial de esta condición es evaluar el límite $\lim_{D^* \rightarrow 0} [D^* \mathcal{F}(k)]$, lo cual requiere del conocimiento de $\mathcal{F}(k)$. Sin embargo en esta condición hay algo importante. Si $\lim_{D^* \rightarrow 0} [D^* \mathcal{F}(k)] = 0$, entonces *no es posible* por ningún motivo satisfacer la ec. (5.8), y por tanto, concluimos que la aproximación considerada para $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$ no tiene la capacidad de predecir el fenómeno de atrapamiento. Por supuesto, y como se ilustrará a continuación, aplicar la condición de atrapamiento, ec. (5.8), a diferentes expresiones aproximadas para $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$ puede ser, en algunos casos, muy sencillo y para otros se requerirán algunos desarrollos asintóticos para tiempos largos. El primer caso se ilustra al aplicar esta condición para ver si algunas aproximaciones sencillas para $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$, utilizadas en la ec. (5.6), tienen la capacidad de predecir el fenómeno de atrapamiento.

Una de las propuestas teóricas aproximadas para las funciones de dispersión intermedia, es utilizar las aproximaciones para tiempos cortos para $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$, $F_S(k, t) = \exp(-k^2 D_0 t)$ y $F(k, t) = \exp(-\frac{k^2 D_0}{S(k)} t)$. La utilización de esta aproximación en la ec. (5.2) para $\Delta \zeta^*(t)$, coincide con lo que se conoce como aproximación MMC1 [8]. Para este caso sencillo, se tiene que

$$\mathcal{F}(k) = \frac{S(k)}{k^2 D_0 \left[1 + \frac{1}{S(k)} \right]}, \quad (5.9)$$

Como $\mathcal{F}(k)$ es una función que no depende de D^* , no será posible satisfacer la

condición de atrapamiento, ya que $\lim_{D^* \rightarrow 0} [D^* \mathcal{F}(k, z = 0)] = 0$. De ahí concluimos que la aproximación MMC1 no tiene capacidad para predecir el atrapamiento entre las partículas de la suspensión coloidal bajo ninguna circunstancia. De igual forma sucede para la aproximación conocida como MMC2, en la cual $F_S(k, t)$ se aproxima por su valor a tiempos largos, $F_S(k, t) = e^{-k^2 D_L t}$, pero para $F(k, t)$ se continúan utilizando su aproximación de tiempos cortos. Esto conduce a

$$\mathcal{F}(k) = \frac{S(k)}{k^2 D_0 \left[D^* + \frac{1}{S(k)} \right]}, \quad (5.10)$$

y por tanto, $\lim_{D^* \rightarrow 0} [D^* \mathcal{F}(k)] = 0$. Así esta aproximación tampoco tiene la capacidad de describir la transición de atrapamiento.

Dentro de algunos intentos sencillos por proponer expresiones sencillas, pero más precisas para el propagador colectivo, encontramos una aproximación conocida como de Vineyard modificada [20], que expresa a $F(k, t)$ en términos de $F_S(k, t)$ a través de la expresión

$$F(k, t) = F_S \left(\frac{k}{\sqrt{S(k)}}, t \right) S(k). \quad (5.11)$$

Esta aproximación permite, a partir de $F_S(k, t)$, obtener la función de dispersión intermedia $F(k, t)$ correspondiente. Si seleccionamos para $F_S(k, t)$ la expresión de tiempos largos, $F_S(k, t) = \exp(-k^2 D_L t)$, entonces la expresión para $F(k, t)$ dentro de esta aproximación será simplemente $F(k, t) = \exp(-\frac{k^2 D_L}{S(k)} t)$. Al conjunto de estas dos ecuaciones nos referimos como aproximación de *Vineyard modificada de tiempos largos*. Para esta aproximación, $\mathcal{F}(k)$, se escribe como,

$$\mathcal{F}(k) = \frac{S(k)}{k^2 D_0 D^* \left[1 + \frac{1}{S(k)} \right]}, \quad (5.12)$$

de forma tal que,

$$\lim_{D^* \rightarrow 0} [D^* \mathcal{F}(k, z = 0)] = \frac{S^2(k)}{k^2 D_0 [S(k) + 1]}, \quad (5.13)$$

Sustituyendo este límite en la condición de atrapamiento, ec. (5.8), obtenemos la siguiente expresión:

$$1 = \int d\mathbf{k} \mathcal{G}(k) \frac{S^2(k)}{k^2 D_0 [S(k) + 1]}. \quad (5.14)$$

Esta relación constituye la condición de atrapamiento predicha por la aproximación Vineyard modificada de tiempos largos. Como $\mathcal{G}(k)$ depende de la dimensionalidad del sistema y de la fracción en volumen ϕ de la suspensión coloidal, también puede ser expresada como:

$$\phi = \frac{1}{b} \int_0^\infty dy y^{a-2} \frac{[S(y) - 1]^2}{[S(y) + 1]}, \quad (5.15)$$

donde $y \equiv k\sigma$ es el vector de onda adimensional, y a y b son parámetros que dependen de la dimensión del sistema, a saber

$$a = \begin{cases} 3 & \text{para } 2D \\ 4 & \text{para } 3D \end{cases}, \quad (5.16)$$

y

$$b = \begin{cases} 16 & \text{para } 2D \\ 36\pi & \text{para } 3D \end{cases}. \quad (5.17)$$

La ec. (5.15) nos parece muy interesante en cuanto a su sencillez y a la posibilidad de poder corroborar si predice correctamente la fracción en volumen de algún tipo de atrapamiento, como sería por ejemplo la transición vítrea ϕ_g . Uno de los sistemas coloidales de los que se ha estudiado con más detalle su diagrama de fases es el de esferas duras. En esta dirección, sobresale el trabajo experimental reportado por Pusey y van Megen (1987), quienes mostraron en un sistema de 9 muestras coloidales de partículas de PMMA, las diferentes fases: fluida, cristalina y vítrea [43]. Particularmente, observaron que la fase amorfa, es decir vítrea, se

presenta a una fracción en volumen $\phi_g \approx 0.57$. Con esta información en mente, nos dimos a la tarea de estimar la predicción cuantitativa de la ec. para el sistema de esferas duras. Para ello, obtuvimos los factores de estructura de la ecuación integral de la teoría de líquidos, conocida como de Percus-Yevick. Con estos insumos, la condición de atrapamiento en la ec. (5.2) nos dió una fracción de volumen para la transición de atrapamiento $\phi_a \approx 0.34$. Este valor es mucho menor al valor $\phi_g = 0.57$, reportado experimentalmente para el sistema. De hecho para $\phi_g = 0.34$ el sistema de esferas duras debe estar en su fase fluida (esto sucede para $\phi \leq 0.49$). Una situación similar ocurre para el sistema de discos duros en dos dimensiones, para el cual la condición de atrapamiento de la ec. (5.2) predice $\phi_a \approx 0.47$, siendo que ese sistema permanece en su estado fluido hasta $\phi_g \approx 0.69$.

De manera similar a los ejemplos anteriores, podríamos seguir considerando la condición de atrapamiento para diferentes aproximaciones sencillas para las funciones de dispersión intermedias $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$. Sin embargo, solo quisimos hacer notar con estos ejemplos que, a partir de la condición general de atrapamiento en la ec. (5.8), es posible obtener criterios relativamente sencillos que nos permiten estimar cualitativamente la posibilidad de una aproximación dada para $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$, de predecir o no el atrapamiento en un sistema coloidal modelo. Para el caso de aproximaciones teoricas más elaboradas de las funciones de dispersión intermedias $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$, la obtención de una condición de atrapamiento puede requerir de desarrollos matemáticos un poco más complejos, como veremos en la siguiente sección, en donde analizaremos las predicciones de nuestros esquemas autoconsistentes respecto de la existencia y localización de la transición vítrea. Como veremos ahí, el criterio general de atrapamiento, complementado con nuestro esquema autoconsistente para $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$, conduce a predicciones físicamente más razonables, y de hecho cualitativa y cuantitativamente muy satisfactorias.

5.3 Atrapamiento con la propuesta autoconsistente.

Como se presentó en el capítulo anterior, el conjunto de ecs. (4.28)-(4.31) constituyen la teoría autoconsistente propuesta, donde $\lambda(k)$ es una función interpoladora en principio desconocida, pero para la cual hemos adaptado la forma funcional de

la ec. (4.31). Esta forma funcional permite recuperar adecuadamente los límites exactos (vectores de onda grandes y pequeños) para la función $C_S(k, z)$. En lo que sigue, plantearémos una expresión para la condición de atrapamiento dentro de dicha propuesta autoconsistente.

Por comodidad en la notación, escribamos las expresiones para $F(k, z)$ y $F_S(k, z)$ como en las ecs. (4.1) y (4.3)

$$F(k, z) = \frac{S(k)}{z + \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k)}{1+C(k, z)}} \quad (5.18)$$

$$F_S(k, z) = \frac{1}{z + \frac{k^2 D_0}{1+C_S(k, z)}} \quad (5.19)$$

donde las funciones memoria $C(k, z)$ y $C_S(k, z)$ quedan relacionadas por una aproximación de Vineyard de orden mayor, que escribimos en general como

$$C(k, z) = g(k, z)C_S(k, z) + f(k, z), \quad (5.20)$$

y por la relación de cerradura

$$C_S(k, z) = C_S^{SEXP}(k, z) + [\Delta\zeta^*(z) - C_S^{SEXP}(k, z)] \lambda(k), \quad (5.21)$$

En la ec. (5.20) se han introducido las funciones $g(k, z)$ y $f(k, z)$, que serán las generatrices de diferentes familias de esquemas autoconsistentes. Por ejemplo, si definimos:

$$g(k, z) \equiv \frac{C_C^{SEXP}(k, z)}{C_S^{SEXP}(k, z)} \quad (5.22)$$

y

$$f(k, z) \equiv 0, \quad (5.23)$$

recuperamos el escenario autoconsistente a nivel de las ecs. (4.28)-(4.31), que se discutió en el capítulo anterior, y que resultó ser una excelente propuesta para

estudiar el comportamiento de sistemas fuertemente interactuantes, en el régimen de tiempos intermedios y largos. Otra propuesta interesante es,

$$g(k, z) \equiv 1 \quad (5.24)$$

y

$$f(k, z) \equiv C_C^{SEXP}(k, z) - C_S^{SEXP}(k, z), \quad (5.25)$$

que relaciona de forma sencilla las funciones memoria $C(k, z)$ y $C_S(k, z)$, y que como veremos mas adelante, tendrá ventajas para sistemas coloidales con potenciales par discontinuos tales como el de esferas duras. Estos son sólo dos ejemplos de aproximaciones específicas que aquí consideraremos, pero por un momento, $g(k, z)$ y $f(k, z)$, se tomarán totalmente arbitrarias.

