



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

ACTA NUMERO _____

LIBRO NUMERO _____

HOJA NUMERO _____

DENOMINACION DE LA TESIS

"DINAMICA DE SUSPENSIONES
BROWNIANAS"

En México, D. F. SE PRESENTARON a las 17:00 horas
del día 11 del mes de DICIEMBRE del año 1989
en la Unidad IZTAPALAPA de la Universidad Autónoma
Metropolitana, los suscritos miembros del Jurado

DR. MARIANO LOPEZ DE HARO; DR. MAGDALENO MEDINA
NOYOLA; DR. LEOPOLDO GARCIA-COLIN SCHERER; DR. ROSALIO
RODRIGUEZ ZEPEDA; DRA. ROSA MARIA VELASCO BELMONT.

bajo la Presidencia del primero y con el carácter de Secretario
el último se reunieron para proceder al examen de grado
de:

DOCTORADO EN CIENCIAS

PROLEGARIO ALARCON WAESS



[Signature]
FIRMA DEL INTERESADO

quien presentó una comunicación de resultados, cuya deno-
minación aparece al margen y de acuerdo con el artículo 40,
fracciones I, III y IV del Reglamento de Estudios de Posgrado
de esta Universidad, los miembros del Jurado resolvieron:

APROBADO

Acto continuo, el Presidente del Jurado comunicó al intere-
sado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le
fue tomada la protesta.

REVISO

[Signature]

DIRECCION DE SISTEMAS ESCOLARES

[Signature]
DR. MARIANO LOPEZ DE HARO

PRESIDENTE

[Signature]
DR. MAGDALENO MEDINA N.

VOCAL

[Signature]
DRA. ROSA MARIA VELASCO B.

SECRETARIO

[Signature]
DR. LEOPOLDO GARCIA-COLIN S.

VOCAL

[Signature]
DR. ROSALIO RODRIGUEZ Z.

VOCAL

[Signature]
DR. ENRIQUE FERNANDEZ F.
SECRETARIO GENERAL

DIRECTOR DE DIVISION

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-TTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

DINAMICA DE SUSPENSIONES BROWNIANAS

TESIS

PRESENTADA AL DEPARTAMENTO DE FISICA
PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

POR

OLEGARIO ALARCON WAESS

DICIEMBRE DE 1989.

"DINAMICA DE SUSPENSIONES BROWNIANAS".

AUTOR: DR. OLEGARIO ALARCON WAESS*
DEPARTAMENTO DE FISICA
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

* Este trabajo fué presentado como tesis Doctoral en Diciembre de 1989, en la UAM-I.

A mis hijos:

EMMANUEL

MIRYAN BERENICE

BEBE

A mi esposa

MARIA DEL SOCORRO

A mis padres

OLGA Y OLEGARIO

que con su ejemplo y apoyo, alcance esta meta.

A mis hermanos

MANUEL

VICTOR RODOLFO

LETICIA

FREDDY

OLGA

que con su apoyo y confianza siempre he contado

AGRADECIMIENTOS.

Ante todo deseo agradecer al Dr. Leopoldo García-Colin Scherer, por haber dirigido esta tesis, así como todo el apoyo que siempre me ha mostrado.

Agradezco de una manera muy especial también a la Dra. Rosa María Velasco Belmont y al Dr. Magdaleno Medina Novola, por todo el apoyo brindado, las sugerencias y frecuentes charlas sobre el tema de esta tesis, las cuales tuvieron un papel muy importante en la solución de este trabajo.

A mis amigos Alejandro Vazquez, Francisco Uribe, Enrique Diaz, Jorge Sanchez, Tere de la Selva y Armando Perez, quienes siempre me apoyaron, en esta etapa de mi formación.

También deseo agradecer a la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, por las facilidades que me brindo para desarrollar este trabajo.

Agradezco también a la erita, Patricia Iglesias, la enorme ayuda que me brindo en el mecanografiado de esta tesis.

INDICE	5
RESUMEN	7
I. INTRODUCCION	9
II. DESCRIPCION DEL SISTEMA USANDO EL FORMALISMO DE LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE LINEAL.	15
II.1 DESCRIPCION DEL SISTEMA	15
II.2 ECUACIONES DE NAVIER-STOKES PARA EL SOLVENTE	17
II.3 ECUACIONES DE BALANCE	20
III. DESCRIPCION DEL SISTEMA USANDO EL FORMALISMO DE LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA.	28
III.1 TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA	28
III.2 ECUACIONES DE EVOLUCION PARA LAS VARIABLES DE ESTADO.	31
IV. EFECTOS DE GRADIENTES PEQUEÑOS EN LA TEMPERATURA	37
IV.1 ECUACIONES DE RELAJACION PARA UN LIQUIDO SIMPLE	38
IV.2 FACTOR DE ESTRUCTURA DINAMICO, TEMPERATURA VARIABLE	44
V. DESCRIPCION DINAMICA EN EQUILIBRIO TERMICO	54
V.1 DESCRIPCION DINAMICA SOBRE LAS BASES DE LA ECUACION DE FOKKER-PLANCK.	55
V.2 DESCRIPCION DINAMICA SOBRE LAS BASES DE LA ECUACION DE SMOLUCHOWSKI.	61
V.3 DESCRIPCION DINAMICA USANDO LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA.	66

VI. TEORIA CONTRA EXPERIMENTO	74
VI.1 EXPERIMENTOS DE DISPERSION DE LUZ	74
VI.2 INTERPRETACION TEORICA DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.	83
VI.3 DESVIACION DEL FACTOR DE ESTRUCTURA DINAMICO DESDE LA EXPONENCIAL.	86
VII. CONCLUSIONES	90
VIII. PERSPECTIVAS	96
APENDICE A.	98
APENDICE B	99
BIBLIOGRAFIA	101

RESUMEN

Usando el formalismo de la termodinámica Irreversible Extendida, describimos la dinámica de suspensiones de partículas Brownianas. Para tal fin, consideramos sistemas tales que las interacciones directas entre las partículas Brownianas son relevantes, pero a una concentración tal que las interacciones hidrodinámicas son despreciables. Además consideramos a una suspensión de partículas Brownianas como un líquido simple con una fuerza externa disipativa.

Proponemos el conjunto de variables relevantes y que cierran la descripción de las suspensiones. Este conjunto está formado por dos subconjuntos de variables uno el tradicional y un nuevo conjunto de variables no tradicionales en la descripción de las suspensiones. Derivamos las ecuaciones de evolución para el segundo subconjunto de variables, las cuales junto con las ecuaciones de balance para el primero forman el conjunto completo de ecuaciones que describen los estados macroscópicos del sistema en forma cerrada.

Derivamos la forma del factor de estructura dinámica de una suspensión, en la aproximación viscoelástica, primero teniendo en cuenta efectos de gradientes pequeños en la temperatura y segundo considerando ahora que la suspensión se encuentra en equilibrio

térmico y en el régimen difusivo. En ambos casos se deducen la forma funcional de los términos de memoria asociados a el factor de estructura dinámico.

Nuestros resultados macroscópicos, obtenidos usando el formalismo de la Termodinámica Irreversible Extendida, son comparados con teorías microscópicas, con la finalidad de tener expresiones para los coeficientes de transporte. De igual manera mostramos como se pueden comparar nuestros resultados teóricos con experimentales, los cuales fueron obtenidos usando esencialmente la técnica de dispersión de luz.

I. INTRODUCCION

El estudio de la dinámica de macropartículas suspendidas en un líquido, constituye hoy en día uno de los campos de mayor interés. La importancia de estudiar estos sistemas radica en el hecho de que muchos productos industriales y biológicos, ya sean naturales o elaborados involucran en su procesamiento o en su forma final, este tipo de sistemas. Entre tales productos podemos mencionar: pinturas, petroquímicos, fertilizantes, materiales plásticos, virus, etc.¹⁵. El sistema más estudiado experimentalmente está formado por esferas de poliestireno cargadas sumergidas en un solvente que generalmente es agua con sal. Uno de los objetivos primordiales en la descripción de estos sistemas es la determinación de propiedades de transporte, reológicas, termodinámicas etc.⁷⁻¹⁵.

De igual manera existe interés en la naturaleza y sus efectos de las interacciones sobre el sistema, siendo este interés parcialmente académico, puesto que este nos provee de un problema de muchos cuerpos, de particular importancia son aquellos sistemas donde las interacciones entre las partículas, ambas directas e hidrodinámicas juegan un papel importante¹⁻⁶, en el cual uno puede aplicar las teorías modernas de la mecánica estadística e hidrodinámica.

La descripción teórica de la dinámica de suspensiones de

macropartículas está basada en el estudio del movimiento Browniano, en el cual los pioneros son Einstein¹⁶, Smoluchowski¹⁷ y Langevin¹⁸, entre otros. En los últimos años, han sido desarrolladas aproximaciones usando como ecuación fundamental la de Smoluchowski generalizada¹⁹⁻²⁰ o la de Fokker Planck¹², que son de mucha utilidad en este tipo de problemas.

Un enfoque usando una teoría macrocópica, creemos esta faltando en la literatura, que describa la dinámica de suspensiones de partículas Brownianas, la cual tenga en cuenta interacciones directas e hidrodinámicas entre las partículas Brownianas. Puesto que estas interacciones son una característica esencial de una suspensión. Por otro lado también es necesario dar una interpretación física a las aproximaciones usadas para deducir los términos de memoria de las correlaciones que describen la dinámica de las suspensiones. Como por ejemplo la aproximación de memoria exponencial usada por Arauz^{13,41}.

En este trabajo estamos interesados en la descripción dinámica de una suspensión de partículas Brownianas usando la Termodinámica Irreversible Extendida (TIE)²¹, que es una generalización de la Termodinámica Irreversible Lineal (TIL)²², para extender su dominio de aplicabilidad. La idea principal de TIE es incluir en el conjunto de variables que describen los estados macroscópicos del sistema, variables adicionales, con la idea de proveer una interpretación de la llamada hidrodinámica

generalizada²³. De hecho, a las densidades locales que utiliza la TIL, uno adiciona otro conjunto de variables a las cuales nos referiremos como variables rápidas, relajantes o no conservadas. La TIE nos permite derivar ecuaciones de movimiento para este segundo tipo de variables que junto con las ecuaciones de balance que gobiernan la evolución en el tiempo de las densidades locales forman un conjunto total de ecuaciones cerrado. Por supuesto, como en cualquier teoría macroscópica estas ecuaciones contienen un número de coeficientes indeterminados, cuyo conocimiento proviene ya sea del experimento o de una teoría microscópica. Así la idea básica de este trabajo será desarrollar la hidrodinámica generalizada de una suspensión, introduciendo coeficientes de transporte dependientes de la frecuencia y del vector de onda, usando las ideas de la TIE.

Por otro lado, técnicas experimentales tales como dispersión de luz dinámica y estática, dispersión de neutrones, etc., proveen una excelente herramienta, para estudiar las características de las suspensiones de partículas Brownianas^{6,6}. De hecho, mediciones de la intensidad de la luz dispersada por suspensiones de partículas coloidales cargadas interactuantes²⁴ revelan una semejanza entre el factor de estructura estático de tales sistemas y el correspondiente para un líquido simple obtenido por rayos X o dispersión de neutrones; Además sabemos que se pueden preparar suspensiones de esferas de poliestireno de manera que las interacciones hidrodinámicas se pueden despreciar

y donde el intervalo de interacción espacial es del mismo orden que el espacio medio entre partículas, tal que la partícula está entonces en interacción continua con algunos vecinos y el sistema exhibe una estructura como la de un líquido⁴.

En estos experimentos lo que esencialmente se mide es la función de autocorrelación de la densidad de macropartículas, a tiempos grandes comparados con el tiempo Browniano τ_B . Además se tiene que un esquema característica de los resultados experimentales es un decaimiento no exponencial de la mencionada función, también se sabe que esta forma de decaimiento no es debida a la polidispersidad y que sin embargo depende del vector de onda^{4,6}. Lo cual nos lleva a que la ecuación de evolución de la función de autocorrelación de la densidad de macropartículas contiene un término de memoria, no obstante que se tienen expresiones formales para estos términos de memoria^{4,12}, su evaluación es complicada, siendo este último un paso fundamental en el análisis teórico de la dinámica de fluidos. Una de las formas de resolver esta complicación en el cálculo del término de memoria, es modelarla por una suma de exponenciales, lo cual introduce parámetros cuyo significado físico no es claro a priori.

Uno de los objetivos primordiales de este trabajo es deducir la función de memoria asociada a la función de autocorrelación de la densidad de macropartículas, e interpretar los parámetros asociados a ella. Así como también deducir las

funciones de memoria asociadas con los procesos de relajación considerados y establecer de una manera clara las aproximaciones realizadas sobre la descripción dinámica, usando el formalismo de la TIE.

La estructura de este trabajo es como sigue. En el capítulo II, caracterizamos el sistema que queremos estudiar, derivamos las ecuaciones de Navier-Stokes para el solvente y las ecuaciones de balance para las variables de estado, desde el punto de vista de la TIE. En el capítulo III, establecemos las ideas esenciales que soportan a la TIE, y usando esta teoría derivamos las ecuaciones de evolución para las variables de estado adicionales.

En el capítulo IV, analizamos los efectos de gradientes pequeños en la temperatura sobre la suspensión de macropartículas. Para esto primero revisamos las ecuaciones para las variables que describen el estado de un líquido simple, usando el formalismo de ecuaciones de Langevin Generalizadas. En seguida calculamos la ecuación de evolución para el Factor de Estructura Dinámica de la suspensión, usando las ecuaciones deducidas en el capítulo III.

En el capítulo V, analizaremos al sistema en equilibrio térmico, para lo cual revisamos brevemente las aproximaciones basadas tanto en la ecuación de Fokker-Planck, como en la de Smoluchowski, de este modo terminamos comparando los resultados que se obtienen, para la suspensión en equilibrio térmico, usando

la TIE, con las dos teorías mencionadas previamente. En el capítulo VI, estableceremos la conexión entre el experimento y los resultados térmicos, obtenidos con la TIE en el capítulo V. Finalizaremos este trabajo con comentarios y una discusión sobre los resultados obtenidos, así como trabajos a futuro en esta dirección.

II- DESCRIPCION DEL SISTEMA, USANDO EL FORMALISMO DE LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE LINEAL

En este capítulo desarrollaremos la descripción dinámica del sistema, usando el formalismo de la TIL²². Empezaremos describiendo lo que entendemos por una suspensión de partículas Brownianas, que estará formada por dos componentes esencialmente, un componente será un fluido simple que actuará como solvente y la otra especie esta formada por las macropartículas inmersas en él. En un sistema típico las macropartículas tienen un radio cuyo valor medio es de 250 Å, su concentración es alrededor de $1.25 \times 10^{-9} \text{ gr cm}^{-3}$ y suponemos que el sistema es monodisperso. Estableceremos las hipótesis que asumiremos para describir el sistema. Deduciremos las ecuaciones de Navier-Stokes que obedece el solvente, definiremos las variables para la descripción dinámica del sistema, dentro del esquema de la TIL, así como las interacciones que consideramos actúan entre los componentes del sistema y terminaremos deduciendo las ecuaciones de balance para las variables dinámicas consideradas.

II.1 DESCRIPCION DEL SISTEMA

Una suspensión de partículas Brownianas o macropartículas consiste esencialmente de dos especies diferentes de partículas o moléculas. Una de ellas la llamaremos el solvente, formada por partículas pequeñas, y la otra especie son las macropartículas,

las cuales están inmersas en la primera. De este modo el sistema es una mezcla binaria de dos líquidos muy diferentes. Supondremos que las macropartículas son idénticas esféricas y rígidas, de manera que para su descripción es suficiente considerar la posición y velocidad del centro de masa de cada una de ellas como función del tiempo. Las macropartículas son además mucho más grandes y mucho más pesadas que las partículas del solvente. Como ejemplos de este sistema uno puede considerar macromoléculas en solución y soluciones coloidales¹⁵.

Consideraremos al sistema como un líquido, sobre el cual actúa una fuerza disipativa externa, debido a la afortunada analogía entre una suspensión de partículas Brownianas y un líquido simple²⁷. De hecho uno puede imaginar que en este sistema las macropartículas toman el papel de las moléculas en un líquido ordinario, el solvente reemplaza el vacío y las fuerzas efectivas entre macropartículas a las fuerzas intermoleculares. Teniendo en cuenta esta observación, seguiremos de una manera sistemática el modelo teórico de la dinámica de líquidos simples, para desarrollar la descripción teórica de nuestro sistema en estudio.

La herramienta principal para el estudio de estos sistemas es la dispersión de luz; en tales mediciones se considera que la polarizabilidad de las macropartículas es grande comparada con la de las partículas del solvente^{4,6}, de este modo la dispersión de luz se origina esencialmente desde las macropartículas.

Consecuentemente, en esta medición uno observa sólo la componente del sistema formado por las macropartículas; este hecho permite a los experimentalistas investigar propiedades de ellas en solución. Esencialmente lo que detectan son las correlaciones de la concentración de macropartículas. Estas mediciones, por ejemplo, lo llevan a uno a la determinación de la constante de difusión.

Las técnicas de dispersión de luz son apropiadas para suspensiones con distancias entre macropartículas de 10^{-5} cm y más grandes; muchas dispersiones coloidales caen en esta categoría. El sistema de esferas de poliestireno cargadas han sido ampliamente estudiadas experimentalmente y sirven para muchos propósitos como un sistema modelo⁴.

