

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
FACULTAD DE MATEMÁTICA, ASTRONOMÍA Y FÍSICA

TRABAJO ESPECIAL DE LICENCIATURA

Alumno: Nelson Javier Ramallo

Director: Adolfo J. Banchio

Título: Dinámica y Reología en
Suspensiones Coloidales

Resumen

En este trabajo se estudian las propiedades dinámicas y reológicas de suspensiones coloidales multicomponentes, con especial hincapié en sistemas de esferas duras sin interacciones hidrodinámicas. Las propiedades analizadas son: autodifusión, difusión cooperativa, interdifusión y viscoelasticidad. Se resuelve de manera numérica autoconsistente las ecuaciones que describen la dinámica sobreamortiguada de estos sistemas en el marco de la Teoría Mode-Coupling, que parte de la ecuación generalizada de Smoluchowski para muchos cuerpos. Se estudian en primera instancia el caso monodisperso, comparando los resultados con la literatura previa; para luego pasar al caso multicomponente, comparando con resultados exactos en el límite diluido.

Abstract

The aim of this work is to study the dynamical and rheological properties of colloidal mixtures, with special interest in suspensions of hard spheres particles. Some important properties to be mentioned are: tracer-diffusion, cooperative-diffusion, interdiffusion and viscoelasticity. We solve numerically the equations describing the dynamics in a self-consistent Mode Couplin scheme. This scheme is based on the many-body Smoluchowski diffusion equation. Firstly, the monodisperse case is presented, which is compared with previous data; then the multicomponent case is analyzed and compared with the diluted limit.

Palabras Claves

Suspensiones coloidales, Mode Coupling, Smoluchowski, Difusión, Autodifusión, Interdifusión, Viscoelasticidad, Factor de Estructura, Límite diluido, Función de Memoria.

47.57.-s Complex fluids and colloidal systems
47.57.eb Diffusion and aggregation
47.57.J- Colloidal systems
47.57.Qk Rheological aspects

En memoria de ellos.

Índice general

Resumen	1
1. Introducción	1
2. Estructura	5
2.1. Introducción	5
2.2. Factores de Estructura y Función de distribución radial	5
2.2.1. Suspensiones Monodispersas	5
2.2.2. Suspensiones Multicomponentes	8
2.2.3. Método de ecuaciones integrales	9
3. Dinámica	11
3.1. Niveles de descripción	11
3.2. Escala temporal de Fokker-Planck	14
3.3. Ecuación Generalizada de Smoluchowski	16
3.4. Difusión Cooperativa y Funciones de Memoria Irreducible	22
3.5. Autodifusión en mezclas coloidales	30
4. Teoría Mode-Coupling en mezclas coloidales	35
4.1. Introducción	35
4.2. Modelo de MCT para los factores de estructura dinámicos	36
4.3. Modelo de MCT para la autodifusión	42
5. Viscoelasticidad lineal	47
5.1. Función de relajación de cizalladura	48
5.2. Teoría Mode-Coupling de la Viscoelasticidad lineal	53

6. Resultados de la Teoría Mode-Coupling	59
6.1. Introducción	59
6.2. Procedimiento Numérico	60
6.3. Caso Monocomponente	62
6.3.1. Autodifusión	62
6.3.2. Viscoelasticidad	67
6.4. Caso Multicomponente	71
6.4.1. Difusión Cooperativa	71
6.4.2. Autodifusión	75
6.4.3. Interdifusión	79
6.4.4. Viscoelasticidad	82
7. Conclusiones y Perspectivas	89
A. Memoria Irreducible asociada a Difusión Cooperativa	91
B. Construcción del proyector bilineal	95
Bibliografía	97

Capítulo 1

Introducción

A lo largo de este trabajo nos abocaremos al estudio de diferentes propiedades de suspensiones coloidales, de modo que comenzaremos por precisar a qué nos referimos cuando hablamos de coloides. Por definición, una dispersión de partículas de tamaños entre 1 nm y $10\text{ }\mu\text{m}$ dispersas en un fluido de bajo peso molecular es denominada una suspensión coloidal, y son las partículas “grandes” las que llamaremos coloides. El tamaño mínimo de estos últimos se establece de modo que sean lo suficientemente grandes comparados con las moléculas del solvente, a fin de que la interacción entre estas pueda describirse por ecuaciones de movimiento macroscópicas para el fluido; lo que en otras palabras significa que podemos tratar al fluido como un continuo. Los coloides deben comportarse siempre como partículas brownianas para cualquier sistema; es esta característica la que define el límite superior para el tamaño de los mismos.

Constituyen ejemplos típicos de suspensiones coloidales presentes en la vida cotidiana los pigmentos de pinturas suspendidos en solventes orgánicos, los glóbulos rojos en la sangre o las aglomeraciones de caseína en la leche; por nombrar sólo algunas. En el ámbito de la industria, su gran relevancia proviene del hecho de que muchos productos son en sí mismos dispersiones coloidales, o bien son derivados de alguna suspensión coloidal; ejemplos de esto son muchos productos químicos, farmacéuticos y cosméticos de uso común. Cabe destacar también la importancia de los coloides en la industria alimenticia o la biología, donde ejemplos claros de coloides son las proteínas,

virus, soluciones de ADN, entre otros.

Cuando comenzamos a analizar una suspensión coloidal, nos encontramos que las partículas coloidales son tan grandes comparadas con las moléculas de solvente, que la escala temporal que gobierna la dinámica de los coloides se encuentra completamente separada de la correspondiente escala de las moléculas de solvente. En números, el tiempo medio entre colisiones de moléculas de solvente es del orden de 10^{-13} a 10^{-12} s, mientras que la dinámica de las partículas coloidales tiene lugar en el rango de 10^{-6} a 10^{-1} s. Esta separación entre las escala temporales permite dividir el estudio en diferentes niveles de descripción, tema que discutiremos de manera más detallada en lo sucesivo.

En este marco, las suspensiones coloidales de partículas esféricas constituyen un modelo en el que es factible un estudio minucioso de diferentes fenómenos físicos de gran importancia en mecánica estadística: cristalización, análisis de puntos críticos y transiciones de fase fuera del equilibrio como por ejemplo la vitrificación. Como los tamaños de las partículas y las distancias interpartículas son típicamente del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la luz visible, es posible investigar las propiedades estáticas y dinámicas de los coloides utilizando diferentes técnicas de scattering de luz.

A diferencia de los líquidos simples, en donde el movimiento molecular es balístico y se encuentra determinado únicamente por las fuerzas interpartículas, la dinámica de los coloides es disipativa debido a la intervención del solvente, el cual da lugar al movimiento Browniano y a interacciones hidrodinámicas (HI) de muchos cuerpos. La existencia de HI de largo alcance y la posibilidad de polidispersidad en el tamaño y la interacción entre las partículas dificultan el tratamiento teórico de la dinámica de coloides.

Un tipo particular de suspensiones coloidales que ha sido y es extensamente estudiado, es el de los denominados sistemas de esferas rígidas. Parte del interés en este tipo de sistemas se debe al hecho de que estas dispersiones sirven como un modelo simple para coloides más complejos de relevancia en la industria química y farmacéutica. Más aún, debido al gran tamaño de las partículas y su dinámica lenta, estos modelos sirven como test para probar teorías que fueron originalmente desarrolladas para líquidos atómicos y generalizadas para describir la microestructura (como es el caso de las ecuaciones integrales y las teorías de funcionales de densidad), o la dinámica y transi-

ción vítrea de sistemas coloidales monodispersos (como por ejemplo, la teoría Mode-Coupling).

El análisis teórico de la dinámica de coloides presentado en este trabajo se basa en la ecuación de difusión multi-partícula para las configuraciones de partículas, conocida como ecuación generalizada de Smoluchowski. En este marco, el movimiento de la partícula es descrito como un proceso difusivo, donde el desplazamiento cuadrático medio crece, inicialmente, de manera lineal con el tiempo. La escala temporal donde algún cambio en la posición de la partículas es perceptible, es en general del orden de 10^{-6} s o más.

Existen en la literatura diversos estudios sobre las propiedades estáticas y dinámicas de suspensiones coloidales monocomponentes de esferas duras, pero no ocurre lo mismo con sistemas que involucren mezclas de dispersiones coloidales. La mayoría de los sistemas coloidales sintetizados industrialmente o que se hayan en la naturaleza son significativamente polidispersos. Específicamente, suspensiones bidispersas son utilizadas en la industria para manipular algunas propiedades de los sistemas, como por ejemplo la viscosidad en la fabricación de cerámicos. Una de las principales características de estos sistemas es que al tratar con mezclas de coloides nos encontramos con mecanismos de difusión adicionales, que no están presentes para el caso monodisperso; como la interdifusión o la autodifusión (*tracer-diffusion*). Un nuevo fenómeno puede aparecer, como la localización efectiva de una de las componentes para el caso de esferas duras con una alta asimetría. Sumemos a esto el hecho de que el comportamiento viscoelástico del sistema sufre alteraciones cuando se modifican las concentraciones relativas de las componentes.

Es por este motivo que en este trabajo nos proponemos realizar un estudio sistemático de las propiedades dinámicas y reológicas de las suspensiones coloidales multicomponentes de esferas duras; tomando como marco teórico la *Teoría Mode-Coupling*, que ya ha sido utilizada con éxito en el pasado para el caso de suspensiones monodispersas. Tomamos como antecedente para el desarrollo de este trabajo el artículo de G. Nägele *et al* [1], donde se presenta un modelo teórico basado en la MCT para describir la dinámica de mezclas coloidales.

Capítulo 2

Estructura

2.1. Introducción

En este capítulo realizaremos un breve repaso por los conceptos más sobresalientes en lo que respecta a la estática de fluidos. Estos nos serán de utilidad posteriormente cuando analicemos la dinámica de suspensiones coloidales; tanto para generalizar nuestras definiciones al agregar la dependencia temporal, como para ser utilizados de datos de entrada en nuestras futuras ecuaciones. Para la comprensión de este capítulo, y de los siguientes, sólo es necesario estar familiarizado con algunos conceptos básicos de la mecánica estadística.

2.2. Factores de Estructura y Función de distribución radial

2.2.1. Suspensiones Monodispersas

Consideremos un sistema de N partículas esféricas y ópticamente isotrópicas dispersas en un líquido de índice de refracción ν_s y contenido en un volumen V . Un método experimental posible para estudiar las propiedades estructurales de este tipo de suspensiones coloidales, es a través de experimentos de SLS (Static light scattering). En este tipo de experimentos se utiliza un haz de luz monocromática proveniente de un láser, que se asu-

me está polarizada con el vector campo eléctrico perpendicular al plano de scattering. La cantidad que puede medirse directamente en un experimento de SLS es la siguiente función autocorrelación, denominada *average scattered intensity*:

$$I^{VV}(q) = \langle |E_s^{VV}(q)|^2 \rangle, \quad (2.1)$$

donde $E_s^{VV}(q)$ es la amplitud compleja del campo eléctrico escatereado debido a las N partículas; y el braket $\langle \dots \rangle$ indica, siempre que nos encontremos en sistemas ergódicos, un promedio temporal o un promedio sobre el ensamble indistintamente. El superíndice VV representa el hecho de que tanto el haz de luz incidente como el dispersado, se encuentran polarizados verticalmente al plano de scattering. Podemos escribir de forma explícita la ecuación (2.1) para el caso de sistemas monodispersos de la siguiente manera:

$$I^{VV}(q) = N(\nu_p - \nu_s)^2 \sigma^6 P(q) S(q), \quad (2.2)$$

donde $P(q)$ es la denominada amplitud de forma que caracteriza a una esfera de diámetro σ e índice de refracción ν_p . Explícitamente tenemos que $P(q) = [3j_1(x)/x]^2$, donde $x = q\sigma/2$ y $j_1(x)$ es la función esférica de Bessel de primer orden. $P(q)$ está normalizado de modo que $P(q=0) = 1$.

El factor de estructura estático $S(q)$ está definido por

$$S(q) = \langle c_{-\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} \rangle, \quad (2.3)$$

donde

$$c_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l} - \sqrt{N} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{0}} \quad (2.4)$$

es la componente de Fourier normalizada de la función de *fluctuaciones* de la densidad local de partículas y $\delta_{\mathbf{q}, \mathbf{0}}$ es la delta de Kronecker usual (por lo que $\langle c_{\mathbf{q}} \rangle = 0$). Recordemos que la densidad local de partículas está dada por $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$, donde \mathbf{R}_l es la posición del centro de masa de la l -ésima partícula y $\delta(\mathbf{r})$ es la delta de Dirac. Al escribir la ecuación (2.2), hemos supuesto que el sistema se encuentra confinado en un contenedor cúbico de volumen V con condiciones de contorno periódicas. Notemos que para obtener funciones de correlación independientes del ensamble tomado y de la forma del contenedor, ha de sobreentenderse que hemos alcanzado el límite termodinámico.

El factor de estructura estático describe las correlaciones entre las posiciones de las partículas coloidales. Además está normalizado de modo que $S(q) \rightarrow 1$ para $q \rightarrow \infty$. En sistemas donde las correlaciones entre partículas son casi insignificantes, como es el caso de suspensiones muy diluidas, se encuentra que $S(q) \equiv 1$.

En la literatura sobre estática de fluidos es usual encontrarnos con resultados referidos a la función de distribución radial (*rdf*). Existe una relación simple entre $S(q)$ y la función de distribución radial $g(r)$:

$$S(q) = 1 + n \int d^3r e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} [g(r) - 1], \quad (2.5)$$

con $n = N/V$. La definición de $g(r)$ que nos da la mecánica estadística en un sistema homogéneo es la siguiente:

$$g(r) = \frac{1}{n^2} \left\langle \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{V} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j) \right\rangle. \quad (2.6)$$

La *rdf* $g(r)$ nos da la probabilidad condicional relativa de encontrar una partícula alejada una distancia r de otra partícula. En otras palabras, $4\pi n g(r) r^2 dr$ es el número promedio de partículas que encontramos en un cascarón esférico de radio r y espesor dr con una partícula en su centro. A su vez, el factor de estructura estático nos proporciona, como su nombre lo indica, información de la estructura local del fluido. Además, contiene información de relevancia acerca de propiedades termodinámicas del sistema. Por ejemplo, si nos situamos en el ensamble Gran Canónico, se conoce [2] que el límite de longitudes de onda grande de $S(q)$ está relacionado con la compresibilidad isotérmica normalizada χ_T por

$$\lim_{q \rightarrow 0} S(q) = \frac{K_T}{K_T^{id}} = \chi_T, \quad (2.7)$$

donde K_T es la compresibilidad osmótica debido a las macropartículas y $K_T^{id} = (nk_B T)^{-1}$ es la compresibilidad correspondiente a un gas ideal a la misma densidad y temperatura. Notemos que podemos obtener físicamente un absurdo en el resultado $S(q=0) \equiv 0$, si colocamos $\mathbf{q} = 0$ dentro del promedio de la ecuación (2.3), usando la ecuación (2.4). En la práctica uno puede exigir, en lugar del límite matemático, la condición $q \ll q_m$, donde q_m es la posición del pico principal de $S(q)$.

2.2.2. Suspensiones Multicomponentes

Extenderemos ahora nuestras definiciones para el caso multicomponente. Todas las N_α partículas correspondientes a la especie α , con $\alpha = 1, \dots, m$, se considerarán idénticas. Pueden generalizarse las relaciones de scattering discutidas anteriormente, pero preferiremos no detenernos en este tema para pasar a analizar inmediatamente las cantidades mecanicoestadísticas de interés. Como es de esperarse, en lugar de tener una única función que describa la estructura tendremos una matriz simétrica $m \times m$, cuyas componentes serán los factores de estructura parciales $S_{\alpha\beta}(q)$. Los factores de estructura estático parciales están definidos como

$$S_{\alpha\beta}(q) = \langle c_{-\mathbf{q}}^\alpha c_{\mathbf{q}}^\beta \rangle, \quad (2.8)$$

donde

$$c_{\mathbf{q}}^\alpha = \frac{1}{\sqrt{N_\alpha}} \sum_{l=1}^{N_\alpha} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l^\alpha} - \sqrt{N_\alpha} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{0}} \quad (2.9)$$

es la componente de Fourier normalizada de las fluctuaciones en la densidad local para la componente α , y \mathbf{R}_l^α es el vector posición de la l -ésima partícula de tipo α . En verdad, la definición de los factores de estructura parciales no es única y podemos encontrar definiciones alternativas en la literatura [2, 3]. De nuestra definición se desprende que $S_{\alpha\beta}(q \rightarrow \infty) = \delta_{\alpha\beta}$.

Del mismo modo, podemos ampliar la definición de la rdf al conjunto completo de funciones de distribución radial parciales $g_{\alpha\beta}(r)$. Estas funciones están relacionadas con los factores de estructura parciales por medio de

$$S_{\alpha\beta}(q) = \delta_{\alpha\beta} + n(x_\alpha x_\beta)^{1/2} \int d^3r e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} [g_{\alpha\beta}(r) - 1]. \quad (2.10)$$

donde $x_\alpha = N_\alpha/N$ es la denominada fracción molar de la componente α , y nuevamente tenemos que $n = N/V$.

La ecuación (2.6) nos brindaba una definición microscópica de la función de distribución radial; esta puede generalizarse para el caso de mezclas de la siguiente manera:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{n_\alpha n_\beta} \left\langle \sum_{i \neq j=1}^{N_\alpha N_\beta} \frac{1}{V} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i^\alpha + \mathbf{R}_j^\beta) \right\rangle. \quad (2.11)$$

Una interpretación análoga a la presentada en el caso monocomponente puede darse en el caso de suspensiones multicomponentes para las rdf parciales: $4\pi n_\beta g_{\alpha\beta}(r)r^2 dr$ es el número medio de partículas del tipo β localizados en un cascarón esférico de espesor dr y radio r con una partícula del tipo α en su centro.

2.2.3. Método de ecuaciones integrales

Cuando nos planteamos no recurrir a experimentos para la determinación de la función de distribución pares o de los factores de estructura parciales, se presentan diferentes métodos para abordar el problema, conocidos y probados en la teoría de líquidos simples [2]. Los métodos más importantes son: métodos de ecuaciones integrales, teoría de perturbaciones y técnicas de simulación por computadora. En esta sección nos detendremos a analizar sólo los métodos de ecuaciones de integrales, que son útiles prediciendo la estructura de equilibrio de suspensiones coloidales. Nuestro punto de partida es el conjunto de $m(m+1)/2$ ecuaciones acopladas de Ornstein-Zernike (OZ) que describen una mezcla m-componente [2]:

$$h_{\alpha\beta}(r) = c_{\alpha\beta} + n \sum_{\gamma=1}^m \chi_\gamma \int d^3r' c_{\alpha\gamma}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h_{\alpha\gamma}(r'). \quad (2.12)$$

El conjunto de ecuaciones de OZ relacionan las funciones de correlación total $h_{\alpha\beta}(r) = g_{\alpha\beta}(r) - 1$ con las funciones de correlación directa $c_{\alpha\beta}(r)$ (ambas simétricas con respecto al intercambio de índices), y pueden considerarse como la definición de las funciones de correlación directa en términos de las rdfs parciales $g_{\alpha\beta}(r)$. Como tanto $h_{\alpha\beta}(r)$ y $c_{\alpha\beta}(r)$ son desconocidas, es necesario tener otro conjunto de $m(m+1)/2$ ecuaciones que proporcionen un nexo con los potenciales a pares $u_{\alpha\beta}(r)$ entre las partículas. A estas ecuaciones se las denomina relaciones de clausura. Todo nuestro trabajo se desarrolla sobre sistemas de esferas rígidas, por lo que cualquier relación de clausura que tomemos debe ser consistente con la relación exacta

$$h_{\alpha\beta}(r) = -1, \quad r < \sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\sigma_\alpha + \sigma_\beta), \quad (2.13)$$

que establece el hecho de que dos esferas no pueden interpenetrarse.

La clausura más simple que uno puede tomar es la aproximación de esfera media (MSA)

$$c_{\alpha\beta}(r) = -\frac{u_{\alpha\beta}(r)}{k_B T}, \quad r > \sigma_{\alpha\beta} \quad (2.14)$$

que esencialmente aproxima las funciones de correlación directa parciales de dos esferas por el correspondiente potencial a pares. Puede demostrarse que la ecuación es (2.14) es válida de manera exacta, sólo para separaciones asintóticamente largas entre partículas, es decir, para $r \rightarrow \infty$.

Otras relaciones de clausura, de particular importancia para sistemas coloidales, son el de *Cadena Hipertejida* (HNC) [4] y *Percus-Yevick* (PY) [5]. Esta última se ha probado que arroja buenos resultados cuando se aplica al caso de esferas duras, siempre que no se consideren sistemas muy concentrados o con un gran cociente entre radios de las partículas; por lo que en lo sucesivo usaremos siempre esta clausura que pasamos a presentar:

$$c_{\alpha\beta}(r) = \exp[(-u_{\alpha\beta}(r)/k_B T)(\gamma_{\alpha\beta}(r) + 1)] - \gamma_{\alpha\beta}(r) - 1, \quad (2.15)$$

donde la función

$$\gamma_{\alpha\beta}(r) = h_{\alpha\beta}(r) - c_{\alpha\beta}(r) \quad (2.16)$$

ha sido introducida.

Podemos decir entonces que una vez elegida la clausura a utilizar, quedan determinadas las funciones de distribución radial parciales, y por consiguiente, los factores de estructura parciales. Cabe mencionar que el estudio de las relaciones de clausura no es un tema cerrado, sino que por el contrario, diferentes investigaciones se llevan a cabo para mejorar su comprensión y precisión, como por ejemplo [6, 7].

Así concluimos nuestro repaso por el estudio de la estática de suspensiones coloidales. En adelante, los resultados que obtengamos para nuestros sistemas con estas ecuaciones, serán tomados como datos de entrada para el estudio de la dinámica que pasaremos a analizar a continuación.

Capítulo 3

Dinámica

3.1. Niveles de descripción

La dinámica de suspensiones coloidales puede estudiarse con diferentes niveles de detalle, según cual sea la escala temporal y espacial de interés. La descripción más minuciosa que podemos obtener es provista por la dinámica determinística de Liouville, que incluye la evolución temporal microscópica de todos los grados de libertad, es decir, las posiciones y momentos tanto de las partículas coloidales como de las moléculas del solvente. Tal grado de detalle en la descripción no es necesario cuando estamos interesados solamente en la dinámica de las partículas coloidales, ya que estas son sustancialmente más grandes (≥ 5 nm) y más pesadas que las pequeñas moléculas del solvente.