Apliquemos ahora el criterio general de atrapamiento, ec. (5.8), utilizando la aproximación implícita en el esquema autoconsistente para $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$ de las ecs. (5.18)-(5.21). Para esto, necesitamos mostrar que el límite de $[D^* \mathcal{F}(k)]$ cuando $D^* \rightarrow 0$ es finito, y evaluar dicho límite. Esto es equivalente a mostrar que $\lim_{D^* \rightarrow 0} \mathcal{F}(k) = F^0(k)/D^*$, con $F^0(k) \neq 0$, es decir, que $\mathcal{F}(k)$ puede diverger como D^{*-1} cuando $D^* \rightarrow 0$. Puesto que $\mathcal{F}(k)$ es la integral temporal de 0 a ∞ del producto $[F(k, t)F_S(k, t)]$, cuyos factores no pueden tener un valor infinito para ningún valor de sus variables k o t , tenemos que dicha divergencia de $\mathcal{F}(k)$ solo puede provenir de un decaimiento temporal muy lento del producto $[F(k, t)F_S(k, t)]$, que haga divergente la integral que define a $\mathcal{F}(k)$. Así debemos investigar el comportamiento asintótico a tiempos largos de $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$. Aunque dicho comportamiento asintótico puede ser muy complejo, y en particular, ni siquiera ser analítico en t , lo más sencillo es adoptar un modelo analítico sencillo para su análisis. De esta forma, vamos a suponer aquí que el límite asintótico de $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$ puede ser representado por un término exponencial, que enseguida obtendremos a partir de las ecs. (5.18)-(5.21), en forma tal que la solución de estas ecuaciones para $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$ puede ser escrita como

$$F_S(k, t) = A(k) \exp(-B(k)t) + F_S^R(k, t) \quad (5.26)$$

y

$$F(k, t) = P(k) \exp(-Q(k)t) + F^R(k, t). \quad (5.27)$$

Introducimos ahora la hipótesis de que es sólo la contribución asintótica exponencial la que puede hacer de largo alcance en el tiempo a $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$, mientras que las funciones $F^R(k, t)$ y $F_S^R(k, t)$ permanecen siempre de corto alcance en el tiempo (es decir, su integral temporal es finita). Entonces, la integral $\mathcal{F}(k)$ del producto $[F(k, t)F_S(k, t)]$ y puede ser escrita como

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(k) = & \int_0^\infty dt A(k) P(k) e^{-[B(k)+Q(k)]t} + A(k) \int_0^\infty dt e^{-B(k)t} F^R(k, t) + \\ & P(k) \int_0^\infty dt e^{-Q(k)t} F_S^R(k, t) + \int_0^\infty dt F_S^R(k, t) F(k, t), \end{aligned}$$

y será tal que sus tres últimos términos por fuerza serían siempre finitos. Así la única posibilidad de divergencia de $\mathcal{F}(k)$ cuando $D^* \rightarrow 0$, debe ser explorada en el primer término, es decir, esperamos que

$$\lim_{D^* \rightarrow 0} \left\{ D^* \frac{A(k)P(k)}{B(k) + Q(k)} \right\} \neq 0. \quad (5.28)$$

Para que esto suceda, debe ocurrir, por ejemplo, que tanto $B(k)$ como $Q(k)$ van a cero con D^* cuando $D^* \rightarrow 0$, y que $A(k)$ y $P(k)$ permanecen finitas. Como veremos enseguida, este escenario es precisamente el que se desprende del esquema autoconsistente en las ecs. (5.18)-(5.21). De esta forma, el criterio general de atrapamiento, ec. (5.8), tomará en este caso la siguiente forma

$$1 = \int_0^\infty dk \mathcal{G}(k) \lim_{D^* \rightarrow 0} \left\{ D^* \frac{A(k)P(k)}{B(k) + Q(k)} \right\}. \quad (5.29)$$

Para hacer explícito este criterio, lo que se requiere ahora es evaluar $A(k)$, $P(k)$, $B(k)$ y $Q(k)$, a partir de las ecs. (5.18)-(5.21). Para esto necesitamos desarrollar su expansión a tiempos largos.

El régimen de tiempos largos en el espacio recíproco de Laplace, es equivalente al régimen de frecuencia z pequeña. En este sentido, las formas asintóticas a tiempos largos de las funciones de dispersión intermedias $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$ que nos interesan, las obtendremos mediante desarrollos en serie de Taylor alrededor de la frecuencia $z = 0$.

Como en las expresiones para los propagadores $F(k, z)$ y $F_S(k, z)$, ecs. (5.18) y (5.19) respectivamente, aparecen las funciones de memoria $C(k, z)$ y $C_S(k, z)$, iniciemos expresándolas en su desarrollo en serie de Taylor alrededor de $z = 0$ como:

$$C(k, z) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{c^{(l)}(k)z^l}{l!}. \quad (5.30)$$

y

$$C_S(k, z) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{c_S^{(l)}(k)z^l}{l!}, \quad (5.31)$$

Sustituyendo las aproximaciones a primer orden de $C(k, z)$ y $C_S(k, z)$ en las ecs. (5.18) y (5.19), podremos expresar sus formas asintóticas a bajas frecuencias como:

$$F_S(k, z \rightarrow 0) \sim \frac{A(k)}{z + B(k)} \quad (5.32)$$

$$F(k, z \rightarrow 0) \sim \frac{P(k)}{z + Q(k)} \quad (5.33)$$

cuya transformación inversa de Laplace corresponde a los términos asintóticos exponenciales de $F_S(k, t)$ y $F(k, t)$ en las ecs. (5.26) y (5.27). Las expresiones de los coeficientes $A(k)$, $B(k)$, $P(k)$ y $Q(k)$ (ver Apéndice B) dependen a su vez de los momentos a z pequeñas de las funciones de memoria $C_S(k, z)$ y $C(k, z)$, a saber

$$A(k) = \frac{1}{1 - \frac{k^2 D_0 c_S^{(1)}(k)}{(1 + c_S^{(0)}(k))^2}}, \quad (5.34)$$

$$P(k) = \frac{S(k)}{1 - \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k) c^{(1)}(k)}{(1 + c^{(0)}(k))^2}}, \quad (5.35)$$

$$B(k) = \frac{k^2 D_0}{(1 + c_S^{(0)}(k))} A(k), \quad (5.36)$$

y

$$Q(k) = \frac{k^2 D_0 S(k)^{-2}}{(1 + c^{(0)}(k))} P(k), \quad (5.37)$$

donde los momentos $c^{(l)}(k)$ y $c_S^{(l)}(k)$ dependen tanto de la función interpoladora como de las funciones generatrices $g(k, z)$ y $f(k, z)$. En el Apéndice B se presentan las ecuaciones importantes para la obtención de $c_S^{(0)}(k)$, $c_S^{(1)}(k)$, $c^{(0)}(k)$ y $c^{(1)}(k)$. Aquí sólo se incluyen sus formas finales

$$c_S^{(0)}(k) = \alpha_S(k) [1 - \lambda(k)] + a^0 \lambda(k), \quad (5.38)$$

$$c^{(0)}(k) = g_0(k) c_S^{(0)}(k) + f_0(k), \quad (5.39)$$

$$c_S^{(1)}(k) = \lambda(k) a^1 - \frac{\alpha_S(k)}{l_S(k)} [1 - \lambda(k)], \quad (5.40)$$

y

$$c^{(1)}(k) = g'_0(k) c_S^{(0)}(k) + g_0(k) c_S^{(1)}(k) + f'_0(k). \quad (5.41)$$

En estas expresiones hemos definido $a^0 \equiv \Delta \zeta^* = \Delta \zeta^*(z = 0)$, $a^1 \equiv \Delta \zeta'^*(z = 0)$, $g_0(k) \equiv g(k, z = 0)$, $g'_0(k) \equiv g'(k, z = 0)$, $f_0(k) \equiv f(k, z = 0)$ y $f'_0(k) \equiv f'(k, z = 0)$. Además por brevedad en la notación hemos definido $\alpha_S \equiv c_S(k)/l_S(k)$, donde los coeficientes $c_S(k) \equiv k^2 D_0 \chi_S(k)$ y $l_S(k) \equiv z_l^{(S)}(k)$ se refieren a la amplitud y la frecuencia que aparecen en la ec. (4.18) del Capítulo 4 para las memoria self de la aproximación SEXP.

Sustituyendo ahora estas expresiones para los coeficientes $A(k)$, $B(k)$, $P(k)$ y $Q(k)$, ecs. (5.34)-(5.37), y tomando el límite correspondiente (ver Apéndice B), tenemos que el criterio de atrapamiento de la ec. (5.29) puede ser escrita como

$$\int_0^{\infty} \frac{dk\mathcal{G}(k)}{\frac{k^2 D_0 S^{-1}(k)}{\lambda(k)} \left\{ \left[1 + \frac{S^{-1}(k)}{g_0(k)} \right] - \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k)}{\lambda^2(k) g_0(k)} \left[\gamma_S + \frac{\gamma_C}{g_0(k)} \right] \right\}} = 1, \quad (5.42)$$

donde hemos definido los parámetros γ_S y γ_C como,

$$\gamma_S \equiv \lim_{D^* \rightarrow 0} \left[D^{*2} c_S^{(1)}(k) \right], \quad (5.43)$$

y

$$\gamma_C \equiv \lim_{D^* \rightarrow 0} \left[D^{*2} c_C^{(1)}(k) \right]. \quad (5.44)$$

Cabe hacer notar que para la obtención de la ec. (5.42), hemos considerado que la función $f(k, z)$ y su primera derivada, tienen un comportamiento regular en el régimen de tiempos asintóticamente largos, es decir, $\lim_{D^* \rightarrow 0} [D^* f(k, z=0)] \rightarrow 0$ y $\lim_{D^* \rightarrow 0} [D^* f'(k, z=0)] \rightarrow 0$. Esto es evidente para los ejemplos ilustrativos de $f(k, z)$ y $g(k, z)$ dados al inicio de esta sección.