De este modo, teniendo en cuenta todo lo antes mencionado, en este trabajo desarrollaremos una descripción teórica únicamente para las macropartículas.

II.2 ECUACIONES DE NAVIER-STOKES PARA EL SOLVENTE

Consideraremos al solvente como un medio continuo, de este modo el movimiento de una partícula Browniana inducirá un flujo en el solvente, caracterizado por los campos de presión y velocidad, $P(\vec{R}, t)$ y $\vec{u}(\vec{R}, t)$, donde \vec{R} es el vector de posición de algún punto en el fluido. Ahora, de la hidrodinámica tenemos que las leyes de conservación para la masa y momento para un fluido incompresible

se expresan de la siguiente manera,

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (2.1)$$

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} - \eta \nabla^2 \vec{u} + \nabla p = \vec{F} \quad (2.2)$$

donde ρ es la densidad del fluido, η la viscosidad cortante y \vec{F} la fuerza sobre un elemento de un fluido. La razón de la fuerza inercial $\rho(\vec{u} \cdot \nabla)\vec{u}$ a la fuerza viscosa $-\eta \nabla^2 \vec{u}$, se conoce como número de Reynolds y está dada por

$$Re = \frac{\rho (\vec{u}) l}{\eta} \quad (2.3)$$

Aquí l es una longitud característica (p. e. el diámetro de una macropartícula). Sabemos que para números de Reynolds bajos y movimientos lentos de la partícula Browniana a través del fluido viscoso, las fuerzas viscosas son mucho más grandes que las fuerzas inerciales y entonces el movimiento del fluido es descrito por las ecuaciones estacionarias y linealizadas de Navier-Stokes

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (2.1)$$

$$-\eta \nabla^2 \vec{u} + \nabla p = \vec{F} \quad (2.4)$$

La solución a estas ecuaciones ha sido dada por Landau y

Lifshitz²⁹. Usando las ecuaciones (2.1) y (2.4) uno puede calcular la fuerza \vec{F}_e , actuando sobre una esfera en reposo, así si el fluido tiene velocidad \vec{u}_0 en infinito, la fuerza con condiciones de frontera de no-deslizamiento del fluido sobre la superficie de la esfera esta dada por

$$\vec{F}_e = 6 \pi \eta a \vec{u}_0 \quad (2.5)$$

donde a es el radio de la macropartícula. De este modo esta última ecuación define el coeficiente de fricción, dado por

$$\zeta^0 = 6 \pi \eta a \quad (2.6)$$

Es importante mencionar que al escribir la ecuación (2.5), estamos suponiendo movimientos tales que la aceleración de la macropartícula es despreciable. Cuando uno considera movimientos arbitrarios, es decir teniendo la velocidad como función del tiempo, la fuerza sobre la macropartícula viene dada por²⁹.

$$\vec{F} = 2\pi\eta a^3 \left[\frac{1}{3\nu} \frac{d\vec{u}}{dt} + \frac{3\vec{u}}{a^2} + \frac{3}{a} (\pi\nu)^{-1/2} \int_{-\infty}^t \frac{d\vec{u}}{d\tau} \frac{d\tau}{(t-\tau)^{1/2}} \right] \quad (2.5a)$$

donde ν es la viscosidad cinemática, dada por $\nu = \eta / \rho$.

En general cuando consideramos N macropartículas moviéndose

en un fluido, con \vec{v}_k la velocidad de la k-ésima macropartícula, sabemos que estas a su vez inducirán una fuerza sobre las otras macropartículas, siendo ésta para la K-ésima partícula Browniana, expresada por

$$\vec{F}_i = \sum_{k=1}^N \zeta_{ik} \vec{v}_k \quad (2.7)$$

La ecuación (2.7) define N^2 tensores de fricción ζ_{ik} , los cuales dependen de las posiciones de las N macropartículas. De este modo el solvente es el responsable del mecanismo de fricción sobre las macropartículas y media las interacciones hidrodinámicas entre las mismas.

II.3 ECUACIONES DE BALANCE

Estamos interesados en soluciones en las cuales cada macropartícula experimenta los efectos de sus frecuentes colisiones con las partículas del solvente. Además de las interacciones determinísticas directas entre las macropartículas, las interacciones hidrodinámicas serán despreciadas. Cambios de fase, reacciones químicas y efectos interfaciales no serán tomados en cuenta. De este modo tendremos que el número de macropartículas se conserva, pero no su momento y energía, debido a la fricción producida por las partículas del solvente.

El espacio de variables para describir una suspensión de partículas Brownianas, desde el punto de vista de la TIL es el siguiente: La densidad de macropartículas, la densidad de energía interna y el flujo de macropartículas \vec{j} , definido este último por

$$\vec{j} = n \vec{v} \quad (2.8)$$

donde \vec{v} es la velocidad hidrodinámica de un elemento de el líquido de partículas Brownianas.

De la conservación de la masa se obtiene la ecuación de continuidad, dada por

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{j} \quad (2.9)$$

Esta ecuación la reescribimos de la siguiente manera

$$\frac{d n}{d t} = - \operatorname{div} \vec{j} + \vec{v} \cdot \operatorname{grad} n \quad (2.10)$$

donde hicimos uso de la definición de la derivada total

La ecuación de movimiento para un elemento de el líquido de macropartículas, es expresada de la siguiente manera

$$n \frac{d \vec{v}}{d t} = - \operatorname{div} \underline{\sigma} - \operatorname{grad} p - F \quad (2.11)$$

donde $\underline{\sigma}$ es el tensor de esfuerzos viscoso por unidad de masa, p la

presión termodinámica por unidad de masa, la cual no es la traza de $\underline{\sigma}$ y \vec{F} la fuerza de fricción actuando sobre el elemento de el liquido. Consideraremos como es usual en un liquido simple ²³, que el tensor de esfuerzos viscoso $\underline{\sigma}$ resulta de las interacciones determinísticas directas entre las macropartículas y la fuerza de fricción \vec{F} proviene de las interacciones hidrodinámicas, además de la fricción debida al solvente. Esta fuerza viene dada por la ecuación (2.5), cuando despreciamos las interacciones hidrodinámicas. Es importante establecer claramente que al substituir la ecuación (2.5) en (2.11), estamos despreciando los términos proporcionales a la aceleración en la ecuación (2.5a), es decir estamos considerando movimientos lentos de la macropartícula en el fluido. Una expresión mas general sería substituir la ecuación (2.5a) en (2.11), la cual es valida para movimientos cuya velocidad es función del tiempo.

De la ecuación (2.11) vemos que la diferencia principal entre una suspensión y un liquido simple, es que cada macropartícula experimenta fricción debido a la presencia del solvente, la cual consideramos como una fuerza externa. Por lo tanto describimos a una suspensión de partículas Brownianas como un liquido con una fuerza externa disipativa. Usando la ecuación (2.10) y $d/dt = \partial/\partial t + \vec{v} \cdot \text{grad}$, obtenemos la ecuación de evolución para el flujo de macropartículas, dado por

$$\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} = - \text{grad } p - \text{div } \underline{\underline{\sigma}} - \sum_m^D \vec{j} \quad (2.12)$$

donde usamos la definición de \vec{j} , ecuación (2.8) y la ecuación (2.5).

Con la finalidad de obtener la ecuación de balance para la densidad de energía interna, tenemos que usando la ecuación (2.11) y siguiendo los pasos estandar obtenemos la ecuación de balance para la densidad de energía cinética, es decir

$$n \frac{d \frac{1}{2} v^2}{dt} = - \text{div} (\underline{\underline{\sigma}} \cdot \vec{v}) + \underline{\underline{\sigma}} : \text{grad } \vec{v} - \vec{v} \cdot \text{grad } p + \sum_m^D \vec{v} \cdot \vec{v} \quad (2.13)$$

Ahora introducimos la densidad de energía total $e = \frac{1}{2} v^2 + u$ y el vector de flujo de energía \vec{j}_e , dado por

$$\vec{j}_e = n e \vec{v} + \underline{\underline{\sigma}} \cdot \vec{v} + p \vec{v} + \vec{q} \quad (2.14)$$

donde \vec{q} es el flujo de calor. Teniendo en cuenta la ecuación de balance general para la energía total, la cual escribimos como

$$\frac{\partial n e}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_e = - n \sum_m^D \vec{v} \cdot \vec{v} \quad (2.15)$$

donde el último término es la disipación de energía por unidad de tiempo, debida a la fuerza externa actuando sobre las macropartículas. Usando las ecuaciones (2.13), (2.14) y (2.15) así como la densidad de energía total, arrivamos a la ecuación de balance para la energía interna ²² para un líquido con una fuerza externa disipativa, dada por

$$n \frac{d u}{d t} = - \underline{\sigma} : \text{grad } \vec{v} - p \text{ div } \vec{v} - \text{div } \vec{q} \quad (2.16)$$

A fin de obtener la ecuación de balance para la temperatura, tenemos que de acuerdo a los principios de la TII ²² uno introduce una función de estado S , la densidad de entropía del sistema, la que en equilibrio local es función de las variables necesarias para definir el estado macroscópico en equilibrio local del sistema. En el caso de un líquido sobre el cual actúa una fuerza externa disipativa, estas variables son la densidad de energía interna u y la densidad de macropartículas, de este modo

$$S(\vec{r}, t) = S(u(\vec{r}, t), n(\vec{r}, t))$$

La relación de Gibbs, la cual se supone válida para un elemento de masa seguido a lo largo de su centro de masa, será para nuestro sistema

$$T \frac{d S}{d t} = \frac{d u}{d t} - \frac{p}{n^2} \frac{d n}{d t} \quad (2.17)$$

donde T es la temperatura y p la presión. Ahora cambiaremos el espacio de variables que definen el estado macroscópico de nuestro sistema de (u, n) a (T, n) , para lo cual usaremos la ecuación de estado $S = S(T, n)$, la cual expresamos como,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_n dT + \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_T dn \quad (2.18)$$

con

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_T = \frac{c^2 \alpha}{\gamma n} \quad (2.19)$$

y

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_n = \frac{C_v}{\gamma n} \quad (2.20)$$

donde C_v es el calor específico a volumen constante, γ la razón de calor específico a presión y volumen constante, $c = (\partial p / \partial n)_S^{1/2}$ la velocidad del sonido adiabática y α el coeficiente de expansión térmica. Ahora usando las ecuaciones (2.10), (2.16) y (2.19), obtenemos la ecuación de balance para la temperatura, para un líquido con una fuerza externa no conservativa,

$$n C_v \frac{dT}{dt} = \frac{T C^2 \alpha}{\gamma} n \operatorname{div} \vec{v} - \operatorname{div} \vec{q} - \underline{\sigma} : \operatorname{grad} \vec{v} \quad (2.21)$$

De este modo, usando el formalismo de la TIL hemos deducido las ecuaciones de balance (dadas por (2.9), (2.12) y (2.21)) para las variables que describen el estado macroscópico de un líquido sobre el cual actúa una fuerza externa no conservativa. De las ecuaciones mencionadas, observamos que para resolver el sistema, es necesario tener relaciones constitutivas, tanto para el flujo de calor así como para el tensor de esfuerzos. Una posibilidad para el flujo de calor es la ley de Fourier, la cual expresa el flujo de calor en términos del gradiente de la temperatura, siendo esta última válida para gradientes pequeños en la temperatura, es decir para fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio local. Para el tensor de esfuerzos una posibilidad es expresarlo en términos de gradientes de la velocidad, siendo esta relación válida para cuando los gradientes de la velocidad son pequeños. Por otro lado también se tiene que en general los coeficientes de transporte son constantes.

Con la idea de desarrollar una hidrodinámica generalizada, que describa los estados macroscópicos de las suspensiones de partículas Brownianas, en el siguiente capítulo usando el formalismo de la TIE deduciremos las ecuaciones de evolución temporal para el tensor de esfuerzos viscoso y el flujo de calor, y así en un capítulo posterior, bajo ciertas aproximaciones usando las ecuaciones de evolución para las mencionadas variables de estado, daremos una forma alternativa para obtener las relaciones

constitutivas para el flujo de calor y el tensor de esfuerzos, así como la generalización a coeficientes de transporte dependientes de la posición y del tiempo.

III.- DESCRIPCION DEL SISTEMA USANDO EL FORMALISMO DE LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA.

Desarrollaremos la descripción dinámica de la suspensión de partículas Brownianas, usando el formalismo de la TIE²¹. Para esto revisaremos los aspectos esenciales de la TIE. Veremos que la idea principal de esta teoría macroscópica es la de ampliar el espacio de variables de estado, con la finalidad de ampliar el alcance de descripción de la TIL. Para esto, definiremos el conjunto total de variables de estado que describen la dinámica de la suspensión de partículas Brownianas, en el formalismo de la TIE..

De acuerdo a lo mencionado en el capítulo anterior, se tiene que con la idea de desarrollar una hidrodinámica generalizada, que describa los estados macroscópicos de las suspensiones de partículas Brownianas, usando el formalismo de la TIE, deduciremos las ecuaciones de evolución temporal de el conjunto de variables de estado, donde los coeficientes de dichas ecuaciones serán funciones de la posición únicamente y así en un capítulo posterior definiremos los coeficientes de transporte los cuales también dependen de la posición y del tiempo.

III.1- TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA.

Sabemos que existen muchos fenómenos fuera de equilibrio

que no se pueden describir dentro del esquema tradicional de la TIL²¹. Estas limitaciones nos llevan a la necesidad de generalizar esta teoría. El principal escollo en la TIL que obstaculiza su extensión a una clase mas amplia de fenómenos recae en la hipótesis de equilibrio local. Esta hipótesis dice que únicamente las densidades conservadas localmente, las cuales son pares bajo inversión temporal, son variables independientes en la entropía local, la cual se supone que debe ser una función de estas variables²². Esto es la dependencia espacial y la temporal de esta función, será a través de las mismas variables de estado. Para poder ampliar el espacio de estado de la TIL, lo haremos en una forma tal en la cual al menos sea asintótica con esta condición. La primera hipótesis que fundamenta la TIE^{21,20}, es la existencia de una función, denotada por η , la cual suponemos que depende no solo de las variables conservadas o lentas sino también de un conjunto de cantidades rápidas o no conservadas. Este segundo tipo de variables, deben estar directamente relacionadas con las constricciones internas del sistema, las cuales exhiben la naturaleza de los procesos irreversibles a los cuales esta sujeto el mismo³⁰. Los mejores candidatos a elevarse al rango de variables independientes en el caso de fluidos son los flujos³¹⁻³³. La única base para esta elección es que ellas se originan de una manera natural cuando uno resuelve la ecuación de Boltzmann para un gas diluido, usando el método de momentos de Grad³⁴. En este método uno no solo descubre que los flujos pueden ser elevados a la categoría de variables de estado, sino que

además sus ecuaciones de evolución temporal son del tipo de una de relajación.

En principio, este nuevo conjunto de variables debe ser medible, pero ellas no pueden ser controladas por un observador externo³⁰. Sea G el espacio total de variables de estado, que está formado por el subconjunto de variables lentas o conservadas denotado por C y el subconjunto de las nuevas variables rápidas o no conservadas, denotadas por R ; así $G=C \cup R$. Otra manera de clasificar estos subconjuntos de variables, es que el primero o sea C esta compuesto con variables que obedecen ecuaciones de conservación o de balance, mientras que el segundo subconjunto R esta formado con aquellas que obedecen ecuaciones del tipo de relajación. De este modo la función η sera a su vez función de las siguientes variables.

$$\eta = \eta (G = C \cup R) \quad (3.1)$$

donde η se supone que es una función continua y al menos dos veces diferenciable.

El principal objetivo de esta teoría, como de cualquier teoría macroscópica, es la de proveer el conjunto de ecuaciones diferenciales para el espacio completo de variables de estado, que describen el estado termodinámico del sistema. Estas ecuaciones se obtienen a través de una condición de cerradura²⁴, expresada en la

forma de una ecuación de balance que η debe satisfacer, es decir

$$n \frac{d \eta}{d t} + \text{div } \vec{j}_{\eta} = \alpha_{\eta} \quad (3.2)$$

donde \vec{j}_{η} es el flujo de η , el cual se define como el vector más general que se puede construir en G , y α_{η} es la producción de η , la cual definimos como el escalar más general que se puede construir en el espacio de variables de estado.

Una propiedad que debe cumplir la ecuación (3.2) es que esta debe reducirse a la ecuación de balance de la densidad de entropía local S^{21} , dada por

$$n \frac{d S}{d t} + \text{div } \vec{j}_s = \alpha_s \quad (3.3)$$

cuando todas las variables del subconjunto R son irrelevantes en el tratamiento²¹.

III.2.- ECUACIONES DE EVOLUCION PARA LAS VARIABLES DE ESTADO.

Empezaremos definiendo el espacio completo de variables que describen el estado termodinámico de una suspensión de partículas Brownianas. Para esto, considerando las ecuaciones deducidas en el segundo capítulo y teniendo en cuenta la analogía existente de

nuestro sistema y un líquido simple, surge de una manera natural que el espacio de variables de estado estará formado por: la densidad de macropartículas n , la temperatura T , el flujo de calor \vec{q} y el tensor de esfuerzos viscoso $\underline{\sigma}$. De este modo el subconjunto de variables de estado G esta formado por los subconjuntos $C=(n, t)$ y el nuevo $R=(\vec{q}, \underline{\sigma})$. Las definiciones microscópicas de estas variables están dadas por las ecuaciones (B.1), (B.3), (B.6) y (B.7) respectivamente en el apendice B.