La parte relevante de la dinámica de coloides queda restringida entonces a tiempos $t \gg \tau_s \approx 10^{-12}s$, donde τ_s es el tiempo medio entre colisiones de las moléculas del solvente. Podemos luego, prescindir del aporte de las rápidas fluctuaciones en las posiciones y momentos de las moléculas de solvente. Esto lleva a lo que suele llamarse un nivel contraído (*coarse-grained*) de descripción, válido para tiempos $t \gg \tau_s$, en donde sólo el espacio de fases de las variables coloidales aparece de manera explícita. A este nivel de descripción el solvente se reduce a un fluido de Navier-Stokes que ejerce fuerzas hidrodinámicas de fricción sobre los coloides. Los únicos remanentes de los eliminados grados rápidos de libertad son las fuerzas estocásticas Gaussianas, las cuales son responsables de generar el movimiento Browniano de las

partículas.

Como se desprende de lo mencionado antes, la separación en diferentes niveles de descripción está motivado por la separación entre los tiempos de relajación característicos de las partículas. A decir, los tiempos asociados con la relajaciones de: las velocidades $\mathbf{V}_i(t)$ de los centros de masa, las posiciones $\mathbf{R}_i(t)$ de las partículas coloidales, y el campo de velocidades $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ del solvente que tomamos como continuo. Escribimos a continuación los tiempos característicos que describen el sistema:

$$\tau_c = \frac{a}{c}, \quad (3.1)$$

$$\tau_\eta = a^2 \frac{\rho_s}{\eta}, \quad (3.2)$$

$$\tau_{\mathbf{B}} = \frac{M}{\zeta^0} = \frac{2}{9} \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) \tau_\eta, \quad (3.3)$$

$$\tau_I = \frac{a^2}{D^0}, \quad (3.4)$$

que están referidos, respectivamente a: el tiempo de propagación del sonido τ_c , el tiempo de relajación viscosa τ_η , el tiempo de relajación del momento de la partícula coloidal $\tau_{\mathbf{B}}$ y el tiempo de relajación estructural τ_I .

Las definiciones dadas en las ecuaciones (3.1)-(3.4), se aplican en todos los casos a partículas coloidales esféricas de radio $a = \frac{1}{2}\sigma$, masa M y densidad de masa homogénea ρ ; inmersas en un fluido Newtoniano de viscosidad η , densidad de masa ρ_s y velocidad del sonido c . Además, $\zeta^0 = 6\pi\eta a$ es el coeficiente de fricción traslacional de una esfera aislada con condiciones de contorno fijas, y $D^0 = k_B T / \zeta^0$ es el coeficiente de difusión traslacional asociado.

El sentido físico de estos coeficientes es como sigue: τ_c es el tiempo requerido para que una onda sonora viaje una distancia igual a una esfera de radio a ; el tiempo de relajación viscosa τ_η es el tiempo de vida característico de una onda de cizalladura viscosa creada por una esfera fuera del equilibrio; el tiempo de relajación del momento $\tau_{\mathbf{B}}$ es un tiempo de relajación típico de la velocidad de una partícula debido a la fricción del solvente; y el tiempo de relajación estructural τ_I es el tiempo necesario para que una esfera difunda

una distancia aproximadamente igual a su radio a . En otras palabras, el tiempo de relajación estructural es una medida del tiempo requerido para que suceda un cambio perceptible de la configuración de la partícula a la difusión de muchos cuerpos.

Antes de adentrarnos en las ecuaciones que rigen la dinámica de los coloides, haremos unos breves comentarios respecto a las escalas temporales del solvente. Es conocido [8] que el cociente τ_η/τ_c , que relaciona tiempos característicos del solvente, es mucho más grande que la unidad. Es así que las escalas temporales $t \leq \tau_c$ y $t \geq \tau_\eta$ se encuentran separadas, y es posible entonces tratar al solvente como efectivamente incompresible para describir procesos con tiempos de correlación $t \geq \tau_\eta$. Dijimos con anterioridad que el solvente estará descrito por un campo de velocidades $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$, el cual responde a la ecuación de Navier-Stokes

$$\rho_s \left[\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{u} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right] = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{u}, \quad (3.5)$$

para un fluido Newtoniano incompresible ($\rho_s = \text{constante}$) donde

$$\nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (3.6)$$

y $p = p(\mathbf{r}, t)$ denota el campo de presiones. Esto es lo último que diremos sobre la dinámica del solvente; para una discusión más detallada sobre la dinámica, las condiciones de contorno adecuadas para la ecuación (3.5) y las posibles soluciones, puede recurrirse a [9, 10].

Pasaremos a discutir ahora las escalas de tiempo relacionadas con las partículas coloidales. De la ecuación (3.3) puede verse que $\tau_\eta \approx \tau_B$, siempre que las densidades de las partículas y el solvente sean comparables en magnitud (y de ese modo impedir la sedimentación). Esto significa que en general no existe separación entre las escalas de tiempo de las correlaciones en las velocidades del solvente y de las velocidades asociadas a las partículas. En otras palabras, la inercia de las partículas está íntimamente relacionada a la inercia del solvente, manifestándose en la misma escala espacial.

3.2. Escala temporal de Fokker-Planck

Como hemos visto en la sección anterior, cuando tomamos una escala temporal para la cual $t \gg \tau_s$, nos encontramos en la situación en la que las coordenadas de las moléculas del solvente ya han relajado al equilibrio térmico; sólo los momentos y coordenadas espaciales de las partículas coloidales necesitan considerarse. Si además ocurre que los momentos de los coloides aún no relajaron, es decir $t \ll \tau_B$, nos encontramos entonces en la escala temporal de *Fokker-Planck*. En este régimen la dinámica está determinada por la denominada ecuación de Fokker-Planck o la equivalente ecuación de Langevin no retardada.

La gran separación entre las escalas temporales de las partículas y la inercia del fluido implica que la ecuación de Fokker-Planck no es de relevancia para la dinámica de suspensiones coloidales a tiempos $t \geq \tau_B$, ya que en esta descripción los efectos de inercia hidrodinámica son ignorados [11, 12]. La ecuación de Langevin que describe las trayectorias en el espacio de fases de N esferas Brownianas interactuantes con velocidades $\mathbf{V}^N = \{\mathbf{V}_1, \dots, \mathbf{V}_N\}$ y posiciones $\mathbf{R}^N = \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$ está dada por

$$M_i \frac{d}{dt} \mathbf{V}_i(t) = - \sum_{j=1}^N \zeta_{ij}(\mathbf{R}^N) \cdot \mathbf{V}_j(t) - \nabla_i U[\mathbf{R}^N(t)] + \mathbf{F}_i^G(t), \quad (3.7)$$

para $i = 1, \dots, N$; donde M_i y \mathbf{V}_i son la masa y la velocidad traslacional de la esfera i -ésima con radio a_i . Asumiremos que los valores de las masas y tamaños de las partículas son del mismo orden de magnitud para todas las esferas, de este modo nos aseguramos que todas las esferas poseen tiempos de relajación en común τ_x con $x = \eta, \mathbf{B}, I$.

Como bien puede verse de la ecuación (3.7), la fuerza sobre la partícula i está compuesta de tres términos. El segundo término, $\partial U / \partial \mathbf{R}_i$, es la fuerza sobre la esfera i que tiene origen en el potencial interpartículas efectivo existente. La primera contribución

$$\mathbf{F}_i^H = - \sum_{j=1}^N \zeta_{ij}(\mathbf{R}^N) \cdot \mathbf{V}_j, \quad (3.8)$$

es la fuerza hidrodinámica de fricción en estado-estacionario \mathbf{F}_i^H ejercida sobre la i -ésima esfera. Esta última está linealmente asociada a las velocidades

de las partículas \mathbf{V}_j por medio de tensores simétricos de fricción hidrodinámica de segundo orden $\zeta_{ij}(\mathbf{R}^N)$, que sólo dependen de la configuración instantánea y de la geometría del sistema. La tercera contribución es la fuerza estocástica $\mathbf{F}_i^G(t)$ que se describe como un proceso Gaussiano¹ estacionario completamente determinado por su primer momento

$$\langle \mathbf{F}_i^G(t) \rangle = 0 \quad (3.9)$$

y su covarianza

$$\langle \mathbf{F}_i^G(t) \mathbf{F}_j^G(t') \rangle = 2k_B T \zeta_{ij}(\mathbf{R}^N) \delta(t - t'), \quad (3.10)$$

que relaciona la correlación de la fuerza fluctuante con el tensor de fricción.

Los tensores de fricción hidrodinámica ζ_{ij} de N esferas inmersas en un solvente se calculan a partir de la ecuación de Navier-Stokes (3.5) para número de Reynolds bajo; situación que suele denominarse de *flujo estacionario* [14]. En el caso límite de que todas las N esferas se hayan separadas por distancias muy grandes unas de otras, se tiene que $\zeta_{ij}(\mathbf{R}^N) \rightarrow \delta_{ij} \zeta_i^0 \mathbf{1}$, donde $\zeta_i^0 = 6\pi\eta a_i$. Estos tensores de fricción forman los elementos de una supermatriz $N \times N$ simétrica y definida positiva $\zeta^{(N)}$, donde el hecho de que la matriz sea definida positiva implica que la disipación de energía es siempre positiva para cualquier movimiento arbitrario de partículas. Se ve además que la matriz inversa

$$\boldsymbol{\mu}^{(N)} = (\zeta^{(N)})^{-1} \quad (3.11)$$

de la supermatriz de fricción $\zeta^{(N)}$ es también simétrica y definida positiva. Los elementos $\boldsymbol{\mu}_{ij}(\mathbf{R}^N)$ de esta supermatriz se denominan tensores de movilidad.

Para un análisis más detallado de la ecuación de Fokker-Planck y de la ecuación de Langevin, además del estudio de las escalas temporales, puede recurrirse a [13, 15].

¹Para una definición precisa y un desarrollo más extenso de las propiedades de los procesos Gaussianos véase [13].

3.3. Ecuación Generalizada de Smoluchowski

Nos concentraremos ahora en la situación en que $t \gg \tau_B$, la cual se denomina régimen difusivo. Es en esta escala donde pueden utilizarse experimentos de DLS (*Dynamic light scattering*) para analizar el comportamiento de los sistemas coloidales. Como estos experimentos de DLS se restringen a tiempos de correlación $t \geq 10^{-6}s$, que usualmente son varios órdenes de magnitud más grandes que el tiempo de relajación de las velocidades τ_B , solamente observamos la porción más lenta de relajación en las posiciones de las partículas Brownianas. Esto nos permite basarnos en una descripción contraída de las relajaciones en las coordenadas espaciales para tiempos mucho mayores que τ_B . En este régimen es que se aplica la denominada *Dinámica de Smoluchowski*.

Para partículas Brownianas no interactuantes, la evolución temporal de la densidad de probabilidad $P(\mathbf{R}, t)$, de encontrar a tiempo t una partícula en la posición \mathbf{R} , está dada por la familiar ecuación de difusión

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{R}, t) = D^0 \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} P(\mathbf{R}, t). \quad (3.12)$$

Para este caso, el vector posición $\mathbf{R}(t)$ queda descripto para $t \gg \tau_B$ como un proceso de Wiener, cuya solución es bien conocida y estudiada [13].

Una generalización de la ecuación de difusión monopartícula al caso de N partículas Brownianas interactuantes, es factible de obtener por medio de una derivación fenomenológica dada por Zwanzig [16]: imponiendo el requisito de la conservación del número de partículas Brownianas, la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{R}, t) + \sum_{j=1}^N \nabla_j \cdot (\mathbf{V}_j P(\mathbf{R}^N, t)) = 0 \quad (3.13)$$

debe cumplirse para la función de distribución de probabilidad $P(\mathbf{R}, t)$. En la ecuación anterior, $\nabla_j = \partial/\partial \mathbf{R}_j$ es el operador gradiente con respecto a \mathbf{R}_j . La velocidad de deriva \mathbf{V}_j de la partícula j , se encuentra asumiendo que los efectos de inercia en la velocidad de la partícula y en el campo de velocidades del solvente han relajado, y que nos encontramos en un flujo estacionario. La aceleración neta de una partícula arbitraria i es nula, dado que la suma de la fuerza de fricción \mathbf{F}_i^H y la fuerza interpartícula que actúa

sobre esta, se encuentran balanceadas por la llamada fuerza “Termodinámica” $-k_B T \nabla_i (\ln P)$. Escribimos esto de manera explícita

$$\mathbf{F}_i^H - \nabla_i U = k_B T \nabla_i (\ln P), \quad (3.14)$$

con \mathbf{F}_i^H dada por la ecuación (3.8) y los tensores de fricción $\zeta_{ij}(\mathbf{R}^N)$ derivados utilizando hidrodinámica estacionaria a número de Reynolds bajo. La ecuación (3.14) puede resolverse para las velocidades de deriva como:

$$\mathbf{V}_i = -\frac{1}{k_B T} \sum_{j=1}^N \mathbf{D}_{ij}(\mathbf{R}^N) \cdot [\nabla_j U + k_B T \nabla_j (\ln P)], \quad (3.15)$$

donde los tensores simétricos de difusión $\mathbf{D}_{ij}(\mathbf{R}^N)$ están relacionados con los tensores de movilidad por la ecuación generalizada de Einstein:

$$\mathbf{D}_{ij}(\mathbf{R}^N) = k_B T \mu_{ij}(\mathbf{R}^N). \quad (3.16)$$

Los tensores \mathbf{D}_{ij} constituyen los elementos de una super-matriz simétrica y definida positiva $\mathbf{D}^{(N)}$. Si sustituimos las velocidades de deriva en la ecuación de continuidad (3.13) obtenemos la denominada ecuación generalizada de Smoluchowski (GSE):

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{R}^N, t) = \hat{\Omega}(\mathbf{R}^N) P(\mathbf{R}^N, t), \quad (3.17)$$

donde $\hat{\Omega}(\mathbf{R}^N)$ es el operador diferencial de Smoluchowski, definido por

$$\hat{\Omega}(\mathbf{R}^N) = \sum_{\alpha, \beta=1}^m \sum_{i, j=1}^{N_\alpha, N_\beta} \nabla_i^\alpha \cdot \mathbf{D}_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}^N) \cdot \left[\nabla_j^\beta + \frac{1}{k_B T} \mathbf{F}_j^\beta \right]. \quad (3.18)$$

Para una mejor descripción hemos agregado dos nuevos índices a nuestras ecuaciones, α y β , de modo tal de dejar en claro sobre qué especie están aplicadas las operaciones. Por otro lado, $\mathbf{F}_j^\beta = -\nabla_j^\beta U(\mathbf{R}^N)$ es la fuerza directa que actúa sobre la partícula $j \in \beta$ debido al potencial interpartícula $U(\mathbf{R}^N)$. Notemos que el tensor de difusión es completamente simétrico, es decir, $\mathbf{D}_{ij}^{\alpha\beta} = \mathbf{D}_{ji}^{\beta\alpha}$.

Cuando las interacciones hidrodinámicas (HI) son ignoradas, tendremos que $\mathbf{D}_{ij}(\mathbf{R}^N) = \delta_{ij} D_i^0 \mathbf{1}$, donde $D_i^0 = k_B T / \zeta_i^0$ es el coeficiente de difusión de

una esfera aislada. En todo nuestro desarrollo posterior trabajaremos en este marco, es decir, estudiaremos la dinámica de esferas rígidas bajo el régimen de Smoluchowski ignorando las interacciones hidrodinámicas. En muchos casos, sin embargo, no pueden ignorarse las HI porque estas interacciones entre muchos cuerpos son de largo alcance, aunque en general no son aditivas a pares y muestran comportamiento singular a pequeñas distancias entre partículas.

El enfoque que adoptamos para encontrar la GSE no es el único posible; un camino diferente al seguido en este trabajo para la derivación de la GSE a sido desarrollado por Murphy y Aguirre [17]. En su enfoque, la derivación comienza con la ecuación de Fokker-Planck, la cual se somete a una expansión del tipo Chapman-Enskog que se trunca luego del término lineal.

La ecuación generalizada de Smoluchowski (3.17) describe, para tiempos $t \gg \tau_{\mathbf{B}}$, la evolución de la densidad de probabilidad $P(\mathbf{R}^N, t)$ del proceso Markoviano multivariado $\{\mathbf{R}_i(t)\}$. Esta evolución avanza desde la distribución inicial $P_{\text{in}}(\mathbf{R}^N)$ hasta la distribución canónica de equilibrio

$$P_{\text{eq}}(\mathbf{R}^N) = \frac{e^{-\beta U(\mathbf{R}^N)}}{Z}, \quad (3.19)$$

con la integral configuracional definida por

$$Z = \int d\mathbf{R}^N e^{-\beta U(\mathbf{R}^N)}, \quad (3.20)$$

donde $\beta = (k_B T)^{-1}$ y $\int d\mathbf{R}^N = \int d\mathbf{R}_1 \cdots d\mathbf{R}_N$. La evolución irreversible a la solución estacionaria P_{eq} de la GSE, es consecuencia directa del hecho de que la super-matriz $\mathbf{D}^{(N)}$ de tensores de difusión es definida positiva y de que no hay flujo neto de probabilidad a los contornos del sistema².

Para nuestro desarrollo posterior es necesario destacar algunas propiedades de la dinámica de Smoluchowski, en especial las referidas a productos internos, que nos serán de gran utilidad cuando trabajemos con el formalismo de proyección de operadores. En primera instancia pasaremos a definir dos productos internos $\langle \cdot | \cdot \rangle$ y $(\cdot | \cdot)$ entre dos variables configuracionales arbi-

²Puede verse un análisis más detallado de esta afirmación en [15].

trarias³, por ejemplo $f(\mathbf{R}^N)$ y $F(\mathbf{R}^N)$. El primer producto interno

$$\langle f|g \rangle = \int d\mathbf{R}^N P_{\text{eq}}(\mathbf{R}^N) f^*(\mathbf{R}^N) g(\mathbf{R}^N) \quad (3.21)$$

está pesado por la distribución de probabilidad en equilibrio, mientras que el segundo producto

$$(f|g) = \int d\mathbf{R}^N f^*(\mathbf{R}^N) g(\mathbf{R}^N), \quad (3.22)$$

no lo está. En ambos casos, el asterisco (*) denota la operación de conjugación compleja usual.

Dada la GSE, podemos en principio calcular las funciones de correlación temporal de *equilibrio*

$$C_{fg}(t) = \langle f^*(\mathbf{R}^N(0)) g(\mathbf{R}^N(t)) \rangle \quad (3.23)$$

entre dos variables de configuración f y g , cualesquiera sean estas. Para $f \neq g$ y $f = g$, nos referimos a las funciones de correlación cruzada y funciones de autocorrelación respectivamente. En este último caso, el bracket denota un promedio en el ensamble sobre todas las configuraciones iniciales posibles del sistema con función distribución P_{in} , y un promedio sobre todas las configuraciones que comienzan desde estas en $t=0$. Comúnmente f se elige como la componente de Fourier de una variable de densidad real, por ejemplo $f = c_q$. La ecuación (3.23) queda explícitamente descrita por

$$C_{fg}(t) = \int d\mathbf{R}^N \int d\mathbf{R}_0^N f^*(\mathbf{R}_0^N) g(\mathbf{R}^N) P(\mathbf{R}^N, t | \mathbf{R}_0^N, 0) P_{\text{eq}}(\mathbf{R}_0^N), \quad (3.24)$$

donde $P(\mathbf{R}^N, t | \mathbf{R}_0^N, 0)$ es la densidad de probabilidad condicional de encontrar las partículas en posiciones \mathbf{R}^N al tiempo t , dado que las partículas ocupaban las posiciones \mathbf{R}_0^N al tiempo inicial $t_0 = 0$. La densidad de probabilidad condicional es la solución de la GSE, sujeta a la condición inicial

$$P(\mathbf{R}^N, t = 0 | \mathbf{R}_0^N, 0) = \delta(\mathbf{R}^N - \mathbf{R}_0^N) = \prod_{i=1}^N \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{0i}). \quad (3.25)$$

³Llamamos variable configuracional a cualquier función en el espacio de fases. Las funciones de fase tienen en general asociada una variable macroscópica que se obtiene a partir del promedio sobre todo el ensamble de la misma.

La solución formal es

$$P(\mathbf{R}^N, t | \mathbf{R}_0^N, 0) = e^{\hat{\Omega}(\mathbf{R}^N)t} \delta(\mathbf{R}^N - \mathbf{R}_0^N) . \quad (3.26)$$

Toda la información sobre el proceso Markoviano $\{\mathbf{R}_i\}$ está contenida en la densidad de probabilidad condicional $P(\mathbf{R}^N, t | \mathbf{R}_0^N, 0)$ y en la distribución inicial $P_{\text{in}}(\mathbf{R}_0^N) = P_{\text{eq}}(\mathbf{R}_0^N)$. Sin embargo, no necesitamos conocer explícitamente $P(\mathbf{R}^N, t | \mathbf{R}_0^N, 0)$ para calcular las funciones de correlación temporal que son de nuestro interés. Con esto en mira, pasemos a enfocarnos en cómo utilizar la dinámica de Smoluchowski para describir la evolución de las variables configuracionales.

Consideremos ahora el operador de Smoluchowski *backward* $\hat{\Omega}_{\mathbf{B}}(\mathbf{R}^N)$, que no es más que el adjunto del operador de Smoluchowski $\hat{\Omega}(\mathbf{R}^N)$ con respecto al producto interno no pesado. La definición de operador adjunto implica que

$$(\hat{\Omega}_{\mathbf{B}} f | g) = (f | \hat{\Omega} g) , \quad (3.27)$$

para funciones f y g arbitrarias. Integrando por partes, y despreciando términos de superficie en los contornos, obtenemos

$$\hat{\Omega}_{\mathbf{B}}(\mathbf{R}^N) = \sum_{\alpha, \beta=1}^m \sum_{i, j=1}^{N_{\alpha}, N_{\beta}} \left[\nabla_i^{\alpha} + \frac{1}{k_b T} \mathbf{F}_i^{\alpha} \right] \cdot \mathbf{D}_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}^N) \cdot \nabla_j^{\beta} . \quad (3.28)$$

El nombre de operador *backward* para $\hat{\Omega}_{\mathbf{B}}$ se desprende del siguiente hecho: consideremos la densidad de probabilidad condicional $P(\mathbf{R}^N, t | \mathbf{R}_0^N, t_0)$ de encontrar el sistema al tiempo t en la configuración \mathbf{R}^N dado que estuvo en la configuración \mathbf{R}_0^N a un tiempo anterior t_0 ; la evolución temporal de P con respecto a este *segundo* conjunto $\{\mathbf{R}_0^N, t_0\}$ de argumentos, está regida por la llamada ecuación backward $\partial P(\mathbf{R}^N, t | \mathbf{R}_0^N, t_0) / \partial t_0 = -\hat{\Omega}_{\mathbf{B}}(\mathbf{R}_0^N) P(\mathbf{R}^N, t | \mathbf{R}_0^N, t_0)$ sujeta a la condición inicial (3.25). Esta ecuación es completamente equivalente a la ecuación encontrada en (3.17), pero el operador $\hat{\Omega}_{\mathbf{B}}$ tiene, en contraste con $\hat{\Omega}$, la propiedad muy útil de ser autoadjunto con respecto al producto interno pesado, es decir,

$$\langle \hat{\Omega}_{\mathbf{B}} f | g \rangle = \langle f | \hat{\Omega}_{\mathbf{B}} g \rangle . \quad (3.29)$$

Una clara diferencia con la dinámica microscópica de Liouville, es que el operador de Liouville es autoadjunto respecto tanto al producto interno pesado como al no pesado [2].