Haciendo uso de las expresiones para $c_S^{(1)}(k)$ y $c_C^{(1)}(k)$, ecs. (5.40) y (5.41), y tomando los límites correspondientes, es posible escribir las ecs. (5.43) y (5.44), como

$$\gamma_S = \gamma \lambda(k) \quad (5.45)$$

y

$$\gamma_C = g_0(k) \gamma_S, \quad (5.46)$$

donde ahora,

$$\gamma \equiv \lim_{D^* \rightarrow 0} [D^{*2} a_1]. \quad (5.47)$$

Sustituyendo las ecs. (5.45)-(5.47) en la ec. (5.42), es posible expresar a ésta como

$$\int_0^{\infty} \frac{dk \mathcal{G}(k) \lambda^2(k) S^2(k)}{k^2 D_0 \left\{ \lambda(k) \left[S(k) + \frac{1}{g_0(k)} \right] - \frac{2k^2 D_0}{g_0(k)} \gamma \right\}} = 1. \quad (5.48)$$

Este es finalmente el criterio general de atrapamiento predicho por nuestro esquema general autoconsistente. En él interviene aún un parámetro desconocido, γ , definido en la ec. (5.47) en términos del límite del primer momento de $\Delta \zeta^*(z)$. La evaluación de esta cantidad sigue procesos algebraicos similares a los que condujeron a la condición de atrapamiento misma, los cuales están detallados en el Apéndice B. Ahí se demuestra finalmente que γ está dada por la solución de la siguiente ecuación

$$\gamma = - \int_0^{\infty} \frac{dk \mathcal{G}(k) \lambda^2(k) S^2(k)}{k^4 D_0^2 \left\{ \lambda(k) \left[S(k) + \frac{1}{g_0(k)} \right] - \frac{2k^2 D_0}{g_0(k)} \gamma \right\} \left\{ \frac{1}{\lambda(k) - k^2 D_0 \gamma} + \frac{S^{-1}(k)}{\lambda(k) g_0(k) - k^2 S^{-1}(k) D_0 \gamma} \right\}}. \quad (5.49)$$

Esta es la expresión con la que evaluaremos γ . Como puede observarse, es una ecuación trascendente para γ y por tanto habremos de resolverla numéricamente con algún procedimiento iterativo. Sustituyendo dicha solución en la ec. (5.48) nos permitirá analizar la condición de atrapamiento del procedimiento autoconsistente propuesto. Dicho de otra forma, la situación de atrapamiento en la propuesta autoconsistente conlleva la solución simultánea de dos ecuaciones: la condición de atrapamiento en la ec. (5.48) y la ecuación para el parámetro γ dada por la ec. (5.49). De esta forma, estamos listos para aplicar el criterio de atrapamiento predicho por cualquiera de los esquemas autoconsistentes que resulten de las diferentes opciones para las funciones generatrices $g(k, z)$ y $f(k, z)$ y para la función interpoladora $\lambda(k)$.

5.4 Estimaciones numéricas

Como se ha señalado ya, para analizar la condición de atrapamiento de la propuesta autoconsistente, ec. (5.48), se requiere de la solución tanto de la propia condición como de la ecuación para γ . Sin embargo, dichas ecuaciones requieren de la selección de las funciones generatrices $f(k, z)$ y $g(k, z)$ que aparecen en la función memoria colectiva $C(k, z)$ en la ec. (5.20). En esta sección trataremos de ilustrar

el criterio general de atrapamiento obtenido de nuestra propuesta autoconsistente, para algunos casos interesantes e ilustrativos, como son los de sistemas coloidales de esferas duras y de Yukawa en tres dimensiones, para los que tenemos información de su transición vítrea. Por otra parte, aplicamos el criterio de atrapamiento para los mismos sistemas pero en el caso bidimensional, y *predecimos* los valores de las fracciones en volumen para las que se espera atrapamiento.

Como se indicó en la presentación de la sección anterior, un caso particularmente interesante, es el siguiente:

$$g(k, z) \equiv 1 \quad (5.50)$$

y

$$f(k, z) \equiv C_C^{SEXP}(k, z) - C_S^{SEXP}(k, z), \quad (5.51)$$

donde $C_S^{SEXP}(k, z)$ y $C_C^{SEXP}(k, z)$ son las funciones de memoria self y colectiva de la aproximación exponencial simple. Sustituyendo las ecs. (5.50) y (5.51) en la condición de atrapamiento, se obtiene

$$\int_0^\infty \frac{dk \mathcal{G}(k) \lambda^2(k) S^2(k)}{k^2 D_0 \{ \lambda(k) [S(k) + 1] - 2k^2 D_0 \gamma \}} = 1, \quad (5.52)$$

donde, para este caso, el parámetro γ es la solución de la ecuación

$$\gamma = - \int_0^\infty \frac{dk \mathcal{G}(k) \lambda^2(k) S^2(k)}{k^4 D_0^2 \{ \lambda(k) [S(k) + 1] - 2k^2 D_0 \gamma \} \left\{ \frac{1}{\lambda(k) - k^2 D_0 \gamma} + \frac{S^{-1}(k)}{\lambda(k) - k^2 D_0 S^{-1} \gamma} \right\}}. \quad (5.53)$$

Esta condición tiene la enorme ventaja de requerir como único insumo estático a $S(k)$, por lo que es aplicable a sistemas de esferas duras. Asimismo, en esta condición de atrapamiento aparece explícitamente la función interpoladora $\lambda(k)$, la cuál, como se ha discutido en los capítulos anteriores, es un elemento desconocido de la teoría autoconsistente. Si se desea implementar este esquema de atrapamiento, deberemos entender mejor su papel en la aplicación de esta teoría al régimen de tiempos asintóticamente largos. La función interpoladora no es totalmente

arbitraria. Por construcción, sabemos que $\lim_{k \rightarrow 0} \lambda(k) = 1$, en cuyo caso la función memoria $C_S(k, z)$ coincide con $\Delta\zeta^*(z)$ ubicándonos en un régimen de tiempos francamente grandes, y por el contrario, el $\lim_{k \rightarrow \infty} \lambda(k) = 0$ en el que se aproxima $C_S(k, z) \approx C_S^{SEXP}(k, z)$, propia de tiempos cortos. En este contexto, extraemos dos conclusiones cualitativamente interesantes: si extendemos el $\lim_{k \rightarrow \infty} \lambda(k) = 0$ para *todo* vector de onda, i.e. si extrapolamos la dinámica de tiempos cortos a toda k , se concluye de inmediato de las ecs. (5.52) y (5.53), que la teoría no predice atrapamiento. En otras palabras, la aproximación SEXP (que ciertamente no es autoconsistente), no contiene los elementos para describir este tipo de transiciones. Si por el contrario, extendemos el $\lim_{k \rightarrow 0} \lambda(k) = 1$ para *todo* vector de onda, i.e. extrapolar la dinámica de tiempos largos a toda k , obtenemos una condición de atrapamiento como la siguiente,

$$1 = \int_0^\infty \frac{dk \mathcal{G}(k) S^2(k)}{k^2 D_0 \{ [1 + S(k)] - 2k^2 D_0 \gamma \}}. \quad (5.54)$$

Esta relación, manifiesta la posibilidad de predecir la fenomenología de atrapamiento. Si la aplicamos para el caso de esferas duras nos predice un atrapamiento para una fracción de volumen $\phi_a \approx 0.46$. Aunque este resultado es ligeramente mejor que la correspondiente predicción de la aproximación de Vineyard modificada de tiempos largos, es aún deficiente. No es difícil mostrar, de hecho, que la condición anterior ec. (5.54), contiene como caso particular a la condición de atrapamiento para la aproximación Vineyard de tiempos largos (ec. (5.14)) que se obtuvo al inicio del capítulo; baste aproximar $\gamma = 0$, para reproducir dicho resultado.

Otras posibilidades respecto de la función interpoladora sería considerar un escenario intermedio, que medie entre las extrapolaciones anteriores. Una de estas es la función interpoladora $\lambda(k)$ que en el capítulo anterior se concluyó que era la óptima para la descripción de propiedades dinámicas del sistema modelo estudiado ahí. Dicha función interpoladora es la siguiente

$$\lambda(k) = \frac{1}{1 + \left(\frac{k}{k_{\min}} \right)^2}. \quad (5.55)$$

Sustituyendo $\lambda(k)$ en la condición de atrapamiento, ec. (5.48), se obtiene

$$1 = \int_0^{\infty} \frac{dk \mathcal{G}(k) S^2(k)}{k^2 D_0 \left[1 + \left(\frac{k}{k_{\min}} \right)^2 \right]^2 \left\{ \frac{[1+S(k)]}{\left[1 + \left(\frac{k}{k_{\min}} \right)^2 \right]} - 2k^2 D_0 \gamma \right\}}, \quad (5.56)$$

la cual habrá de resolverse simultáneamente con la ec. (5.53), con $\lambda(k)$ dada por la ec. (5.55). Hemos hecho este ejercicio retomando el caso particular de un sistema de esferas duras, y hemos obtenido que el valor para la fracción en volumen de atrapamiento ϕ_a , calculado con la ec. (5.56) y considerando los mismos factores de estructura (Percus-Yevick), es $\phi_a \approx 0.56$. Este resultado resulta ser muy satisfactorio, considerando que, como se señaló antes, la transición vítrea de este tipo de sistemas se ha observado a una fracción en volumen $\phi_g \sim 0.57$.