A fin de deducir las ecuaciones de evolución para el conjunto de variables de estado, que hemos agregado, para la descripción dinámica del sistema, tenemos que en este caso η sera función de

$$\eta = \eta (n, T, \vec{q}, \underline{\sigma}) \quad (3.4)$$

De acuerdo a las hipótesis de la TIE, suponemos que la función η satisface una ecuación de balance, dada por la ecuación (3.2). Por otra parte la diferencial de η será

$$\frac{d\eta}{dt} = v \alpha_0 \frac{dn}{dt} + v \alpha_1 \frac{dT}{dt} + v \vec{\alpha}_2 \frac{d\vec{q}}{dt} + v \underline{\alpha}_3 : \frac{d\underline{\sigma}}{dt} \quad (3.5)$$

donde $v=n^{-1}$ y los coeficientes α_0 , α_1 , $\vec{\alpha}_2$ y $\underline{\alpha}_3$ son tensores de orden cero, uno y dos respectivamente. Estos representan las derivadas parciales de η con respecto a las variables de estado,

es decir, p. e.

$$\alpha_0 = \left[\begin{array}{c} \frac{\partial \eta}{\partial n} \\ \frac{\partial \eta}{\partial \underline{n}} \end{array} \right]_{\tau, q, \underline{\sigma}}$$

las cuales para construirlas usamos los invariantes escalares y tensores que se pueden construir en el espacio de variables de estado R^{2s} . En forma general se escribe, a orden lineal en las variables de estado rápidas o no conservadas, como sigue.

$$\alpha_i = \alpha_{i0} + \alpha_{i1} (\underline{11} : \underline{\sigma}) + O(2) \quad (3.6)$$

$$i = 0, 1.$$

$$\underline{\alpha}_2 = \alpha_{21} \underline{\eta} + O(2) \quad (3.7)$$

$$\underline{\alpha}_3 = \alpha_{31} \underline{\sigma} + O(2) \quad (3.8)$$

donde $\underline{11}$ es el tensor unitario de orden dos. Por razones estrictamente físicas, todos los coeficientes escalares α_{ij} son funciones únicamente de n , T y de las propiedades estáticas de el sistema. Esto se justifica si concebimos el hecho de que la ecuación (3.2) debe reducirse a la ecuación de balance para la densidad de entropía local de un líquido, es decir la descripción en la TIE debe reducirse a la dada por la TIL, cuando las variables rápidas o no conservadas sean irrelevantes para la descripción del sistema.

Sustituyendo las ecuaciones (3.6), (3.7) y (3.8) en (3.5), obtenemos que

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{dt} = & v \alpha_{00} \frac{dn}{dt} + v \alpha_{01} (\underline{11} : \underline{\sigma}) \frac{dn}{dt} + v \alpha_{10} \frac{dT}{dt} + \\ & + v \alpha_{11} (\underline{11} : \underline{\sigma}) \frac{dT}{dt} + v \alpha_{21} \vec{q} \cdot \frac{d\vec{q}}{dt} + v \alpha_{31} \underline{\sigma} : \frac{d\underline{\sigma}}{dt} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Puesto que la ecuación (3.9), debe reducirse a la relación de Gibbs en equilibrio local para un líquido simple, ecuación (2.18), debemos tener que $\alpha_{00} = \bar{c} \alpha / \gamma$, $\alpha_{10} = n C_v / T$ y $\alpha_{01} = \alpha_{02} = 0$. Ahora para calcular el vector \vec{j}_η , siguiendo los pasos que nos llevaron a la ecuación (3.9), tenemos que

$$\vec{j}_\eta = \beta_0 \vec{q} + \beta_1 \underline{\sigma} \cdot \vec{q} + \beta_2 (\underline{11} : \underline{\sigma}) \vec{q} + \eta(3) \quad (3.10)$$

donde los coeficientes β_i son funciones escalares de n , T y de las propiedades estáticas del sistema y estos tienen la misma forma que la dada por la ecuación (3.6). Por otro lado tenemos que σ_η es el escalar más general que se puede escribir en el espacio de variables de estado, y así escribimos,

$$\sigma_\eta = \chi_0 \vec{q} + \chi_1 : \underline{\sigma} \quad (3.11)$$

donde

$$\dot{y}_0^+ = \mu_{01} \dot{q} + O(2) \quad (3.12)$$

$$\dot{y}_1^- = \mu_{11} \dot{\sigma} + O(2) \quad (3.13)$$

aquí los escalares μ_{ij} consistentemente con las expresiones anteriores se toman como funciones de n y T únicamente y de las propiedades estáticas del sistema. De acuerdo a la ecuación (3.2), segunda hipótesis de esta teoría, ahora tenemos dos formas independientes de calcular la misma cantidad σ_η . Por lo tanto cuando sustituimos las ecuaciones (3.9), (3.11) y la divergencia de la ecuación (3.10) en (3.2), esta nos impone inmediatamente el requerimiento de que $\beta_0 = 1/T$, simplemente de pedir que cuando el subespacio de las variables rápidas o no conservadas es irrelevante, la ecuación (3.2), debe reducirse a la ecuación de balance de entropía para un líquido simple, ecuación (3.3). Finalmente como una consecuencia de estas hipótesis obtenemos las ecuaciones de evolución temporal para el flujo de calor y el tensor de esfuerzos viscoso $\underline{\sigma}$, las cuales a orden lineal en las variables de estado, están dadas por las siguientes expresiones

$$a_1 \frac{d \dot{q}}{dt} = a_2 \dot{q} + a_3 \text{grad } T + a_4 \text{div } \underline{\sigma} + a_5 \text{grad } (\underline{11} : \underline{\sigma}) \quad (3.14)$$

$$b_1 \frac{d\alpha}{dt} = b_2 \alpha + b_3 \text{grad } \vec{j} + b_4 \text{grad } \vec{q} + b_5 \text{div } \vec{q} \quad (3.15)$$

donde los símbolos a_i y b_i denotan nuestros coeficientes α_{ij} , β_i y μ_{ij} , por conveniencia sus definiciones son dadas en el apéndice A. Para escribir la ecuación (3.15) hemos usado la definición de el flujo de macropartículas, ecuación (2.8). De este modo usando el formalismo de la Termodinámica irreversible Extendida hemos calculado las ecuaciones de evolución para las variables rápidas o no conservadas, esto es el flujo de calor ecuación (3.14) y el tensor de esfuerzos viscoso ecuación (3.15), las cuales junto con las ecuaciones para la densidad de macropartículas (2.10), la temperatura (2.21) y el flujo de macropartículas (2.12), forman el conjunto completo de ecuaciones para todas las variables dinámicas que describen los estados macroscópicos de las macropartículas. En los siguientes capítulos daremos una interpretación física a estos resultados.

Por otro lado vemos, que otra de las ventajas de haber incluido nuevas variables de estado para describir las suspensiones de partículas Brownianas, en este caso el flujo de calor y el tensor de esfuerzos viscoso, es que ya no hay necesidad de relaciones constitutivas ad-hoc, puesto que ahora usando las ecuaciones (3.14) y (3.15), estamos en la posición de poder deducir dichas relaciones.

IV.- EFECTOS DE GRADIENTES PEQUEÑOS EN LA TEMPERATURA.

En este capítulo desarrollaremos la descripción teórica de una suspensión de partículas Brownianas, teniendo en cuenta los efectos de los gradientes en la temperatura sobre el sistema. Para lograr este objetivo, calcularemos las funciones de correlación para las variables dinámicas que describen el sistema, haciendo un énfasis especial sobre la función de correlación de la densidad de macropartículas. Ahora, debido a la analogía existente entre nuestro sistema y un líquido simple, desarrollaremos una hidrodinámica generalizada de una suspensión siguiendo las ideas de la descripción análoga para un líquido simple²³, es decir consideraremos propiedades tanto a tiempos cortos, conocidos como reglas de suma, como propiedades a tiempos grandes sobre el comportamiento de la función de correlación de la densidad de macropartículas.

Empezaremos dando una breve revisión a las ecuaciones de evolución para las variables que describen un líquido simple, usando el formalismo de ecuaciones de Langevin generalizadas, el cual es un esquema microscópico de descripción. Así podremos comparar las ecuaciones deducidas en un esquema macroscópico para una suspensión en el capítulo anterior, con las correspondientes para un líquido simple, lo cual nos permitirá identificar los coeficientes obtenidos usando la TIE, es decir al comparar nuestro

esquema macroscópico, deducido usando el formalismo de ecuaciones de Langevin generalizadas, nos permitira obtener expresiones microscópicas para los coeficientes indeterminados que aparecen en nuestro esquema macroscópico. Calcularemos el factor de estructura dinámico para nuestro sistema y veremos como son tomados en cuenta los efectos de gradientes pequeños en la temperatura.

IV.1.- ECUACIONES DE RELAJACION PARA UN LIQUIDO SIMPLE.

En esta sección deduciremos las ecuaciones de evolución para las variables que describen un líquido simple, en un esquema macroscópico usando el formalismo de ecuaciones de Langevin generalizadas²³. Consideraremos que el sistema esta fluctuando alrededor de un estado de equilibrio. Uno de los objetivos básicos es la deducción de una descripción donde las funciones de correlación dependientes del tiempo se expresen en términos unicamente de propiedades estáticas del sistema.

La derivación de ecuaciones de Langevin generalizadas empieza con la elección de un conjunto apropiado de variables dinámicas, las cuales a $t=0$ son mutuamente ortogonales entre si. En otras palabras su correlación estática debe ser nula, donde el promedio es tomado sobre un ensemble de equilibrio²³. La selección de las tres densidades, número de partículas $n_k(t)$, flujo de corriente de partículas $j_k^\dagger(t)$ y la energía $E_k(t)$ o la

temperatura $T_k(t)$ es bastante natural, puesto que ellas son las variables que se conservan en un líquido. Por otro lado cuando uno observa las ecuaciones de conservación, se da una cuenta que además de las variables conservadas, aparecen el flujo de calor \vec{q} y el tensor de esfuerzos $\underline{\sigma}$, en estas ecuaciones, las cuales están dadas por

$$\frac{d n_k(t)}{d t} = i \vec{k} \cdot \vec{j}_k(t) \quad (4.1)$$

$$\frac{d \vec{j}_k(t)}{d t} = i \vec{k} \cdot \underline{\sigma}_k(t) \quad (4.2)$$

$$\frac{d E_k(t)}{d t} = i \vec{k} \cdot \vec{q}_k(t) \quad (4.3)$$

De este modo, surge de una manera natural considerar al flujo de calor $\vec{q}_k(t)$ y al tensor de esfuerzos $\underline{\sigma}_k$ también como variables dinámicas. El espacio de variables es expresado a través de un vector columna $\vec{a}(t)$, el cual en este caso es el siguiente

$$\vec{a}(t) = \text{col} [n_k(t), \vec{j}_k(t), T_k(t), \underline{\sigma}_k(t), \vec{q}_k(t)] \quad (4.4)$$

donde las definiciones de estas variables están dadas por las ecuaciones (B.1), (B.2) (B.3), (B.7) y (B.6), respectivamente en el apéndice B. Como mencionamos este conjunto de variables debe

ser ortogonal entre si en $t=0$. Para esto es conveniente redefinir el tensor de esfuerzos y el flujo de calor de la siguiente manera

$$\Pi_k^{\alpha\beta} = \sigma_k^{\alpha\beta}(t) - \frac{\langle \sigma_k^{\alpha\beta} n_k^* \rangle}{\langle n_k n_k^* \rangle} n_k(t) - \frac{\langle \sigma_k^{\alpha\beta} T_k^* \rangle}{\langle T_k T_k^* \rangle} T_k(t) \quad (4.5)$$

$$q_k^\alpha(t) = \eta_k^\alpha(t) - \frac{\langle \eta_k^\alpha j_k^{\beta*} \rangle}{\langle j_k^\beta j_k^{\gamma*} \rangle} j_k^\gamma(t) \quad (4.6)$$

donde el parentesis $\langle \rangle$ significa promedio sobre un ensamble de equilibrio²³.

Para calcular la ecuación de Langevin generalizada para $\vec{a}(t)$ uno calcula la matriz de frecuencias $i\Omega$ (para mas detalles ver la referencia 23), la cual en este caso viene dada por

$$i\Omega = \langle \dot{a} a^* \rangle \langle a a^* \rangle^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle \dot{T} j_a^+ \rangle & i k_a \\ 0 & 0 & 0 & \langle \dot{\Pi}_a j_a^+ \rangle_\alpha & \langle \langle \dot{\Pi}_a \theta^+ \rangle \rangle_\alpha \\ \langle \langle j_a n^* \rangle \rangle & \langle \langle j_a T^* \rangle \rangle & i k_\beta \delta_{\alpha\beta} & 0 & 0 \\ 0 & \langle \langle \dot{\theta}_a T^* \rangle \rangle & \langle \langle \dot{\theta}_a \Pi^+ \rangle \rangle & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

donde la notación $\langle\langle \rangle\rangle$ significa

$$\langle\langle A n^* \rangle\rangle = \langle A n^* \rangle \langle n n^* \rangle^{-1}$$

y $\delta_{\alpha\beta}$ es la delta de Krocnecker. Por otro lado la fuerza aleatoria tiene cinco componentes, teniendo en cuenta las ecuaciones de conservación (4.1), (4.2) y (4.3), esta fuerza esta dada por

$$\vec{f}(t) = \text{col} [0, 0, f_{\Pi}, 0, f_Q] \quad (4.8)$$

donde f_{Π} y f_Q son las fuerzas aleatorias asociadas a el tensor de esfuerzos y al flujo de calor. Como un resultado de este formalismo, la matriz de la función de memoria tiene la estructura simple

$$\underline{K}(k, t) = \langle \vec{f}(t) \vec{f}^*(0) \rangle \langle a a^+ \rangle^{-1}$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{\Pi\Pi}(t) & 0 & \phi_{\Pi Q}(t) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{Q\Pi}(t) & 0 & \phi_{QQ}(t) \end{bmatrix} \quad (4.9)$$

Sustituyendo las ecuaciones (4.7), (4.8) y (4.9) en la

ecuación de Langevin generalizada para el vector \vec{a} , dada por

$$\frac{\partial \vec{a}(t)}{\partial t} + i\Omega \vec{a}(t) + \int_0^t dt' \underline{K}(k, t-t') \vec{a}(t') = \vec{f}(t) \quad (4.10)$$

uno obtiene el sistema de ecuaciones de Langevin generalizadas para las cinco variables definidas en (4.4) siendo estas dadas por las siguientes expresiones

$$\frac{\partial n_k(t)}{\partial t} = i k_\alpha j_\alpha^k(t) \quad (4.11)$$

$$m \frac{\partial j_\alpha^k(t)}{\partial t} = i k_\alpha m C_T^2(k) [n_k(t) + n_\alpha(k) T_k(t)] + i k_\beta \Pi_{\alpha\beta}^k(t) \quad (4.12)$$

$$n C_V(k) \frac{d T_k(t)}{d t} = C_T^2(k) \alpha(k) T \frac{\partial n_k(t)}{\partial t} + i \vec{k} \cdot \vec{a}_k(t) \quad (4.13)$$

$$\frac{d \Pi_{\alpha\beta}^k(t)}{d t} = f_{\alpha\beta}^{\Pi}(t) + \langle\langle \dot{\Pi}_{\alpha\gamma} j_\gamma^+ \rangle\rangle j_\beta^k(t) + \langle\langle \dot{\Pi}_{\alpha\gamma} a_\gamma^+ \rangle\rangle a_\beta^k(t)$$

$$- \int_0^t dt' \phi_\alpha^{\Pi\Pi}(t-t') a_\beta^k(t') - \int_0^t dt' \phi_{\alpha\gamma}^{\Pi\Pi}(t-t') \Pi_{\gamma\beta}^k(t')$$

(4.14)

$$\begin{aligned} \frac{d Q_{\alpha}^k(t)}{d t} = & f_{\alpha}^Q(t) + \langle\langle \dot{Q}_{\alpha} T^k \rangle\rangle T_k(t) + \langle\langle \dot{Q}_{\alpha} \Pi^+ \rangle\rangle_{\beta} \Pi_{\alpha\beta}^k(t) \\ & - \int_0^t d t' \phi_{\beta}^{QP}(t-t') \Pi_{\alpha\beta}^k(t') - \int_0^t d t' \phi_{\alpha\beta}^{QQ}(t-t') Q_{\beta}^k(t') \end{aligned} \quad (4.15)$$

donde los coeficientes que aparecen en estas ecuaciones ya han sido definidos previamente en el capítulo I. Las ecuaciones (4.14) y (4.15) son resultados exactos, los cuales pueden utilizarse como base para diferentes cálculos específicos. A fin de simplificar estas dos ecuaciones, haremos la suposición de que están desacopladas y si además suponemos también que las funciones de memoria ϕ^{QP} y ϕ^{QQ} pueden evaluarse en la aproximación a tiempos largos, lo cual significa que

$$\begin{aligned} \int_0^t d t' Q_{\alpha\gamma}^{QP}(t-t') \Pi_{\gamma\beta}^k(t') & \approx \Pi_{\alpha\beta}^k(t) \int_0^t d t' \phi_k^{QP}(t') \\ & = \alpha_1^k(t) \Pi_{\alpha\beta}^k(t) \end{aligned} \quad (4.16)$$

y una manera análoga para la función de memoria asociada a Q_{α} .