Dado que $\hat{\Omega}P_{\text{eq}} = 0$, el operador backward debe obedecer la siguiente relación de balance [15]:

$$\hat{\Omega}[P_{\text{eq}}f] = P_{\text{eq}}\hat{\Omega}_{\mathbf{B}}f, \quad (3.30)$$

para una función f arbitraria. Utilizando esta y las antes mencionadas propiedades, la función de correlación temporal se escribe en términos de $\hat{\Omega}_{\mathbf{B}}$ como sigue:

$$C_{fg}(t) = \left\langle f^*(\mathbf{R}^N)e^{\hat{\Omega}_{\mathbf{B}}(\mathbf{R}^N)t}g(\mathbf{R}^N) \right\rangle = \left\langle f|e^{\hat{\Omega}_{\mathbf{B}}t}g \right\rangle, \quad (3.31)$$

donde el primer bracket indica el promedio con respecto a la distribución de equilibrio $P_{\text{eq}}(\mathbf{R}^N)$.

Lo que buscábamos con todo el desarrollo anterior era llegar al hecho de que la evolución de cualquier variable de configuración está determinada por el operador $e^{\hat{\Omega}_{\mathbf{B}}t}$ a partir de

$$f(t) = e^{\hat{\Omega}_{\mathbf{B}}t}f(0), \quad (3.32)$$

lo que implica que

$$\dot{f}(t) = \hat{\Omega}_{\mathbf{B}}f(t), \quad (3.33)$$

siempre que la evolución de la densidad de probabilidad esté determinada por el operador $\hat{\Omega}$.

3.4. Difusión Cooperativa y Funciones de Memoria Irreducible

Cuando comenzamos nuestro tratamiento de la ecuación de Smoluchowski, nos referimos a los tiempos de correlación en experimentos de DLS (*Dynamic light scattering*) para fundamentar nuestro estudio sobre la escala temporal difusiva. A continuación presentamos las cantidades medidas en este tipo de experimentos, para asociarlas con los conceptos de dinámica de coloides que son de nuestro interés. Luego, el objetivo será encontrar ecuaciones que describan la de difusión cooperativa en mezclas coloidales. Nuestro desarrollo se basará en el formalismo de proyección de operadores aplicado a la ecuación de Smoluchowski para muchos cuerpos.

Consideremos el caso general de una mezcla de N partículas coloidales esféricas dispersadas en un fluido Newtoniano con coeficiente de viscosidad η , temperatura T , y volumen V . El scattering con luz de suspensiones coloidales ocurre por la diferencia (contraste) entre las constantes dieléctricas (índices de refracción) entre el solvente y las partículas coloidales. En un experimento DLS, uno determina esencialmente la intensidad de la función autocorrelación $I(q, t)$; Para scattering con luz simplemente polarizada esta función es proporcional a

$$I(q, t) \propto \overline{f^2}(q) S_M(q, t), \quad (3.34)$$

con el factor de estructura dinámico medible (definido positivo) dado por

$$S_M(q, t) = \sum_{\alpha, \beta=1}^m (\chi_\alpha \chi_\beta)^{1/2} f_\alpha(q) f_\beta(q) S_{\alpha\beta}(q, t), \quad (3.35)$$

donde q es el módulo del vector de onda de scattering \mathbf{q} , t es el tiempo de correlación, $\chi_\alpha = N_\alpha/N$ es el número molar, N_α denota el número de partículas pertenecientes a la especie α , y $f_\alpha(q)$ es la amplitud de scattering de una esfera coloidal del tipo α . Además,

$$\overline{f^2}(q) = \sum_{\alpha=1}^m \chi_\alpha f_\alpha^2(q) \quad (3.36)$$

es el segundo momento de la distribución de amplitudes de scattering. El factor de estructura dinámico medible $S_M(q, t)$ está normalizado de modo

tal que $S_M(q \rightarrow \infty, t = 0) = 1$. De acuerdo con la ecuación (2.2), $S_M(q, t)$ es una superposición lineal de los factores de estructura dinámicos parciales $S_{\alpha\beta}(q, t)$. Estos factores de estructura son las cantidades centrales para describir la difusión cooperativa en mezclas coloidales. La definición de $S_{\alpha\beta}(q, t)$ es una generalización del concepto de factor de estructura parcial estático, presentado en la ecuación (2.3):

$$S_{\alpha\beta}(q, t) = \langle A_{\mathbf{q}}^{\alpha}(t) A_{-\mathbf{q}}^{\beta}(0) \rangle, \quad (3.37)$$

donde

$$A_{\mathbf{q}}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N_{\alpha}}} (1 - \delta_{\mathbf{q},0}) \sum_{l=1}^{N_{\alpha}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l^{\alpha}} \quad (3.38)$$

es, con el factor $N_{\alpha}^{-1/2}$, la \mathbf{q} -ésima componente de Fourier de la función de fluctuaciones en la densidad microscópica de partículas de especie α ; \mathbf{R}_l^{α} es el vector posición del centro de masa de la partícula l del tipo α , y $\delta_{\mathbf{q},0}$ es la delta de Kronecker. De acuerdo con la ecuación (3.37), $S_{\alpha\beta}(q, t)$ describe las correlaciones temporales de las fluctuaciones de densidad de las componentes α y β ; y estas forman el elemento (α, β) de la matriz $m \times m$ simétrica y definida positiva $\mathbf{S}(q, t)$.

Recordemos la última parte de la sección anterior; allí dedujimos ecuaciones que describían la evolución de una función de correlación temporal (ec. (3.31) y (3.32)), donde entraba en juego el operador de Smoluchowski. De la definición dada para los factores de estructuras parciales, se desprende que estos son funciones de correlación temporal en sí mismos; por lo que podemos reescribir la expresión para los $S_{\alpha\beta}(q, t)$ como sigue:

$$S_{\alpha\beta}(q, t) = \langle (e^{\hat{\Omega}_{\mathbf{B}} t} A_{\mathbf{q}}^{\alpha}) A_{-\mathbf{q}}^{\beta} \rangle. \quad (3.39)$$

Haremos uso ahora del formalismo de proyecciones para obtener una expresión exacta para la matriz de factores de estructura. Con este propósito, introducimos el operador proyección \mathcal{P} definido por

$$\mathcal{P} = \sum_{\alpha, \beta=1}^{N_{\alpha}, N_{\beta}} |A_{\mathbf{q}}^{\alpha}\rangle [\mathbf{S}^{-1}(q)]_{\alpha\beta} \langle A_{\mathbf{q}}^{\beta}|, \quad (3.40)$$

el cual proyecta sobre el subespacio de las fluctuaciones de densidades parciales, junto con el operador de proyección ortogonal complementario dado

por $\mathcal{Q} = 1 - \mathcal{P}^4$. La densidades parciales son cantidades conservadas y constituyen las única variables lentas del sistema Browniano sobreamortiguado, al menos para valores pequeños de q^5 . Aquí $\mathbf{S}(q)$ denota la matriz $m \times m$ simétrica y definida positiva de los factores de estructura parciales estáticos $S_{\alpha\beta}(q)$ (ec. (2.8)).

Utilizamos ahora la siguiente identidad conocida para operadores [18]

$$e^{\hat{\Omega}_{\mathbf{B}}t} = e^{2\hat{\Omega}_{\mathbf{B}}t} + \int_0^t du e^{\hat{\Omega}_{\mathbf{B}}(t-u)} \mathcal{P} \hat{\Omega}_{\mathbf{B}} e^{2\hat{\Omega}_{\mathbf{B}}u}, \quad (3.41)$$

que es válida para cualquier proyector \mathcal{P} y su correspondiente proyector ortogonal $\mathcal{Q} = 1 - \mathcal{P}$. Aplicando esta identidad sobre la ecuación (3.39), obtenemos la denominada ecuación de memoria para la matriz $\mathbf{S}(q, t)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{S}(q, t) &= -q^2 \mathbf{H}(q) \cdot \mathbf{S}^{-1}(q) \cdot \mathbf{S}(q, t) \\ &+ \int_0^t du \mathbf{M}^c(q, t-u) \mathbf{S}^{-1}(q) \cdot \mathbf{S}(q, u), \end{aligned} \quad (3.42)$$

con $\mathbf{S}(q, t=0) = \mathbf{S}(q)$. La ecuación (3.42) relaciona $\mathbf{S}(q, t)$ con la matriz $m \times m$ simétrica y definida positiva de las funciones de memoria colectiva $M_{\mu\nu}^c(q, t)$, con $\mu, \nu \in \{1, \dots, m\}$.

En la ecuación matricial de memoria, $\mathbf{H}(q)$ es la matriz $m \times m$ simétrica y definida positiva de las funciones hidrodinámicas parciales $H_{\alpha\beta}(q)$, definidas por

$$H_{\alpha\beta}(q) = \delta_{\alpha\beta} D_{\alpha}^S + H_{\alpha\beta}^d(q), \quad (3.43)$$

donde

$$H_{\alpha\beta}^d(q) = \sqrt{N_{\alpha} N_{\beta}} \langle \hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{D}_{12}^{\alpha\beta} \cdot \hat{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_1^{\alpha} - \mathbf{R}_2^{\beta}]} \rangle \quad (3.44)$$

es la llamada contribución distintiva a $H_{\alpha\beta}(q)$, con $H_{\alpha\beta}^d(q \rightarrow \infty) = 0$. Tenemos además que $\hat{\mathbf{q}} = \mathbf{q}/q$ y $D_{\alpha}^S = \langle \hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{D}_{11}^{\alpha\alpha} \cdot \hat{\mathbf{q}} \rangle$ es el coeficiente de difusión a tiempos

⁴Para poder afirmar que los operadores presentados son efectivamente operadores proyección debe probarse que son idempotentes. Es posible demostrar esto de manera directa manipulando las expresiones presentadas para ambos.

⁵En un sistema cerrado, descontando posibles reacciones químicas, las cantidades conservadas son la densidad, el momento y la energía. Esto es diferente para el caso de un subsistema de partículas Brownianas en un fluido. Las partículas Brownianas intercambian tanto momento como energía con el fluido, por lo que estas cantidades asociadas a las partículas Brownianas no son conservadas.

cortos. Este coeficiente determina la pendiente inicial del desplazamiento cuadrático medio $W_\alpha(t) = \langle [\mathbf{R}_1^\alpha(t) - \mathbf{R}_1^\alpha(0)]^2 \rangle / 6$ de una partícula del tipo α . La matriz $\mathbf{H}(q)$ incluye los efectos de las HI para la dinámica cooperativa a tiempos cortos de las suspensiones; si despreciamos las HI, $\mathbf{H}(q)$ será diagonal e independiente de q , es decir, $H_{\alpha\beta} = D_\alpha^0 \delta_{\alpha\beta}$ donde

$$D_\alpha^0 = k_B T / (6\pi\eta a_\alpha) \quad (3.45)$$

es el coeficiente de difusión de Stokes-Einstein de una esfera coloidal del tipo α con radio a_α .

Pasaremos a analizar ahora la estructura general de la ecuación matricial de memoria (3.42). El primer término de la derecha determina el comportamiento para tiempos cortos de $\mathbf{S}(q, t)$. Para tiempos de correlación t mucho menores que el necesario para un cambio perceptible en el arreglo de partículas, podemos despreciar la contribución del término integral y aproximar $\mathbf{S}(q, t)$ por su forma a tiempos cortos

$$\mathbf{S}(q, t) = \exp[-q^2 \mathbf{D}^{c,S}(q)t] \cdot \mathbf{S}(q) , \quad (3.46)$$

donde hemos introducido la matriz de difusión cooperativa $\mathbf{D}^{c,S}(q) = \mathbf{H}(q) \cdot \mathbf{S}^{-1}(q)$. Esta matriz no es simétrica, aunque al estar determinada por el producto de dos matrices simétricas y definidas positivas $\mathbf{H}(q)$ y $\mathbf{S}^{-1}(q)$, puede diagonalizarse con todos sus autovalores positivos. En consecuencia, todo elemento $S_{\alpha\beta}(q, t)$ podrá escribirse en término de una suma de m modos difusivos decayendo exponencialmente.

El término integral en (3.42) se denomina término de memoria, ya que relaciona la tasa de cambio de $\mathbf{S}(q, t)$ con los valores del mismo a tiempos tempranos. El origen físico del término de memoria es el denominado efecto de celda, que se entiende como sigue: a densidades intermedias cada partícula esta rodeada por una celda formada por sus primeros vecinos, con quienes interactúa de manera hidrodinámica y también de manera directa a través del potencial $U(\mathbf{R}^N)$; el efecto de celda da lugar a un movimiento colectivo de las partículas en la dispersión.

La expresión microscópica para la función de memoria $M_{\mu\nu}^c(q, t)$ está dada por [19]

$$M_{\mu\nu}^c(q, t) = \langle (e^{\mathcal{Q} \hat{\Omega}_B \mathcal{Q} t} R_{\mathbf{q}}^\mu) R_{-\mathbf{q}}^\nu \rangle . \quad (3.47)$$

Recordemos que $\mathcal{Q} = 1 - \mathcal{P}$ es el proyector complementario de \mathcal{P} . Además, $R_{\mathbf{q}}^{\mu} = \mathcal{Q}\hat{\Omega}_{\mathbf{B}}A_{\mathbf{q}}^{\alpha}$ es el término de fuerza estocástica asociada a la densidad parcial $A_{\mathbf{q}}^{\alpha}$. Es importante notar que el término de fuerza está localizado enteramente en el subespacio de las variables rápidas sobre el que proyecta \mathcal{Q} . La expresión explícita para $R_{\mathbf{q}}^{\mu}$ está dada por

$$R_{\mathbf{q}}^{\mu} = -\frac{iq}{\sqrt{N_{\mu}}} \sum_{\gamma=1}^m \sum_{p,l=1}^{N_{\mu}, N_{\gamma}} \left(\frac{1}{k_B T} \mathbf{F}_l^{\gamma} \cdot \mathbf{D}_{lp}^{\gamma\mu} + \nabla_l^{\gamma} \cdot \mathbf{D}_{lp}^{\gamma\mu} \right) \cdot \hat{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_p^{\mu}} - q^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{N_{\mu}}} \sum_{p=1}^{N_{\mu}} \hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{D}_{pp}^{\mu\mu} \cdot e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_p^{\mu}} - \sum_{\gamma=1}^m D_{\mu\gamma}^{c,S}(q) A_{\mathbf{q}}^{\gamma} \right\}. \quad (3.48)$$

De esta ecuación se desprende que $R_{\mathbf{q}}^{\mu} = \mathcal{O}(q)$, y por lo tanto, que $M_{\mu\nu}^c(q, t) = \mathcal{O}(q^2)$ para $q \rightarrow 0$. El comportamiento a q pequeño de las funciones parciales de memoria cooperativa en mezclas es diferente para el caso monocomponente, donde ha sido demostrado que $\lim_{q \rightarrow 0} M^c(q, t)/q^2 = 0$ sin HI o cuando las HI pueden tratarse de manera aditiva de a pares [19]. La razón física para que el comportamiento para q pequeño sea diferente en el caso de mezclas, es que la fuerza total instantánea ejercida sobre las partículas de tipo α debida a partículas que no son del tipo α , en general no se anula.

A continuación, escribimos la transformada de Laplace, $\tilde{\mathbf{S}}(q, z)$, de $\mathbf{S}(q, t)$ en términos de la matriz $\tilde{\mathbf{D}}^c(q, z)$ de los denominados coeficientes de difusión cooperativa $\tilde{D}_{\alpha\beta}^c(q, z)$ como sigue:

$$\tilde{\mathbf{S}}(q, z) = [z\mathbf{1} - q^2 \tilde{\mathbf{D}}^c(q, z)]^{-1} \cdot \mathbf{S}(q), \quad (3.49)$$

donde $\mathbf{1}$ es la matriz unidad $m \times m$. Utilizando la transformada de Laplace de la ecuación (3.42), podemos relacionar $\tilde{\mathbf{D}}^c(q, z)$ con la transformada de Laplace de la matriz de las funciones de memoria parciales por medio de

$$\tilde{\mathbf{D}}^c(q, z) = \mathbf{D}^{c,S}(q) - \frac{1}{q^2} \tilde{M}^c(q, z) \cdot \mathbf{S}^{-1}(q). \quad (3.50)$$

En el límite de alta frecuencia (es decir, de tiempos cortos) $z \rightarrow \infty$, $\tilde{\mathbf{D}}^c(q, z)$ se reduce a la matriz de difusión cooperativa a tiempos cortos $\mathbf{D}^{c,S}(q)$. En el límite hidrodinámico $q \rightarrow 0$ y $z \rightarrow 0$ (es decir, cuando $t \rightarrow \infty$)

con q^2/z manteniéndose fijo, $\tilde{\mathbf{D}}^c(q, z)$ se reduce a la matriz $\mathbf{D}^{c,L}$ de los llamados coeficientes de difusión cooperativa a tiempos largos, $D_{\mu\nu}^{c,L}$. Esta matriz está definida por

$$\begin{aligned}\mathbf{D}^{c,L} &= \left[\mathbf{H}(0) - \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\tilde{M}^c(q, z=0)}{q^2} \right] \cdot \mathbf{S}^{-1}(0) \\ &= k_B T \boldsymbol{\mu}^L \cdot \mathbf{S}^{-1}(0).\end{aligned}\tag{3.51}$$

Debido a que el término de memoria contribuye en la ecuación (3.51) aún para $q \rightarrow 0$, es que $\mathbf{D}^{c,L}$ difiere de la matriz de difusión cooperativa a tiempos cortos $\mathbf{D}^{c,S} = \mathbf{D}^{c,S}(q=0)$, cuya forma puede verse después de la ecuación (3.46). Es en este aspecto en el que puede observarse una notable diferencia entre las mezclas y las suspensiones monocomponentes, ya que para este último caso (asumiendo HI aditiva de a pares) $D^{c,L} = D^{c,S}$, es decir, que el coeficiente de difusión colectiva a tiempos largos $D^{c,L}$ es idéntico al correspondiente coeficiente a tiempos cortos. La segunda igualdad en la ecuación (3.51) define la matriz $m \times m$ simétrica y definida positiva $\boldsymbol{\mu}^L$ de las funciones parciales de movilidad a tiempos largos $\mu_{\alpha\beta}^L$. Correspondientemente, $\boldsymbol{\mu}^S = (k_B T)^{-1} \mathbf{H}(0)$ es la matriz de funciones de movilidad a tiempos cortos. Para suspensiones monodispersas ($m=1$) con HI aditivo de a pares, tendremos que $\boldsymbol{\mu}^L = \boldsymbol{\mu}^S$.

En el siguiente capítulo, buscaremos aplicar la teoría de *Mode-Coupling* a la difusión cooperativa en mezclas de coloides para obtener un modelo autoconsistente para $\mathbf{S}(q, t)$. Como se ha mostrado detalladamente en trabajos previos sobre autodifusión y difusión colectiva en suspensiones coloidales monocomponentes [20, 21, 22], la MCT no provee una aproximación consistente que de lugar a una transición vítrea ideal, cuando es aplicada a las funciones de memoria en las ecuaciones de memoria usuales, tales como la ecuación (3.42). Una aplicación directa de la MCT a estas funciones de memoria puede dar lugar a valores negativos sin sentido físico en los coeficientes de autodifusión a tiempos largos para el caso de partículas fuertemente correlacionadas [20, 21]. Además, la capacidad de predecir una transición vítrea ideal se pierde. Sin embargo, la MCT provee un modelo consistente permitiendo la posibilidad de una transición vítrea ideal, cuando es aplicada sobre las llamadas funciones de memoria irreducible asociadas a las funciones de

memoria usuales (no reducidas).

A continuación, derivaremos entonces, la relación entre $\mathbf{M}^c(q, t)$ y la matriz $m \times m$ simétrica $\mathbf{M}^{c,\text{irr}}(q, t)$ de las funciones de memoria cooperativa irreducible $M_{\mu\nu}^{c,\text{irr}}$; donde haremos uso de una expresión microscópica explícita para $\mathbf{M}^{c,\text{irr}}(q, t)$. Los detalles para la derivación de la expresión microscópica de $\mathbf{M}^{c,\text{irr}}(q, t)$ basada en un método de proyectores multivariados es dada en el Apéndice A. Allí se muestra que $\mathbf{M}^c(q, t)$ está relacionada con $\mathbf{M}^{c,\text{irr}}(q, t)$ por medio de

$$\mathbf{M}^c(q, t) = q^2 \mathbf{M}^{c,\text{irr}}(q, t) - \int_0^t du \mathbf{M}^{c,\text{irr}}(q, u) \cdot \mathbf{H}^{-1}(q) \cdot \mathbf{M}^c(q, t - u). \quad (3.52)$$

Introduciendo la transformada de Laplace $\tilde{M}^{c,\text{irr}}(q, z)$ de $M^{c,\text{irr}}(q, t)$, podemos resolver la ecuación (3.52) para $\tilde{M}^{c,\text{irr}}(q, z)$, escribiendo

$$\tilde{\mathbf{M}}^c(q, z) = q^2 \left[\mathbf{1} + \tilde{\mathbf{M}}^{c,\text{irr}}(q, z) \cdot \mathbf{H}^{-1}(q) \right]^{-1} \cdot \tilde{\mathbf{M}}^{c,\text{irr}}(q, z). \quad (3.53)$$

De acuerdo con la ecuación (A.9) del Apéndice A, la expresión microscópica para $M_{\mu\nu}^{c,\text{irr}}(q, t)$ está dada por:

$$M_{\mu\nu}^{c,\text{irr}}(q, t) = \frac{1}{q^2} \left\langle (e^{\hat{\Omega}_c^{\text{irr}} t} R_{\mathbf{q}}^\mu) R_{-\mathbf{q}}^\nu \right\rangle, \quad (3.54)$$

con el operador de Smoluchowski backward irreducible

$$\hat{\Omega}_c^{\text{irr}}(\dots) = \mathcal{Q} \left[\hat{\Omega}_B + \frac{1}{q^2} \sum_{\alpha,\beta=1}^m \langle (\dots) R_{-\mathbf{q}}^\alpha \rangle H_{\alpha\beta}^{-1}(q) R_{\mathbf{q}}^\beta \right] \mathcal{Q} \quad (3.55)$$

y las fuerzas estocásticas $R_{\mathbf{q}}$ ya descritas. Tal como se muestra en el Apéndice A, $\hat{\Omega}_c^{\text{irr}}$ no está unívocamente especificado; esto deja la libertad de elegir a conveniencia la forma de $\hat{\Omega}_c^{\text{irr}}$.