Otro sistema interesante es el de una suspensión coloidal de partículas de Yukawa. Löwen [44] ha estudiado la transición vítrea para este tipo de sistemas, analizando la relajación temporal de la parte self $G_S(r, t)$ de la función de van Hove, mediante experimentos de simulación con dinámica browniana y Montecarlo. Concretamente, para un potencial de interacción par escrito de la forma

$$\beta u(r') = \frac{z^*}{T^* n^{*1/3}} \frac{e^{-\kappa^* n^{*1/3} r'}}{r'} \quad (5.57)$$

donde se han definido las variables reducidas, $n^* \equiv n\sigma^3$, $T^* = 1/\beta U_0$, $z^* = \frac{z_i z_j}{z^2} e\kappa^*$ y $\kappa^* = \kappa a$, y la posición radial r se mide en unidades arbitrarias a , i.e. $r' \equiv r/a$. Löwen reporta que para $\kappa^* = 7$ y n^* fija, su análisis le permite diagnosticar una transición vítrea para valores de la temperatura reducida T^* comprendidos entre $0.115 < T_g^* < 0.12$. Hemos aplicado a este caso reportado por Löwen, nuestra propuesta de condición de atrapamiento de la ec. (5.56), con la misma función interpoladora de la ec. (5.55), para $n^* = 0.00083$. Los factores de estructura se han obtenido también de la solución de ecuaciones integrales de líquidos, solo que en este caso con la aproximación de Roger-Young [45], y hemos encontrado que se predice el atrapamiento del sistema a una temperatura reducida $T_a^* \approx 0.13$. Este resultado nos parece también satisfactorio e indicativo de que la propuesta de condición de atrapamiento en la ecs. (5.56) y (5.53) no solo predice correctamente la presencia de la transición, sino también su localización en un muy buen nivel de acuerdo cuantitativo.

Hemos extendido el cálculo de la condición de atrapamiento del sistema modelo de Löwen, para valores de $2 \leq \kappa^* \leq 10$, con el objetivo de generar un *diagrama de fases* que nos indique la transición del régimen difusión-atrapamiento. En la figura 5.1 se presentan los resultados correspondientes. Como es de esperarse, conforme se incrementa la constante de apantallamiento κ^* , el atrapamiento se presenta a una T^* mayor (es decir a una constante del potencial menor), y viceversa.

Por otra parte, como en este caso el potencial de interacción par es continuo, podemos aplicar también la condición de atrapamiento para el caso en que las funciones generatrices son definidas como,

$$g(k, z) \equiv C_C^{SEXP}(k, z)/C_S^{SEXP}(k, z) \quad (5.58)$$

y

$$f(k, z) \equiv 0. \quad (5.59)$$

y con la función interpoladora $\lambda(k)$ dada por la ec. (5.55). Esto corresponde al esquema autoconsistente propuesto aplicado en detalle en el capítulo anterior de esta tesis.

Como $g_0 = g(k, z = 0)$, para $g(k, z)$ dada por la ec. (5.58), tendremos que $g_0 = \alpha_C/\alpha_S$, donde $\alpha_S = c_S(k)/l_S(k)$ y $\alpha_C = c_C(k)/l_C(k)$, que requieren del cálculo de los primeros momentos de las funciones de dispersión intermedia $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$. Sustituyendo esta información en la condición de atrapamiento, ecs. (5.48) y (5.49), hemos obtenido que el atrapamiento del sistema se predice para $T_a^* \approx 0.14$. Este resultado nos indica que, al menos para este caso reportado por Löwen, la condición de atrapamiento, en cualesquiera de sus dos versiones presentadas aquí, es capaz de predecir correctamente el fenómeno de atrapamiento. Si bien es cierto que existe discrepancia entre los valores predichos para la temperatura reducida de atrapamiento T_a^* , consideramos que esta es pequeña, tomando en cuenta el nivel exploratorio en el que están ubicadas estas cuantificaciones, y las incertidumbres en la estimación de las simulaciones de Löwen. Sin embargo, nos permiten tener una apreciación de la sensibilidad de las condiciones de atrapamiento al comportamiento de tiempos cortos de la dinámica coloidal.

Para finalizar, y tomando en cuenta la simplicidad de la condición de atrapamiento, en tanto a que es suficiente conocer la estructura de la suspensión para

explorar la posibilidad de dicha transición, hemos aplicado la mas sencilla de ellas (ecs. (5.52) y (5.53)) a una suspensión de discos duros, obteniendo atrapamiento para $\phi_a \approx 0.73$ ($\phi \equiv \pi n^*/4$). Igualmente, para una suspensión de discos de Yukawa, con $K = 500$ y $z = 0.15$, dicha condición predice atrapamiento para $\phi_a \approx 0.12$. Hemos buscado en la literatura información sobre transiciones vítreas en sistemas bidimensionales sin mucho éxito, de forma que a este nivel, los números anteriores tienen un carácter de predicción teórica, que creemos, sin embargo, pronto tendrán una corroboración experimental o de simulación.

Como se indicó al inicio del capítulo, éste tiene un carácter exploratorio, y como tal consideramos que la propuesta de condiciones de atrapamiento, dentro de las cuales se incluye la que corresponde a nuestro esquema autoconsistente, nos facilita una visión cualitativamente aceptable del fenómeno de atrapamiento. Por otra parte, las evidencias cuantitativas obtenidas con la condición de atrapamiento autoconsistente para los sistemas coloidales de esferas duras y fluidos de Yukawa presentados, nos permite ser optimistas respecto de su capacidad para predecir de forma sencilla un fenómeno tan complejo. Esta exploración justifica, a nuestro juicio, un estudio más completo de la evolución temporal que nos permita analizar desde las primeras etapas de la dinámica coloidal hasta la situación de atrapamiento estructural.

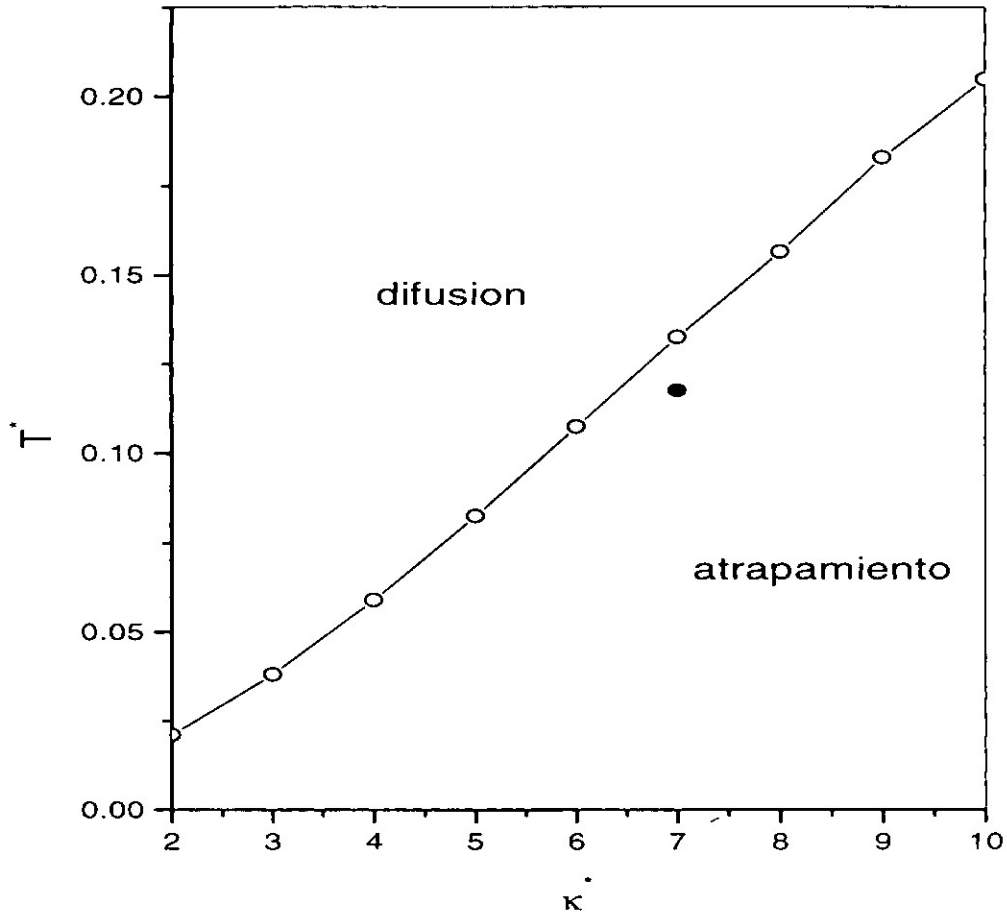


FIGURA 5.1. Diagrama de fases para un sistema coloidal de partículas de Yukawa con $\phi = 4.4 \times 10^{-4}$. Los círculos abiertos corresponden a las predicciones de nuestra condición de atrapamiento de la ec. (5.56). Se indica con un círculo sólido el valor reportado por Lówen para $\kappa^* = 7$.

Capítulo 6

Conclusiones

Las contribuciones generales de este trabajo de tesis son fundamentalmente tres:

- Se han obtenido expresiones exactas para las funciones de dispersión intermedia $F(k, z)$ y $F_S(k, z)$ en el régimen sobreamortiguado, siguiendo el formalismo de la ecuación generalizada de Langevin y el procedimiento de la contracción de la descripción [46];
- Se ha propuesto una teoría autoconsistente para la descripción de la dinámica colectiva de una suspensión coloidal monodispersa en ausencia de interacciones hidrodinámicas [37, 47]; y
- Se ha presentado una exploración del régimen de tiempos asintóticamente largos, en los cuales puede presentarse el fenómeno de transición vítrea. Particularmente, hemos aplicado la teoría autoconsistente que se presenta en esta tesis, para obtener una *condición de atrapamiento* que permite predecir las condiciones bajo las cuales se puede presentar, o no, la transición vítrea.