En consecuencia la ecuación para el tensor de esfuerzos se escribe de la siguiente manera,

$$\frac{\partial \Pi_l^k(t)}{\partial t} = f \Pi_l^k(t) + \frac{i k}{n} \Sigma_l(k) j_l^k(t) - \alpha_l(k) \Pi_l^k(t) \quad (4.17)$$

donde $\Sigma_l(k)$ esta dada por

$$\Sigma_l(k) = C_{11}(k) - n m C_T^2(k) \gamma(k) \quad (4.18)$$

con $C_{11}(k)$ la constante elástica, que fué calculada por Schoefield³⁵. Cabe aclarar que tambien se obtiene una ecuación analoga a (4.17) para Q_α , pero la cual no escribiremos aqui

IV.2- FACTOR DE ESTRUCTURA DINAMICO, A TEMPERATURA VARIABLE.

En esta sección calcularemos los efectos de gradientes pequeños en la temperatura, sobre el factor de estructura dinámico de una suspensión de partículas Brownianas. Para este propósito obtenemos la transformada de Fourier de las ecuaciones (2.9), (2.12), (2.21), (3.14) y (3.15), deducidas en los capítulos anteriores. De este modo observamos que debido a que en las ecuaciones (3.14) y (3.15) los coeficientes son funciones de \vec{r} , se obtienen convoluciones de la forma

$$\int d \vec{s} a_i(\vec{k}-\vec{s}) j(\vec{s})$$

cuya presencia complica los cálculos a desarrollar. De este modo con la finalidad de simplificar los resultados, suponemos que los kernels son locales en el espacio, es decir $a_i(\vec{k}-\vec{e}) = a_i(\vec{k}) \delta(\vec{k}-\vec{e})$ lo cual nos permite integrar directamente y así obtener productos de funciones en el espacio k , en lugar de convoluciones. Cabe aclarar que la gente generalmente desarrolla las ecuaciones que describen el sistema en el espacio de Fourier, como fue realizado en el esquema de Langevin sección anterior para un líquido simple, y de esta manera infieren que en el espacio de configuración las ecuaciones son no locales en \vec{r} . En este trabajo no hemos tomado la posibilidad de incluir no localidades en el espacio y el tiempo en nuestras ecuaciones, pero es importante enfatizar que estos efectos de no localidad se pueden obtener siguiendo argumentos mas generales³⁶.

Antes de que cualquier progreso pueda ser realizado con estas expresiones aun complicadas, las cuales no escribimos aqui, haremos uso de aproximaciones adicionales. Empezaremos restringiendonos nosotros mismos a casos en el cual el flujo de calor alcanza un estado estacionario más rápido que las otras variables del sistema. Es decir el tiempo de relajación del flujo de calor es mas pequeño que aquel del tensor de esfuerzos viscoso. Sabemos que los efectos de conducción térmica en funciones de correlación, como para la concentración en líquidos simples, son menos importantes que los efectos viscosos al menos en el rango donde se realizan las mediciones usando dispersión de neutrones²³,

Además la importancia entre estos efectos térmico y viscoso es también válida para polímeros. Así se tiene que

$$\frac{\partial \eta_l^k}{\partial t} \cong 0$$

con lo cual, a partir de la ecuación (3.14), obtenemos una relación constitutiva, expresada como

$$\vec{q} = -\frac{a_3}{b_2} i \vec{k} T - \frac{a_4}{b_2} i \vec{k} \cdot \underline{\sigma} - \frac{a_5}{b_2} i \vec{k} (11 : \underline{\sigma}) \quad (4.19)$$

además, considerando que el flujo de calor y el tensor de esfuerzos viscoso $\underline{\sigma}$ no se acoplan, reescribimos la ecuación (4.19) de la siguiente manera

$$\vec{q} = i \lambda \vec{k} T \quad (4.20)$$

que es la ecuación de Fourier para el calor^{22,29}. Aquí λ es la conductividad térmica. Observemos que la ecuación (4.20), de hecho representa precisamente la primera aproximación entre los flujos y las fuerzas termodinámicas, la cual es válida si los gradientes en la temperatura son pequeños. De este modo teniendo en cuenta la ecuación (4.20) y usando la conocida relación termodinámica entre la presión, la densidad de macropartículas y la temperatura, es

decir

$$i \vec{k} p = i \vec{k} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{\mathbf{T}} n_{\mathbf{k}}(t) + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{n} T_{\mathbf{k}}(\vec{k}) \right] \quad (4.21)$$

donde

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{\mathbf{T}} = C_{\mathbf{T}}^2(k) \quad (4.22)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{n} = n \alpha(k) C_{\mathbf{T}}^2(k) \quad (4.23)$$

reescribimos las ecuaciones para la temperatura, el flujo de macropartículas y el tensor de esfuerzos viscoso de la siguiente manera

$$n C_{\mathbf{V}}(\vec{k}) \frac{\partial T_{\mathbf{k}}(t)}{\partial t} = C_{\mathbf{T}}^2(\vec{k}) \alpha(\vec{k}) T \frac{\partial n_{\mathbf{k}}(t)}{\partial t} - \lambda k^2 T_{\mathbf{k}}(t) \quad (4.24)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vec{j}_{\mathbf{k}}(t)}{\partial t} &= i \vec{k} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{\mathbf{T}} n_{\mathbf{k}}(t) + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{n} T_{\mathbf{k}}(t) \right] - i \frac{\vec{k}}{m} \cdot \underline{\sigma}_{\mathbf{k}}(t) \\ &\quad - \frac{\zeta^0}{m} \vec{j}_{\mathbf{k}}(t) \end{aligned} \quad (4.25)$$

$$\frac{\partial \underline{\sigma}_{\mathbf{k}}(t)}{\partial t} = -b_1(\vec{k}) \underline{\sigma}_{\mathbf{k}}(t) + b_2(\vec{k}) \vec{k} \vec{j}_{\mathbf{k}}(t) \quad (4.26)$$

Ahora introduciremos las definiciones usuales de las componentes longitudinal y transversal del flujo de macropartículas, es decir

$$j_l = \frac{\vec{k} \cdot \vec{j}_k}{k} \quad j_t = \frac{\vec{k} \times \vec{j}_k}{k} \quad (4.27)$$

Eligiendo un sistema de coordenadas donde $\vec{k} = k \hat{e}_z$ y usando la ecuación (4.27), uno obtiene la ecuación para la componente longitudinal para el flujo de macropartículas, dado por

$$\begin{aligned} \frac{\partial j_l^k(t)}{\partial t} = & i k \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_{\tau} n_k(t) + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_n T_k(t) \right] - \frac{i}{m} k \sigma_l^k(t) \\ & - \zeta \frac{\partial}{\partial t} j_l^k(t) \end{aligned} \quad (4.28)$$

donde $\sigma_l^k(t) = \sigma_{zz}^k(t)$. Del mismo modo obtenemos la ecuación para la componente longitudinal para el tensor de esfuerzos viscoso, dado por

$$\frac{\partial \sigma_l^k(t)}{\partial t} = -h_1(k) \sigma_l^k(t) + i b_2(k) k j_l^k(t) \quad (4.29)$$

Ahora estamos en posición de comparar las ecuaciones (4.24), (4.28) y (4.29), las cuales fueron obtenidas usando la TIE para una suspensión de partículas Brownianas con las ecuaciones

(4.12), (4.13) y (4.17) que describen las fluctuaciones de un líquido simple alrededor de un estado de equilibrio, las cuales fueron obtenidas usando el formalismo de ecuaciones de Langevin generalizadas. Teniendo en cuenta el caso estacionario para el flujo de calor, expresado por la ecuación (4.20), observamos que si ignoramos el último término en la ecuación (4.28), estos dos conjuntos de ecuaciones son similares. Pero este término disipativo es el que hace la diferencia entre una suspensión de macropartículas y un líquido simple. Es muy importante insistir aquí que las ecuaciones son similares pero no idénticas, puesto que las correspondientes al líquido simple se originan a partir de una descripción microscópica en contraste con el otro conjunto que proviene de un esquema macroscópico. En consecuencia, comparando la ecuación (4.29) con (4.17), podemos identificar que la expresión microscópica para los coeficientes esta dada por,

$$b_1(k) = \alpha_1(k) \quad (4.30)$$

$$b_2(k) = \frac{1}{n} \sum_i j_i^k(k) \quad (4.31)$$

Es fácil ver que las soluciones a las ecuaciones (4.24) y (4.29) son

$$T_k(t) = \int_0^t dt' \beta_T(\vec{k}, t-t') i k j_1^k(t') \quad (4.32)$$

$$\dot{\alpha}_l^k(t) = \int_0^t dt' \beta_\sigma(\vec{k}, t-t') i k j_l^k(t') \quad (4.33)$$

respectivamente, donde el kernel de memoria esta dado por

$$\beta(\vec{k}, t) = \beta_0(\vec{k}) \exp \left[- \frac{t}{\tau(\vec{k})} \right] \quad (4.34)$$

Aqui $\beta_{0\sigma}(\vec{k}) = C_T^2(\vec{k}) \alpha(\vec{k}) T / n C_V(\vec{k})$, $\tau_T^{-1}(\vec{k}) = \lambda k^2 / n C_V(\vec{k})$, $\beta_{0\sigma}(\vec{k}) = \frac{1}{n} \Sigma_l(\vec{k})$ y $\tau_\sigma^{-1}(\vec{k}) = \alpha_l(\vec{k})$. Es importante puntualizar que las ecuaciones (4.32) y (4.33) son consecuencias de las hipotesis hechas en esta seccion. Ahora, con la finalidad de calcular la ecuacion de evolucion temporal para el factor de estructura dinamico, sustituimos las ecuaciones (4.32) y (4.33) en (4.28), obteniendo que

$$\begin{aligned} \frac{\partial j_l^k(t)}{\partial t} &= ik C_T^2(\vec{k}) n_k(t) + k^2 n \alpha(\vec{k}) C_T^2(\vec{k}) \int_0^t dt' \beta_T(\vec{k}, t-t') j_l^k(t') \\ &\quad - \frac{k^2}{m} \int_0^t dt' \beta_\sigma(\vec{k}, t-t') j_l^k(t') - \frac{\Sigma_l^0}{m} j_l^k(t) \end{aligned} \quad (4.35)$$

Multiplicando las ecuaciones (4.35) y (4.11) por $n_k^*(0)$ y tomando promedio sobre un ensemble de equilibrio obtenemos que,

$$\frac{\partial F(\vec{k}, t)}{\partial t} = i k \langle j_1^k(t) n_k^*(0) \rangle \quad (4.36)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle j_1^k(t) n_k^*(0) \rangle}{\partial t} &= i k C_T^2(\vec{k}) \langle n_k(t) n_k^*(0) \rangle + \\ &- k^2 n \alpha(\vec{k}) C_T^2(\vec{k}) \int_0^t dt' \beta_T(\vec{k}, t-t') \langle j_1^k(t') n_k^*(0) \rangle \\ &- k^2 \int_0^t dt' \beta_\sigma(\vec{k}, t-t') \langle j_1^k(t') n_k^*(0) \rangle \\ &- \frac{\zeta^0}{m} \langle j_1^k(t) n_k^*(0) \rangle \end{aligned} \quad (4.37)$$

donde $F(\vec{k}, t)$ es el factor de estructura dinámico definido como

$$F(\vec{k}, t) = \langle \delta n(\vec{k}, t) \delta n^*(\vec{k}, 0) \rangle \quad (4.38)$$

y $\delta n = n - \langle n \rangle$ es la fluctuación de n alrededor de $\langle n \rangle$. Es importante puntualizar que cuando evaluamos la función de correlación temporal para la fluctuación de la densidad, debido a que estas están descritas por una variable macroscópica, uno está suponiendo implícitamente que el promedio correspondiente es un promedio temporal. A fin de identificar este con un promedio

estadístico, se tiene que suponer, que las fluctuaciones microscópicas decaen obedeciendo la misma ley como las correspondientes macroscópicas y además que su promedio temporal es igual a un promedio tomado con un ensemble de equilibrio representativo del sistema.

Continuando con nuestro cálculo, tomamos la transformada de Laplace de las ecuaciones (4.36) y (4.37) y sustituyendo la segunda en la primera obtenemos que el factor de estructura dinámico está dado por

$$\hat{F}(\vec{k}, z) = \frac{S(\vec{k})}{z + \frac{k^2 C_T^2(\vec{k})}{z + k^2 \alpha(\vec{k}) C_T^2(\vec{k}) \hat{\beta}_T(\vec{k}, z) + \frac{k^2}{m} \hat{\beta}_D(\vec{k}, z) + \frac{\zeta^0}{m}} \quad (4.39)$$

donde $S(\vec{k})$ es el factor de estructura estático, el cual se define como $S(\vec{k}) = F(\vec{k}, 0)$.

Para concluir los cálculos de este capítulo, consideremos una suspensión muy diluida, es decir, en ésta aproximación uno puede despreciar las interacciones directas entre las macropartículas. Por lo tanto, la ecuación (4.39) se reduce a la siguiente expresión

$$\hat{F}(\vec{k}, z) = \frac{\epsilon(\vec{k})}{z + \frac{k^2 C_T^2(\vec{k})}{z + \frac{\zeta^0}{m} + k^2 \alpha(\vec{k}) C_T^2(\vec{k}) \hat{\beta}_T(\vec{k}, z)}} \quad (4.40)$$

En conclusión, de las ecuaciones (4.39) y (4.40) vemos que el haber considerado el caso estacionario para el flujo de calor y conservando las ecuaciones para las variables de estado a primer orden en las variables rápidas o no conservadas, se deduce que el efecto de los gradientes pequeños en la temperatura sobre el factor de estructura dinámico, están tomados en cuenta a través de una función de memoria exponencial. A partir de la ecuación (4.39) vemos también que en adición al término de memoria asociado a los gradientes en la temperatura, las interacciones directas están tomadas en cuenta también de la misma manera. En el capítulo siguiente analizaremos las consecuencias físicas, que se deducen cuando consideramos un sistema en el cual los gradientes en la temperatura son despreciables, es decir en una escala de tiempos donde las fluctuaciones en la temperatura son irrelevantes.

V. - DESCRIPCION DINAMICA EN EQUILIBRIO TERMICO

Estamos interesados en desarrollar la descripción dinámica para una suspensión de partículas Brownianas, en equilibrio térmico y en comparar nuestros resultados macroscópicos con los obtenidos usando otras teorías microscópicas. Donde el equilibrio térmico es cuando describimos al sistema en una escala de tiempos tal que los gradientes en la temperatura son irrelevantes. Para lograr este objetivo, empezaremos dando una breve revisión de la descripción teórica realizada por Hess y Klein. Estos autores usan a la ecuación de Fokker-Planck como la ecuación fundamental que describe la dinámica de las suspensiones, de particular interés para nosotros son los resultados obtenidos usando la aproximación viscoelástica, en la ecuación para el factor de estructura dinámico. Otros resultados que revisaremos son los obtenidos por Arauz-Lara, los cuales están basados en la ecuación de Smoluchowski generalizada.

En la última sección veremos que usando las ecuaciones para las variables de estado, deducidas desde el formalismo de la TIE en los capítulos 2 y 3, obtendremos la ecuación del factor de estructura dinámico para un sistema sobreamortiguado y estableceremos como se introduce la aproximación viscoelástica en nuestro formalismo. Finalizaremos estableciendo la conexión de nuestros resultados con los obtenidos por Hess y Klein, y

V.1 DESCRIPCIÓN DINÁMICA SOBRE LAS BASES DE LA ECUACIÓN DE FOKKER-PLANCK.