Notamos que, de la ecuación (3.54) se desprende que $\tilde{\mathbf{M}}^{c,\text{irr}}(q, t) = \mathcal{O}(1)$ para $q \rightarrow 0$. Usando las ecuaciones (3.49), (3.50) y (3.53), puede eliminarse $\tilde{\mathbf{M}}^c(q, z)$ en favor de $\tilde{\mathbf{M}}^{c,\text{irr}}(q, z)$. Una transformación de Laplace hacia atrás da lugar a la siguiente ecuación matricial:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{S}(q, t) &= -q^2 \mathbf{H}(q) \cdot \mathbf{S}^{-1}(q) \cdot \mathbf{S}(q, t) \\ &\quad - \int_0^t du \mathbf{M}^{c,\text{irr}}(q, t - u) \mathbf{H}^{-1}(q) \cdot \frac{\partial}{\partial u} \mathbf{S}(q, u) \end{aligned} \quad (3.56)$$

para la evolución temporal de $\mathbf{S}(q, t)$. Notamos que, comparada con la ecuación de memoria (3.42) para $\mathbf{S}(q, t)$, el término integral involucra en este caso una derivada temporal de la matriz de los factores de estructura dinámicos parciales. De este modo, $\mathbf{M}^{c,\text{irr}}(q, t)$ actúa en la ecuación (3.56) como una matriz de coeficientes de fricción dependientes del tiempo y del vector de onda.

En la ecuación (3.50) podemos expresar la matriz de difusión cooperativa en términos de $\tilde{\mathbf{M}}^{c,\text{irr}}(q, z)$ de la siguiente manera

$$\tilde{\mathbf{D}}^c(q, z) = [\mathbf{1} + \tilde{\mathbf{m}}^{c,\text{irr}}(q, z)]^{-1} \cdot \mathbf{D}^{c,S}(q), \quad (3.57)$$

donde hemos introducido la matriz de memoria irreducible adimensional $\mathbf{m}^{c,\text{irr}}(q, t) = \mathbf{M}^{c,\text{irr}}(q, t) \cdot \mathbf{H}^{-1}(q)$.

Para completar, la matriz $\boldsymbol{\mu}^L$ de las funciones de movilidad parcial a tiempos largos pueden escribirse en términos de las funciones de memoria irreducible como sigue

$$\boldsymbol{\mu}^L = \frac{1}{k_B T} [\mathbf{1} + \tilde{\mathbf{m}}^{c,\text{irr}}(q \rightarrow 0, z \rightarrow 0)]^{-1} \cdot \mathbf{H}(0). \quad (3.58)$$

3.5. Autodifusión en mezclas coloidales

En esta sección, daremos un repaso general a la teoría de autodifusión en mezclas de coloides, y se presentará una expresión microscópica exacta para la función de memoria irreducible que caracteriza la autodifusión. En muchos aspectos del desarrollo utilizaremos resultados obtenidos anteriormente para la difusión cooperativa.

Consideremos como en la sección precedente, una mezcla m -componente de N partículas coloidales esféricas sumergidas en un fluido Newtoniano de viscosidad η y volumen V . La cantidad más relevante que describe la autodifusión de una partícula perteneciente a la especie α , con $\alpha = 1, \dots, m$; es la función autointermediaria de scattering o función de autocorrelación de van Hove $G_\alpha(q, t) = \langle e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_1^\alpha(t) - \mathbf{R}_1^\alpha(0)]} \rangle$, donde $\mathbf{R}_1^\alpha(t)$ es la posición del centro de masa de una partícula del tipo α al tiempo t , \mathbf{q} es el vector de scattering de módulo q , y el bracket denota un promedio sobre el ensamble de equilibrio.

En un experimento de DLS donde la mayor parte de la luz es dispersada por partículas α , $G_\alpha(q, t)$ puede ser directamente determinada [23]. Ya hemos discutido con anterioridad que en experimentos de DLS, los tiempos de correlación son muy grandes comparados con los tiempos de relajación de los momentos de las partículas y es en este régimen en donde utilizamos la dinámica de Smoluchowski. Al igual que los factores de estructura parciales dinámicos, la función autointermediaria de scattering es también una función de correlación temporal, y por tanto, su evolución puede describirse por medio de

$$G_\alpha(q, t) = \langle a_{\mathbf{q}}^\alpha | e^{\hat{\Omega}_{\mathbf{B}} t} a_{\mathbf{q}}^\alpha \rangle. \quad (3.59)$$

Aquí, $a_{\mathbf{q}}^\alpha = e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_1^\alpha}$ es la transformada de Fourier de la densidad local monopartícula de esferas α , y $\hat{\Omega}_{\mathbf{B}}$ es el ya familiar operador de Smoluchowski backward.

Al igual que en la sección anterior para la difusión cooperativa, obtendremos propiedades de la autodifusión basándonos en la ecuación de memoria [19],

$$\frac{\partial}{\partial t} G_\alpha(q, t) = -q^2 D_\alpha^S G_\alpha(q, t) + \int_0^t du M_\alpha(q, t-u) \times G_\alpha(q, u), \quad (3.60)$$

que relaciona $G_\alpha(q, t)$ con la función de memoria $M_\alpha(q, t)$, la cual describe la

autodifusión. El primer término de la derecha determina el comportamiento a tiempos cortos de $G_\alpha(q, t)$ caracterizado por el coeficiente de autodifusión a tiempos cortos $D_\alpha^S = \langle \hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{D}_{11}^{\alpha\alpha} \cdot \hat{\mathbf{q}} \rangle$, con $\hat{\mathbf{q}} = \mathbf{q}/q$. El coeficiente D_α^S determina la pendiente inicial del desplazamiento cuadrático medio (MSD) $W_\alpha(t) = \langle [\mathbf{R}_1^\alpha(t) - \mathbf{R}_1^\alpha(0)]^2 \rangle / 6$ de una partícula de tipo α . El término integral en la ecuación (3.60) se denomina término de memoria, ya que relaciona la tasa de cambio de $G_\alpha(q, t)$ con sus valores a tiempos tempranos. El sentido físico de este término de memoria es, como dijimos en la sección anterior, el llamado efecto de celda.

El MSD $W_\alpha(t)$ está determinado por el coeficiente de autodifusión a tiempos cortos y la función de memoria por medio de

$$W_\alpha(t) = D_\alpha^S t - \int_0^t du \lim_{q \rightarrow 0} \frac{M_\alpha(q, u)}{q^2}. \quad (3.61)$$

Este resultado para $W_\alpha(t)$ se obtiene por sustitución de la expansión de Taylor para q pequeños en la ecuación de evolución (3.60). El incremento lineal temporal inicial de $W_\alpha(t)$, caracterizado por D_α^S , es seguido por un régimen sublineal, originado por la influencia retardada del efecto de celda de las partículas vecinas. Para tiempos largos, $W_\alpha(t)$ se torna nuevamente lineal en el tiempo, con una pendiente igual al coeficiente de autodifusión a tiempos largos D_α^L . Este último está definido por

$$D_\alpha^L = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{W_\alpha(t)}{t} = D_\alpha^S - \int_0^\infty du \lim_{q \rightarrow 0} \frac{M_\alpha(q, u)}{q^2}. \quad (3.62)$$

Como $M_\alpha(q, t)$ es una función definida positiva y acotada en el régimen fluido, existen relaciones de orden $0 < D_\alpha^L \leq D_\alpha^S \leq D_\alpha^0$, válidas para cada componente α [19]. Tenemos que $D_\alpha^0 = k_B T / (3\pi\sigma_\alpha)$ es el coeficiente de difusión de Stokes, donde σ_α es el diámetro de una partícula de tipo α . Para estas relaciones de orden, el signo de igualdad sólo es válido para el caso límite de partículas no interactuantes. Es entonces que planteamos que cualquier aproximación razonable introducida para calcular propiedades de autodifusión debe preservar estas relaciones de orden, en particular $D_\alpha^L \geq 0$.

En este contexto, es conocido que una aplicación directa del modelo de Mode-Coupling para la función de memoria $M_\alpha(q, t)$ en un sistema puramente disipativo, como los descritos por la ecuación de Smoluchowski, puede llevar

a resultados negativos y no físicos de D_α^L en casos de partículas fuertemente correlacionadas.

Presentamos ahora una expresión para la función de memoria irreducible $M_\alpha^{\text{irr}}(q, t)$ similar a la ecuación (3.53) para el caso de difusión cooperativa

$$\tilde{M}_\alpha(q, z) = q^2 D_\alpha^S \frac{\tilde{M}_\alpha^{\text{irr}}(q, z)}{1 + \tilde{M}_\alpha^{\text{irr}}(q, z)}. \quad (3.63)$$

Aquí $\tilde{M}_\alpha(q, z)$ y $\tilde{M}_\alpha^{\text{irr}}(q, z)$ son las transformadas de Laplace de $M_\alpha(q, t)$ y $M_\alpha^{\text{irr}}(q, t)$, respectivamente. En principio, la ecuación (3.63) puede considerarse como la definición de $M_\alpha^{\text{irr}}(q, t)$ en términos de $M_\alpha(q, t)$. La razón para introducir $M_\alpha^{\text{irr}}(q, t)$, es que cualquier aproximación de $M_\alpha^{\text{irr}}(q, t)$ que preserve el hecho de ser definida positiva da lugar a valores $D_\alpha^L > 0$, lo cual dijimos es una relación de orden que debe respetarse. La misma aproximación llevada a cabo sobre $M_\alpha(q, t)$ puede llevar a resultados negativos no físicos para D_α^L .

Para aplicar un modelo de aproximación, como lo es la MCT en nuestro caso, a la función de memoria irreducible, necesitamos en primera instancia conocer una expresión microscópica de la misma. La derivación de una expresión microscópica de $M_\alpha^{\text{irr}}(q, t)$ de acuerdo con la ecuación (3.63) es muy similar a la realizada para el caso de difusión cooperativa en el Apéndice A, y no se dará. Puede verse una derivación completa de la función de memoria en [24]. La expresión microscópica encontrada por Nägele en ese trabajo es como sigue:

$$M_\alpha^{\text{irr}}(q, t) = \frac{1}{q^2 D_\alpha^S} \langle R_{\mathbf{q}}^\alpha | e^{\hat{\Omega}_\alpha^{\text{irr}} t} R_{\mathbf{q}}^\alpha \rangle. \quad (3.64)$$

En la ecuación (3.64), $R_{\mathbf{q}}^\alpha = \mathcal{Q}_\alpha \hat{\Omega}_B a_{\mathbf{q}}^\alpha$ es el término de fuerza estocástica sobre una partícula de tipo α , y $\mathcal{Q}_\alpha = \mathbf{1} - |a_{\mathbf{q}}^\alpha\rangle \langle a_{\mathbf{q}}^\alpha|$ es el proyector ortogonal a la densidad monopartícula $a_{\mathbf{q}}^\alpha$. El operador identidad se denota nuevamente como $\mathbf{1}$. El denominado operador de Smoluchowski backward irreducible, $\hat{\Omega}_\alpha^{\text{irr}}(\mathbf{R}^N)$, asociado a la densidad monopartícula $a_{\mathbf{q}}^\alpha$, está dado por [24]

$$\hat{\Omega}_\alpha^{\text{irr}} = \mathcal{Q}_\alpha \left[\hat{\Omega}_B + \frac{|R_{\mathbf{q}}^\alpha\rangle \langle R_{\mathbf{q}}^\alpha|}{q^2 D_\alpha^S} \right] \mathcal{Q}_\alpha. \quad (3.65)$$

Por último, la expresión explícita para el término de fuerza estocástica está

dada por

$$R_{\mathbf{q}}^{\alpha} = -q a_{\mathbf{q}}^{\alpha} \cdot \left\{ \frac{i}{k_B T} \sum_{\delta=1}^m \sum_{l=1}^{N_{\delta}} (\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{D}_{1l}^{\alpha\delta} \cdot \mathbf{F}_l^{\delta} + k_B T \nabla_l^{\delta} \cdot \mathbf{D}_{1l}^{\alpha\delta}) + q (\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{D}_{11}^{\alpha\alpha} \cdot \hat{\mathbf{q}} - D_{\alpha}^S) \right\} \quad (3.66)$$

y esto muestra que $R_{\mathbf{q}}^{\alpha} = \mathcal{O}(q)$. De acuerdo con la ecuación (3.65), $M_{\alpha}^{\text{irr}}(q, t)$ permanece finito en el límite $q \rightarrow 0$.

Al igual que en el caso de difusión cooperativa, $\hat{\Omega}_{\alpha}^{\text{irr}}$ no está unívocamente determinado, y esto deja la libertad de elegir la forma de $\hat{\Omega}_{\alpha}^{\text{irr}}$ acorde a una dada aproximación de $M_{\alpha}^{\text{irr}}(q, t)$. Para $\mathbf{S}(q, t)$ encontramos una ecuación de memoria que describía su evolución, de igual modo puede obtenerse una ecuación de memoria que describa la evolución de $G_{\alpha}(q, t)$ en términos de $M_{\alpha}^{\text{irr}}(q, t)$,

$$\frac{\partial}{\partial t} G_{\alpha}(q, t) = -q^2 D_{\alpha}^S G_{\alpha}(q, t) - \int_0^t du M_{\alpha}^{\text{irr}}(q, t-u) \frac{\partial}{\partial u} G_{\alpha}(q, u). \quad (3.67)$$

Una rápida comparación con la ecuación (3.60) nos muestra que ahora tenemos en el integrando la presencia de una derivada temporal de $G_{\alpha}(q, u)$, en lugar de sólo la función de autocorrelación de van Hove.

Para nuestro desarrollo posterior es conveniente escribir la transformada de Laplace, $\tilde{G}_{\alpha}(q, z)$, de $G_{\alpha}(q, t)$ en términos de la función de autodifusión $\tilde{D}_{\alpha}^S(q, z)$ por medio de

$$\tilde{G}_{\alpha}(q, z) = \frac{1}{z + q^2 \tilde{D}_{\alpha}^S(q, z)} \quad (3.68)$$

Es posible relacionar $\tilde{D}_{\alpha}^S(q, z)$, con las funciones de memoria reducible e irreducible a través de las siguientes expresiones

$$\tilde{D}_{\alpha}^S(q, z) = D_{\alpha}^S - \frac{\tilde{M}_{\alpha}(q, z)}{q^2} = \frac{D_{\alpha}^S}{1 + \tilde{M}_{\alpha}^{\text{irr}}(q, z)} \quad (3.69)$$

Por propiedades intrínsecas a la ecuación de Smoluchowski de muchas partículas, puede deducirse que $G_{\alpha}(q, t)$ es una función no negativa y monótonamente decreciente en el tiempo. Consecuentemente $\tilde{D}_{\alpha}^S(q, z) \geq 0$, siempre que z sea un número real no negativo [19]. El signo igual sólo vale cuando las

partículas del tipo α quedan inmóviles. El hecho de que $\tilde{D}_\alpha^S(q, z)$ sea definida positiva impone los límites $0 \leq \tilde{M}_\alpha(q, z) \leq q^2 D_\alpha^S$, sobre $\tilde{M}_\alpha(q, z)$. De acuerdo con la segunda igualdad en la ecuación (3.69), cualquier aproximación para $M_\alpha^{\text{irr}}(q, t)$, que preserve ser definida positiva, será consistente con la condición física $\tilde{D}_\alpha^S(q, z) \geq 0$. Sin embargo, esta condición puede violarse cuando la misma aproximación es aplicada a $M_\alpha(q, t)$, como es posible verse de la ecuación (3.69).

Si comparamos la ecuación (3.62) con la ecuación (3.69) podemos identificar el coeficiente de autodifusión a tiempos largos, D_α^L , con el límite hidrodinámico de $\tilde{D}_\alpha^S(q, z)$,

$$D_\alpha^L = \tilde{D}_\alpha^S(q \rightarrow 0, z \rightarrow 0) = \frac{D_\alpha^S}{1 + \tilde{M}_\alpha^{\text{irr}}(0, 0)}. \quad (3.70)$$

La segunda igualdad relaciona D_α^L con el límite hidrodinámico de $\tilde{M}_\alpha^{\text{irr}}(q, z)$, y prueba que $D_\alpha^L \leq D_\alpha^S$ independientemente de la forma del potencial interpartícula.

Capítulo 4

Teoría Mode-Coupling en mezclas coloidales

4.1. Introducción

La teoría Mode-Coupling (MCT) fue originalmente desarrollada y aplicada para la descripción de fenómenos cooperativos en líquidos simples [2]. Fenómenos críticos y transiciones vítreas ideales son problemas de gran importancia que han sido tratados con diferentes modelos de MCT. La teoría Mode-coupling fue utilizada también en la descripción de suspensiones coloidales concentradas, donde la dinámica lenta de suspensiones de esferas duras cerca de la transición vítrea ha sido descrita satisfactoriamente [25]. En el punto de transición vítrea ideal, la difusión se detiene, dando lugar a que las funciones de scattering no decaigan a cero y que se anulen los coeficiente de difusión a tiempos largos.

Veamos ahora algunas ideas generales para introducirnos en el tema. La MCT es una teoría para las funciones de correlación de variables lentas, es decir, variables que satisfacen leyes de conservación locales. Para sistemas Brownianos, hemos discutido en el capítulo anterior, que existe sólo un tipo de estas variables, las densidades locales parciales. El punto de partida de la MCT, son las funciones de memoria asociadas a las funciones de correlación para la densidad. La funciones de memoria se expresan en términos de funciones de correlación dependientes del tiempos de pares de densidad (es

decir, de a cuatro partículas) que involucran los ya mencionados operadores proyección.

La aproximación central en la MCT es la factorización aproximada, en la que las funciones de correlación de pares de densidad son remplazadas por el producto de funciones de correlación de densidad. Como resultado se obtienen ecuaciones de movimiento cerradas no lineales para las funciones correlación de densidad.

En este capítulo desarrollaremos una MCT autoconsistente para calcular $\mathbf{S}(q, t)$ y $G_\alpha(q, t)$, aplicada a suspensiones de esferas duras sin interacción hidrodinámica. A partir de esta derivación, discutiremos los resultados de aplicar la teoría a diferentes sistemas binarios para estudiar la difusión cooperativa, la autodifusión y la interdifusión, cuyas expresiones han sido analizadas en el capítulo anterior.

4.2. Modelo de MCT para los factores de estructura dinámicos

Derivaremos aquí un modelo de aproximación que permita encontrar una solución autoconsistente para la matriz $\mathbf{S}(q, t)$ de factores de estructura dinámicos parciales en una mezcla m -componente de coloides. Nuestro punto de partida será la ecuación (3.54) para $\mathbf{M}^{c, \text{irr}}(q, t)$. La primera aproximación de la MCT (el orden más bajo) implica una proyección del vector de fuerza estocástica $\mathbf{R}_\mathbf{q}$ en la ecuación (3.54), sobre el subespacio de las variables dinámicas generadas (*spanned*) por productos bilineales de las fluctuaciones de densidad $\{A_\mathbf{q}^\mu\}$, con $\mu = 1, \dots, m$. Las densidades parciales son cantidades conservadas y constituyen, como ya dijimos, las únicas variables lentas de un sistema Browniano sobreamortiguado. El operador proyección $\hat{P}^{(2)}$, el cual proyecta sobre este subespacio de variables bilineales de densidad, está dado por la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \hat{P}^{(2)}(\dots) &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta=1}^m \langle (\dots) A_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\beta A_{-\mathbf{k}}^\alpha \rangle \\ &\times S_{\alpha\delta}^{-1}(k) S_{\beta\gamma}^{-1}(|\mathbf{q} - \mathbf{k}|) A_{\mathbf{k}}^\delta A_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}^\gamma, \end{aligned} \quad (4.1)$$

donde $S_{\alpha\delta}^{-1}(k)$ es el elemento (α, δ) de la matriz inversa, $\mathbf{S}^{-1}(k)$, de la matriz de factores de estructura estáticos parciales. La forma exacta de estos factores de estructura parciales puede repasarse en la ecuación (2.8) y su relación con la función de distribución radial en (2.10).

Al escribir la ecuación (4.1) hemos asumido la homogeneidad espacial del sistema. Además, $\hat{P}^{(2)}$ actúa en la \mathbf{q} -ésima componente de Fourier de una variable configuracional de la densidad, es decir en este caso, sobre las m componentes de $\mathbf{R}_{\mathbf{q}}$.

Como primer paso en la MCT aproximaremos $M_{\mu\nu}^{c,\text{irr}}(q, t)$ por

$$M_{\mu\nu}^{c,\text{irr}}(q, t) \approx \frac{1}{q^2} \left\langle (e^{\hat{\Omega}_c^{\text{irr}} t} \hat{P}^{(2)} R_{\mathbf{q}}^{\mu}) \hat{P}^{(2)} R_{-\mathbf{q}}^{\nu} \right\rangle, \quad (4.2)$$

donde se espera que las proyecciones bilineales de densidad de las fuerzas estocásticas den la contribución dominante de la evolución a tiempos largos de $\mathbf{M}^{c,\text{irr}}(q, t)$, y por lo tanto de $\mathbf{S}(q, t)$. Sustituyendo la ecuación (4.1) en la ecuación (4.2) obtenemos

$$\begin{aligned} M_{\mu\nu}^{c,\text{irr}}(q, t) &= \frac{1}{4q^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta=1}^m \sum_{\alpha', \beta', \gamma', \delta'=1}^m \langle R_{\mathbf{q}}^{\mu} A_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\beta} A_{-\mathbf{k}}^{\alpha} \rangle \\ &\times \langle R_{-\mathbf{q}}^{\nu} A_{\mathbf{q}-\mathbf{k}'}^{\beta'} A_{\mathbf{k}'}^{\alpha'} \rangle S_{\alpha\delta}^{-1}(k) S_{\beta\gamma}^{-1}(|\mathbf{q} - \mathbf{k}|) \\ &\times S_{\alpha'\delta'}^{-1}(k') S_{\beta'\gamma'}^{-1}(|\mathbf{q} - \mathbf{k}'|) \\ &\times \langle (e^{\hat{\Omega}_c^{\text{irr}} t} A_{\mathbf{k}}^{\delta} A_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}^{\gamma}) A_{-\mathbf{k}'}^{\delta'} A_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{\gamma'} \rangle, \end{aligned} \quad (4.3)$$

que involucra una complicada dinámica de funciones correlación a cuatro puntos incluyendo el operador de Smoluchowski backward irreducible. Esta función debe ser nuevamente aproximada. El segundo paso de la MCT consiste de una factorización Gaussiana para estas correlaciones a cuatro puntos, resultando en productos de funciones de correlación a dos puntos, con $\hat{\Omega}_c^{\text{irr}}$

siendo remplazado por el operador backward $\hat{\Omega}_B$, es decir [26],

$$\begin{aligned}
\langle (e^{\hat{\Omega}_c^{\text{irr}} t} A_{\mathbf{k}}^\delta A_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}^\gamma) A_{-\mathbf{k}'}^{\delta'} A_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{\gamma'} \rangle &\approx \langle (e^{\hat{\Omega}_B t} A_{\mathbf{k}}^\delta) A_{-\mathbf{k}'}^{\delta'} \rangle \langle (e^{\hat{\Omega}_B t} A_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}^\gamma) A_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{\gamma'} \rangle \\
&+ \langle (e^{\hat{\Omega}_B t} A_{\mathbf{k}}^\delta) A_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{\gamma'} \rangle \langle (e^{\hat{\Omega}_B t} A_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}^\gamma) A_{-\mathbf{k}'}^{\delta'} \rangle \\
&+ \langle (e^{\hat{\Omega}_B t} A_{\mathbf{k}}^\delta) A_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}^\gamma \rangle \langle (e^{\hat{\Omega}_B t} A_{-\mathbf{k}'}^{\delta'}) A_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{\gamma'} \rangle \quad (4.4) \\
&= S_{\gamma\gamma'}(|\mathbf{q} - \mathbf{k}'|, t) S_{\delta\delta'}(k, t) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \\
&+ S_{\gamma\delta'}(|\mathbf{q} - \mathbf{k}'|, t) S_{\gamma\delta'}(k, t) \delta_{\mathbf{q}-\mathbf{k}, \mathbf{k}'}.
\end{aligned}$$

La segunda igualdad en la ecuación (4.4) se deriva de la invarianza traslacional. Sin pérdida de generalidad, q puede restringirse a valores mayores a cero, y por esto, podemos prescindir del tercer término en el resultado de la factorización gaussiana, ya que se anula para $q > 0$.