De forma más precisa y en términos de las conclusiones que podemos obtener de los capítulos centrales de esta tesis, podemos señalar:

En el Capítulo 3 hemos abordado un aspecto particular de la teoría de la dinámica coloidal, a saber, el procedimiento formal para tomar el límite de sobreamortiguamiento en las expresiones generales para $F(k, z)$ and $F_S(k, z)$ derivadas de la dinámica microscópica representada por la ecuación de Langevin de N partículas. Esto nos lleva a nuestros resultados principales, las expresiones para $F(k, z)$ y $F_S(k, z)$ en las ecs. (3.63) y (3.64), válidas en el régimen difusivo (o sobreamortiguado). Estas expresiones escriben a $F(k, z)$ y $F_S(k, z)$ en términos de propiedades exclusivamente de estructurales estáticas y funciones de memoria indeterminadas, $\Delta L_{UU}(k, z)$ y $\Delta L_{UU}^{(S)}(k, z)$, respectivamente. Se demostró que la más trivial de estas aproximaciones, que consiste en aproximar $\Delta L_{UU}(k, z) =$

$\Delta L_{UU}^{(S)}(k, z) = 0$, corresponde a uno de los esquemas aproximados más usados hasta ahora en dinámica coloidal, a saber, la aproximación exponencial simple SEXP. Dicho esquema está orientado, por construcción, a describir las propiedades dinámicas en los regímenes de tiempos cortos e intermedios que frecuentemente se registran en experimentos de dispersión dinámica de luz o en simulaciones de dinámica browniana.

En el Capítulo 4 hemos presentado nuestra propuesta para una teoría autoconsistente. Esta teoría fue construida sobre la base de tres ingredientes fundamentales: a) los resultados exactos para $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$ en términos de una jerarquía de funciones de memoria, derivadas de la aplicación del formalismo de la EGL en el capítulo 3, b) la propuesta de conexiones tipo Vineyard entre $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$, a través de sus respectivas funciones de memoria, y c) una relación de cerradura entre las funciones de memoria y la función de fricción dependiente del tiempo $\Delta\zeta(t)$, también obtenida dentro del formalismo de la EGL. Como resultado, hemos obtenido un sistema de ecuaciones autoconsistentes resumidos en las ecs. (4.28)-(4.31), que involucran solo a $F(k, t)$, $F_S(k, t)$ y $\Delta\zeta(t)$. Las otras cantidades que entran en estas ecuaciones son las propiedades estáticas, que pueden ser calculadas en términos solamente de la función de distribución radial $g(r)$. El único elemento que se dejó inicialmente indeterminado en nuestro sistema autoconsistente de ecuaciones es la función interpoladora $\lambda(k)$. Sin embargo, del análisis de sus comportamientos límite, exploramos una familia de funciones interpoladoras $\lambda(k)$. En ausencia de un principio más fundamental para determinar $\lambda(k)$, procedimos a fijar los parámetros ν y k_C en la ec. (4.31) a través de la calibración de nuestra teoría mediante la comparación de sus resultados para diferentes valores de ν y k_C con los resultados de los experimentos de simulación de dinámica browniana. El poder cuantitativamente predictivo de nuestra teoría se ilustra al comparar sus resultados con los datos de simulación para un sistema modelo bidimensional de partículas de Yukawa. A la luz de estos resultados podemos decir que la teoría autoconsistente propuesta es capaz de describir las propiedades dinámicas contenidas en $F(k, t)$ para un amplio intervalo de condiciones, incluyendo sistemas fuertemente correlacionados, a los tiempos mas largos accesibles a nuestros cálculos numéricos.

En el Capítulo 5, se aborda el régimen de tiempos extremadamente largos, en el cual puede presentarse la transición vítrea para sistemas fuertemente interac-

tuantes o concentrados. Concretamente, basados en el hecho de que la transición vítrea de suspensiones coloidales conlleva el atrapamiento estructural de las partículas coloidales, y por consecuencia, el abatimiento completo de su movilidad de tiempos largos, es decir $D_L \rightarrow 0$, se encuentra una relación que, involucrando exclusivamente propiedades estructurales, nos lleva a predecir bajo qué condiciones es posible que se presente dicho fenómeno. A estas relaciones las llamamos *condiciones de atrapamiento*, y las ecs. (5.48) y (5.49), constituyen la propuesta más general dentro de nuestro esquema autoconsistente. Como ejemplo de las posibilidades que brinda dicha condición de atrapamiento, la hemos aplicado al caso de un sistema coloidal de esferas duras, prediciendo que para una fracción de volumen $\phi_a \approx 0.56$ se predice su transición vítrea. Este resultado es muy satisfactorio, ya que el valor para ϕ en la transición vítrea determinado experimentalmente es de 0.57.

Capítulo 7

Apéndices

7.1 Apéndice A: Correlaciones estáticas

En este apéndice se presenta el cálculo de las correlaciones estáticas básicas necesarias para plantear la descripción dinámica colectiva de la ec. (3.37). La referencia obligada y la notación seleccionada corresponde a P. Schofield [42].

7.1.1 Definiciones fundamentales

Variables Dinámicas

$$n(\mathbf{k}, t) = \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{k}, t) = \sum_{i=1}^N v_i(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}$$

$$\sigma^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = \sum_{i=1}^N \left\{ M v_i^\alpha v_i^\beta - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{r_{ij}^\alpha} P_k(r_{ij}) \right\} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}$$

$$P_k(r_{ij}) = r_{ij} \frac{dV}{dr_{ij}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} - 1}{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}}$$

Ecuación de Continuidad

$$\frac{\partial n(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = i\mathbf{k} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{k}, t)$$

Ecuación de Momento

$$\frac{\partial \mathbf{j}(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{k}, t)$$

Promedios

$$\langle A \rangle = \frac{1}{V} \{A\}_{av}$$

$$\{A\}_{av} = \frac{\int \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) e^{-\beta \mathcal{H}}}{\int \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta \mathcal{H}}}$$

Estacionaridad

$$\left\langle \frac{dA(-\mathbf{k})}{dt} B(\mathbf{k}) \right\rangle = \left\langle A(-\mathbf{k}) \frac{dB(\mathbf{k})}{dt} \right\rangle$$

Funciones de Distribución

$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{V^N N!}{N^n (N-n)!} \frac{\int d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U_N}}{\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U_N}}$$

Factor de Estructura

$$S(k) = 1 + n \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} h(\mathbf{r})$$

Correlación entre las Componentes Longitudinales del Tensor de Esfuerzos

$$\langle \sigma^{zz}(-\mathbf{k}) \sigma^{zz}(\mathbf{k}) \rangle = nk_B T \left\{ 3k_B T + n \int d\mathbf{r} g(r) \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \frac{[1 - \text{Cos}(kz)]}{k^2} \right\}$$

Separaciones Básicas

$$\sigma_K^{zz}(\mathbf{k}, t) = \sum_{i=1}^N M v_{iz}^2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}$$

$$\sigma_U^{zz}(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \left(\frac{r_{ij}^z}{r_{ij}} \right)^2 P_k(r_{ij}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}$$

$$\sigma^{zz}(\mathbf{k}, t) = \sigma_K^{zz}(\mathbf{k}, t) + \sigma_U^{zz}(\mathbf{k}, t)$$

7.1.2 Cálculo de correlaciones

$$\langle \delta\sigma_K^{zz}(-\mathbf{k}) \delta\sigma_K^{zz}(\mathbf{k}) \rangle = 2n(k_B T)^2 + n(k_B T)^2 S(k) \quad (7.1)$$

$$\begin{aligned} \langle \delta\sigma_K^{zz}(-\mathbf{k}) \delta\sigma_K^{zz}(\mathbf{k}) \rangle &= \langle [\sigma_K^{zz}(-\mathbf{k}) - \langle \sigma_K^{zz}(-\mathbf{k}) \rangle] [\sigma_K^{zz}(\mathbf{k}) - \langle \sigma_K^{zz}(\mathbf{k}) \rangle] \rangle \\ &= \langle \sigma_K^{zz}(-\mathbf{k}) \sigma_K^{zz}(\mathbf{k}) \rangle \\ &= M^2 \langle \sum_i \sum_j v_{iz}^2 v_{jz}^2 e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} \rangle \\ &= M^2 \langle N v_{1z}^4 + N(N-1) v_{1z}^2 v_{2z}^2 e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} \rangle \\ &= nM^2 \{ v_{1z}^4 + (N-1) v_{1z}^2 v_{2z}^2 e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} \}_{av} \\ &= nM^2 \left[\{ v_{1z}^4 \}_{av} + (N-1) \{ v_{1z}^2 \}_{av}^2 \{ e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} \}_{av} \right] \end{aligned}$$

como.

$$\begin{aligned} \{ v_{1z}^4 \}_{av} &= \frac{3(k_B T)^2}{M^2} \\ \{ v_{1z}^2 \}_{av} &= \frac{k_B T}{M} \\ \{ e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} \}_{av} &= \frac{n}{(N-1)} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} g(r) \end{aligned}$$

entonces.

$$\begin{aligned}
\langle \delta\sigma_K^{zz}(-\mathbf{k})\delta\sigma_K^{zz}(\mathbf{k}) \rangle &= 3n(k_B T)^2 + n(k_B T)^2 \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} g(r) \\
&= 3n(k_B T)^2 + n(k_B T)^2 \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} h(r) + n(k_B T)^2 \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\
&= 3n(k_B T)^2 + n(k_B T)^2 [S(k) - 1] + n(k_B T)^2 \delta(\mathbf{k}) \\
\langle \delta\sigma_K^{zz}(-\mathbf{k})\delta\sigma_K^{zz}(\mathbf{k}) \rangle &= 2n(k_B T)^2 + n(k_B T)^2 S(k)
\end{aligned}$$

en los desarrollos anteriores se ha hecho uso del Teorema de Equipartición de la Energía y de que $\delta(\mathbf{k}) = 0$, para $\mathbf{k} \neq 0$.

$$\langle \delta\sigma_K^{zz}(-\mathbf{k})\delta\sigma_U^{zz}(\mathbf{k}) \rangle = n(k_B T)^2 [1 - S(k)] \quad (7.2)$$

$$\begin{aligned}
\langle \delta\sigma_K^{zz}(-\mathbf{k})\delta\sigma_U^{zz}(\mathbf{k}) \rangle &= \langle [\sigma_K^{zz}(-\mathbf{k}) - \langle \sigma_K^{zz}(-\mathbf{k}) \rangle] [\sigma_U^{zz}(\mathbf{k}) - \langle \sigma_U^{zz}(\mathbf{k}) \rangle] \rangle \\
&= \langle \sigma_K^{zz}(-\mathbf{k})\sigma_U^{zz}(\mathbf{k}) \rangle \\
&= -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^N \sum_{m \neq l} (M v_{iz}^2) \left(\frac{r_{im}^z}{r_{lm}} \right)^2 P_k(r_{lm}) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_i)} \right\rangle \\
&= -\frac{k_B T}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^N \sum_{m \neq l} \left(\frac{r_{im}^z}{r_{lm}} \right)^2 P_k(r_{lm}) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_i)} \right\rangle \\
&= -\frac{k_B T}{2} \{2n k_B T [S(k) - 1]\} \\
\langle \delta\sigma_K^{zz}(-\mathbf{k})\delta\sigma_U^{zz}(\mathbf{k}) \rangle &= n(k_B T)^2 [1 - S(k)]
\end{aligned}$$

en los desarrollos anteriores se utilizó el Teorema de Equipartición de la Energía.