Revisaremos la hidrodinámica generalizada desarrollada por Hess y Klein¹² para sistemas de partículas Brownianas. Estos autores consideraron como ecuación fundamental a la ecuación de Fokker-Planck, para la función de distribución $f(\Gamma, t) = f(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)$ que está dada por

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\pi, t) = \vec{\omega} f(\pi, t) \quad (5.1)$$

donde $\vec{\omega}$ es el operador de Fokker-Planck

$$\begin{aligned} \vec{\omega} = & - \sum_i \left[\frac{1}{m} \vec{p}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} + \vec{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \right] + \\ & + \zeta^0 \sum_i \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \left[k_B T \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} + \frac{1}{m} \vec{p}_i \right] \end{aligned} \quad (5.2)$$

donde \vec{F}_i denota las fuerzas que ejercen todas las partículas sobre la i -ésima a través de interacciones directas y ζ^0 es el coeficiente de fricción dado por la ecuación (2.6). Es importante mencionar que la primera parte en la ecuación (5.2) es idéntica al operador de Liouville de un líquido simple y la segunda parte se

origina desde la integración de las variables rápidas del solvente en la ecuación de Liouville^{37,38}. En consecuencia la ecuación de continuidad para las fluctuaciones de la densidad de macropartículas esta dada por

$$\frac{\partial n(\vec{k}, t)}{\partial t} = -i \vec{k} \cdot \vec{j}(\vec{k}, t) \quad (5.3)$$

y la ecuación de movimiento para las fluctuaciones del flujo de macropartículas

$$m \frac{\partial \vec{j}(\vec{k}, t)}{\partial t} = -i \vec{k} p + \vec{f}(\vec{k}, t) \quad (5.4)$$

donde P es la presión termodinámica y $\vec{f}(\vec{k}, t)$ la densidad de la fuerza fluctuante. Estamos interesados en el factor de estructura dinámico, el cual puede medirse mediante experimentos de dispersión de luz. A fin de deducir esta cantidad, estos autores hacen la hipótesis de que las fluctuaciones en la fuerza se producen por las fluctuaciones en la corriente, la cual se expresa de la siguiente manera

$$\vec{f}(\vec{k}, t) = - \int_0^t dt' \zeta(\vec{k}, t-t') \vec{j}(\vec{k}, t') \quad (5.5)$$

siendo esta la ecuación que define a la función de fricción

generalizada $\vec{\zeta}(k, t)$. De este modo usando la ecuación (5.5), reescribimos (5.4) como,

$$m \frac{\partial}{\partial t} \vec{j}_k(t) = -ik p_k(t) - \int_0^t dt' \zeta(k, t-t) \cdot \vec{j}_k(t') \quad (5.6)$$

la cual es considerada por estos autores, como una ecuación de Navier-Stokes generalizada con fuerza de fricción externa. Con la finalidad de deducir la ecuación de evolución para el factor de estructura dinámica, tomamos la transformada de Laplace de las ecuaciones (5.3) y (5.6), las multiplicamos por $n_k^{\dagger}(0)$, en seguida tomamos promedio sobre un ensamble de equilibrio y sustituyendo la segunda ecuación en la primera, estos autores obtienen que,

$$\vec{F}(k, z) = \frac{\vec{S}(k)}{z + \frac{k^2 C^2 \vec{T}(k)}{z + \zeta_1(k, z)}} \quad (5.7)$$

m

donde $\zeta_1(k, z)$ es la componente longitudinal del tensor de fricción definido en la ecuación (5.5). Hess y Klein muestran que este tensor consiste de dos términos, uno viscoso y que conduce a la ecuación de Navier-Stokes y el otro puramente friccional. La componente longitudinal de este tensor, en el caso en que las

interacciones hidrodinámicas se pueden despreciar, este viene dado por

$$\xi_1(\vec{k}, z) = \xi^0 + \Delta \xi_1(\vec{k}, z) \quad (5.8)$$

donde $\Delta \xi_1(\vec{k}, z)$ es la parte dinámica del tensor de fricción. Estamos interesados en el intervalo de frecuencias donde tiene lugar la difusión espacial, luego podemos despreciar z comparado con ξ^0 / m y si además suponemos que $\Delta \xi_1(\vec{k}, z)$ es positivo, entonces podemos omitir a z en el segundo denominador en la ecuación (5.7), que se simplifica de la siguiente manera

$$\hat{F}(\vec{k}, z) = \frac{S(\vec{k})}{z + \frac{C_T^2(\vec{k}) k^2}{\xi^0 / m} \frac{1}{1 + \frac{\Delta \xi_1(\vec{k}, z)}{\xi^0}}} \quad (5.9)$$

a esta aproximación se le conoce como la aproximación de sobreamortiguamiento. Tomando la transformada inversa se obtiene que

$$\frac{\partial F(\vec{k}, t)}{\partial t} = -\frac{D^0 k^2}{S(\vec{k})} F(\vec{k}, t) + \int_0^t dt' \Delta D(\vec{k}, t-t') k^2 F(\vec{k}, t') \quad (5.10)$$

donde la función de memoria esta dada por

$$\Delta D(\vec{k}, z) = - \frac{D^0 k^2}{S(\vec{k})} \frac{\Delta \zeta_L(\vec{k}, z) / \zeta^0}{1 + \Delta \zeta_L(\vec{k}, z) / \zeta^0} \quad (5.11)$$

y $D^0 = k_B T / \zeta^0$ es el coeficiente de difusión para una partícula Browniana simple.

Hess y Klein deducen que en la aproximación viscoelástica, esta función de memoria se convierte en una exponencial simple dada por

$$\Delta \hat{D}(\vec{k}, z) = \frac{-\mu_2(\vec{k}) / k^2}{z + \tau_D^{-1}(\vec{k})} \quad (5.12)$$

donde $\tau_D^{-1}(\vec{k})$ es el tiempo de relajación para la función de difusión dado por

$$\tau_D^{-1}(\vec{k}) = \tau_M^{-1}(\vec{k}) - \frac{\mu_2(\vec{k})}{\mu_1(\vec{k})} \quad (5.13)$$

donde $\tau_M^{-1}(\vec{k})$ es el tiempo de relajación para la componente

longitudinal de $\hat{\Delta} \zeta(\vec{k}, z)$ y $\mu_1(\vec{k})$ y $\mu_2(\vec{k})$ son los primeros cumulantes de (5.10) dados por

$$\mu_1(\vec{k}) = \frac{D^0 k^2}{S(\vec{k})} \quad (5.14)$$

$$\mu_2(\vec{k}) = \frac{D^0 k^2}{S(\vec{k})} \frac{\eta(\vec{k}, 0) k^2}{c \zeta^0} \quad (5.15)$$

donde la función de viscosidad $\eta(\vec{k}, z)$, para el caso considerado, es decir despreciando las interacciones hidrodinámicas, esta dada por

$$\Delta \zeta_1(\vec{k}, t) = k^2 \hat{\eta}_1(\vec{k}, t) / c \zeta^0 \quad (5.16)$$

Es importante mencionar que Hess y Klein pueden deducir los resultados dados en esta sección, usando también un formalismo riguroso de operadores de proyección ¹².

V.2.- DESCRIPCIÓN DINÁMICA SOBRE LAS BASES DE LA ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI.

Estamos interesados ahora en el caso cuando el sistema está fuertemente amortiguado por las fuerzas de fricción, como consecuencia tenemos que los momentos de las partículas Brownianas fluctúan rápidamente comparados con el movimiento de sus coordenadas, así en la escala de tiempo del movimiento de difusión los momentos \vec{p}_i pueden considerarse como variables irrelevantes y se puede, entonces derivar una ecuación para la función de distribución, $W(\vec{R}, t)$ en el espacio de configuración. Esta ecuación es llamada ecuación generalizada de Smoluchowski, la cual puede obtenerse a partir de la ecuación de Fokker-Planck por medio de un desarrollo en potencias de gradientes espaciales de tipo Chapman-Enskog³⁸, o utilizando el tiempo de relajación Browniano τ_B , como parámetro de pequeñez en un desarrollo^{39, 40}. De este modo la ecuación de Smoluchowski generalizada está dada por

$$\frac{\partial W(\vec{R}, t)}{\partial t} = O W(\vec{R}, t) \quad (5.17)$$

donde O es el operador de Smoluchowski, que se define como

$$\partial A(\vec{R}, t) = \sum_{i,j} \nabla_i \cdot D_{ij} \left[e^{-U(\vec{R})/k_B T} D_j (e^{U(\vec{R}, t)}) A(\vec{R}, t) \right] \quad (5.18)$$

aquí $A(\vec{R}, t)$ es cualquier variable dinámica definida en el espacio de configuración, \vec{R} representa a todas las posiciones \vec{r}_i de las N partículas Brownianas, $\nabla_i \equiv \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{i1}}$ son los tensores de difusión y $U(\vec{R})$ representa la interacción entre las partículas así como también a cualquier fuerza externa aplicada sobre el sistema.

La ecuación generalizada de Smoluchowski (5.17) tiene como solución fundamental, a la probabilidad condicional $W(\vec{R}, \vec{R}_0, t)$ de que el sistema de partículas tenga la configuración \vec{R} al tiempo t dado que al tiempo $t=0$ tuvo la configuración \vec{R}_0 , como

$$W(\vec{R}, \vec{R}_0, 0) = \delta(\vec{R} - \vec{R}_0) \quad (5.19)$$

la evolución temporal del sistema de partículas puede ser descrita por el propagador, el cual es solución de la ecuación (5.17), como

$$W(\vec{R}, \vec{R}_0, t) = e^{\mathcal{L}t} \delta(\vec{R} - \vec{R}_0) \quad (5.20)$$

Ahora para obtener la ecuación de evolución para la función de correlación temporal entre fluctuaciones locales de la

densidad, para partículas Brownianas interactuantes, se aplica la técnica de operadores de proyección. En este caso el operador está dado por

$$\hat{P} A(\vec{R}, t) = \frac{\langle n_{-\vec{k}}^{\rightarrow} A(\vec{R}, t) \rangle}{\langle n_{-\vec{k}}^{\rightarrow} n_{\vec{k}}^{\rightarrow} \rangle} n_{\vec{k}}^{\rightarrow} \quad (5.21)$$

el cual nos proyecta cualquier variable sobre la k -ésima componente de Fourier de la densidad de partículas Brownianas. Los paréntesis angulares significan promedio sobre un ensamble de equilibrio. Usando la definición del factor de estructura dinámico ecuación (4.38), vemos que su ecuación de movimiento, está dada por

$$\frac{\partial F(\vec{k}, t)}{\partial t} = \langle n_{-\vec{k}}^{\rightarrow} e^{\tilde{O}t} n_{\vec{k}}^{\rightarrow} \rangle \quad (5.22)$$

A continuación, insertando en (5.22) la identidad entre operadores

$$e^{\tilde{O}t} = e^{(1-\hat{P})\tilde{O}t} + \int_0^t dt' e^{\tilde{O}(t-t')} \hat{P} \tilde{O} e^{(1-\hat{P})\tilde{O}t'}$$

donde \tilde{O} es el transpuesto de O , se encuentra que

$$\frac{\partial F(\vec{k}, t)}{\partial t} = \frac{m^{(1)}(\vec{k})}{S(\vec{k})} F(\vec{k}, t) + \int_0^t dt' M(\vec{k}, t) F(\vec{k}, t) S^{-1}(\vec{k}) \quad (5.23)$$

donde $m^{(1)}(\vec{k})$ es el primer momento de $F(\vec{k}, t)$ y $M(\vec{k}, t)$ es una función de memoria, la cual se escribe como la función de autocorrelación de una "fuerza fluctuante" $f(\vec{k}, t)$, dada por

$$M(\vec{k}, t) = \langle f_{-\vec{k}}(0) f_{\vec{k}}(t) \rangle \quad (5.24)$$

con la fuerza fluctuante dada por

$$f_{\vec{k}}(t) = e^{(1-\hat{P}) \hat{O} t} (1-\hat{P}) \hat{O} n(\vec{k})$$

El problema consiste en la evaluación de la función de memoria $M(\vec{k}, t)$. Puesto que la expresión para esta función es muy complicada y no parece ser posible calcularla exactamente. Arauz⁴⁴, con la finalidad de superar esta dificultad, propone una forma funcional para la memoria, a través de una función con dos parámetros. la forma específica que propone Arauz es una exponencial, es decir

$$M(\vec{k}, t) = A(\vec{k}) e^{-B(\vec{k})t} \quad (5.25)$$

De esta ecuación es fácil ver que

$$A(\vec{k}) = M(\vec{k}, 0) \quad (5.26)$$

$$F(\vec{k}) = R(\vec{k}) = -M^2(\vec{k}, 0) \quad (5.27)$$

donde la prima significa derivada. A su vez él muestra que $M^2(\vec{k}, 0)$ y $M^3(\vec{k}, 0)$, se pueden expresar en términos de los tres primeros momentos de $F(\vec{k}, 0)$, dados por

$$M^2(\vec{k}, 0) = m^{(2)}(\vec{k}) - \left[m^{(1)}(\vec{k}) \right]^2 S^{-1}(\vec{k}) \quad (5.28)$$

$$M^3(\vec{k}, 0) = m^{(3)}(\vec{k}) + \left[m^{(1)}(\vec{k}) \right]^3 S^{-2}(\vec{k}) - \\ - 2 m^{(1)}(\vec{k}) S^{-1}(\vec{k}) m^{(2)}(\vec{k}) \quad (5.29)$$

En consecuencia, tenemos que si uno conoce los valores de los tres primeros momentos, uno puede calcular los dos parámetros de la función de memoria. Las expresiones para los dos primeros momentos son los siguientes

$$m^{(1)}(\vec{k}) = -k^2 D^0 \quad (5.30)$$

$$m^{(2)}(\vec{k}) = D^2 \left[k^4 + \beta n \int d\vec{r} g(r) (1 - \cos(\vec{k} \cdot \vec{r})) (\vec{k} \cdot \nabla)^2 n(\vec{r}) \right] \quad (5.31)$$

donde $g(r)$ es la función radial de distribución del sistema y $u(r)$ el potencial entre pares de partículas. La expresión para el

tercer momento fué calculada por Arauz⁴¹, y esta dada por

$$\begin{aligned}
 m^{(3)}(\vec{k}) = & - D^{(3)} k^3 - 3 \beta D^{(3)} k^2 n \int d\vec{r} g(r) (\vec{k} \cdot \nabla)^2 u(r) \\
 & - 2 \beta D^{(3)} n \int d\vec{r} g(r) \text{sen}(\vec{k} \cdot \vec{r}) (\vec{k} \cdot \nabla)^3 u(r) \\
 & - \beta D^{(3)} n \left[2 \int d\vec{r} g(r) (1 - \cos(\vec{k} \cdot \vec{r})) [(\vec{k} \cdot \nabla) \nabla u(r)]^2 \right. \\
 & \left. + n \int d\vec{r} d\vec{r}' g(\vec{r}, \vec{r}') [1 - 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) + \cos(\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}'))] \right. \\
 & \left. (\vec{k} \cdot \nabla) (\vec{k} \cdot \nabla') u(r) u(r') \right] \quad (5.32)
 \end{aligned}$$

De este modo Arauz reduce el problema de determinar la función de memoria, a la determinación de los tres primeros momentos del factor de estructura dinámico, siendo estas propiedades estáticas del sistema.

V.3.- DESCRIPCIÓN DINÁMICA USANDO LA TERMODINÁMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA.

Ahora consideraremos una escala de tiempos en la cual la temperatura ha relajado y de este modo los gradientes en ella serán despreciables, es decir las fluctuaciones en la temperatura son irrelevantes. Cuando el sistema se encuentra en esta

condición, diremos que esta en equilibrio térmico. En consecuencia el segundo término en la ecuación (4.2) será despreciable. Luego siguiendo los mismos pasos que nos llevaron a la ecuación (4.39) obtenemos la ecuación de evolución para el factor de estructura dinámico, cuando el sistema se encuentra en equilibrio térmico, dada por

$$\hat{F}(\vec{k}, z) = \frac{S(\vec{k})}{z + \frac{C_T^2(\vec{k})}{z + \frac{\zeta^0}{m} + \frac{k^2}{m} \hat{\beta}_\sigma(\vec{k}, z)}} \quad (5.33)$$

Como mencionamos en las secciones anteriores, estamos interesados en describir al sistema en el rango de frecuencias donde ocurre la difusión espacial, es decir para frecuencias mucho menores que el tiempo Browniano $\tau_B^{-1} = \zeta^0/m$, de este modo podemos despreciar a z comparado con este tiempo. Es importante mencionar que cuando estamos en el régimen difusivo, las fluctuaciones de los momentos de las macropartículas pueden ser despreciadas comparadas con la difusión espacial. Formalmente esta hipótesis es justificada plenamente en el caso para una macropartícula simple, es decir en ausencia de interacciones directas entre ellas¹². Así mismo se puede mostrar que los resultados obtenidos cuando despreciamos a z comparado con τ_B^{-1} (es decir considerando el régimen difusivo) en la ecuación (5.33)), son los mismos si en

su lugar consideramos ahora el estado estacionario para el flujo de macropartículas. Es por esta razón que también el régimen difusivo se le conoce como aproximación sobreamortiguada. Ahora con la finalidad de reescribir la ecuación (5.33), en la forma de una ecuación con memoria, tomamos la transformada inversa de Laplace de la ecuación (5.33) y considerando el régimen difusivo, obtenemos

$$\frac{\partial F(\vec{k}, t)}{\partial t} = - \frac{D^0 k^2}{S(\vec{k})} F(\vec{k}, t) + \int_0^t dt' M(\vec{k}, t-t') k^2 F(\vec{k}, t') \quad (5.34)$$

donde la función de memoria está dada por

$$\hat{M}(\vec{k}, z) = \frac{D^0}{S(\vec{k})} \frac{\hat{\beta}_\sigma(\vec{k}, z) k^2 / \zeta^0}{1 + \hat{\beta}_\sigma(\vec{k}, z) k^2 / \zeta^0} \quad (5.35)$$

donde $\hat{\beta}_\sigma(\vec{k}, z)$ es la función de decaimiento exponencial de el tensor de esfuerzos viscoso, dado por la ecuación (4.33) y $D^0 = k_B / \zeta^0$.