Para el caso especial $t=0$, la aproximación de factorización en la ecuación (4.4) ha sido utilizada en la definición de $\hat{P}^{(2)}$ (ec. (4.1)) para asegurar la idempotencia, es decir, $(\hat{P}^{(2)})^2 = \hat{P}^{(2)}$. En el Apéndice B, mostramos que la ecuación (4.1) para $\hat{P}^{(2)}$ puede obtenerse de la aproximación de factorización combinada con propiedades de los operadores proyección.

Cabe aclarar en este punto, que no puede darse una justificación general para la utilización de la aproximación de factorización en el modelo de MCT, ya que la corroboración de la exactitud requeriría un cálculo explícito de las funciones de correlación a cuatro puntos, además de implicar operadores de evolución temporal irreducibles. En favor de la MCT puede decirse, que sus predicciones para la dinámica de partículas y las propiedades viscoelásticas de suspensiones coloidales están en buen acuerdo con resultados experimentales y simulaciones por computadora [20, 26, 27, 28]. Una interpretación física de la asunción hecha, es que la variable dinámica decae en pares de modos asociados con las variables conservadas $\{A_{\mathbf{k}}^\mu\}$, y que estos modos se propagan independientemente de acuerdo al operador evolución $e^{\hat{\Omega}_B}$.

A continuación emplearemos la aproximación de factorización en la ecuación (4.3) y remplazaremos $\sum_{\mathbf{k}}$ por $V/(2\pi)^3 \int d\mathbf{k}$ para $V \rightarrow \infty$. Luego de

algunas manipulaciones algebraicas obtenemos

$$\begin{aligned}
M_{\mu\nu}^{c,\text{irr}}(q, t) &= \frac{V}{2(2\pi)^3 q^2} \sum_{\alpha, \alpha'=1}^m \sum_{\beta, \beta'=1}^m \int d\mathbf{k} U_{\mu; \beta\alpha}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) U_{\nu; \beta'\alpha'}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) \\
&\times [\mathbf{S}^{-1}(k) \cdot \mathbf{S}(k, t) \cdot \mathbf{S}^{-1}(k)]_{\alpha\alpha'} \\
&\cdot [\mathbf{S}^{-1}(|\mathbf{q} - \mathbf{k}'|) \cdot \mathbf{S}(|\mathbf{q} - \mathbf{k}'|, t) \cdot \mathbf{S}^{-1}(|\mathbf{q} - \mathbf{k}'|, t)]_{\beta\beta'}.
\end{aligned} \tag{4.5}$$

Aquí, hemos introducido las funciones denominadas amplitudes vertex reales

$$U_{\mu; \beta\alpha}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) = \langle R_{\mathbf{q}}^{\mu} A_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\beta} A_{-\mathbf{k}}^{\alpha} \rangle. \tag{4.6}$$

Podemos reescribir $M_{\mu\nu}^{c,\text{irr}}(q, t)$ de manera más compacta introduciendo otro conjunto de amplitudes vertex, definidas como

$$V_{\mu; \beta\alpha}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) = \frac{D_{\mu}^0}{\sqrt{N_{\mu}}} \sum_{\alpha, \beta=1}^m U_{\mu; \beta\alpha}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) S_{\alpha\delta}^{-1}(k) S_{\beta\gamma}^{-1}(|\mathbf{q} - \mathbf{k}'|). \tag{4.7}$$

Utilizando estas amplitudes vertex modificadas llegamos al siguiente resultado dado por la MCT para $M_{\mu\nu}^{c,\text{irr}}(q, t)$:

$$\begin{aligned}
M_{\mu\nu}^{c,\text{irr}}(q, t) &= \frac{D_{\mu}^0 D_{\nu}^0}{2(2\pi)^3 (n_{\mu} n_{\nu})^{1/2}} \sum_{\gamma, \gamma', \delta, \delta'=1}^m \int d\mathbf{k} V_{\mu; \gamma\delta}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) V_{\nu; \gamma'\delta'}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) \\
&\times S_{\gamma\gamma'}(|\mathbf{q} - \mathbf{k}'|, t) S_{\delta\delta'}(k, t)
\end{aligned} \tag{4.8}$$

con $n_{\mu} = N_{\mu}/V$.

Podemos intentar manipular ahora estas amplitudes. Lo que haremos es partir la fuerza estocástica $R_{\mathbf{q}}^{\mu}$ en una parte potencial y en otra hidrodinámica, de acuerdo con $R_{\mathbf{q}}^{\mu} = (R_{\mathbf{q}}^{\mu})^p + (R_{\mathbf{q}}^{\mu})^h$,

$$(R_{\mathbf{q}}^{\mu})^p = -\frac{i\beta q D_{\mu}^0}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^{N_{\mu}} \hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{F}_l^{\mu} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l^{\mu}} - q^2 D_{\mu}^0 \sum_{\rho=1}^m (\delta_{\mu\rho} - S_{\mu\rho}^{-1}(q)) A_{\mathbf{q}}^{\rho} \tag{4.9}$$

y

$$(R_{\mathbf{q}}^{\mu})^h = R_{\mathbf{q}}^{\mu} - (R_{\mathbf{q}}^{\mu})^p. \tag{4.10}$$

De manera correspondiente, la amplitudes vertex son particionadas como $U_{\mu; \beta\alpha} = U_{\mu; \beta\alpha}^p + U_{\mu; \beta\alpha}^h$, y $V_{\mu; \beta\alpha} = V_{\mu; \beta\alpha}^p + V_{\mu; \beta\alpha}^h$. Escribimos explícitamente

$$U_{\mu; \beta\alpha}^p = \langle (R_{\mathbf{q}}^{\mu})^p A_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\beta} A_{-\mathbf{k}}^{\alpha} \rangle \tag{4.11}$$

y

$$U_{\mu;\beta\alpha}^h = \langle (R_{\mathbf{q}}^\mu)^h A_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\beta A_{-\mathbf{k}}^\alpha \rangle, \quad (4.12)$$

con las correspondientes expresiones para la parte potencial e hidrodinámica para las amplitudes vertex $V_{\mu;\beta\alpha}$. Un punto importante para justificar esta partición es que, la parte hidrodinámica $(R_{\mathbf{q}}^\mu)^h$, y por consiguiente $U_{\mu;\beta\alpha}^h$ y $V_{\mu;\beta\alpha}^h$, son nulas cuando no consideramos HI.

Luego de establecer los rasgos generales de la MCT para $M_{\mu\nu}^{c,\text{irr}}(q, t)$, dada por (4.8), nos concentraremos en la parte potencial de la amplitud vertex $U_{\mu;\beta\alpha}^p(\mathbf{q}, \mathbf{k})$. En la expresión para $U_{\mu;\beta\alpha}^p$ empleamos la identidad de Yvon

$$\langle f(\mathbf{R}^N) \mathbf{F}_i^\mu \rangle = k_B T \langle \nabla_i^\mu f(\mathbf{R}^N) \rangle, \quad (4.13)$$

válida para cualquier variable configuracional $f(\mathbf{R}^N)$. Luego de algunos cálculos se obtiene

$$\begin{aligned} U_{\mu;\beta\alpha}^p(\mathbf{q}, \mathbf{k}) = & - \frac{D_\mu^0}{\sqrt{N_\mu}} q [(\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{k}) \delta_{\alpha\mu} S_{\mu\beta}(|\mathbf{q} - \mathbf{k}|) + \hat{\mathbf{q}} \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{k}) \delta_{\beta\mu} S_{\mu\alpha}(k)] \\ & + q^2 D_\mu^0 \left[\sum_{\epsilon=1}^m S_{\epsilon\mu}^{-1}(q) \langle A_{-\mathbf{k}}^\alpha A_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\beta A_{\mathbf{q}}^\epsilon \rangle \right]. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Para la función correlación estática a tres variables en la ecuación (4.14) usamos la siguiente relación exacta [29]

$$\begin{aligned} \langle A_{\mathbf{q}}^\alpha A_{\mathbf{k}}^\beta A_{\mathbf{p}}^\gamma \rangle = & \sum_{\lambda=1}^m \frac{1}{\sqrt{N_\mu}} S_{\alpha\lambda}(q) S_{\beta\nu}(k) S_{\gamma\lambda}(p) \\ & + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu,\nu,\lambda=1}^m S_{\alpha\mu}(q) S_{\beta\nu}(k) S_{\gamma\lambda}(p) C_{\mu\nu\lambda}^{(3)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}), \end{aligned} \quad (4.15)$$

donde $\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{p} = \mathbf{0}$ debido a la invarianza traslacional. Asimismo

$$C_{\mu\nu\lambda}^{(3)}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = n^2 (x_\mu x_\nu x_\lambda)^{-1/2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'} c_{\mu\nu\lambda}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (4.16)$$

es la transformada de Fourier a dos puntos de la función de correlación directa tri-partícula $c_{\mu\nu\lambda}^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, multiplicada por un factor $n^2 (x_\mu x_\nu x_\lambda)^{-1/2}$. Sustituimos las ecuaciones (4.14) y (4.15) en la parte potencial de las ecuaciones

(4.6) y (4.7); luego usamos la ecuación de Orstein-Zernike presentada en la ecuación (2.12) en su forma matricial

$$\mathbf{S}^{-1}(k) = \mathbf{1} - \mathbf{C}(k), \quad (4.17)$$

donde $\mathbf{C}(k)$ es una matriz simétrica $m \times m$ con los siguientes elementos $C_{\alpha\beta}(k) = n(x_\alpha x_\beta)^{1/2} c_{\alpha\beta}(k)$. Aquí, $c_{\alpha\beta}(k)$ no es más que la transformada de Fourier de la función correlación directa bi-partícula $c_{\alpha\beta}(r)$. Haciendo uso de estos resultados y luego de un poco de álgebra, obtenemos la siguiente expresión dada por la MCT para la parte potencial de la amplitud vertex

$$\begin{aligned} V_{\mu;\gamma\delta}^p(\mathbf{q}, \mathbf{k}) = & \hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{k} \delta_{\mu\delta} C_{\mu\gamma}(k) + \hat{\mathbf{q}} \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{k}) \delta_{\mu\gamma} C_{\mu\delta}(|\mathbf{q} - \mathbf{k}|) \\ & + q x_\mu^{1/2} C_{\mu\gamma\delta}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{q} - \mathbf{k}). \end{aligned} \quad (4.18)$$

El resultado para $M_{\mu\nu}^{c,\text{irr}}(q, t)$ obtenido por MCT en la ecuación (4.8), con la amplitud vertex $V_{\mu;\gamma\delta} = V_{\mu;\gamma\delta}^p$ dada por (4.18), es una aproximación para una mezcla coloidal m -componente sin HI. Si especificamos inicialmente $\mathbf{S}(k)$ y $\{C_{\mu\gamma\delta}^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{q} - \mathbf{k})\}$, las ecuaciones (4.8) y (4.18) forman, junto con la ecuación de evolución temporal (3.56) (con $H_{\alpha\beta} = D_\alpha^0 \delta_{\alpha\beta}$), un sistema de ecuaciones autoconsistente que determinan $\mathbf{S}(q, t)$, en ausencia de interacciones hidrodinámicas. Más allá de algunos factores constantes, las ecuaciones (4.8) y (4.18) son formalmente idénticas a las expresiones *Mode-Coupling* para las funciones de memoria parciales en una mezcla atómica [30]. Sin embargo, es necesario enfatizar que la evolución temporal de $\mathbf{S}(q, t)$ para una mezcla atómica es diferente de la dada por la ecuación (3.56); esta última ecuación describe la dinámica sobreamortiguada de una mezcla coloidal.

Como ya hemos visto en el Capítulo 2, existen diferentes ecuaciones integrales que permiten encontrar de manera precisa los datos de entrada $\mathbf{S}(k)$ y $\mathbf{C}(k)$. No podemos decir lo mismo para una evaluación numérica de la función correlación tri-partícula $c^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$, cuyo cálculo se dificulta aún más mientras un mayor número de componentes se ven involucradas. Sin embargo, siguiendo trabajos anteriores para el caso monocomponente [20, 27], utilizaremos una extensión de la denominada aproximación de convolución [30]. La aproximación de convolución consiste en ignorar la función correlación a tres puntos en la ecuación (4.18), es decir, aproximamos $C_{\mu\gamma\delta}^{(3)} \approx 0$. De acuerdo a

la ecuación (4.15), el producto tri-variable $\langle A_{\mathbf{q}}^{\alpha} A_{\mathbf{k}}^{\beta} A_{\mathbf{p}}^{\gamma} \rangle$ puede escribirse en la aproximación de convolución como un producto de funciones correlación a dos puntos $\{S_{\alpha\beta}\}$, que era lo que buscábamos.

4.3. Modelo de MCT para la autodifusión

El presente desarrollo será similar en muchos puntos al llevado a cabo en la sección anterior, por lo que algunas justificaciones se darán por descontadas. Recordamos que buscamos describir la evolución de la función $G_{\alpha}(q, t)$ para un sistema de esferas duras, y al igual que en la sección anterior no tomaremos en cuenta las HI. Nuestro punto de partida será la ecuación microscópica (3.64) para $M_{\alpha}^{\text{irr}}(q, t)$. Al igual que en la sección anterior utilizaremos un operador proyección $\hat{P}_{\alpha}^{(2)}$ sobre el subespacio de productos bilineales formado por las variables lentas $a_{\mathbf{q}}^{\alpha}$ y $\{A_{\mathbf{q}}^{\mu}\}$, con $\mu = 1, \dots, m$. El proyector $\hat{P}_{\alpha}^{(2)}$ está definido por

$$\hat{P}_{\alpha}^{(2)} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mu, \nu=1}^m (N_{\mu} N_{\nu})^{-1/2} |A_{\mathbf{k}}^{\nu} a_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}^{\alpha}\rangle S_{\mu\nu}^{-1}(k) \langle A_{\mathbf{k}}^{\mu} a_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}^{\alpha}|. \quad (4.19)$$

Al escribir la ecuación (4.19) hemos asumido la homogeneidad espacial del sistema, y que $\hat{P}_{\alpha}^{(2)}$ actúa sobre la q -ésima componente de Fourier de una variable configuracional, por ejemplo, en el presente caso $R_{\mathbf{q}}^{\alpha}$. Sustituyendo $R_{\mathbf{q}}^{\alpha}$ por $\hat{P}_{\alpha}^{(2)} R_{\mathbf{q}}^{\alpha}$ en la ecuación (3.64) se da lugar a una función correlación dinámica a cuatro puntos que involucra al operador de Smoluchowski irreducible backward, pero esta función no puede calcularse de manera exacta. Es ahora cuando en el segundo paso de la MCT aplicamos una factorización gaussiana para descomponer esta función correlación en un producto de funciones correlación a dos puntos, con $\hat{\Omega}_c^{\text{irr}}$ remplazado por el operador

backward $\hat{\Omega}_B$. Esto nos deja:

$$\begin{aligned}
& \langle A_{\mathbf{k}}^\mu a_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}^\alpha | e^{\hat{\Omega}_c^{\text{irr}} t} A_{\mathbf{k}'}^{\mu'} a_{\mathbf{q}-\mathbf{k}'}^\alpha \rangle \\
& \approx \langle A_{\mathbf{k}}^\mu | e^{\hat{\Omega}_B t} A_{\mathbf{k}'}^\mu | a \rangle \langle a_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}^\alpha | e^{\hat{\Omega}_B t} a_{\mathbf{q}-\mathbf{k}'}^\alpha \rangle \\
& \quad + \langle A_{\mathbf{k}}^\mu | e^{\hat{\Omega}_B t} a_{\mathbf{q}-\mathbf{k}'}^\alpha \rangle \langle a_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}^\alpha | e^{\hat{\Omega}_B t} A_{\mathbf{k}'}^{\mu'} \rangle \\
& \quad + \langle A_{-\mathbf{k}}^\mu | e^{\hat{\Omega}_B t} a_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}^\alpha \rangle \langle A_{-\mathbf{k}'}^{\mu'} | e^{\hat{\Omega}_B t} a_{\mathbf{q}-\mathbf{k}'}^\alpha \rangle \\
& = (N_\mu N_\nu)^{1/2} S_{\mu\mu'}(k, t) G_\alpha(|\mathbf{q} - \mathbf{k}|, t) \cdot [\delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} + \mathcal{O}(N^{-1})].
\end{aligned} \tag{4.20}$$

Nuevamente la aproximación de factorización no depende de la forma explícita del operador $\hat{\Omega}_c^{\text{irr}}$. La segunda igualdad en la ecuación (4.20) se deriva de la invarianza traslacional, y de q estar restringido a valores mayores a cero. El segundo término involucra productos cruzados de A y a que son de orden $\mathcal{O}(N^{-1})$, y pueden despreciarse en el límite termodinámico. El tercer término se anula para $q > 0$ debido a la invarianza traslacional.

Combinando la ecuación (4.20) con (3.56) obtenemos, luego de cambiar la sumatoria sobre \mathbf{k} por una integral sobre \mathbf{k} para $v \rightarrow \infty$, el siguiente resultado dado por la MCT:

$$\begin{aligned}
M_\alpha^{\text{irr}}(q, t) &= \frac{D_\alpha^S}{(2\pi)^3 n_\alpha q^2} \int d^3 k G_\alpha(|\mathbf{q} - \mathbf{k}|, t) \\
& \quad \times \sum_{\delta, \delta'=1}^m W_{\alpha\delta}(\mathbf{k}) S_{\delta\delta'}(k, t) W_{\alpha\delta'}(\mathbf{k}),
\end{aligned} \tag{4.21}$$

con la densidad parcial $n_\alpha = N_\alpha/V$ de partículas tipo α , y con la amplitud vertex

$$W_{\alpha\delta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{D_\alpha^S} \sum_{\gamma=1}^m \left(\frac{x_\alpha}{x_\beta} \right) \langle R_{\mathbf{q}}^\alpha A_{-\mathbf{k}}^\gamma a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\alpha \rangle S_{\gamma\delta}^{-1}(k). \tag{4.22}$$

Aquí, $x_\gamma = N_\gamma/N$ es la fracción molar de la componente γ .

Utilizamos nuevamente la identidad de Yvon

$$\langle f F_l^\gamma \rangle = -k_b T \langle \nabla_l^\gamma f \rangle \tag{4.23}$$

válida para cualquier variable configuracional, de modo tal de obtener el siguiente resultado:

$$\langle R_{\mathbf{q}}^\alpha A_{-\mathbf{k}}^\gamma a_{-\mathbf{q}}^\alpha \rangle = (\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}) D_\alpha^S \langle a_{\mathbf{k}}^\alpha [A_{\mathbf{k}}^\gamma - \delta_{\alpha\gamma} A_{-\mathbf{k}}^\gamma] \rangle. \tag{4.24}$$

Haciendo uso de las definiciones de las variables $a_{\mathbf{k}}^\alpha$ y $A_{\mathbf{k}}^\gamma$, llegamos a la siguiente expresión:

$$\langle a_{\mathbf{k}}^\alpha [A_{\mathbf{k}}^\gamma - \delta_{\alpha\gamma} A_{-\mathbf{k}}^\gamma] \rangle = \left(\frac{x_\alpha}{x_\beta} \right)^{1/2} [S_{\alpha\gamma}(k) - \delta_{\alpha\gamma}]. \quad (4.25)$$

El objeto de todo este desarrollo no era otro que reescribir la ecuación (4.24) como sigue:

$$\langle R_{\mathbf{q}}^\alpha A_{-\mathbf{k}}^\gamma a_{-\mathbf{q}}^\alpha \rangle = (\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}) D_\alpha^0 \left(\frac{x_\alpha}{x_\beta} \right)^{1/2} [S_{\alpha\gamma}(k) - \delta_{\alpha\gamma}], \quad (4.26)$$

donde hemos remplazado el coeficiente de difusión a tiempos cortos D_α^S por el valor D_α^0 válido para un fluido de Stokes, ya que cuando no consideramos interacciones hidrodinámicas estos coeficientes son idénticos [19, 8]. De acuerdo con la ecuación (4.26), la amplitud vertex $W_{\alpha\delta}(\mathbf{k})$ es una cantidad finita bien definida, es decir, no presenta problemas de divergencia.

Combinamos ahora la ecuación (4.26) con (4.22), a la vez que hacemos uso nuevamente de la ecuación de Orstein-Zernike matricial dada por (4.17). Introducimos la amplitud vertex isotrópica $V_{\alpha\delta}(k)$ de acuerdo con $W_{\alpha\delta}(\mathbf{k}) = (\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}) V_{\alpha\delta}(k)$, para llegar a la siguiente expresión de $M_\alpha^{\text{irr}}(q, t)$ dada por la MCT en un mezcla coloidal m -componente:

$$M_\alpha^{\text{irr}}(q, t) = \frac{D_\alpha^0}{(2\pi)^3 n_\alpha} \int d^3k (\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{k})^2 G_\alpha(|\mathbf{q} - \mathbf{k}|, t) \sum_{\delta, \delta'}^m V_{\alpha\delta}(k) S_{\delta\delta'}(k, t) V_{\alpha\delta'}(k), \quad (4.27)$$

con la amplitud vertex

$$V_{\alpha\delta}(k) = C_{\alpha\delta}(k). \quad (4.28)$$

Un punto relevante de este resultado obtenido por la MCT para $M_\alpha^{\text{irr}}(q, t)$, es que se preserva el hecho de que la función de memoria sea definida positiva. Esto surge de $\sum_{\delta\delta'} V_{\alpha\delta}(k) S_{\delta\delta'}(k, t) V_{\alpha\delta}(k) > 0$ para todo α , dado que $\mathbf{S}(k, t)$ es una matriz definida positiva.