$$\langle \delta\sigma_U^{zz}(-\mathbf{k})\delta\sigma_U^{zz}(\mathbf{k}) \rangle = n k_B T \left\{ k_B T [S(k) - 1] + n \int d\mathbf{r} g(r) \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \frac{[1 - \text{Cos}(kz)]}{k^2} \right\} \quad (7.3)$$

Sabemos que.

$$\begin{aligned}
\langle \delta\sigma^{zz}(-\mathbf{k})\delta\sigma^{zz}(\mathbf{k}) \rangle &= \langle [\delta\sigma_K^{zz}(-\mathbf{k}) + \delta\sigma_U^{zz}(-\mathbf{k})] [\delta\sigma_K^{zz}(\mathbf{k}) + \delta\sigma_U^{zz}(\mathbf{k})] \rangle \\
&= \langle \delta\sigma_K^{zz}(-\mathbf{k})\delta\sigma_K^{zz}(\mathbf{k}) \rangle + 2 \langle \delta\sigma_K^{zz}(-\mathbf{k})\delta\sigma_U^{zz}(\mathbf{k}) \rangle + \langle \delta\sigma_U^{zz}(-\mathbf{k})\delta\sigma_U^{zz}(\mathbf{k}) \rangle
\end{aligned}$$

entonces,

$$\langle \delta\sigma_{\tilde{U}}^{zz}(-\mathbf{k})\delta\sigma_{\tilde{U}}^{zz}(\mathbf{k}) \rangle = \langle \delta\sigma^{zz}(-\mathbf{k})\delta\sigma^{zz}(\mathbf{k}) \rangle - \langle \delta\sigma_K^{zz}(-\mathbf{k})\delta\sigma_K^{zz}(\mathbf{k}) \rangle - 2\langle \delta\sigma_K^{zz}(-\mathbf{k})\delta\sigma_{\tilde{U}}^{zz}(\mathbf{k}) \rangle$$

como,

$$\langle \delta\sigma^{zz}(-\mathbf{k})\delta\sigma^{zz}(\mathbf{k}) \rangle = \langle \sigma^{zz}(-\mathbf{k})\sigma^{zz}(\mathbf{k}) \rangle$$

entonces:

$$\begin{aligned} \langle \delta\sigma_{\tilde{U}}^{zz}(-\mathbf{k})\delta\sigma_{\tilde{U}}^{zz}(\mathbf{k}) \rangle &= nk_B T \left\{ 3k_B T + n \int d\mathbf{r} g(r) \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \frac{[1 - \text{Cos}(kz)]}{k^2} \right\} - 2n (k_B T)^2 \\ &\quad - n (k_B T)^2 S(k) - 2n (k_B T)^2 (1 - S(k)) \\ &= n (k_B T)^2 S(k) - n (k_B T)^2 + n^2 k_B T \int d\mathbf{r} g(r) \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \frac{[1 - \text{Cos}(kz)]}{k^2} \\ \langle \delta\tilde{\sigma}_{\tilde{U}}^{zz}(-\mathbf{k})\delta\tilde{\sigma}_{\tilde{U}}^{zz}(\mathbf{k}) \rangle &= nk_B T \left\{ k_B T [S(k) - 1] + n \int d\mathbf{r} g(r) \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \frac{[1 - \text{Cos}(kz)]}{k^2} \right\} \end{aligned}$$

en lo anterior se utilizó la expresión para la correlación entre las componentes longitudinales del tensor de esfuerzos.

$$\langle \delta\tilde{\sigma}_{\tilde{U}}^{zz}(-\mathbf{k})\delta\tilde{\sigma}_{\tilde{U}}^{zz}(\mathbf{k}) \rangle = nk_B T \left\{ k_B T [S(k) + 1] + n \int d\mathbf{r} g(r) \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \frac{[1 - \text{Cos}(kz)]}{k^2} \right\} - n \frac{(k_B T)^2}{S(k)} \quad (7.4)$$

$$\begin{aligned} \langle \delta\tilde{\sigma}_{\tilde{U}}^{zz}(-\mathbf{k})\delta\tilde{\sigma}_{\tilde{U}}^{zz}(\mathbf{k}) \rangle &= \langle [\delta\sigma_{\tilde{U}}^{zz}(-\mathbf{k}) - \delta p(-\mathbf{k})] [\delta\sigma_{\tilde{U}}^{zz}(\mathbf{k}) - \delta p(\mathbf{k})] \rangle \\ &= \langle \delta\sigma_{\tilde{U}}^{zz}(-\mathbf{k})\delta\sigma_{\tilde{U}}^{zz}(\mathbf{k}) \rangle - 2\langle \delta p(-\mathbf{k})\delta\sigma_{\tilde{U}}^{zz}(\mathbf{k}) \rangle + \langle \delta p(-\mathbf{k})\delta p(\mathbf{k}) \rangle \\ &= nk_B T \left\{ k_B T [S(k) + 1] + n \int d\mathbf{r} g(r) \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \frac{[1 - \text{Cos}(kz)]}{k^2} \right\} \\ &\quad - 2\frac{k_B T}{S(k)} \langle \delta n(-\mathbf{k})\delta\sigma_{\tilde{U}}^{zz}(\mathbf{k}) \rangle + \left(\frac{k_B T}{S(k)} \right)^2 \langle \delta n(-\mathbf{k})\delta n(\mathbf{k}) \rangle \\ &= nk_B T \left\{ k_B T [S(k) + 1] + n \int d\mathbf{r} g(r) \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \frac{[1 - \text{Cos}(kz)]}{k^2} \right\} \\ &\quad - 2\frac{k_B T}{S(k)} nk_B T [1 - S(k)] + \left(\frac{k_B T}{S(k)} \right)^2 n S(k) \\ \langle \delta\tilde{\sigma}_{\tilde{U}}^{zz}(-\mathbf{k})\delta\tilde{\sigma}_{\tilde{U}}^{zz}(\mathbf{k}) \rangle &= nk_B T \left\{ k_B T [S(k) + 1] + n \int d\mathbf{r} g(r) \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \frac{[1 - \text{Cos}(kz)]}{k^2} \right\} - n \frac{(k_B T)^2}{S(k)} \end{aligned}$$

$$\langle \delta \hat{\sigma}_U^{zz}(-\mathbf{k}) \delta \hat{\sigma}_U^{zz}(\mathbf{k}) \rangle = nk_B T \left\{ k_B T + n \int dr g(r) \frac{\partial^2 V [1 - \text{Cos}(kz)]}{\partial z^2 k^2} \right\} - n \frac{(k_B T)^2}{S(k)} \quad (7.5)$$

$$\begin{aligned} \langle \delta \hat{\sigma}_U^{zz}(-\mathbf{k}) \delta \hat{\sigma}_U^{zz}(\mathbf{k}) \rangle &= \langle [\delta \tilde{\sigma}_U^{zz}(-\mathbf{k}) + k_B T \delta n(-\mathbf{k})] [\delta \tilde{\sigma}_U^{zz}(\mathbf{k}) + k_B T \delta n(\mathbf{k})] \rangle \\ &= \langle \delta \tilde{\sigma}_U^{zz}(-\mathbf{k}) \delta \tilde{\sigma}_U^{zz}(\mathbf{k}) \rangle + 2k_B T \langle \delta n(-\mathbf{k}) \delta \tilde{\sigma}_U^{zz}(\mathbf{k}) \rangle + (k_B T)^2 \langle \delta n(-\mathbf{k}) \delta n(\mathbf{k}) \rangle \\ &= n (k_B T)^2 [S(k) + 1] + n^2 k_B T \int dr g(r) \frac{\partial^2 V [1 - \text{Cos}(kz)]}{\partial z^2 k^2} - n \frac{(k_B T)^2}{S(k)} \\ &\quad + 2k_B T [-nk_B T S(k)] + n (k_B T)^2 S(k) \\ &= n (k_B T)^2 + n^2 k_B T \int dr g(r) \frac{\partial^2 V [1 - \text{Cos}(kz)]}{\partial z^2 k^2} - n \frac{(k_B T)^2}{S(k)} \\ \langle \delta \hat{\sigma}_U^{zz}(-\mathbf{k}) \delta \hat{\sigma}_U^{zz}(\mathbf{k}) \rangle &= nk_B T \left\{ k_B T + n \int dr g(r) \frac{\partial^2 V [1 - \text{Cos}(kz)]}{\partial z^2 k^2} \right\} - n \frac{(k_B T)^2}{S(k)} \\ \langle \delta \hat{\sigma}_K^{zz}(-\mathbf{k}) \delta \hat{\sigma}_K^{zz}(\mathbf{k}) \rangle &= 2n (k_B T)^2 \end{aligned} \quad (7.6)$$

$$\begin{aligned} \langle \delta \hat{\sigma}_K^{zz}(-\mathbf{k}) \delta \hat{\sigma}_K^{zz}(\mathbf{k}) \rangle &= \langle [\delta \sigma_K^{zz}(-\mathbf{k}) - k_B T \delta n(-\mathbf{k})] [\delta \sigma_K^{zz}(\mathbf{k}) - k_B T \delta n(\mathbf{k})] \rangle \\ &= \langle \delta \sigma_K^{zz}(-\mathbf{k}) \delta \sigma_K^{zz}(\mathbf{k}) \rangle - 2k_B T \langle \delta n(-\mathbf{k}) \delta \sigma_K^{zz}(\mathbf{k}) \rangle + (k_B T)^2 \langle \delta n(-\mathbf{k}) \delta n(\mathbf{k}) \rangle \\ &= 2n (k_B T)^2 + n (k_B T)^2 S(k) - 2k_B T [nk_B T S(k)] + n (k_B T)^2 S(k) \\ \langle \delta \hat{\sigma}_K^{zz}(-\mathbf{k}) \delta \hat{\sigma}_K^{zz}(\mathbf{k}) \rangle &= 2n (k_B T)^2 \end{aligned}$$

7.2 Apéndice B: Coeficientes importantes para el estudio de atrapamiento

En este apéndice se incluye el cálculo de algunos coeficientes, límites y relaciones necesarias para obtener la condición de atrapamiento de la propuesta autoconsistente que se discute en el capítulo 5.