Veamos ahora como la ecuación (5.34) se reduce a dos casos límite interesantes el primero es para una suspensión diluida, en cuyo caso las interacciones directas entre las macropartículas se desprecian y el término de memoria, ecuación (5.35), es nulo. Consecuentemente obtenemos la ecuación de evolución para el factor de estructura dinámico para una suspensión diluida, dada por

$$\frac{\partial F(\vec{k}, t)}{\partial t} = -D^0 k^2 F(\vec{k}, t) \quad (5.36)$$

donde usamos el hecho de que en este caso $S(\vec{k}) = 1$. El segundo límite es la aproximación a tiempos cortos, donde debido a que estamos interesados en el régimen difusivo, esto significa tiempos en los cuales las macropartículas han experimentado un número muy grande de cambios en sus momentos, es decir tiempos mucho mayores que τ_B . Así tiempos cortos son aquellos que cumplen que $\tau_B \ll t \ll \tau_I$, donde τ_I es el tiempo asociado con las fuerzas de interacción. De este modo vemos de la ecuación (5.34) que a tiempos cortos el segundo término del lado derecho se cancela por lo que la función de memoria no contribuye al decaimiento inicial del factor de estructura dinámico y de este modo obtenemos que

$$\frac{\partial F(\vec{k}, t)}{\partial t} = -\frac{D^0 k^2}{S(\vec{k})} F(\vec{k}, t) \quad (5.37)$$

De las definiciones generales de cumulantes²³, encontramos, usando la ecuación (5.34) para el factor de estructura dinámico, que los primeros dos cumulantes están dados por

$$\mu_1(\vec{k}) = \frac{D^0 k^2}{S(\vec{k})} \quad (5.38)$$

$$\mu_2(\vec{k}) = -k^2 M(\vec{k}, 0) \quad (5.39)$$

y reescribiendo el segundo cumulante en términos del primero, obtenemos

$$\mu_2(\vec{k}) = -\mu_1(\vec{k}) k^2 \beta_{00}(\vec{k}) / \zeta^0 \quad (5.40)$$

Con la finalidad de comparar la función de memoria, obtenida usando la TIE y la correspondiente función deducida por Hess y Klein¹², reescribimos el término de memoria dado por la ecuación (5.35), de la siguiente manera

$$\hat{M}(\vec{k}, z) = \frac{-\mu_2(\vec{k}) / k^2}{z + \alpha_1(\vec{k}) - \frac{\mu_2(\vec{k})}{\mu_1(\vec{k})}} \quad (5.41)$$

donde para escribir la ecuación (5.41), hicimos uso de las ecuaciones (5.38) y (5.40). Ahora comparando las ecuaciones (5.40) y (5.12), obtenemos que estas son iguales si hacemos las siguientes identificaciones

$$\alpha_1(\vec{k}) = \tau_M^{-1}(\vec{k}) \quad (5.42)$$

y

$$\beta_{00}(\vec{k}) = \eta_1(\vec{k}, 0) / c \quad (5.43)$$

De estas dos últimas ecuaciones, observamos que las funciones \underline{g} y $\Delta_{\underline{L}}$ toman el mismo papel, lo cual era de esperarse puesto que ambas funciones, dentro de cada uno de los formalismos, contabilizan las interacciones directas entre las macropartículas. Cabe aclarar que Hess y Klein usando la aproximación de acoplamiento modo-modo, calcularon tanto $\tau_{\underline{M}}^{-1}(\vec{k})$ como $\eta(\vec{k}, 0)$, en términos de propiedades estáticas del sistema¹².

Por último consideremos la aproximación usada por Arauz⁴¹, de los resultados obtenidos por él, vemos que estos nos proporcionan una forma alternativa para calcular el tiempo de relajación y la amplitud de la función de memoria, de este modo de las ecuaciones (5.26)-(5.29), tenemos que

$$\beta_{00}(\vec{k}) = - \left[m^{(2)}(\vec{k}) - \left[m^{(1)}(\vec{k}) \right]^2 s^{-1}(\vec{k}) \right] \frac{s(\vec{k}) \zeta^0}{D^0 k^2} \quad (5.44)$$

y

$$\alpha_1(\vec{k}) = - \frac{1}{\beta_{00}(\vec{k})} \left[m^{(3)}(\vec{k}) + \left[m^{(1)}(\vec{k}) \right]^3 s^{-2}(\vec{k}) - 2 m^{(1)}(\vec{k}) s^{-1}(\vec{k}) m^{(2)}(\vec{k}) \right] \frac{D^0 k^2}{s(\vec{k}) \zeta^0} + \frac{k^2 \beta_{00}(\vec{k})}{\zeta^0}$$

(5.45)

donde los tres primeros momentos $m^{(i)}$ están dados por las ecuaciones (5.30) a (5.32), respectivamente. En consecuencia, en virtud de que $\beta_{00}(\vec{k})$ es la amplitud y $\alpha_1(\vec{k})$ el decaimiento de la función de memoria exponencial de el tensor de esfuerzos viscoso, ecuación (4.34), vemos que también queda determinada la ecuación (4.29), es decir de las ecuaciones (5.44) y (5.45) podemos determinar los coeficientes desconocidos que aparecen en la mencionada ecuación.

De este modo observamos que ya sea usando los resultados de Hess y Klein o los de Arauz, ambos nos proporcionan expresiones para el decaimiento y la amplitud de la función de memoria, en términos de propiedades estáticas, del factor de estructura dinámico para una suspensión de partículas Brownianas en equilibrio térmico, en el régimen difusivo y en la aproximación viscoelástica.

Es importante mencionar que la TIE tiene la alternativa, de que otra manera de obtener los coeficientes indeterminados, que aparecen en la ecuación de evolución para el tensor de esfuerzos viscoso, es usar directamente los resultados experimentales. Este mecanismo será discutido en el siguiente capítulo.

En conclusión tenemos que la TIE nos provee de la ecuación de evolución para el factor de estructura dinámico, así como de la forma del término de memoria asociado a esta función de correlación en equilibrio térmico, en el régimen difusivo y en la aproximación viscoelástica. Por otro lado tenemos que los coeficientes indeterminados pueden ser calculados ya sea usando las teorías microscópico desarrollados por Hess y Klein. Arauz o de manera alternativa comparando directamente con el experimento.

VI.- TEORIA CONTRA EXPERIMENTO.

En este capítulo estamos interesados en deducir la conexión de nuestros resultados teóricos, los cuales fueron obtenidos usando la TIE, con aquellos que se obtienen experimentalmente, esencialmente usando dispersión de luz. De acuerdo a lo desarrollado en el capítulo anterior, esta comparación la haremos para un sistema en equilibrio térmico, en el régimen difusivo y usando la aproximación viscoelástica. Con la finalidad de establecer esta conexión, revisaremos brevemente las ideas esenciales en torno a los experimentos de dispersión de luz, es decir que sistema usan, las condiciones bajo las cuales se realiza, las hipótesis empleadas etc.. De particular interés para nosotros son las cantidades que miden, la función que usan para representar éstas y así como la interpretación física de los parámetros que involucran estas expresiones analíticas. En la segunda sección estableceremos la conexión entre nuestros resultados teóricos deducidos en el capítulo anterior con los obtenidos usando la técnica de dispersión de luz.

VI.1.- EXPERIMENTOS DE DISPERSION DE LUZ.

El sistema que generalmente se utiliza en los experimentos

de dispersión de luz consiste de pequeñas esferas de poliestireno inmersas en una solución iónica, generalmente esta última es agua con sal ^{4,6,24,42,48}. Los radios de las esferas varían entre 200 y 500 Å. Debido a que la superficie de las partículas lleva un número muy grande de grupos ionizables, por ejemplo HSO₄, se tiene que estos grupos descargan protones en la solución y de este modo la partícula adquiere una carga negativa grande. Los experimentos se llevan a cabo a temperatura constante. Por otro lado tenemos que bajo condiciones apropiadas de concentración de macropartículas, carga y concentración de electrolito, las fuerzas entre ellas pueden causar cristalización, pero nosotros estamos interesados principalmente en la fase líquida del sistema, la cual ocurre cuando las fuerzas entre las macropartículas no son lo suficientemente fuerte como para causar cristalización. No obstante existe un considerable orden a corto alcance y cualquier macropartícula estará, a un tiempo dado, rodeada por una capa razonablemente bien definida de macropartículas vecinas a una distancia igual a la distancia media entre ellas.

En estos sistemas la herramienta para investigar es la dispersión de luz, donde debido a que la polarización de las macropartículas es mucho mayor que la de las moléculas del solvente, la dispersión de luz proviene esencialmente solo de las macropartículas. Específicamente, lo que miden los experimentalistas en estos experimentos, bajo algunas

condiciones⁴, es la función de autocorrelación dependiente del tiempo de la amplitud del campo dispersado $g^{(2)}(\vec{k}, t)$, dado por

$$g^{(2)}(\vec{k}, t) = \frac{\langle E(\vec{k}, 0) E^*(\vec{k}, t) \rangle}{\langle |E|^2 \rangle} \quad (6.1)$$

donde los paréntesis significan promedio en un ensemble de equilibrio sobre todas las posibles posiciones de las macropartículas y la amplitud del campo dispersado aparte de constantes que se eliminan en la normalización, esta dada por

$$E(\vec{k}, t) = \sum_{j=1}^N b_j(\vec{k}) e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)} \quad (6.2)$$

donde si \vec{k}_i es el vector de onda de la luz incidente y \vec{k}_f el vector de onda de la luz dispersada en la dirección del detector. Entonces $\vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ es el vector de onda dispersado, cuya magnitud viene dada por $k = (4\pi / \lambda_0) n \sin(\theta/2)$, aquí λ_0 es la longitud de onda de la luz en el vacío, n el índice de refracción de la suspensión y θ el ángulo de dispersión, N el número de macropartículas y $b_j(\vec{k})$ es la amplitud del campo de la luz dispersada por la macropartícula j , cuyo centro de masa tiene la posición $\vec{r}_j(t)$. Para sistemas monodispersos, donde todas las macropartículas son idénticas, $b_j(\vec{k}) = b(\vec{k})$ para cualquier j y el promedio de la intensidad dispersada, definida como

$$I(\vec{k}) = \langle |E(\vec{k}, t)|^2 \rangle \quad (6.3)$$

se reduce en este caso a la expresión⁴

$$I(\vec{k}) = N b^2(\vec{k}) S(\vec{k}) \quad (6.4)$$

donde $S(\vec{k})$ es el factor de estructura estático, dado por

$$S(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{i, j} \langle \exp(i \vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)) \rangle \quad (6.5)$$

y es una medida de las correlaciones entre las posiciones de las macropartículas. Obviamente en ausencia de correlaciones $S(\vec{k}) = 1$, así desviaciones de este valor significan que hay correlaciones entre ellas. A $b(\vec{k})$ se le conoce como factor de forma, el cual se puede medir a concentraciones bajas, puesto que en este caso $S(\vec{k}) = 1$ y usando la ecuación (6.4) se obtiene $b(\vec{k})$.

Sustituyendo las ecuaciones (6.2) en (6.1) y usando (6.5), vemos que la función de autocorrelación $g^{(2)}(\vec{k}, t)$, se reescribe de la siguiente manera

$$g^{(2)}(\vec{k}, t) = \frac{F(\vec{k}, t)}{S(\vec{k})} \quad (6.6)$$

donde $F(\vec{k}, t)$ es el factor de estructura dinámico, definido como

$$F(\vec{k}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle \exp \left[i \vec{k} \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(0)) \right] \rangle \quad (6.7)$$

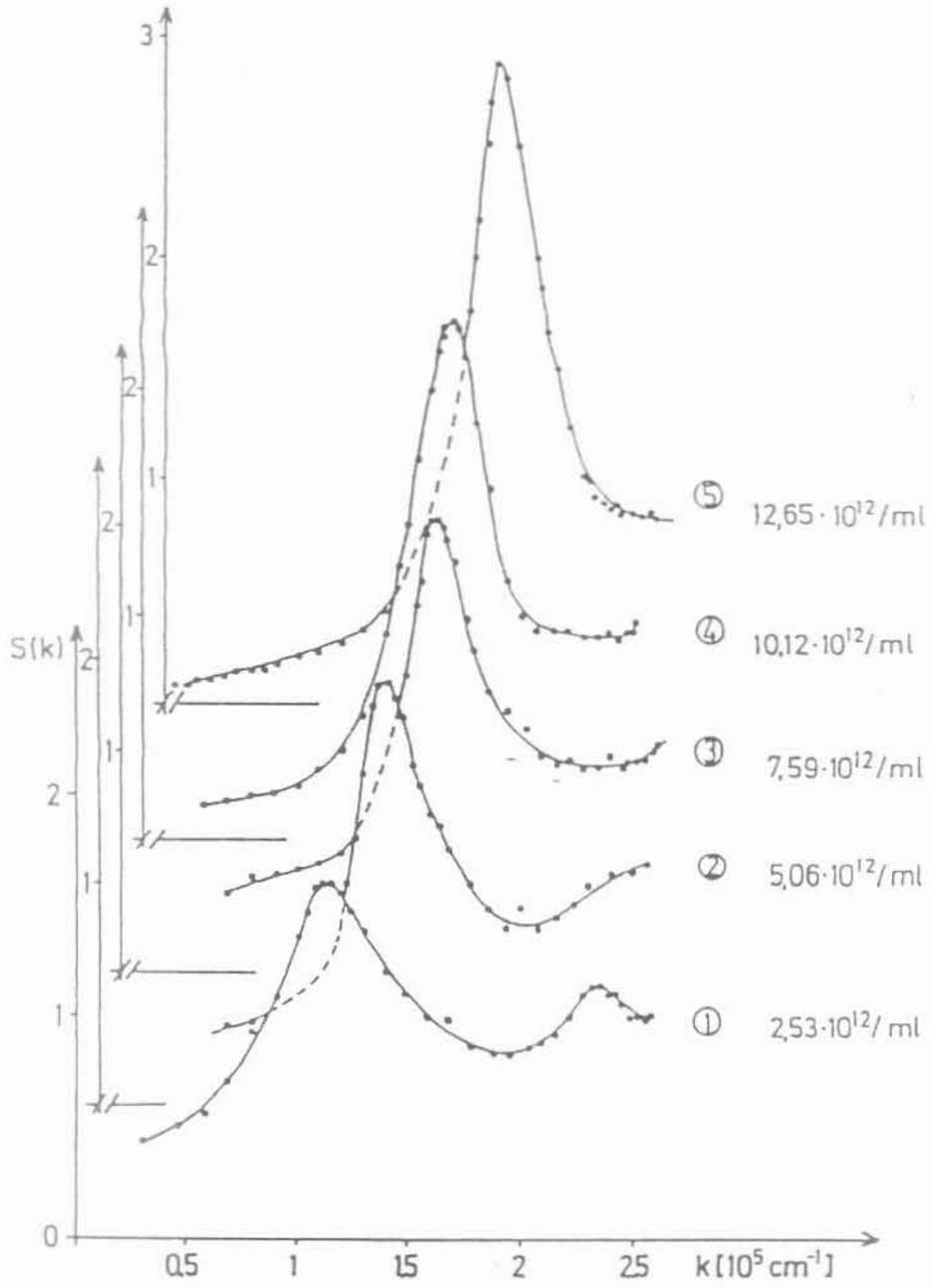
la cual mide la correlación entre la configuración del sistema al tiempo $t=0$ y el correspondiente a cualquier instante de tiempo $t>0$. Obviamente desde las ecuaciones (6.7) y (6.5) se tiene que $F(\vec{k}, 0) = S(\vec{k})$.

El objetivo de desarrollar la dinámica de las suspensiones de partículas Brownianas, es el estudio de algunos de los efectos de las interacciones entre las macropartículas. Aquí mostraremos resultados experimentales donde se observan estos efectos. En la figura 1 reproducimos los resultados de las mediciones de Gruner y Lehmann⁴³ del factor de estructura estático $S(\vec{k})$ de soluciones acuosas de esferas de poliestireno de radio 450 \AA a cinco concentraciones diferentes.

Observando la figura 1, se tiene que los factores de estructura estáticos para una suspensión son similares a los de un líquido simple, como habíamos mencionado y además tenemos que su primer máximo, se incrementa conforme aumenta la concentración de macropartículas.