Antes de pasar a estudiar las propiedades viscoelásticas de las suspensiones multicomponentes, cabe repasar algunos puntos relevantes desarrollados hasta este momento. Hemos estudiado las ecuaciones de memoria que describen la evolución de $\mathbf{S}(q, t)$ (3.56) y $G_\alpha(q, t)$ (3.67). Luego en este capítulo hicimos uso de la Teoría Mode-Coupling para encontrar expresiones para las funciones de memoria necesarias para resolver las ecuaciones de memoria mencionadas. Las funciones de memoria para $\mathbf{S}(q, t)$ están dadas por (4.8), y las correspondientes para $G_\alpha(q, t)$ en (4.27). Estas funciones de memoria necesitan a su vez de las denominadas funciones vertex, que dependen solamente de la estructura del sistema y responden a las ecuaciones (4.18) y (4.28). Son estas las ecuaciones autoconsistentes las que resolveremos y cuyos resultados son presentados en el capítulo 6.

Capítulo 5

Viscoelasticidad lineal

A lo largo de este trabajo se ha estudiado la dinámica de suspensiones coloidales, y en especial nos hemos referido a suspensiones de esferas rígidas, ya que entender el comportamiento de estos sistemas es esencial como primer paso para comprender suspensiones más complejas de interés tecnológico. Pasaremos ahora a estudiar las propiedades reológicas de estas dispersiones, tales como la viscosidad y la elasticidad de la suspensión, que permiten estudiar el comportamiento de las suspensiones coloidales como un fluido.

El comportamiento viscoelástico de dispersiones coloidales está caracterizado por la parte real, $\eta'(\omega)$, y la parte imaginaria, $\eta''(\omega)$, de la viscosidad dinámica $\eta(\omega)$, la cual es una magnitud compleja. La función $\eta(\omega)$ determina la tensión macroscópica inducida sobre una suspensión por la aplicación de a una cizalladura oscilatoria de baja amplitud a frecuencia ω . La viscosidad dinámica y su límite de frecuencia cero, η , pueden determinarse experimentalmente utilizando reómetros mecánicos para variados sistemas coloidales, como por ejemplo los casos de las ref. [31, 32]. En contraste, las propiedades de difusión como los coeficientes de difusión a tiempos cortos y a tiempos largos, los desplazamientos medios cuadráticos y los factores de estructura dinámicos; son determinados utilizando técnicas de scattering con luz (DLS), como ya dijimos.

A lo largo del capítulo, daremos un repaso a los conceptos sobresalientes de la teoría general de viscoelasticidad lineal y derivaremos una expresión exacta para la función $\eta(t)$ en el límite de tasa de cizalladura nula. Por

último, se presentará una aproximación MCT para $\eta(t)$, que está íntimamente relacionada con el desarrollo llevado a cabo en el marco de la MCT para la difusión cooperativa y la autodifusión estudiadas en el capítulo 4.

5.1. Función de relajación de cizalladura

Consideremos una suspensión de N esferas rígidas coloidales en un volumen V , sujetas a un flujo de cizalladura oscilatorio débil de frecuencia ω . La velocidad de flujo del fluido ambiente puede escribirse como la parte real de

$$\mathbf{u}^0(\mathbf{r}, t) = (\mathbf{E}^0 \cdot \mathbf{r})e^{i\omega t} = \mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{r}, \quad (5.1)$$

con el tensor de tensiones

$$\mathbf{E}^0 = \frac{\dot{\gamma}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.2)$$

Aquí, $\dot{\gamma}$ es la tasa de cizalladura. En el límite de respuesta lineal, una parte adicional antisimétrica del campo de fluido no tendría consecuencias, por lo que no lo consideramos. Para asegurar la validez de la ecuación de Smoluchowski, restringiremos las frecuencias permitidas a $\omega \ll \tau_\eta^{-1}$, donde τ_η ya ha sido definido en la ecuación (3.2) como el tiempo requerido para que una onda sobreamortiguada de cizalla, difunda una distancia igual al radio a de una partícula.

Para tasas de cizalla pequeñas, cuando el sistema es levemente perturbado de su microestructura de equilibrio, la parte de desviación Σ del tensor de esfuerzo depende linealmente de la tasa del tensor de tensiones, y puede escribirse como:

$$\Sigma(t) = 2 \int_{-\infty}^t du \eta(t-u) \mathbf{E}(u), \quad (5.3)$$

donde $\eta(t)$ es la función de relajación de cizalladura. El esfuerzo de cizalla Σ puede dividirse en una parte hidrodinámica (o viscosa) $\Sigma^H(t)$ y una parte denominada termodinámica $\Sigma^T(t)$, de acuerdo con $\Sigma(t) = \Sigma^H(t) + \Sigma^T(t)$.

En la escala temporal de Smoluchowski, la parte hidrodinámica depende instantáneamente de la tensión aplicada, y puede escribirse como

$$\Sigma^H(t) = 2\eta'_\infty \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}, \quad (5.4)$$

donde hemos definido el límite de alta frecuencia de la viscosidad por η'_∞ . Esta es una cantidad puramente hidrodinámica debido a que las partículas no son deformables. Para suspensiones diluidas, valores numéricos exactos hasta el orden cuadrático en la densidad, ϕ^2 , son conocidos. En el caso de esferas duras tenemos [33, 34]

$$\frac{\eta'_\infty}{\eta^0} = 1 + \frac{5}{2}\phi + 5\phi^2 + \mathcal{O}(\phi^3). \quad (5.5)$$

Más aún, para $\phi \ll 1$, η'_∞/η^0 es bien aproximado por la viscosidad a alta frecuencia en ausencia de interacciones hidrodinámicas, dada por la expresión de Einstein [35]

$$\frac{\eta'_\infty}{\eta^0} = 1 + \frac{5}{2}\phi. \quad (5.6)$$

Lionberger y Russel [36] brindan una expresión semi-empírica para una suspensión de esferas duras que abarca todo el rango de concentraciones. La expresión es como sigue:

$$\frac{\eta'_\infty}{\eta^0} = \frac{1 + 1,5\phi(1 + \phi - 0,189\phi^2)}{1 - \phi(1 + \phi - 0,189\phi^2)}, \quad (5.7)$$

y está en acuerdo con mediciones realizadas de η'_∞ para dispersiones de esferas duras, además concuerda con el resultado para bajas concentraciones hasta orden cuadrático presentado en la ecuación (5.5). Asimismo, cabe mencionar que η'_∞ diverge para $\phi \approx 0,64$, valor correspondiente con el parámetro de empaquetamiento aleatorio.

Mientras $\Sigma^H(t)$ depende instantáneamente de $\mathbf{E}(t)$, existe una gran brecha temporal entre el esfuerzo desviatorio termodinámico $\Sigma^T(t)$ y la cizalladura dependiente del tiempo aplicada. En el régimen viscoelástico lineal, $\Sigma^T(t)$ y $\mathbf{E}(t)$ están relacionados por medio de

$$\Sigma^T(t) = 2 \int_{-\infty}^t du \Delta\eta(t-u) \mathbf{E}_0 e^{-i\omega u}, \quad (5.8)$$

donde $\Delta\eta(t)$ es la parte de la función de cizalladura $\eta(t) = 2\eta'_\infty\delta(t) + \Delta\eta(t)$ debida a las fuerzas Browniana y potencial. Esto describe una relajación no instantánea de la microestructura perturbada alrededor del equilibrio.

La ecuación (5.3) puede reescribirse en términos de la viscosidad dinámica compleja $\eta(\omega)$ como

$$\Sigma_{xy}(t) = \eta(\omega)\dot{\gamma}e^{i\omega t}, \quad (5.9)$$

donde $\eta(\omega)$ se define como la transformada de Fourier-Laplace de $\eta(t)$. Esta última puede escribirse explícitamente como sigue

$$\eta(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) = \eta'_\infty + \Delta\eta(\omega), \quad (5.10)$$

donde

$$\Delta\eta(\omega) = \Delta\eta'(\omega) - i\Delta\eta''(\omega) = \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \Delta\eta(t) \quad (5.11)$$

denota la parte termodinámica de $\eta(\omega)$ que se anula para $\omega \rightarrow \infty$.

En la literatura es común encontrar resultados basados en el módulo de cizalladura dinámico complejo $G(\omega)$. La viscosidad dinámica $\eta(\omega)$ se encuentra relacionada con $G(\omega)$ a través de

$$G(\omega) = G'(\omega) - G''(\omega) = i\omega\eta(\omega), \quad (5.12)$$

donde

$$G'(\omega) = \omega\eta''(\omega) = \omega\Delta\eta''(\omega) = \omega \int_0^\infty dt \sin(\omega t) \Delta\eta(t) \quad (5.13)$$

es el módulo de almacenamiento elástico dependiente de la frecuencia y

$$G''(\omega) = \omega\eta'(\omega) = \omega[\eta'_\infty + \Delta\eta'(\omega)] = \omega \left[\eta'_\infty + \int_0^\infty dt \cos(\omega t) \Delta\eta(t) \right] \quad (5.14)$$

denota el módulo de pérdida viscosa. La parte real $\eta'(\omega)$ está en fase con la tasa de esfuerzo oscilatoria y da cuenta de la energía disipada, mientras que $\eta''(\omega)$ mide la energía almacenada elásticamente. Un comportamiento puramente viscoso se corresponde con $\eta'' = 0$, mientras que un comportamiento puramente elástico se da por la contribución de alta frecuencia η'_∞ , correspondiente a $\eta' - \eta'_\infty = 0$.

Esto puede entenderse como sigue: a bajas frecuencias las perturbaciones inducidas por la cizalladura son relajadas por el movimiento Browniano; esto

disipa energía, y la suspensión es predominantemente viscosa. Sin embargo, a altas frecuencias, las perturbaciones no pueden ser relajadas en el período de la oscilación; el cambio en la configuración de equilibrio lleva a un almacenamiento de energía y esto se traduce en un incremento de la componente elástica. De este modo en el límite de alta frecuencia la viscosidad compleja está completamente determinada por la hidrodinámica. Para frecuencias intermedias, existe tiempo suficiente para que el sistema recupere parcialmente el equilibrio durante un ciclo y la energía elástica se almacena en la configuración perturbada; por ello decimos que el sistema se comporta de manera viscoelástica.

El módulo de cizalladura elástico en el límite de alta frecuencia $G'_\infty = G'(\omega \rightarrow \infty)$ está dado por

$$G'_\infty = \Delta\eta(t = 0), \quad (5.15)$$

siempre que la función de relajación termodinámica $\Delta\eta(t)$ sea regular en $t = 0$. Para suspensiones de esferas duras sin HI, se ha demostrado [34, 36] que $G'(\omega)$ crece asintóticamente sin cota como $\omega^{1/2}$; correspondientemente $\Delta\eta(t)$ diverge como $t^{-1/2}$ para $t \rightarrow 0$. Como se derivó en [36], la forma exacta para tiempos cortos para la función de relajación reducida de una dispersión de esferas duras en ausencia de HI es

$$\frac{\tau_I \Delta\eta(t)}{\eta^0} \approx \frac{18}{5} \phi^2 \sqrt{\frac{2}{\pi}} g(\sigma^+) \left(\frac{t}{\tau_I}\right)^{-1/2}, \quad (5.16)$$

siempre que se cumpla que $t \ll \tau_I$, donde τ_I es el tiempo de relajación estructural presentado en (3.4). Aquí, $g(\sigma^+)$ es el valor de contacto de la función distribución radial dependiente de ϕ , para la cual existen expresiones analíticas precisas [32].

A frecuencia nula, la ecuación (5.9) se reduce a $\Sigma_{xy} = \eta \dot{\gamma}$, con η denotando la viscosidad a frecuencia cero. Para la contribución

$$\Delta\eta = \eta - \eta'_\infty = \int_0^\infty dt \Delta\eta(t) \quad (5.17)$$

a la viscosidad debida a la relajación no instantánea de la tensión, se conocen resultados exactos para suspensiones diluidas de esferas duras. Para este

último caso tendremos explícitamente [33],

$$\frac{\Delta\eta}{\eta^0} = 0,913\phi^2 + \mathcal{O}(\phi^3) \quad (5.18)$$

y para cuando despreciamos las interacciones hidrodinámicas [32]

$$\frac{\Delta\eta}{\eta^0} = \frac{12}{5}\phi^2 + \mathcal{O}(\phi^3). \quad (5.19)$$

Partiendo de las expresiones exactas para Σ^T del trabajo de Batchelor [33] y utilizando teoría de respuesta lineal, Nägele y Bergenholtz [37] derivaron una ecuación exacta para la función de relajación de cizalla en el límite de baja tasa de cizalla. Tal como se encuentra en [37], $\Delta\eta(t)$ puede expresarse como una función de autocorrelación de la tensión de equilibrio según

$$\Delta\eta(t) = \frac{1}{k_B T V} \left\langle \hat{\sigma}^{xy} e^{\hat{\Omega}_B t} \hat{\sigma}^{xy} \right\rangle, \quad (5.20)$$

con la componente xy del tensor de esfuerzo microscópico dada por

$$\hat{\sigma}^{xy} = \sum_{i=1}^N \left([R_i^x \delta_{y\gamma} + C_i^{xy\gamma}(\mathbf{R}^N)] \frac{\partial U(\mathbf{R}^N)}{\partial R_i^\gamma} - k_B T \frac{\partial}{\partial R_i^\gamma} C_i^{xy\gamma}(\mathbf{R}^N) \right). \quad (5.21)$$

Notamos que $\hat{\Omega}_B$ es el operador de Smoluchowski backward en ausencia de flujo de cizalla. Además, R_i^γ es la γ -ésima componente de \mathbf{R}_i para una sistema de N partículas en un volumen V , y la suma sobre índices repetidos sigue la convención de Einstein. Asimismo, la función $C_i^{xy\gamma}$ es una componente cartesiana del tensor de movilidad de tercer orden $\mathbf{C}(\mathbf{R}^N)$, que da cuenta de las interacciones hidrodinámicas inducidas por la cizalla de la partícula i con las partículas restantes. Para una esfera i libre de fuerzas y torque que se mueve por influjo del campo de flujo ambiente descrito en la ecuación (5.1), la velocidad de convección está dada por [33]

$$\mathbf{V}_i^c(\mathbf{R}^N, t) = \mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{R}_i + \mathbf{E}(t) : \mathbf{C}_i(\mathbf{R}^N). \quad (5.22)$$

De la ecuación (5.17) se sigue que la viscosidad η en el límite de baja cizalla tiene la forma de la fórmula de Green-Kubo según

$$\eta - \eta'_\infty = \frac{1}{k_B T V} \int_0^\infty dt \left\langle \hat{\sigma}^{xy} e^{\hat{\Omega}_B t} \hat{\sigma}^{xy} \right\rangle. \quad (5.23)$$

Cuando no consideramos HI, tenemos que $\mathbf{C}_i = 0$ y $\hat{\sigma}^{xy}$ es igual a la parte potencial

$$\hat{\sigma}^{xy} = - \sum_{i=1}^N R_i^x F_i^y, \quad (5.24)$$

donde \mathbf{F}_i es la fuerza termodinámica que actúa sobre la partícula i . El resultado encontrado en la ecuación (5.23) es formalmente idéntico a la fórmula de Green-Kubo, más allá de la contribución de un factor cinético que se pierde, correspondiente a la expresión de la viscosidad para líquidos simples [2]. Sin embargo, es necesario recordar que la evolución temporal de la dinámica de suspensiones coloidales está gobernada por la ecuación de Smoluchowski, en lugar de la ecuación de Liouville válida para líquidos simples. Consecuentemente, $\Delta\eta(t)$, como cualquier función autocorrelación regular descrita por la dinámica de Smoluchowski, decae monótonamente a cero en el régimen fluido.

Las ecuaciones (5.20), (5.21) y (5.23) serán utilizadas a continuación como punto de partida para derivar expresiones en el marco de la MCT para $\Delta\eta(t)$ y $\Delta\eta$. Por último, cabe aclarar que en la derivación de las ecuaciones anteriormente mencionadas, no fue necesario asumir que las partículas eran idénticas entre sí; por lo tanto, los resultados obtenidos son aplicables también y de manera directa a mezclas coloidales.

5.2. Teoría Mode-Coupling de la Viscoelasticidad lineal

En esta sección derivaremos un modelo de aproximación para calcular la función de relajación $\Delta\eta(t)$ de una mezcla coloidal de m componentes. Como ya hemos dicho, nuestro punto de partida serán las ecuaciones (5.20), (5.21) y (5.23). La primera aproximación (la de menor orden) de la MCT consiste en proyectar $\hat{\sigma}^{xy}$, en la ecuación (5.20), sobre el subespacio de las variables dinámicas generadas por productos bilineales de las densidades microscópicas parciales $A_{\mathbf{k}}^\alpha$, cuya expresión está dada por la ecuación (3.38). En este primer

paso de la MCT entonces, aproximamos $\Delta\eta(t)$ por

$$\Delta\eta(t) \approx \frac{1}{k_B T V} \left\langle [\hat{P}^{(2)} \hat{\sigma}^{xy}]^* e^{\hat{\Omega}_B t} [\hat{P}^{(2)} \hat{\sigma}^{xy}] \right\rangle, \quad (5.25)$$

donde hemos introducido el operador proyección

$$\begin{aligned} \hat{P}_\eta^{(2)}(\dots) &= \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta=1}^m \langle (\dots) A_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\beta A_{-\mathbf{k}}^\alpha \rangle \\ &\times S_{\alpha\delta}^{-1}(k) S_{\beta\gamma}^{-1}(|\mathbf{q} - \mathbf{k}|) A_{\mathbf{k}}^\delta A_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}^\gamma. \end{aligned} \quad (5.26)$$

El asterisco denota la operación de conjugación compleja. Aquí $S_{\beta\gamma}^{-1}(k)$ es el elemento (β, γ) de la matriz inversa, $\mathbf{S}^{-1}(k)$, de la ya familiar matriz de factores de estructura parciales estáticos $\mathbf{S}(k)$.

Notamos que $\hat{P}_\eta^{(2)}$ es independiente del vector de onda \mathbf{q} . El límite $q \rightarrow 0$ se introduce como un recordatorio de que $\Delta\eta(t)$ puede considerarse como el límite para longitudes de onda largas de la función de relajación generalizada dependiente de q , $\Delta\eta(q, t)$. Si sustituimos la ecuación (5.26) en (5.25) obtenemos

$$\begin{aligned} \Delta\eta(t) &= \frac{1}{4V k_B T} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta=1}^m \sum_{\alpha', \beta', \gamma', \delta'=1}^m U_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) U_{\alpha'\beta'}(\mathbf{k}') \\ &\times S_{\alpha\delta}^{-1}(k) S_{\beta\gamma}^{-1}(\mathbf{k}) S_{\alpha'\delta'}^{-1}(k') S_{\beta'\gamma'}^{-1}(\mathbf{k}') \\ &\times \langle [e^{\hat{\Omega}_B t} A_{\mathbf{k}}^\delta A_{-\mathbf{k}}^\gamma] A_{-\mathbf{k}'}^{\delta'} A_{\mathbf{k}'}^{\gamma'} \rangle, \end{aligned} \quad (5.27)$$

con la matriz real y simétrica $m \times m$ $\mathbf{U}(\mathbf{k})$ de las amplitudes vertex estáticas

$$U_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \langle \hat{\sigma}^{xy} A_{\mathbf{k}}^\alpha A_{-\mathbf{k}}^\beta \rangle. \quad (5.28)$$

La ecuación (5.27) involucra una función correlación a cuatro puntos, que no puede calcularse de manera analítica. Como ya hemos realizado en el capítulo anterior, aplicaremos una factorización Gaussiana de esta función autocorrelación a cuatro puntos en productos de funciones de autocorrelación

a dos puntos, es decir,

$$\begin{aligned}
 \langle (e^{\hat{\Omega}_B t} A_{\mathbf{k}}^\delta A_{-\mathbf{k}}^\gamma) A_{-\mathbf{k}'}^{\delta'} A_{\mathbf{k}'}^{\gamma'} \rangle &\approx \langle (e^{\hat{\Omega}_B t} A_{\mathbf{k}}^\delta) A_{-\mathbf{k}'}^{\delta'} \rangle \langle (e^{\hat{\Omega}_B t} A_{-\mathbf{k}}^\gamma) A_{\mathbf{k}'}^{\gamma'} \rangle \\
 &\quad + \langle (e^{\hat{\Omega}_B t} A_{\mathbf{k}}^\delta) A_{\mathbf{k}'}^{\gamma'} \rangle \langle (e^{\hat{\Omega}_B t} A_{-\mathbf{k}}^\gamma) A_{-\mathbf{k}'}^{\delta'} \rangle \\
 &= S_{\gamma\gamma'}(k', t) S_{\delta\delta'}(k, t) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \\
 &\quad + S_{\gamma\delta'}(k', t) S_{\gamma\delta'}(k, t) \delta_{-\mathbf{k}, \mathbf{k}'} .
 \end{aligned} \tag{5.29}$$

Hemos hecho uso en la ecuación anterior de los factores de estructura dinámicos $S_{\alpha\beta}(k, t)$, definidos en (3.39). Para el caso especial de $t = 0$, la aproximación de factorización en la ecuación (5.29) ha sido utilizada en la definición de $\hat{P}^{(2)}$ para asegurar la idempotencia $(\hat{P}^{(2)})^2 = \hat{P}^{(2)}$.

Sustituimos a continuación la ecuación (5.29) en (5.27) y reemplazamos $\sum_{\mathbf{k}}$ por $(V/(2\pi)^3) \int d\mathbf{k}$ para $V \rightarrow \infty$. Luego de algunos cálculos obtenemos la siguiente expresión para la función relajación:

$$\begin{aligned}
 \Delta\eta(t) &= \frac{1}{2(2\pi)^3 k_B T} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta=1}^m \sum_{\alpha', \beta', \gamma', \delta'=1}^m \int d\mathbf{k} U_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) U_{\alpha'\beta'}(\mathbf{k}) \\
 &\quad \times U_{\alpha'\beta'}(\mathbf{k}) S_{\alpha\delta}^{-1}(k) S_{\beta\gamma}^{-1}(k) S_{\alpha'\delta'}^{-1}(k) \\
 &\quad \times S_{\beta'\gamma'}^{-1}(k) S_{\gamma\gamma'}(k, t) S_{\delta\delta'}(k, t).
 \end{aligned} \tag{5.30}$$

Introduciendo la matriz

$$\mathbf{V}(\mathbf{k}, t) = \mathbf{U}(\mathbf{k}) \cdot [\mathbf{S}^{-1}(k) \cdot \mathbf{S}(k, t) \cdot \mathbf{S}^{-1}(k)], \tag{5.31}$$

podemos reescribir la ecuación (5.30) en una forma más compacta:

$$\Delta\eta(t) = \frac{1}{2(2\pi)^3 k_B T} \int d\mathbf{k} \text{Tr}[\mathbf{V}(\mathbf{k}, t)^2], \tag{5.32}$$

que involucra la traza de $\mathbf{V}(\mathbf{k}, t)^2$. La matriz $\mathbf{V}(\mathbf{k}, t)$ es en general no simétrica, sin embargo, como producto de una matriz simétrica $\mathbf{U}(\mathbf{k})$ y una matriz definida positiva $\mathbf{S}^{-1}(k) \cdot \mathbf{S}(k, t) \cdot \mathbf{S}^{-1}(k)$, $\mathbf{V}(\mathbf{k}, t)$ puede diagonalizarse. Más aún, puede probarse que los autovalores V_α son reales. En consecuencia, $\text{Tr}[\mathbf{V}(\mathbf{k}, t)^2] = \sum_{\alpha=1}^m V_\alpha^2 \geq 0$, lo que prueba que en el modelo de MCT se preserva que $\Delta\eta(t)$ sea semidefinida positiva.