7.2.1 Coeficientes $A(k)$, $B(k)$, $P(k)$ y $Q(k)$

A primer orden en z , el desarrollo de $C_S(k, z)$ en serie de Taylor se puede expresar como:

$$C_S(k, z) \sim c_S^{(0)} + c_S^{(1)} z.$$

donde:

$$c_S^{(0)} = C_S(k, z = 0)$$

y

$$c_S^{(1)} = \left(\frac{dC_S(k, z)}{dz} \right)_{z=0}$$

Sustituyendo en la $F_S^A(k, z)$, ec. (5.18), tendremos:

$$F_S^A(k, z) \sim \frac{1}{z + \frac{k^2 D_0}{1 + c_S^{(0)} + c_S^{(1)} z}}.$$

Agrupando términos podemos escribir:

$$F_S^A(k, z) \sim \frac{1}{1 - \frac{k^2 D_0 c_S^{(1)}}{(1 + c_S^{(0)})^2}} \cdot \frac{1}{z + \frac{k^2 D_0}{1 + c_S^{(0)}} \left[1 - \frac{k^2 D_0 c_S^{(1)}}{(1 + c_S^{(0)})^2} \right]^{-1}}.$$

Definiendo:

$$A(k) \equiv \frac{1}{1 - \frac{k^2 D_0 c_S^{(1)}}{(1 + c_S^{(0)})^2}} \quad (7.7)$$

$$B(k) \equiv \frac{k^2 D_0}{1 + c_S^{(0)}} \left[1 - \frac{k^2 D_0 c_S^{(1)}}{(1 + c_S^{(0)})^2} \right]^{-1} \quad (7.8)$$

Podremos expresar a $F_S^A(k, z)$ como:

$$F_S^A(k, z) \sim \frac{A(k)}{z + B(k)} \quad (7.9)$$

Para obtener la expresión asintótica de $F^A(k, z)$, procedemos de forma similar. A primer orden en z , el desarrollo de $C(k, z)$ en serie de Taylor se puede expresar como:

$$C(k, z) \sim c_C^{(0)}(k) + c_C^{(1)}(k)z.$$

donde:

$$c_C^{(0)}(k) = C(k, z = 0)$$

y

$$c_C^{(1)}(k) = \left(\frac{dC(k, z)}{dz} \right)_{z=0}$$

Sustituyendo en $F^A(k, z)$, ec. (5.17), tendremos:

$$F^A(k, z) \sim \frac{S(k)}{z + \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k)}{1 + c_C^{(0)}(k) + c_C^{(1)}(k)z}}.$$

Agrupando términos podemos escribir:

$$F_S^A(k, z) \sim \frac{S(k)}{1 - \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k) c_C^{(1)}(k)}{(1 + c_C^{(0)}(k))^2}} \cdot \frac{1}{z + \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k)}{1 + c_C^{(0)}(k)} \left[1 - \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k) c_C^{(1)}(k)}{(1 + c_C^{(0)}(k))^2} \right]^{-1}}.$$

Definiendo:

$$P(k) \equiv S(k) \left[1 - \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k) c_C^{(1)}(k)}{(1 + c_C^{(0)}(k))^2} \right]^{-1} \quad (7.10)$$

$$Q(k) \equiv \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k)}{1 + c_C^{(0)}(k)} \left[1 - \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k) c_C^{(1)}(k)}{(1 + c_C^{(0)}(k))^2} \right]^{-1} \quad (7.11)$$

Podremos expresar a $F^A(k, z)$ como:

$$F^A(k, z) \sim \frac{P(k)}{z + Q(k)} \quad (7.12)$$

7.2.2 Coeficientes $c_S^0(k)$, $c_S^1(k)$, $c_C^0(k)$ y $c_C^1(k)$

De la definición de $c_S^0(k)$ dada en la sección anterior, y la ec. (5.19), podemos escribir

$$c_S^{(0)}(k) \equiv C_S(k, z = 0)$$

y de la ec. (5.19) tendremos que,

$$c_S^{(0)}(k) = C_S^{SEXP}(k, z = 0) + [\Delta\zeta^*(0) - C_S^{SEXP}(k, z = 0)] \lambda(k)$$

como $C_S^{SEXP}(k, z = 0) = c_S(k)/l_S(k)$, podemos escribir

$$c_S^{(0)}(k) = \alpha_S(k) [1 - \lambda(k)] + a_0 \lambda(k) \quad (7.13)$$

donde hemos definido $\alpha_S(k) \equiv c_S(k)/l_S(k)$.

Para $c_C^{(0)}(k)$, sabemos

$$c_C^{(0)}(k) \equiv C_C(k, z = 0)$$

y de la ec. (5.20) podemos escribir

$$c_C^{(0)}(k) = g_0(k) c_S^{(0)}(k) + f_0(k) \quad (7.14)$$

donde hemos definido $g_0(k) \equiv g(k, z = 0)$ y $f_0(k) \equiv f(k, z = 0)$.

El coeficiente $c_S^{(1)}(k)$, está definido como

$$c_S^{(1)}(k) \equiv \left[\frac{dC_S(k, z)}{dz} \right]_{z=0},$$

derivando la ec. (5.19) y sustituyéndola en esta ecuación, tenemos

$$c_S^{(1)}(k) = \left[\frac{dC_S^{SEXP}(k, z)}{dz} \right]_{z=0} + \left[\left[\frac{d\Delta\zeta^*(z)}{dz} \right]_{z=0} - \left[\frac{dC_S^{SEXP}(k, z)}{dz} \right]_{z=0} \right] \lambda(k).$$

y puesto que

$$\frac{dC_S^{SEXP}(k, z)}{dz} = -\frac{c_S(k)}{[z + l_S(k)]^2}$$

tendremos

$$c_S^{(1)}(k) = -\frac{\alpha_S(k)}{l_S(k)} + \left[a^1 + \frac{\alpha_S(k)}{l_S(k)} \right] \lambda(k),$$

donde hemos definido $a^1 \equiv d\Delta\zeta^*(0)/dz$. Finalmente podemos escribir $c_S^{(1)}(k)$ como

$$c_S^{(1)}(k) = a^1 \lambda(k) - \frac{\alpha_S(k)}{l_S(k)} [1 - \lambda(k)]. \quad (7.15)$$

El coeficiente $c_C^{(1)}(k)$ esta definido como,

$$c_C^{(1)}(k) \equiv \left[\frac{dC_C(k, z)}{dz} \right]_{z=0},$$

y sustituyendo la ec. (5.20), obtenemos

$$c_C^{(1)}(k) = g_0'(k)c_S^{(0)}(k) + g_0(k)c_S^{(1)}(k) + f_0'(k), \quad (7.16)$$

en esta última expresión, hemos definido $g_0'(k) \equiv dg(k, z = 0)/dz$ y $f_0'(k) \equiv df(k, z = 0)/dz$.

7.2.3 Límites en la condición de atrapamiento

El término más determinante que define el auto-atrapamiento de las partículas coloidales es el límite que aparece en la ec. (5.41), a saber

$$\lim_{D^* \rightarrow 0} \left\{ D^* \frac{A(k)P(k)}{B(k) + Q(k)} \right\} = \lim_{D^* \rightarrow 0} \frac{1}{k^2 D_0} \left\{ \frac{1}{\frac{P(k)D^*}{1+c_S^{(0)}(k)} + \frac{S^{-2}(k)}{A(k)D^* [1+c_C^{(0)}(k)]}} \right\}.$$

Puesto que

$$\lim_{D^* \rightarrow 0} \left\{ P(k) D^* \left[1 + c_S^{(0)}(k) \right] \right\} = \lambda(k) \lim_{D^* \rightarrow 0} P(k)$$

y considerando que $f(k, z)$ es regular en el límite de tiempos largos (i.e., $\lim_{D^* \rightarrow 0} D^* f(k, z = 0) \rightarrow 0$), podemos escribir también

$$\lim_{D^* \rightarrow 0} \left\{ A(k) D^* \left[1 + c_C^{(0)}(k) \right] \right\} = g_0(k) \lambda(k) \lim_{D^* \rightarrow 0} A(k).$$

Utilizando las expresiones para los coeficientes $A(k)$ y $P(k)$ obtenidos anteriormente, podemos escribir

$$\lim_{D^* \rightarrow 0} A(k) = \frac{\lim_{D^* \rightarrow 0} \left[1 + c_S^{(0)}(k) \right]^2}{\lim_{D^* \rightarrow 0} \left[1 + c_S^{(0)}(k) \right]^2 - k^2 D_0 \lim_{D^* \rightarrow 0} c_S^{(1)}(k)}$$

y

$$\lim_{D^* \rightarrow 0} P(k) = \frac{\lim_{D^* \rightarrow 0} \left[1 + c_C^{(0)}(k) \right]^2}{\lim_{D^* \rightarrow 0} \left[1 + c_C^{(0)}(k) \right]^2 - k^2 D_0 \lim_{D^* \rightarrow 0} c_C^{(1)}(k)}.$$