En experimentos de dispersión dinámica, lo que uno mide es la función de autocorrelación $g^{(1)}(\vec{k}, t)$. En la figura 2 mostramos gráficas del logaritmo natural de $c^{1/2} g^{(1)}(\vec{k}, t)$, donde c es una

FIGURA 1



FACTOR DE ESTRUCTURA ESTADICO $S(k)$

FIGURA TOMADA DE LA REFERENCIA 43

constante del aparato utilizado en el experimento, contra $k^2 t$ de una suspensión de esferas de poliestireno de radio 250 Å y concentración de $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

De la figura 2, vemos que en ausencia de interacciones los datos para toda k están situados sobre la curva de "macropartícula libre" (curva D), para la cual, de las ecuaciones (5.36) y (6.6) se tiene que

$$\ln [g^{(1)}(\vec{k}, t)] = - D^0 k^2 t \quad (6.8)$$

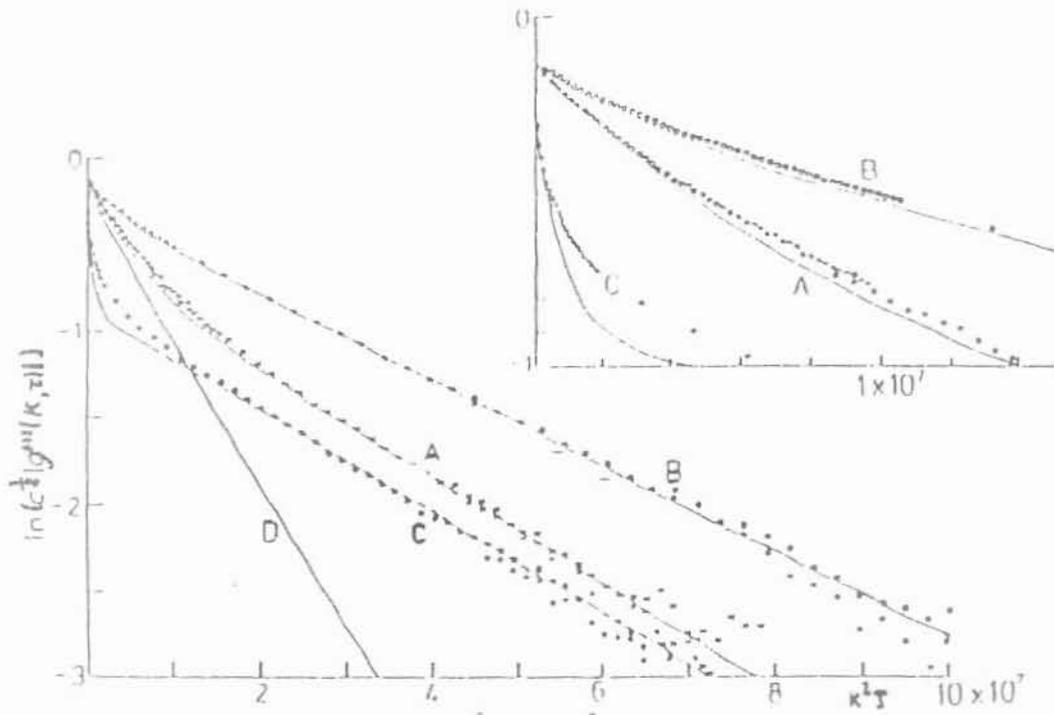
resultado usado generalmente para medir el radio de la macropartícula, puesto que desde la definición de D^0 se tiene

$$D^0 = \frac{k_B T}{\zeta^0} \quad (6.9)$$

y de la definición de $\zeta^0 = 6 \pi \eta a$, donde a es el radio de la macropartícula.

Para sistemas donde las interacciones entre las macropartículas son importantes, se acostumbra analizar las funciones de correlación dependientes del tiempo como una suma de dos o más exponenciales^{4,6,42,43}, esto es

FIGURA 2



FACTOR DE ESTRUCTURA DINAMICO

FIGURA TOMADA DE LA REFERENCIA 42

$$g^{(d)}(\vec{k}, t) = \alpha_1(\vec{k}) e^{-\Gamma_1(\vec{k}) t} + \alpha_2(\vec{k}) e^{-\Gamma_2(\vec{k}) t} \quad (6.10)$$

con

$$\alpha_1(\vec{k}) + \alpha_2(\vec{k}) = 1 \quad (6.11)$$

donde $\Gamma_i(\vec{k})$ es la función de decaimiento a tiempos cortos y largos. Por ejemplo Pusey⁴², propone a la función de autocorrelación como una suma de dos exponenciales, dada por

$$g^{(d)}(\vec{k}, t) = (1 - F_L) \exp(-D_{\text{off}} k^2 t) + F_L \exp(-D_L k^2 t) \quad (6.12)$$

donde el coeficiente de difusión a tiempos cortos esta dado por

$$D_{\text{off}} = \frac{D_{\text{off}} - F_L D_L}{1 - F_L} \quad (6.13)$$

$D_{\text{off}} = D^0 / S(\vec{k})$, el cual se obtiene de la ecuación (6.8), D_L es el coeficiente de difusión a tiempos largos. Este se obtiene a partir de las pendientes de la figura 2, ajustando la curva total usando las dos exponenciales y F_L es el coeficiente fraccional de la exponencial a tiempos largos.

VI.2- INTERPRETACION TEORICA DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Con el objetivo de establecer la conexión de nuestros resultados teóricos, para una suspensión de partículas Brownianas, los cuales fueron deducidos usando la TIE, y los resultados experimentales obtenidos usando las técnicas de dispersión de luz, calculamos la transformada de Laplace de la ecuación (5.34) y usando (5.41) se tiene que el factor de estructura dinámico se escribe de la siguiente manera

$$\hat{F}(\vec{k}, z) = \frac{S(\vec{k})}{z + \mu_1(\vec{k}) + \frac{\mu_2(\vec{k})}{z + \tau^{-1}(\vec{k})}} \quad (6.13)$$

donde el tiempo de relajación esta dado por

$$\tau^{-1}(\vec{k}) = \alpha_1(\vec{k}) - \frac{\mu_2(\vec{k})}{\mu_1(\vec{k})} \quad (6.14)$$

y los cumulantes $\mu_1(\vec{k})$ y $\mu_2(\vec{k})$, son dados por las ecuaciones (5.38) y (5.39) respectivamente. Ahora bien, reescribiendo la ecuación (6.13) y tomando su transformada inversa de Laplace se obtiene el factor de estructura dinámico para una suspensión de partículas Brownianas en equilibrio térmico, en el régimen difusivo y usando la aproximación viscoelástica, dado por una suma

de dos exponenciales a saber

$$F(\vec{k}, t) = S(\vec{k}) \left[a_1(\vec{k}) \exp \left[-\frac{t}{\tau_1(\vec{k})} \right] + a_2(\vec{k}) \exp \left[-\frac{t}{\tau_2(\vec{k})} \right] \right] \quad (6.15)$$

donde los tiempos de relajación están dados por

$$\tau_{1,2}^{-1}(\vec{k}) = \frac{1}{2} (\mu_1(\vec{k}) + \tau^{-1}(\vec{k})) \pm \frac{1}{2} (\mu_1(\vec{k}) - \tau^{-1}(\vec{k})) \left[1 - \frac{4\mu_2(\vec{k})}{(\mu_1(\vec{k}) - \tau^{-1}(\vec{k}))^2} \right]^{1/2} \quad (6.16)$$

y las amplitudes de las exponenciales, están dadas de la siguiente manera

$$a_1(\vec{k}) = \frac{1}{2} + \frac{\mu_1(\vec{k}) - \tau^{-1}(\vec{k})}{2 \left[(\mu_1(\vec{k}) - \tau^{-1}(\vec{k}))^2 - 4\mu_2(\vec{k}) \right]^{1/2}} \quad (6.17)$$

$$a_2(\vec{k}) = 1 - a_1(\vec{k}) \quad (6.18)$$

Así, de la ecuación (6.15), vemos que del experimento podemos obtener los valores de los tiempos de relajación $\tau_{1,2}(\vec{k})$ y la amplitud $a_1(\vec{k})$, y de ahí usando las ecuaciones (6.16), (6.17) y (6.18), podemos obtener los primeros dos cumulantes y el tiempo de relajación $\tau(\vec{k})$ de la memoria exponencial, de la siguiente manera

$$\mu_1(\vec{k}) = \frac{a_1(\vec{k})}{\tau_1(\vec{k})} + \frac{1 - a_1(\vec{k})}{\tau_2(\vec{k})} \quad (6.19)$$

$$\mu_2(\vec{k}) = \mu_1(\vec{k})^2 - \frac{a_1(\vec{k})}{\tau_1(\vec{k})^2} - \frac{1 - a_1(\vec{k})}{\tau_2(\vec{k})^2} \quad (6.20)$$

$$\tau^{-1}(\vec{k}) = \mu_1(\vec{k}) + \left[\frac{2 \mu_2(\vec{k}) (2 a_1(\vec{k}) - 1)}{a_1(\vec{k}) - 1} \right] \quad (6.21)$$

En consecuencia usando las ecuaciones (5.38), (5.40) y (6.14), podemos determinar desde el experimento los valores para la amplitud $\beta_{\sigma\sigma}(\vec{k})$ y la función de relajación $\alpha_1(\vec{k})$ de la función de memoria de el tensor de esfuerzos, ecuación (4.29).

De este modo hemos mostrado como usando los resultados experimentales, podemos calcular los coeficientes que determinan la evolución temporal del factor de estructura dinámico en equilibrio térmico, en el régimen difusivo y en la aproximación viscoelástica.

VI.3- DESVIACION DE EL FACTOR DE ESTRUCTURA DINAMICO DESDE LA EXPONENCIAL.

Con la finalidad de comparar los resultados experimentales con los teóricos, en esta sección deducimos la desviación del factor de estructura dinámico con respecto a la exponencial, para esto es conveniente analizar los datos experimentales en términos de un tiempo medio de relajación $\bar{\tau}(\vec{k})$, definido por

$$\bar{\tau}(\vec{k}) = \frac{1}{S(\vec{k})} \int_0^{\infty} dt F(\vec{k}, t) = \frac{\hat{F}(\vec{k}, 0)}{S(\vec{k})} \quad (6.22)$$

Ahora, usando la ecuación (6.13), obtenemos $\hat{F}(\vec{k}, 0)$, dado por

$$\bar{\tau}(\vec{k}) = (\mu_1(\vec{k}) + \mu_2(\vec{k}) \tau(\vec{k}))^{-1} \quad (6.23)$$

y de la ecuación (6.23) vemos que la función de autocorrelación de la densidad de macropartículas será exponencial si $\tau^{-1}(\vec{k}) = \mu_1(\vec{k})$ y por consiguiente $\mu_2(\vec{k})$ debe ser igual a cero. En consecuencia, una manera práctica de definir la desviación desde la exponencial del factor de estructura es la siguiente

$$\Delta(\vec{k}) = \frac{\mu_1(\vec{k}) - \bar{\tau}(\vec{k})^{-1}}{\mu_1(\vec{k})} \quad (6.24)$$

Para calcular la desviación $\Delta(\vec{k})$ tenemos que tomando la transformada de Laplace de la ecuación (5.34) y usando (5.35), se obtiene que

$$\hat{F}(\vec{k}, z) = \frac{S(\vec{k})}{z + \hat{D}(\vec{k}, z)} \quad (6.25)$$

donde el coeficiente de difusión generalizado esta dado por

$$\hat{D}(\vec{k}, z) = \frac{D^0 k^2}{S(\vec{k})} \left[1 - \frac{\hat{\beta}_\sigma(\vec{k}, z) k^2 / \zeta^0}{1 + \hat{\beta}_\sigma(\vec{k}, z) k^2 / \zeta^0} \right] \quad (6.26)$$

y como

$$\hat{D}(\vec{k}, z) = \tilde{\tau}_\sigma(z)^{-1} \quad (6.27)$$

entonces la desviación desde la exponencial será

$$\Delta(\vec{k}, z) = \frac{\hat{\beta}_\sigma(\vec{k}, z) k^2 / \zeta^0}{1 + \hat{\beta}_\sigma(\vec{k}, z) k^2 / \zeta^0} \quad (6.28)$$

Evaluando la ecuación (6.28) en $z=0$, se tiene la expresión buscada, a saber,

$$\Delta(\vec{k}) = \frac{\hat{\beta}_{\sigma\sigma}(\vec{k}) k^2 / \zeta^0}{1 + \hat{\beta}_{\sigma\sigma}(\vec{k}) k^2 / \zeta^0} \quad (6.29)$$

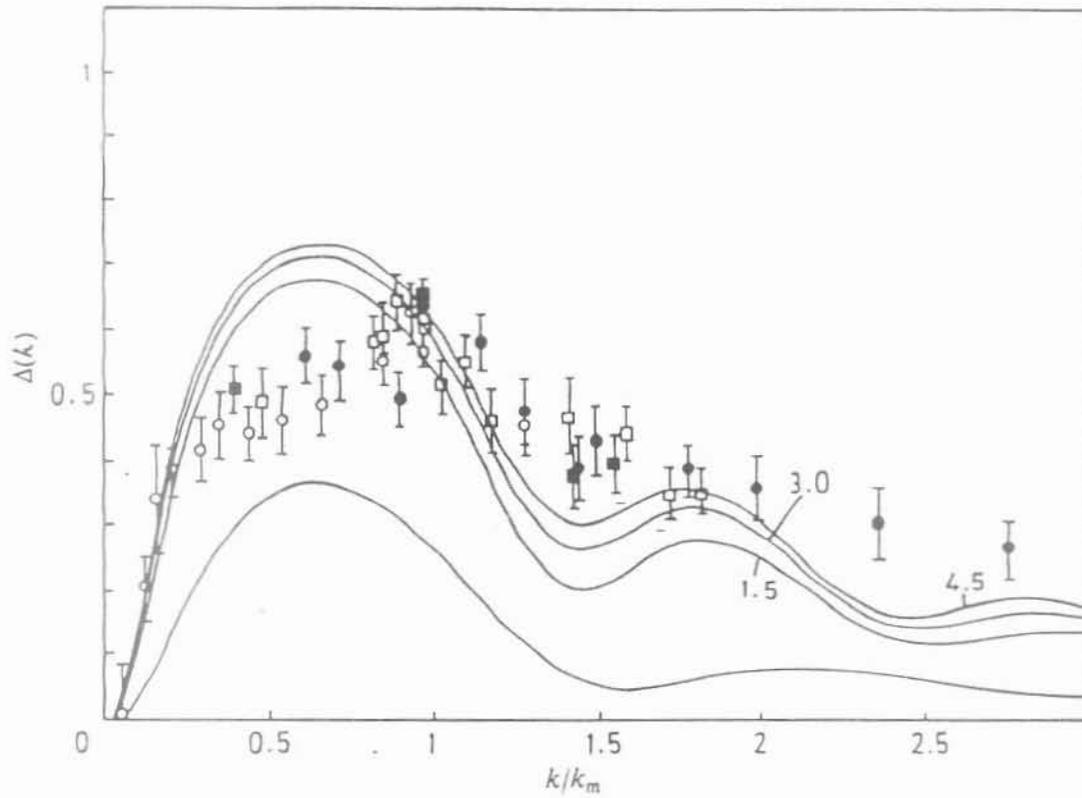
donde usamos las ecuaciones (5.40) y (5.41). Como desde la ecuación (5.43) tenemos que $\beta_{00}(\vec{k}) = \eta_1(\vec{k}, 0) / c$, entonces la desviación la escribimos como

$$\Delta(\vec{k}) = \frac{\eta_1(\vec{k}, 0) k^2 / c \zeta^0}{1 + \eta_1(\vec{k}, 0) k^2 / c \zeta^0} \quad (6.30)$$

Hess y Klein han calculado la función $\Delta(\vec{k})$ ⁴⁴ y compararon con los resultados experimentales de Gruner y Lehmann⁴³, esta comparación es mostrada en la figura 3, para cuatro diferentes concentraciones.

De esta manera en forma indirecta, hemos mostrado que el decaimiento del factor de estructura dinámico no es una exponencial simple y en consecuencia, nuestro resultado teórico es congruente con los resultados experimentales.

FIGURA 3



LAS CURVAS SON LOS RESULTADOS TEORICOS DE HESS Y KLEIN.

LOS PUNTOS SON LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES DE GRUNER Y LEHMANN.

FIGURA TOMADA DE LA REFERENCIA 49.

VII CONCLUSIONES

Hemos mostrado que la hidrodinámica generalizada para un "líquido Browniano", deducida a partir de las bases de la Termodinámica Irreversible Extendida nos provee del conjunto completo de ecuaciones de evolución temporal para las variables, de estado que hemos considerado relevantes en la descripción de los estados macroscópicos del sistema. De hecho los resultados de este trabajo están dados por la ecuación (3,14) para el flujo de calor \vec{q} y en la ecuación (3,15) para el tensor de esfuerzos viscoso $\vec{\sigma}$. Estas ecuaciones junto con la ecuación de conservación (2.9) para la densidad de macropartículas n , la ecuación de balance (2.21) para la temperatura local T y la ecuación (2.12) para el flujo de macropartículas \vec{j} , determinan la evolución temporal de las variables de estado seleccionadas para describir una suspensión de partículas Brownianas.

En la sección IV.2 mostramos que las ecuaciones de evolución temporal para las variables que describen los estados de una suspensión de partículas Brownianas se reducen en el límite apropiado, a las ecuaciones correspondientes que describen las fluctuaciones alrededor de un estado de equilibrio de las variables de un líquido simple, siendo estas últimas obtenidas usando el formalismo de ecuaciones de Langevin generalizadas. Cabe aclarar que aunque la comparación fué hecha para un sistema en el

cual la temperatura es una cantidad conservada localmente, es decir teniendo en cuenta únicamente los efectos de gradientes pequeños en la temperatura, en general, estos resultados son similares. Por otro lado esta comparación de nuestros resultados con aquellos para un líquido simple nos proporciona una base microscópica para nuestra descripción desarrollada desde la TIE y en consecuencia nos permite conocer expresiones microscópicas para los coeficientes de transporte que aparecen en las ecuaciones para el flujo de calor y el tensor de esfuerzos viscoso.