Ahora pasaremos a analizar las amplitudes vertex $U_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$. Separamos $\hat{\sigma}^{xy}$, de acuerdo con las ecuaciones (5.21) y (5.24), en una parte potencial y otra hidrodinámica

$$\hat{\sigma}^{xy} = \hat{\sigma}_p^{xy} + \hat{\sigma}_h^{xy} = \sum_{i=1}^N R_i^x \frac{\partial U(\mathbf{R}^N)}{\partial R_i^\gamma} + \sum_{i=1}^N \left[C_i^{xy\gamma} \frac{\partial U(\mathbf{R}^N)}{\partial R_i^\gamma} - k_B T \frac{\partial}{\partial R_i^\gamma} C_i^{xy\gamma}(\mathbf{R}^N) \right] \quad (5.33)$$

correspondientemente tendremos que $U_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = U_{\alpha\beta}^p(\mathbf{k}) + U_{\alpha\beta}^h(\mathbf{k})$

$$U_{\alpha\beta}^p(\mathbf{k}) = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N R_i^x \frac{\partial U(\mathbf{R}^N)}{\partial R_i^\gamma} \right) A_{\mathbf{k}}^\alpha A_{-\mathbf{k}}^\beta \right\rangle, \quad (5.34)$$

$$U_{\alpha\beta}^h(\mathbf{k}) = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \left[C_i^{xy\gamma} \frac{\partial U(\mathbf{R}^N)}{\partial R_i^\gamma} - k_B T \frac{\partial}{\partial R_i^\gamma} C_i^{xy\gamma}(\mathbf{R}^N) \right] \right) A_{\mathbf{k}}^\alpha A_{-\mathbf{k}}^\beta \right\rangle. \quad (5.35)$$

Notemos que, contrariamente a α y β , el índice γ se refiere a las tres componentes cartesianas, que siguen la convención de sumatoria usual.

Trabajamos ahora con la parte potencial de $U_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, dada por la ecuación (5.34), para la que utilizaremos la ya mencionada identidad de Yvon:

$$\left\langle f(\mathbf{R}^N) \frac{\partial U(\mathbf{R}^N)}{\partial R_i^\gamma} \right\rangle = k_B T \left\langle \frac{\partial f(\mathbf{R}^N)}{\partial R_i^\gamma} \right\rangle, \quad (5.36)$$

válida para cualquier variable configuracional $f(\mathbf{R}^N)$. Luego de algunos cálculos obtenemos que

$$U_{\alpha\beta}^p(\mathbf{k}) = k_B T \frac{k_x k_y}{k} \frac{d}{dk} S_{\alpha\beta}(k). \quad (5.37)$$

Al igual que en el resto de este trabajo, no tendremos en cuenta las interacciones hidrodinámicas en el tratamiento, por lo que sólo debemos reemplazar la ecuación (5.37) en la ecuación (5.32) y hacer uso de la siguiente relación

$$\sum_{\alpha=1}^m \frac{dS_{\alpha\beta}}{dk} S_{\alpha\delta}^{-1} = \sum_{\alpha=1}^m S_{\alpha\beta}(k) \frac{dC_{\alpha\delta}(k)}{dk}, \quad (5.38)$$

la cual se deduce inmediatamente de la forma matricial de la ecuación de Orstein-Zernike definida en (4.17). De la ecuación (5.38) y de la integral

$$\oint_{4\pi} d\Omega_k k_x^2 k_y^2 = \frac{4\pi}{15} k^4, \quad (5.39)$$

llegamos a la expresión final de la MCT para la viscosidad:

$$\begin{aligned} \Delta\eta(t) &= \frac{k_B T}{60\pi^2} \sum_{\gamma, \gamma'=1}^m \sum_{\delta, \delta'=1}^m \int_0^\infty dk \\ &\times k^4 \frac{dC_{\gamma\delta}(k)}{dk} \frac{dC_{\gamma'\delta'}(k)}{dk} S_{\gamma\gamma'}(k, t) S_{\delta\delta'}(k, t) \\ &= \frac{k_B T}{60\pi^2} \int_0^\infty dk k^4 \text{Tr} \left[\left(\frac{d\mathbf{C}(k)}{dk} \cdot \mathbf{S}(k, t) \right)^2 \right], \end{aligned} \quad (5.40)$$

válida para una mezcla coloidal de esferas rígidas m -componente en ausencia de HI. Notamos en la ecuación (5.40) que la relajación de $\Delta\eta(t)$ está determinada por la relajación temporal de las fluctuaciones de densidad descritas por $\mathbf{S}(k, t)$.

Para un sistema monocomponente, donde $m = 1$, la ecuación (5.40) se reduce a la siguiente expresión:

$$\Delta\eta(t) = \frac{k_B T}{60\pi^2} \int_0^\infty dk k^4 \left[\frac{1}{S(k)} \frac{d}{dk} S(k) \right]^2 \phi_c(k, t)^2, \quad (5.41)$$

donde $\phi_c(k, t) = S(k, t)/S(k)$ es el factor de estructura dinámico normalizado. La ecuación (5.41) es formalmente idéntica a la correspondiente expresión dada por la MCT para un fluido simple monocomponente. Para líquidos simples no existe una contribución adicional viscosa $2\eta'_\infty \delta(t)$ a la función de relajación $\Delta\eta(t)$.

Vemos que el modelo de MCT para $\Delta\eta(t)$ en el caso de una mezcla coloidal sin HI, depende no solamente de la derivada matricial $d\mathbf{C}(k)/dk$ que puede calcularse para diferentes variantes de ecuaciones integrales ¹, sino también de la matriz de factores de estructura parciales dinámicos $\mathbf{S}(k, t)$ en ausencia de un flujo de cizalla. De este modo, para determinar la función de relajación es necesario contar con otro conjunto de ecuaciones que determinen la matriz

¹Véase la discusión sobre métodos de ecuaciones integrales en la sección 2.2.3.

$\mathbf{S}(k, t)$. Este conjunto de ecuaciones que establecen la evolución temporal de los factores de estructuras parciales está determinado por la ecuación (3.56), y asimismo, el modelo de MCT para resolver esta ecuación se desarrolló en la Sección 4.2. Tenemos entonces un modelo autoconsistente que permite estudiar el comportamiento de $\Delta\eta(t)$.

Capítulo 6

Resultados de la Teoría Mode-Coupling

6.1. Introducción

En este Capítulo daremos cuenta de los resultados obtenidos de aplicar la Teoría Mode-Coupling, desarrollada en los capítulos precedentes para mezclas coloidales. Pero antes analizaremos el comportamiento resultante de aplicar nuestras ecuaciones al caso más simple de suspensiones monodispersas. Esto último nos permitirá familiarizarnos con las cantidades de interés que son comunes a ambos casos, pero que en sistemas de sólo una componente son más fáciles de comprender.

Se ha dicho ya en el capítulo introductorio que existen diversos estudios realizados sobre la dinámica y reología de este tipo de dispersiones, pero no sucede lo mismo con sistemas policomponentes. Es por este motivo, que un buen modo de probar la validez de nuestros procedimientos numéricos es aplicarlos al caso bien conocido de suspensiones monocomponentes, donde pueden compararse con resultados ya existentes en la literatura.

A lo largo del capítulo discutiremos además el comportamiento de diferentes cantidades de interés en los límites conocidos, como por ejemplo, el límite diluido. Comparar nuestros resultados con estos casos ya estudiados, será otro modo de verificar la validez de nuestras ecuaciones y procedimientos.

6.2. Procedimiento Numérico

En los capítulos anteriores hemos derivado un conjunto de ecuaciones integrodiferenciales que permiten calcular $\mathbf{S}(q, t)$ y $G_\alpha(q, t)$. Pasamos ahora a describir brevemente el procedimiento numérico abordado para la resolverlas de manera consistente para el caso en que ignoramos las interacciones hidrodinámicas. Las ecuaciones de evolución para $\mathbf{S}(q, t)$ y $G_\alpha(q, t)$ están dadas por

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{S}(q, t) = & -q^2 \mathbf{H}(q) \cdot \mathbf{S}^{-1}(q) \cdot \mathbf{S}(q, t) \\ & - \int_0^t du M^{c, \text{irr}}(q, t-u) \mathbf{H}^{-1}(q) \cdot \frac{\partial}{\partial u} \mathbf{S}(q, u). \end{aligned} \quad (6.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} G_\alpha(q, t) = -q^2 D_\alpha^S G_\alpha(q, t) - \int_0^t du M_\alpha^{\text{irr}}(q, t-u) \frac{\partial}{\partial u} G_\alpha(q, u). \quad (6.2)$$

con las correspondientes ecuaciones aproximadas por mode-coupling para las funciones de memoria irreducible parciales

$$\begin{aligned} M_{\mu\nu}^{c, \text{irr}}(q, t) = & \frac{D_\mu^0 D_\nu^0}{2(2\pi)^3 (n_\mu n_\nu)^{1/2}} \sum_{\gamma, \gamma', \delta, \delta'=1}^m \int d\mathbf{k} V_{\mu; \gamma \delta}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) V_{\nu; \gamma' \delta'}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) \\ & \times S_{\gamma \gamma'}(|\mathbf{q} - \mathbf{k}'|, t) S_{\delta \delta'}(k, t). \end{aligned} \quad (6.3)$$

$$M_\alpha^{\text{irr}}(q, t) = \frac{D_\alpha^0}{(2\pi)^3 n_\alpha} \int d\mathbf{k} (\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{k})^2 G_\alpha(|\mathbf{q} - \mathbf{k}|, t) \sum_{\delta, \delta'}^m V_{\alpha \delta}(k) S_{\delta \delta'}(k, t) V_{\alpha \delta'}(k). \quad (6.4)$$

Las funciones vertex están dadas por:

$$V_{\mu; \gamma \delta}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) = \hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{k} \delta_{\mu \delta} C_{\mu \gamma}(k) + \hat{\mathbf{q}} \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{k}) \delta_{\mu \gamma} C_{\mu \delta}(|\mathbf{q} - \mathbf{k}|). \quad (6.5)$$

$$V_{\alpha \delta}(k) = C_{\alpha \delta}(k). \quad (6.6)$$

Donde $C_{\alpha \beta}(q)$ responde a la ecuación de Orstein-Zernike matricial

$$\mathbf{S}^{-1}(k) = \mathbf{1} - \mathbf{C}(k). \quad (6.7)$$

Recordemos que el único dato de entrada necesario para resolver las ecuaciones (6.1)-(6.6) es la matriz de factores de estructura estáticos parciales $\mathbf{S}(q)$. Como dijimos con anterioridad, utilizaremos la aproximación de Perkus-Yevik para el cálculo de $\mathbf{S}(q)$ en todos los casos.

El código numérico utilizado para la resolución de las ecuaciones está basado en un código escrito originalmente por J. Bergholtz y utilizado en el artículo [1] presentado junto a G. Nägele y K. Dhont, donde se calculan $\mathbf{S}(q, t)$ y $G_\alpha(q, t)$ para diferentes sistemas. El código original fue modificado y extendido de modo tal de posibilitar el cálculo de propiedades de interés en este trabajo. El código hace uso de un algoritmo propuesto por M. Fuchs *et al* [38]. El procedimiento consiste integrar las ecuaciones presentadas comenzando de la forma conocida para tiempos cortos, para luego resolver de manera simultánea e iterativa las ecuaciones (6.1-6.4). Las ecuaciones deben resolverse de manera simultánea debido a que las funciones de memoria dependen de la evolución de $\mathbf{S}(q, t)$ y $G_\alpha(q, t)$ según sea el caso.

Las integrales en las ecuaciones (6.1-6.4) se resuelven por integración numérica en una grilla de vectores de onda uniformemente distribuidas: $q = i\Delta q, i = 1, \dots, N$. El tamaño de la grilla y el tamaño del paso Δq tomados, varió según las cantidades de interés al momento del cálculo; por ejemplo, al momento de calcular la viscosidad se utilizó una grilla más grande y un paso más pequeño que cuando sólo estábamos interesados en encontrar $\mathbf{S}(q, t)$, ya que el integrando para calcular relaja más lentamente en q (5.32). Se aplicó el procedimiento señalado a diferentes sistemas binarios caracterizados por sus correspondientes cocientes entre radios $\lambda = a_1/a_2$, fracción de volumen total Φ y fracciones molares de esferas pequeñas y grandes x_α .

En primera instancia se utilizó el código modificado para calcular propiedades dinámicas y reológicas en sistemas monocomponentes de modo de chequear la consistencia de nuestros resultados al compararlos con trabajos previos sobre el tema y extendernos en su análisis. El paso siguiente fue aplicarlo a diferentes sistemas coloidales binarios de esferas duras sin HI; primero en suspensiones con fracciones de volumen total pequeñas, de modo tal de comparar con los resultados analíticos en el límite diluido; para luego pasar a sistemas más densos, variando las concentraciones relativas de las componentes.

6.3. Resultados para suspensiones Monocomponentes

6.3.1. Autodifusión

En este apartado presentaremos resultados para el desplazamiento cuadrático medio (MSD) $W(t)$ y para el coeficiente de autodifusión D_s^L , en el caso de una suspensión monocomponente. En este último caso, el comportamiento del MSD está descrito por una simplificación de la ecuación (3.61), donde tomamos $\alpha = 1$:

$$W(t) = D_s^S t - \int_0^t du \lim_{q \rightarrow 0} \frac{M_s(q, u)}{q^2}. \quad (6.8)$$

El incremento temporal lineal inicial de $W(t)$, caracterizado por D_s^S , es seguido por un régimen sublineal, originado por la influencia retardada del efecto de celda de las partículas vecinas. Para tiempos largos, $W(t)$ se torna nuevamente lineal en el tiempo, con una pendiente igual al coeficiente de autodifusión a tiempos largos $D_s^L < D_s^S$. Recordando la ecuación (3.63), que relaciona la transformada de Laplace de la función de memoria y la transformada de Laplace de la correspondiente función de memoria irreducible; somos capaces de escribir la siguiente expresión para el coeficiente de autodifusión a tiempos largos:

$$D_s^L = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{W(t)}{t} = \frac{D_s^S}{1 + \hat{m}_s^{\text{irr}}(q \rightarrow 0, s \rightarrow 0)}, \quad (6.9)$$

que es un resultado análogo al obtenido en la ecuación (3.70).

Alternativamente, $W(t)$ y su pendiente a tiempos largos D_s^L pueden determinarse directamente de $G(q, t)$ por medio de la extrapolación [11]

$$W(t) = - \lim_{q \rightarrow 0} \frac{G(q, t)}{q^2}. \quad (6.10)$$

En nuestros cálculos numéricos haremos uso de la ecuación (6.3) para determinar el desplazamiento cuadrático medio y calcular D_s^L de la pendiente a tiempos largos. Utilizamos la ecuación (6.9) de modo tal de poder chequear la consistencia de nuestros resultados.

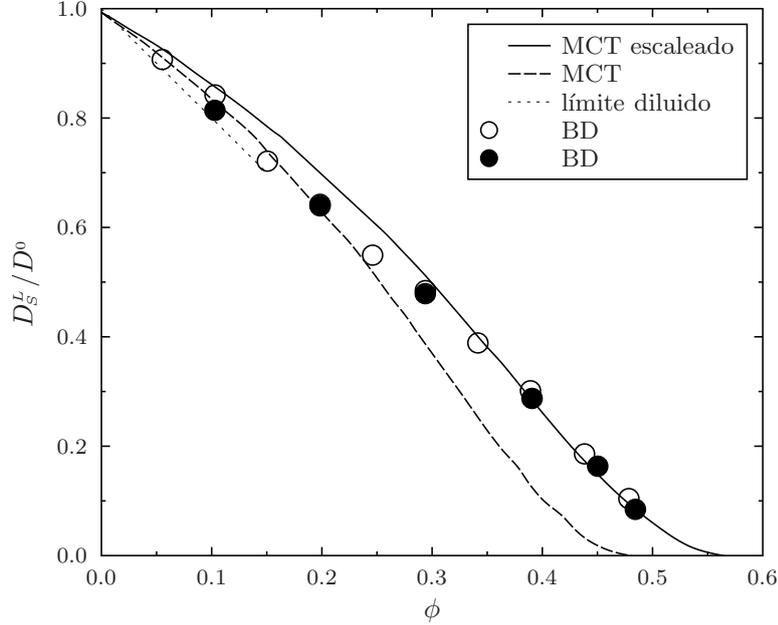


Figura 6.1: Coeficiente de autodifusión a tiempos largos para esferas duras. Los datos BD que fueron tomados de las refs. [39] (círculos abiertos) y [40] (círculos cerrados), se comparan con los resultados de la MCT (línea punteada) y de la MCT rescaleada (línea sólida). También se presenta el resultado exacto para el límite diluido: $D_s^L / D^0 = 1 - 2\phi$ sin HI.

En la figura 6.1 podemos observar el comportamiento del coeficiente de autodifusión a tiempos largos para una suspensión de esferas duras en el marco de la teoría de Mode-Coupling, como función de la fracción de volumen. Como ya se ha dicho con anterioridad, para todos nuestros cálculos utilizamos como dato de entrada el factor de estructura estático $S(q)$ en la aproximación de Perkus-Yevik.

La transición vítrea idealizada para esferas duras en la MCT ocurre para $\phi=0,525$ [26, 30], donde D_s^L se anula.

El efecto de celda sobre las partículas es, sin embargo, sobrestimado en la MCT, dando lugar a una concentración necesaria para transición vítrea menor si se compara con experimentos [26, 28, 30]. Aunque la MCT no predice una concentración exacta para la transición vítrea, sí reproduce las propiedades características de una transición vítrea para esferas rígidas [26, 30, 28].

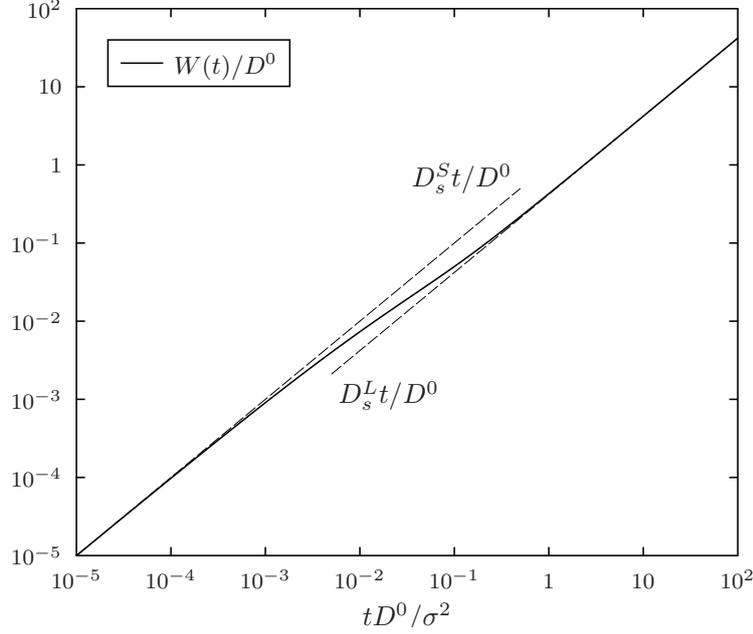


Figura 6.2: Desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo para $\phi = 0,30$. Comparación entre comportamiento a tiempos cortos y a tiempos largos con sus respectivos coeficientes de difusión.

A continuación, seguiremos los lineamientos del trabajo de Götze [26], y renormalizaremos la dependencia en la concentración de las cantidades calculadas con la MCT de acuerdo con:

$$\phi \rightarrow \phi \frac{\phi_g}{0,525}, \quad (6.11)$$

donde la concentración ϕ_g está determinada de modo tal que, el resultado de la MCT para $D_s^L(\phi)$ sea bien comportado en relación con los resultados de simulaciones con *Brownian Dynamics* (BD) para grandes concentraciones. La densidad de renormalización queda definida entonces por $\phi_g = 0,62$. De manera similar se procede para el caso de esferas duras atómicas, donde se encuentra que $\phi_g = 0,60$ [30].

Como puede verse en la figura 6.1, este reescalo de la dependencia en la concentración puede utilizarse para obtener un acuerdo cuantitativo entre los coeficientes de difusión a tiempos largos de la MCT y BD. En la misma figura encontramos el comportamiento de los coeficientes de difusión en el límite

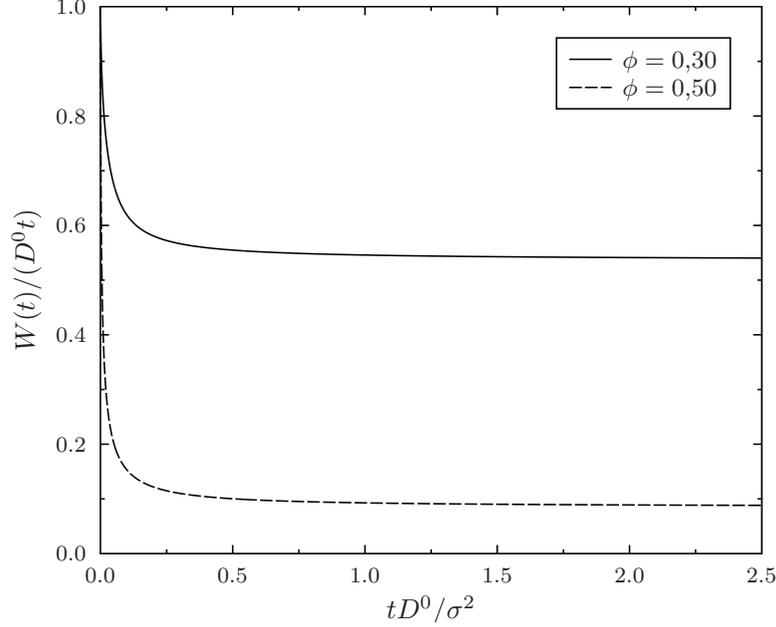


Figura 6.3: $W(t)/D^0 t$ para esferas duras a $\phi = 0,3$ (línea sólida) y $\phi = 0,5$ calculadas en el marco de la MCT.

diluido, que da cuenta del hecho de que la MCT no reproduce de manera correcta este caso límite. En la MCT tenemos que $D_s^L/D^0 = 1 - 4/3\phi + \mathcal{O}(\phi^2)$, mientras que el resultado analítico exacto está dado por $D_s^L/D^0 = 1 - 2\phi + \mathcal{O}(\phi^2)$ [41, 42].