Sustituyendo las expresiones para $c_S^{(0)}(k)$ y $c_C^{(0)}(k)$, estas expresiones límites toman la forma

$$\lim_{D^* \rightarrow 0} A(k) = \frac{1}{1 - \frac{k^2 D_0}{\lambda^2(k)} \gamma_S}$$

y

$$\lim_{D^* \rightarrow 0} P(k) = \frac{S(k)}{1 - \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k)}{g_0^2(k) \lambda^2(k)} \gamma_C}$$

donde hemos definido $\gamma_S \equiv \lim_{D^* \rightarrow 0} \left[D^{*2} c_S^{(1)}(k) \right]$ y $\gamma_C \equiv \lim_{D^* \rightarrow 0} \left[D^{*2} c_C^{(1)}(k) \right]$. Entonces, podemos escribir,

$$\lim_{D^* \rightarrow 0} \left\{ D^* \frac{A(k)P(k)}{B(k) + Q(k)} \right\} = \frac{1}{\frac{k^2 D_0 S^{-1}(k)}{\lambda(k)} \left\{ \left[1 + \frac{S^{-1}(k)}{g_0(k)} \right] - \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k)}{\lambda^2(k) g_0(k)} \left[\gamma_S + \frac{\gamma_C}{g_0(k)} \right] \right\}} \quad (7.17)$$

7.2.4 Límites en el parámetro γ .

En la ec. (5.47) el parámetro γ se ha definido como

$$\gamma \equiv \lim_{D^* \rightarrow 0} D^{*2} a^1 = \lim_{D^* \rightarrow 0} D^{*2} \left[\frac{d\Delta\zeta^*(z)}{dz} \right]_{z=0}$$

como

$$\frac{d\Delta\zeta^*(z)}{dz} = - \int_0^{\infty} t e^{-zt} \Delta\zeta^*(t) dt$$

entonces

$$\gamma = - \lim_{D^* \rightarrow 0} \left\{ D^{*2} \int_0^{\infty} t \Delta\zeta^*(t) dt \right\}.$$

Sustituyendo la ec. (5.2), y considerando de nuevo que $F(k, t)$ y $F_S(k, t)$ pueden expresarse como en las ecs. (5.37) y (5.38), podemos escribir

$$\gamma = - \int_0^{\infty} \lim_{D^* \rightarrow 0} \left\{ D^{*2} \frac{A(k)P(k)}{[B(k) + Q(k)]^2} \right\} \mathcal{G}(k) dk,$$

que se puede reescribir sugestivamente como

$$\gamma = - \int_0^{\infty} \lim_{D^* \rightarrow 0} \left\{ D^* \frac{A(k)P(k)}{[B(k) + Q(k)]} \right\} \lim_{D^* \rightarrow 0} \left\{ \frac{D^*}{[B(k) + Q(k)]} \right\} \mathcal{G}(k) dk$$

El primer límite que aparece en el integrando de γ , ya fue evaluado en la obtención de la condición de atrapamiento, y aquí escribimos como

$$\lim_{D^* \rightarrow 0} \left\{ D^* \frac{A(k)P(k)}{[B(k) + Q(k)]} \right\} = \frac{\lambda^2(k)S^2(k)}{k^2 D_0 \left\{ \lambda(k) \left[S(k) + \frac{1}{g_0(k)} \right] - 2 \frac{k^2 D_0}{g_0(k)} \gamma \right\}},$$

de forma que tal que resta evaluar el segundo límite. Sustituyendo las ecs. (5.31) y (5.32) y evaluando sistemáticamente algunos límites sencillos obtenemos

$$\lim_{D^* \rightarrow 0} \left\{ \frac{D^*}{[B(k) + Q(k)]} \right\} = \frac{1}{k^2 D_0 \lambda(k)} \times \left\{ \frac{[\lambda^2(k) - k^2 D_0 \gamma_S] [\lambda^2(k) g_0^2(k) - k^2 D_0 \gamma_C]}{[\lambda^2(k) g_0^2(k) - k^2 D_0 \gamma_C] + S^{-1}(k) g_0(k) [\lambda^2(k) - k^2 D_0 \gamma_S]} \right\}.$$

Como $\gamma_C = g_0(k) \gamma_S$ y $\gamma_S = \lambda(k) \gamma$, obtenemos

$$\lim_{D^* \rightarrow 0} \left\{ \frac{D^*}{[B(k) + Q(k)]} \right\} = \frac{1}{k^2 D_0} \left\{ \frac{1}{\frac{1}{\lambda(k) - k^2 D_0 \gamma} + \frac{S^{-1}(k)}{\lambda(k) g_0(k) - k^2 D_0 S^{-1}(k) \gamma}} \right\}.$$

Sustituyendo estos límites en γ , obtenemos finalmente

$$\gamma = - \int_0^\infty \frac{dk \mathcal{G}(k) \lambda^2(k) S^2(k)}{k^4 D_0^2 \left\{ \lambda(k) \left[S(k) + \frac{1}{g_0(k)} \right] - \frac{2k^2 D_0}{g_0(k)} \gamma \right\} \left\{ \frac{1}{\lambda(k) - k^2 D_0 \gamma} + \frac{S^{-1}(k)}{\lambda(k) g_0(k) - k^2 D_0 S^{-1}(k) \gamma} \right\}} \quad (7.18)$$

Bibliografía

- [1] P. N. Pusey, in *Liquids, Freezing and Glass Transition*, edited by J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- [2] G. Nägele, *Phys. Rep.* **272**, 215 (1996).
- [3] (a) B. J. Ackerson, *J. Chem. Phys.* **64**, 242 (1976); (b) B. J. Ackerson, *J. Chem. Phys.* **69**, 684 (1978).
- [4] W. Hess and R. Klein, *Adv. Phys.* **32**, 173 (1983).
- [5] P. N. Pusey and R. J. A. Tough, *J. Phys. A* **15**, 1291 (1982).
- [6] J. L. Arauz-Lara and M. Medina-Noyola, *Physica 122A*, 547 (1983).
- [7] M. Medina-Noyola, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **83**, 21 (1987).
- [8] G. Nägele, M. Medina-Noyola, R. Klein, and J. L. Arauz-Lara, *Physica A* **149**, 123 (1988).
- [9] G. Nägele and J. K. G. Dhont, *J. Chem. Phys.* **108**, 9566 (1998); G. Nägele, J. Bergenholtz and J. K. G. Dhont, *J. Chem. Phys.* **110**, 7037 (1999).
- [10] B. Cichocki and B. U. Felderhof, *Phys. Rev. A*, **42**, 6024 (1990).
- [11] B. Cichocki, *Physica A*, **148**,165,191 (1988).
- [12] a) J. A. Leegwater and G. Szamel, *Phys. Rev. A*, **46**, 4999 (1992). b) G. Szamel and J. A. Leegwater, *Phys. Rev. A*, **46**, 5012 (1992).
- [13] G. Szamel and H. Lowen, *Phys. Rev. A*, **44**, 8215 (1991).
- [14] M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2705 (1988).
- [15] R. Verberg, I. M. de Schepper and E. G. D. Cohen, *Phys. Rev. E*, **61**, 2967 (2000).

- [16] N. J. Wagner *Phys. Rev. E*, **49**, 376 (1994).
- [17] G. Nägele and J. Bergenholtz *J. Chem. Phys.* **108**, 9893 (1998).
- [18] P. Segrè and P. Pusey, *Physica A* **235**, 9 (1997).
- [19] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquid* (Academic Press Inc., 1976).
- [20] J. L. Boon and S. Yip, *Molecular Hydrodynamics* (Dover Publications Inc. N. Y., 1980).
- [21] D. M. Deutch and I. Oppenheim, *J. Chem. Phys.*, **54**, 3547 (1971).
- [22] J. K. G. Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids* (Elsevier Science Ltd., 1996).
- [23] P. N. Pusey and R. J. A. Tough, in *Dynamic Light Scattering: Applications of Phonon Correlation Spectroscopy*, ed. by R. Pecora (Plenum, N. Y., 1985).
- [24] P. N. Pusey, H. N. W. Lekkerkerker and E. G. D. Cohen, *Physica A* **164**, 12 (1990).
- [25] W. Götze, in *Liquids, Freezing and Glass Transition*, edited by J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- [26] (a) W. Götze and E. Leutheusser, *Phys. Rev. A*, **11**, 2173 (1975); (b) W. Götze and E. Leutheusser and S. Yip, *Phys. Rev. A*, **23**, 2634 (1981).
- [27] G. H. Vineyard, *Phys. Rev.* **110**, 999 (1958).
- [28] S. Torquato, *Nature* **405**:521, (2000).
- [29] L. Santen and W. Krauth, *Nature* **405**:550, (2000).
- [30] T. J. Murphy and J. L. Aguirre, *J. Chem. Phys.* **57**, 2098 (1972).
- [31] H. Acuña-Campa and M. Medina-Noyola, *J. Chem. Phys.*, **113**, 869 (2000).
- [32] H. Acuña-Campa and M. Medina-Noyola (unpublished).
- [33] B. U. Felderhof and R. B. Jones, *Physica A*, **119**, 591 (1983).

- [34] G. Nägele and P. Baur, *Europhys. Lett.*, **38**, 557 (1997).
- [35] B. Cichocki and W. Hess, *J. Chem. Phys.*, **85**, 1705 (1986).
- [36] B. Cichocki and W. Hess, *Physica A*, **141**, 475 (1987).
- [37] L. Yeomans-Reyna, H. Acuña-Campa and M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. E*, **62**, 3395, (2000).
- [38] M. Medina-Noyola and J. L. del Río-Correa, *Physica 146A*, 483 (1987).
- [39] B. J. Berne, in *Statistical Mechanics: Part A*, edited by B. J. Berne, Plenum Press, New York (1977).
- [40] L. Onsager and S. Machlup, *Phys. Rev.* **91**, 1505 (1953).
- [41] O. Alarcón-Waess and M. Medina-Noyola, *Prog. in Colloid & Polym. Sci.* **89**, 1 (1992).
- [42] P. Schofield, *Proc. Phys. Soc.* **88**, 149 (1966).
- [43] P. Pusey and W. van Meegen, *Nature* **320**:340, (1986).
- [44] H. Löwen, *Physics Report*, (1994).
- [45] F. J. Rogers and D. A. Young, *Phys. Rev. A*, **30**, 999 (1984).
- [46] L. Yeomans-Reyna and M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. E.*, **62**, 3382 (2000).
- [47] L. Yeomans-Reyna, M. Medina-Noyola (in preparation).
- [48] L. Yeomans-Reyna and M. Medina-Noyola (unpublished).