Las ecuaciones de evolución temporal para el flujo de calor y el tensor de esfuerzos, no son representativos de la generalidad que puede ser obtenida desde los postulados de la TIE, ellas realmente representan la primera aproximación de la teoría, lo cual se origina desde el hecho que hemos conservado únicamente los primeros términos en el desarrollo en series de potencias en términos de las variables rápidas o no conservadas de los coeficientes que aparecen en las ecuaciones (3.5), (3.10) y (3.11). Cuando esta restricción es parcialmente removida, uno es llevado a resultados más generales, los cuales incluyen la posibilidad de obtener ecuaciones de evolución temporal no lineales cuyo significado físico completo no es aún claro. Por otro lado, su extensión para incluir efectos no locales en el espacio y el tiempo no han sido incluidos en este trabajo, pero puede mostrarse que estos se deducen desde argumentos más

generales³⁶.

Una consecuencia de introducir variables adicionales en la descripción dinámica de una suspensión de partículas Brownianas, junto con las aproximaciones realizadas, es la expresión funcional de los términos de memoria de los procesos de relajación considerados, que en este caso son exponenciales simples en el tiempo. En aproximaciones generales, iniciando desde métodos de operadores de proyección, uno puede obtener expresiones formales para las funciones de memoria, las cuales involucran la dinámica de un sistema de muchos cuerpos. De este modo uno se ve forzado a modelar el sistema proponiendo formas para la función de memoria, la cual inevitablemente contiene parámetros ajustables, cuyo significado físico no es claro en principio. En este trabajo hemos mostrado que el tensor de esfuerzos viscoso y la temperatura definen esencialmente estas funciones de memoria y de hecho, mostramos cómo están relacionadas con la amplitud y el tiempo de relajación de las funciones de memoria.

Haciendo las hipótesis de que la ecuación para el tensor de esfuerzos viscoso σ es lineal en las variables rápidas o no conservadas, que es local en el espacio de Fourier y teniendo en cuenta únicamente efectos de gradientes pequeños en la temperatura, en el capítulo IV mostramos que las funciones de memoria (dadas por las ecuaciones (4.32) y (4.33)) de los procesos

de relajación son exponenciales simples en el tiempo, cuyas amplitudes y decaimientos son funciones de correlación estáticas, siendo estas últimas a su vez los coeficientes de acoplamiento en las ecuaciones para la temperatura y el tensor de esfuerzos viscoso, los cuales son considerados como reglas de suma de orden superior. Otro resultado interesante es que estos dos procesos de relajación uno asociado a las fluctuaciones en la temperatura y el otro a las fluctuaciones del tensor de esfuerzos son tomados en cuenta de la misma manera, es decir se suman, en la ecuación de evolución para el factor de estructura dinámico (4.39).

Es importante puntualizar que los kernels de memoria de estos dos procesos de relajación, son funciones exponenciales simples en el tiempo, debido a que las ecuaciones las cuales que emanan del formalismo de la TIE, en esta aproximación³⁶, no incluye efectos no locales en el tiempo, lo cual significa que hemos calculado los coeficientes que aparecen en las ecuaciones (2.21) y (3.15) en la aproximación de tiempos largos. En otras palabras, en estas ecuaciones, los efectos de memoria debido a las correlaciones esfuerzo-esfuerzo y temperatura-temperatura los hemos ignorado. Un último comentario sobre los resultados del capítulo IV, versa sobre la validez de la ecuación (4.20), realmente ha sido argumentado que en sistemas diluidos como gases es necesario incluir en esta ley de transporte términos de orden superior en los gradientes⁵⁰. No obstante que tales extensiones son siempre

operacionalmente posibles, ellas no han sido útiles en la práctica²³.

En el caso de que una suspensión de Partículas Brownianas se encuentre en equilibrio térmico, en el régimen difusivo y usando la aproximación viscoelástica, hemos mostrado que la ecuación de evolución temporal (5.34) para el factor de estructura dinámico deducida usando el formalismo de la TIE, en el capítulo V, es equivalente a la obtenida por Hess y Klein ecuación (5.10), la cual fué deducida usando una teoría microscópica. Esta equivalencia nos permite, obtener expresiones microscópicas para la amplitud y el decaimiento de la función de memoria del factor de estructura dinámico y una vez conocidos éstos, podemos obtener también expresiones para los coeficientes de transporte $b_1(k)$ y $b_2(k)$ los cuales representan el acoplamiento esfuerzo-esfuerzo y flujo de macropartículas esfuerzo respectivamente. Por otro lado usando los resultados de Arauz, también obtenemos expresiones para estos coeficientes de transporte, puesto que ellos están relacionados con la amplitud y decaimiento de la función de memoria, asociada al factor de estructura dinámico, para las cuales Arauz obtiene expresiones en términos de momentos del factor de estructura dinámico. En conclusión tenemos que ya sea usando los resultados de Hess y Klein o los de Arauz, ambos nos proveen de expresiones microscópicas para los coeficientes de transporte, en términos de propiedades estáticas del sistema.

En el último capítulo de este trabajo, mostramos cómo podemos comparar nuestros resultados teóricos, obtenidos usando la TIE, con los resultados experimentales obtenidos esencialmente usando las técnicas de dispersión de luz y mostramos, al menos de una manera indirecta, que nuestro resultado teórico para el factor de estructura dinámico, expresada como una suma de dos exponenciales, es apropiado, es decir en equilibrio térmico, en el régimen difusivo, dentro de la aproximación viscoelástica y despreciando las interacciones hidrodinámicas reproduce los correspondientes resultados experimentales. También de los resultados obtenidos, podemos concluir que el factor de estructura dinámico en general no es una función exponencial simple, salvo a tiempos cortos y a tiempos largos.

De este modo concluimos, que la idea de desarrollar una hidrodinámica generalizada, introduciendo coeficientes de transporte dependientes de la frecuencia y del vector de onda es apropiada en la descripción de una suspensión de partículas Brownianas.

VIII.- PERSPECTIVAS

En este trabajo describimos la dinámica de suspensiones de partículas Brownianas en ausencia de interacciones hidrodinámicas, en y cerca del equilibrio térmico, en el régimen difusivo y en la aproximación viscoelástica. Para esta descripción, hemos considerado a la suspensión como un líquido amortiguado, es decir sobre él actúa una fuerza externa disipativa, dada por la ecuación (2.5). Es bien conocido que la validez de esta fuerza disipativa está restringida a movimientos lentos de la macropartícula en el fluido y en ausencia de interacciones hidrodinámicas, lo que nos lleva a que la suspensión no puede ser concentrada, así una posibilidad de trabajo en esta dirección, es como mencionamos en el capítulo I, considerar la ecuación (2.5 a), la cual considera a la velocidad de la macropartícula Browniana como función del tiempo, es decir movimiento de traslación arbitrario. En consecuencia también tendríamos suspensiones más concentradas, donde las interacciones hidrodinámicas ahora son relevantes, donde una posibilidad para considerar estas interacciones es la aproximación de Oseen.

Considerando las aproximaciones realizadas en este trabajo, tenemos que una tarea inmediata es calcular los coeficientes de difusión colectiva a tiempos largos y cortos. De igual manera se pueden calcular los coeficientes de autodifusión.

Otra posibilidad es la de generalizar los resultados obtenidos, en este trabajo, para una sola especie de macropartículas, a dos especies, y de ahí calcular también los coeficientes de difusión.

Como es bien sabido la función de memoria del factor de estructura dinámico no es una exponencial simple en general^{4,12}. En este trabajo mostramos que la consecuencia de haber considerado coeficientes independientes del tiempo en las ecuaciones (3.6), (3.7), (3.8), (3.10), (3.12) y (3.13), nos llevó a que los coeficientes de la ecuación (4,29) también eran independientes del tiempo, y de ahí se obtuvo que la función de memoria asociada al factor de estructura dinámica de la suspensión, ecuación (5,4), es exponencial. Siendo esta forma de la función de memoria válida en la aproximación viscoelástica. Para generalizar esta función, una posibilidad es considerar que ahora los coeficientes en los desarrollos de la TIE sean dependientes del tiempo, llevándonos a que la función de memoria ya no es exponencial.

APENDICE A

En este apéndice damos las definiciones de los coeficientes a_i y b_i , los cuales aparecen en las ecuaciones de evolución temporal para el flujo de calor y el tensor de esfuerzos viscoso, ecuaciones (3.14) y (3.15) respectivamente.

$$a_1 = \alpha_{21} \quad (\text{A.1})$$

$$a_2 = \mu_{01} \quad (\text{A.2})$$

$$a_3 = 1 / T^2 \quad (\text{A.3})$$

$$a_4 = -\beta_1 \quad (\text{A.4})$$

$$a_5 = -\beta_2 \quad (\text{A.5})$$

$$b_1 = \alpha_{31} \quad (\text{A.6})$$

$$b_2 = \mu_{21} \quad (\text{A.7})$$

$$b_3 = 1 / T \quad (\text{A.8})$$

$$b_4 = -\beta_1 \quad (\text{A.9})$$

$$b_5 = -\beta_2 \quad (\text{A.10})$$

APENDICE B

En este apéndice damos las definiciones microscópicas de las variables que hemos usado para la descripción dinámica de las suspensiones de partículas Brownianas.

La densidad de macropartículas se define como

$$n_{\mathbf{k}}(t) = \frac{1}{(N)^{1/2}} \sum_l e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l(t)} \quad (\text{B.1})$$

El flujo de macropartículas viene dado por

$$j_{\mathbf{k}}(t) = \frac{1}{(N)^{1/2}} \sum_l \dot{\mathcal{O}}_l(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l(t)} \quad (\text{B.2})$$

La temperatura es definida como

$$T_{\mathbf{k}}(t) = \frac{1}{nC_v(k)} \left[E_{\mathbf{k}} - \frac{\langle E_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}}^* \rangle}{\langle n_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}}^* \rangle} n_{\mathbf{k}} \right] \quad (\text{B.3})$$

donde C_v es la generalización de el calor específico a volumen constante, dado por

$$nC_v(k) = \frac{1}{k_B T^2} \left[\langle |E_k|^2 \rangle - \frac{\langle E_k n_k^* \rangle^2}{\langle |n_k|^2 \rangle} \right] \quad (B.4)$$

Y E_k es la densidad de energía definida como

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^N \left[m v_l^2 + \sum_j u(R_{lj}) \right] \left[e^{ik \cdot R_{lj}} - \delta_{k,0} \right] \quad (B.5)$$

aquí $u(R_{ij})$ es el potencial a través del cual interactúan las macropartículas.

El flujo de calor es definido por

$$q_k = \frac{1}{2} \sum_l \vec{v}_l \cdot e^{ik \cdot \vec{R}_l} \left[\frac{P_l^2}{m} + \sum_{l'} u(R_{ll'}) \right] + \frac{1}{4} \sum_{l,l'} \left[(\vec{v}_l + \vec{v}_{l'}) \cdot \vec{R}_{ll'} \right] \frac{R_{ll'}}{R_{ll'}} \frac{du(R_{ll'})}{dR_{ll'}} \frac{e^{ik \cdot \vec{R}_{ll'}}}{ik \cdot \vec{R}_{ll'}} \quad (B.6)$$

y por último el tensor de esfuerzos viscoso es definido como

$$\sigma_k^{\alpha\beta} = \frac{1}{(N)^{1/2}} \sum_{l=1}^N \left[m v_{l\alpha} v_{l\beta} - \frac{1}{2} \sum_{j \neq l} \frac{r_{jl}^\alpha r_{jl}^\beta}{r_{jl}^3} \frac{du}{dr_{jl}} \frac{e^{ik \cdot \vec{r}_{jl}}}{ik \cdot \vec{r}_{jl}} \right] e^{ik \cdot \vec{r}_l} \quad (B.7)$$

REFERENCIAS

- 1.- Berne, B. J. and Pecora R., Dynamic Light Scattering (New York, Wiley) (1976).
- 2.- Cummins, H. Z. and Pike, E. R. (editors) Photon Correlation Spectroscopy and Velocimetry (New York: Plenum) (1977).
- 3.- De Giorgio, V., Corti, and M. Giglio (editors). Light Scattering in Liquids and Macromolecular Solutions (New York: Plenum), (1980)
- 4.- Pusey, P. H. and Tough, R. J. A., en Dynamic Light Scattering Applications of Photon Correlation Spectroscopy edited by Pecora R., (New York: Plenum) (1985).
- 5.- Medina-Noyola M., Viscarra-Rendon A, Ruiz-Estrada H., and Arauz-Lara J. L., sometida a Rev. Mex. Fis. (1989).
- 6.- Bruner F., and Lehmann W., en referencia 3
- 7.- Mazur P., en Proceedings of the Third Mexican School on Statistical Physics, ed by Martinez-Mekler G. and Rechtman, R., (México, Soc. Mex. de Fis) (1986).
- 8.- Pérez-Madrid, A and Rubi, J. M., Physica 126A, 152 (1984); Physica 132A, 438 (1985).
- 9.- Batchelor B. K., J. Fluid Mech, 74, 1 (1976).
- 10.- Reichl, L. E., Phys Rev A 24, 1609, (1981).
- 11.- Medina-Noyola, M., J. Chem. Phys. 77, 1434, (1982).
- 12.- Hess, W. and Kein, R., Adv. in Phys., 32, No 2, 173, (1983).
- 13.- Arauz Lara, J. L. and Medina-Noyola, M., Physica 126A, 547,

- (1983).
- 14.- Ferrer, M. and Jou D., J. Chem. Phys. **89**, 1651, (1988).
 - 15.- Richards, E. G., An Introduction to the Physical Properties of large Molecules in solution. (Cambridge University Press), (1980).
 - 16.- Einstein, A., Investigations of the Theory of the Brownian Movement, (Dover, New York), (1956).
 - 17.- Smoluchowski, M. V., Physik Zeits **17**, 557, (1916).
 - 18.- Langevin P., Comptes Rendus **146**, 530 (1908).
 - 19.- Tough R. J. A., Pusey, P. N., Lekkerkerker H. N. W. and Van Den Broeck D., Mol Phys. **59**, 595, (1986).
 - 20.- Arauz-Lara, J. L. and Medina-Noyola, M. J. Phys. A: Math. Gen. **19**, L 117, (1986).
 - 21.- Garcia-Colin, L. S., Rev Mex Fis **34**, 344, (1988).
 - 22.- De Groot, S. R. and Mazur, P., Non equilibrium Thermodynamics. Nort-Holland, Amsterdam (1969).
 - 23.- Boon J. P. and Yip S. Molecular Hydrodynamics, Mc Graw-Hill, New York, (1980).
 - 24.- Brown J. C., Pusey P N, Goodwin, J. W. and Otterwill R. H. J. Phys A: Math Gen **8**, 664, (1975).
 - 25.- Levesque, D. and Verlet L. Phys Rev **A2**, 2514, (1970).
 - 26.- Lantelme F., Turq P and Shoefield P., J. Chem Phys **71**, 2507 (1979).
 - 27.- Hayter J., Faraday Discuss., Chem Soc. **76**, 7, (1983).
 - 28.- Landau, L. D., and Lifshitz E. M., Fluid Mechanics, Pergamon,

- London (1959).
- 29.- Jou, D., Pérez-García, C., García-Colín, L. S., López de Haro M., and Rodríguez, R. F., Phys Rev A 31, 2502 (1985).
 - 30.- Bridgman, P. W., The nature of thermodynamic (Massachusetts: Peter Smith Gloucester), (1961).
 - 31.- Rodríguez, R. F., García-Colín, L. S. and López de Haro, M., J. Chem Phys 83, 4099, (1985).
 - 32.- del Castillo, L. F., and García-Colín, L. S., Phys Rev B 33, 4944, (1986).
 - 33.- García-Colín, L. S., de la Selva, S. M. T., and Piña E., J Phys Chem 90, 953, (1986).
 - 34.- Grad, H., Handbuch der Physik Vol XII, ed by S Flügge, Springer Verlag, Berlin, West Germany, (1958).
 - 35.- Shoefield, P., Proc. Phys. Soc. 88, 149, (1966).
 - 36.- Vasconcellos A, Luzzi R., and García-Colín, L. S. Phys Rev A (sometido).
 - 37.- Deutch, J. M. and Oppenheim I., J Chem Phys 54, 3547, (1971).
 - 38.- Murphy, T. J. and Aguirre, J. L., J Chem Phys 57, 2098, (1972).
 - 39.- Hess W., and Klein R., Physica 94A, 71, (1978).
 - 40.- Titulaer U. M., Physica 100A, 251, (1980).
 - 41.- Arauz=Lara . L., Tesis Cinvestav, México, (1985).
 - 42.- Pusey .P N., J Phys A: Math Gen 11, 119, (1978).
 - 43.- Grüner F. and Lehmann W., J Phys A: Math Gen 12, L 303, (1979).

- 44.- Dalberg P. S., Boe A., Strand K. A. and Sikkeland T., J Chem Phys 69, 5473, (1978).
- 45.- Schaefer D. W. and Ackerson B. J., Phys Rev Lett. 35, 1448, (1975).
- 46.- Clark N. A., Hurd A. J. and Ackerson B. J., Nature 281, 57, (1979).
- 47.- Williams R., Crandall R. S., and Wojfowicz P. J., Phys REv Lett 37, 348, (1976).
- 48.- Grüner F., and Lehmann W. P., J. Phys A: Math Gen 15, 2847, (1982).
- 49.- Klein R. and Hess W., Faraday Discuss. Chem. Soc. 76, 137, (1983).
- 50.- Wang Chang, C.S, Uhlenbeck, G.E _en Studies in Statistical Mechanics. Ed. by de Boer, J., Uhlenbeck, G.E, Vol 5 North-Holland, Amsterdam (1970).