En la figura 6.2 podemos observar el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo para una fracción de volumen $\phi = 0,30$. Notemos como $W(t)$ pasa del régimen difusivo a tiempos cortos al régimen difusivo a tiempos largos, pasando antes por un régimen no difusivo. Ambos regímenes están caracterizados por sus respectivos coeficientes de autodifusión D_s^S y D_s^L , tal como puede verse en la figura.

En la figura 6.3 se muestran los resultados para esferas duras en el marco de la MCT de $W(t)/(D^0 t)$ para dos concentraciones diferentes: $\phi = 0,3$ y $\phi = 0,5$. Podemos entonces, recordando la ecuación (6.9), determinar el coeficiente de autodifusión a tiempos largos del comportamiento asintótico de $W(t)/(t)$.

Si bien este último procedimiento permite encontrar el coeficiente de autodifusión a tiempos largos, es posible generalizar en concepto del coeficiente

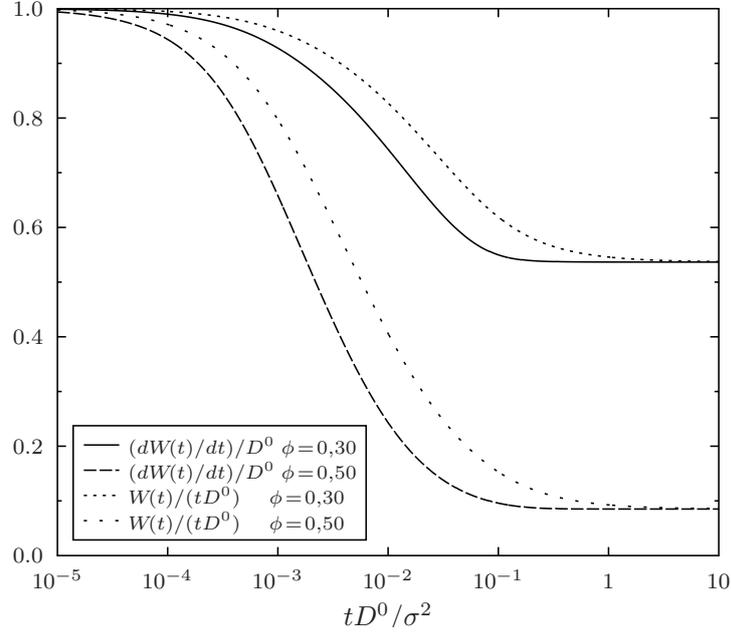


Figura 6.4: Coparamos el comportamiento de $dW(t)/dt$ en relación a la función $W(t)/t$ para $\phi = 0,3$ y $\phi = 0,5$; en escala semilogarítmica. El comportamiento asintótico de cualquiera de ellas determina el coeficiente de autodifusión a tiempos largos D_s^L .

de autodifusión con este objetivo. Definimos el coeficiente de autodifusión generalizado como:

$$\tilde{D}_s(t) = \frac{dW(t)}{dt}. \quad (6.12)$$

Es posible entonces determinar D_s^L a partir del comportamiento asintótico de la derivada del desplazamiento medio cuadrático, es decir, $D_s^L = \lim_{t \rightarrow \infty} \tilde{D}_s(t)$. Del mismo, podemos encontrar el coeficiente de autodifusión a tiempos cortos: $D_s^S = \lim_{t \rightarrow 0} \tilde{D}_s(t)$. Aunque para ser más precisos deberíamos decir que determinamos D_s^S del comportamiento de $\tilde{D}_s(t)$ para tiempos $t \ll \tau_a$.

En la figura 6.4, podemos comparar el comportamiento de $\tilde{D}_s(t)$ y de la función $W(t)/t$ para dos fracciones de volumen diferentes, en escala semilogarítmica. Vemos que el resultado será idéntico al de la figura 6.3, pero notamos que $dW(t)/dt$ alcanza el límite más rápidamente que la función $W(t)/t$. Este último procedimiento tiene la ventaja adicional de independizarse de la función $W(t)/t$ que no posee ningún interés físico en nuestro

tratamiento, Aunque puede decirse a favor de esta función que es útil para algunos procedimientos experimentales.

6.3.2. Viscoelasticidad en sistemas monocomponentes

En el Capítulo 5 encontramos diferentes ecuaciones que determinan el comportamiento reológico de mezclas coloidales y también de suspensiones monocomponentes. Basándonos en estas expresiones es posible analizar el comportamiento asintótico para tiempos largos de la función relajación $\Delta\eta(t)$ en un sistema de esferas duras diluidas sin HI.

Tomemos, en primera instancia, el caso monocomponente que responde a la ecuación (5.41). Cuando queremos hacer uso de esta ecuación, nos encontramos con que es necesario conocer la derivada del factor de estructura estático $S(k)$. Sin embargo, esta puede calcularse con algún método numérico o puede utilizarse la siguiente expansión en la aproximación de PY:

$$S(q\sigma) = 1 - 24\phi \left[g^*(1^+) \frac{j_1(q\sigma)}{q\sigma} + g'^*(1^+) \frac{j_0(q\sigma)}{(q\sigma)^2} \right] + \mathcal{O}(q^{-4}), \quad (6.13)$$

con $j_0(x) = \sin(x)/x$ y $j_1(x) = (\sin(x) - x \cos(x))/x^2$ denotando las funciones de Bessel esféricas de orden cero y de primer orden. Además, tenemos que $g^*(1^+) = g(r/\sigma = 1^+)$ y $g'^*(1^+) = \sigma dg(r = \sigma^+)/dr$ son los valores de contacto de la función distribución radial y de la derivada primera con respecto a la variable adimensional r/σ .

A partir de esta expresión encontramos que $dS(y)/dy = 24\phi j_2(y)/y + \mathcal{O}(\phi^2, q^{-3})$, donde $y = q\sigma$ y j_2 denota la función esférica de Bessel de segundo orden. Obtenemos entonces la siguiente aproximación, de orden más bajo en ϕ , dada por la MCT:

$$\frac{\tau_I \Delta\eta(t)}{\eta^0} \approx f_\infty \phi^2 \int_0^\infty dy y^2 j_2(y)^2 e^{-y^2 t / (2\tau_I)} + \mathcal{O}(\phi^3). \quad (6.14)$$

Como $j_2(y) \approx y^2/15$ para y pequeño, llegamos a la siguiente expresión para la función relajación de orden cuadrático en ϕ :

$$\frac{\tau_I \Delta\eta(t)}{\eta^0} \approx f_\infty \phi^2 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{t}{\tau_I} \right)^{-7/2}, \quad (6.15)$$

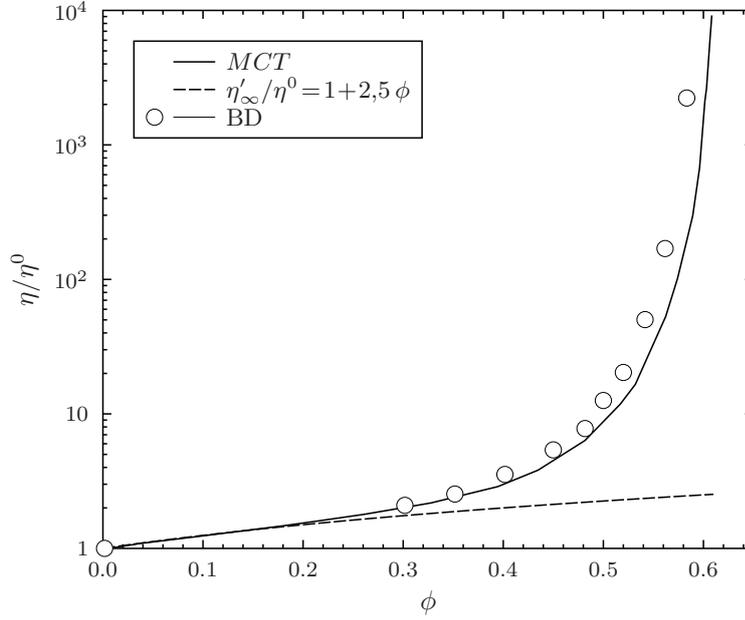


Figura 6.5: Viscosidad normalizada sin HI para esferas duras coloidales en dependencia con la fracción de volumen. Comparamos los resultados obtenidos por la MCT (línea sólida) y los datos de simulaciones BD reproducidos de [43]. Además, se muestra el resultado límite de Einstein (línea punteada).

válida para $t \gg \tau_I$. En la MCT, $f_{\infty} = 36/75 = 0,48$. El comportamiento exacto para $\Delta\eta(t)$ como se obtiene en [44] difiere de la ecuación (6.8) solamente en el prefactor $f_{\infty} = 2/3 \approx 0,67$. Mientras que la MCT no reproduce exactamente el prefactor para la forma de $\Delta\eta(t)$, al menos sí reproduce cualitativamente la dependencia asintótica exacta en t .

Si calculamos la integral en (6.14), obtendremos el siguiente resultado para esferas duras en el marco de la MCT

$$\frac{\Delta\eta}{\eta^0} = f\phi^2 + \mathcal{O}(\phi^3) \quad (6.16)$$

para la parte termodinámica de la viscosidad, con $f = 36/25 = 1,44$. Compararemos esto con el resultado exacto, en donde el prefactor está determinado por $f = 12/5 = 2,4$ [44].

En la figura 6.5, puede verse el resultado obtenido a partir de la MCT para la dependencia en ϕ de la viscosidad η , en el límite de cizalla nula

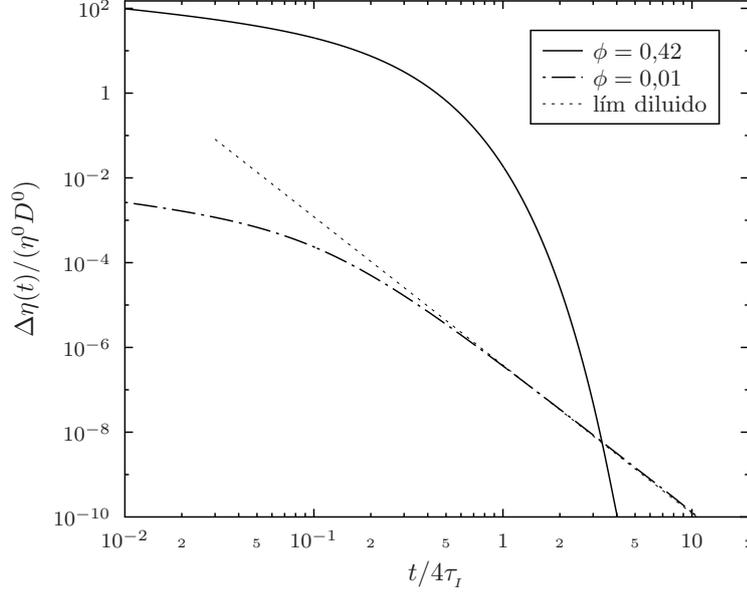


Figura 6.6: Función relajación $\Delta\eta$ dependiente de t para diferentes concentraciones. Se compara en el caso de $\phi = 0,01$ el resultado obtenido por solución de la ecuación (5.41) dada por la MCT y la aproximación (6.15) para el límite diluido.

para una suspensión de esferas duras sin HI; en comparación con datos de simulaciones BD obtenidos por P. Strating [43]. Vemos que existe un acuerdo aceptable entre los datos MCT y los obtenidos con BD. En ambos casos puede observarse el gran crecimiento que experimenta η cuando nos acercamos a la concentración de transición vítrea (fijada en $\phi = 0,62$ por la renormalización aplicada en la ecuación (6.11)), es decir, que la MCT asocia una divergencia de la viscosidad con una transición vítrea (idealizada).

Los resultados con MCT se obtuvieron de la expresión para la viscosidad dada en (5.17) con $\Delta\eta(t)$ determinado por (5.41). Además, hemos mencionado que para el caso límite de alta frecuencia, puede utilizarse la expresión de Einstein $\eta'_\infty/\eta^0 = 1 + 2,5\phi$ en ausencia de HI. De acuerdo a la figura 6.5, la contribución de Einstein a la parte potencial de η se vuelve despreciable para $\phi > 0,45$.

En la figura 6.6 se muestra el comportamiento de la función relajación $\Delta\eta(t)$ para diferentes concentraciones en escala logarítmica, basándonos en

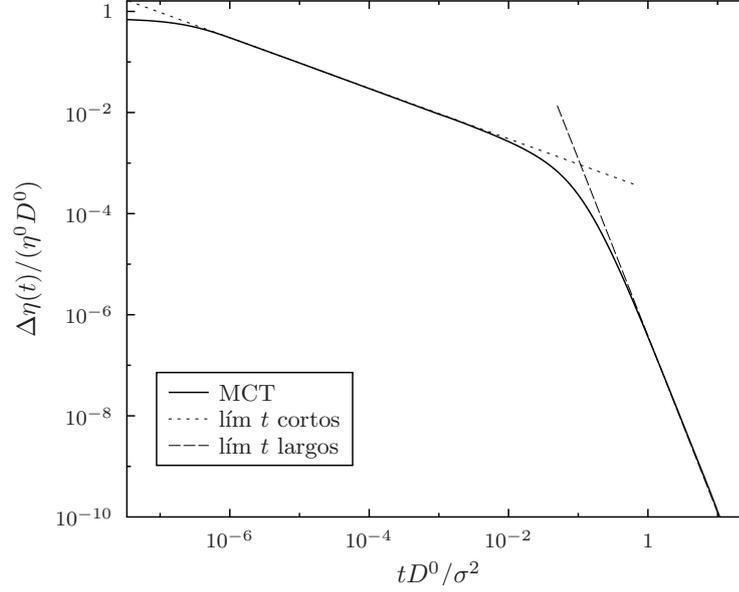


Figura 6.7: Función relajación $\Delta\eta$ dependiente de t para una concentración $\phi = 0,01$ (línea sólida), en comparación con la aproximación a tiempos cortos en el límite diluido dada por la expresión (5.16) y la correspondiente a tiempos largos dada por (6.15), en escala logarítmica.

el cálculo numérico de la expresión (5.41) dada por la MCT. Puede verse que para el caso en que tenemos una baja concentración existe una gran semejanza entre el resultado numérico y la aproximación realizada en la ecuación (6.15) para el límite diluido, siempre que se cumple que $t > \tau_I$, tal como habíamos supuesto al inicio del cálculo de la aproximación. Para dejar este último punto más en claro, es que en el gráfico hemos optado por escribir $4\tau_I$ en lugar de σ^2/D^0 en el eje x , como se venía realizando en las figuras anteriores.

Por último, en la figura 6.7 se presenta el comportamiento de la función relajación $\Delta\eta(t)$ para una concentración $\phi = 0,10$; en escala logarítmica. El gráfico permite distinguir el paso desde el comportamiento a tiempos cortos al comportamiento a tiempos largos. Podemos comparar con los resultados obtenidos en la aproximación de límite diluido para tiempos cortos, dada por la expresión (5.16), y para tiempos largos dada por la ecuación (6.15). Para

el primer caso tenemos que el comportamiento es del orden $\sim t^{-1/2}$, mientras que para tiempos largos tendremos un comportamiento del orden $\sim t^{-7/2}$, lo cual se ve reflejado en la figura cuando se compara con el resultado obtenido por el cálculo numérico de la ecuación (5.41).

6.4. Resultados para suspensiones coloidales multicomponentes

En esta sección se presentarán diferentes resultados para mezclas binarias de esferas duras, obtenidos a partir de las ecuaciones encontradas con la MCT. Generalizaremos así lo obtenido en la sección anterior para suspensiones monodispersas al caso de sistemas multicomponentes. Además, se estudiará el fenómeno de Interdifusión, el cual es exclusivo de sistemas de más de una componente. Del mismo modo que en la sección anterior, se compararán los resultados obtenidos en el marco de la MCT con los límites conocidos para las cantidades de interés.

6.4.1. Difusión Cooperativa

Comenzaremos estudiando el comportamiento de los factores de estructura parciales dinámicos, que además de ser de interés intrínseco, son necesarios para calcular otras cantidades tales como la autodifusión, interdifusión o viscosidad de las mezclas.

En este punto, cabe recordar que a lo largo del trabajo hemos utilizado la aproximación de Percus-Yevick para calcular los factores de estructura parciales estáticos, los cuales sirven como dato de entrada en nuestras ecuaciones. El procedimiento a seguir consiste en integrar la ecuación (3.56) en el tiempo, comenzando de la forma conocida para tiempos cortos dada por la ecuación (3.46), y haciendo uso de un algoritmo propuesto por Fuchs *et al* [38]. En este algoritmo se asegura que se satisfaga la ecuación (3.56) para la funciones de memoria parciales irreducibles en cada paso discreto de tiempo.

Las integrales Mode-Coupling en la ecuación (3.56) fueron resueltas por integración numérica en una grilla de vectores de onda uniformemente discretizada: $q = i\Delta q$, $i = 1, \dots, N$. Hemos utilizado para este caso $N = 250$ y

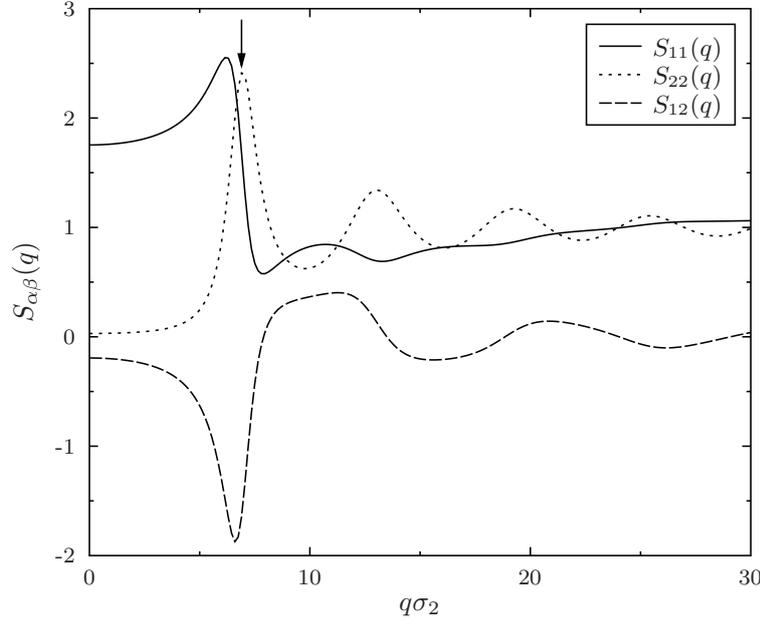
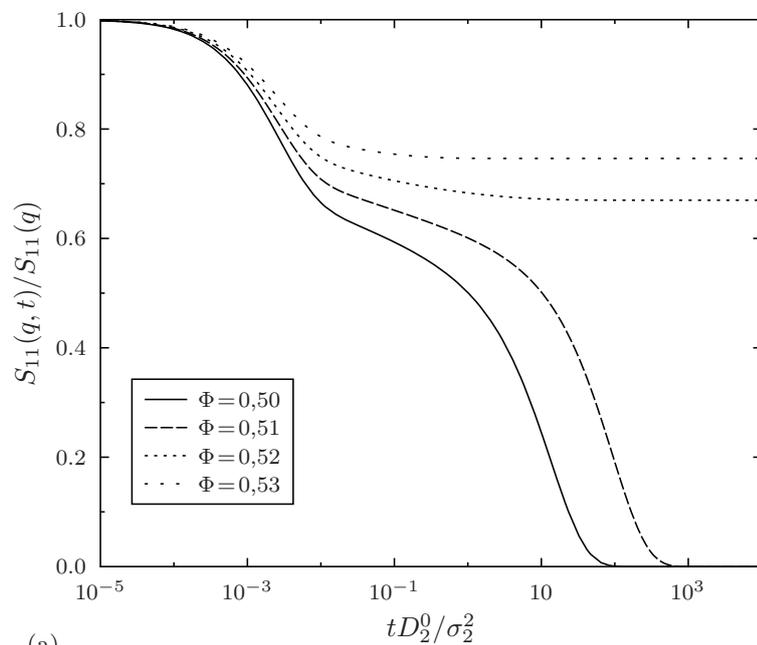


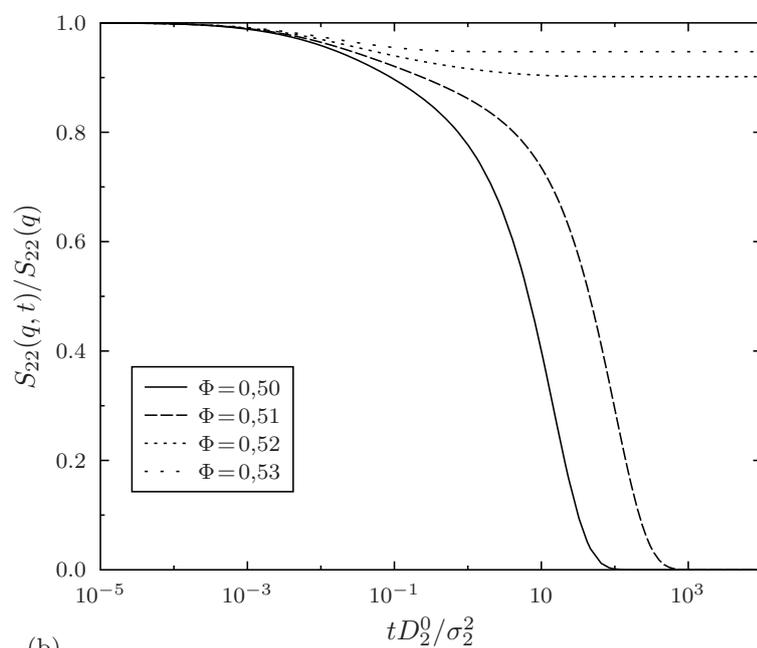
Figura 6.8: Factores de estructura parciales estáticos de esferas duras para $\lambda = a_1/a_2 = 0,2$; $x_1 = 0,9$; y $\Phi_T = 0,50$ como funciones del vector de onda q normalizado por el diámetro de las partículas grandes σ_2 . La flecha indica el número de onda $q\sigma_2 = 7,05$.

$\Delta q a_2 = 0,1$; donde a_2 es el radio de las esferas grandes. Los presentes resultados han sido obtenidos para un cociente entre radios $\lambda = a_1/a_2 = 0,2$ y una fracción molar de esferas pequeñas dada por $x_1 = 0,9$. Utilizamos aquí los mismos parámetros que en el trabajo de Nägele *et al* [1], para verificar que nuestros cálculos numéricos estén en completo acuerdo con los resultados presentados en ese trabajo previo.

En la figura 6.8 se muestran los factores de estructura parciales para una fracción total de volumen $\Phi_T = 0,50$. Nos concentraremos ahora en la relajación temporal para $q = 7,05 \sigma_2^{-1}$ ($\sigma_2 = 2a_1$), correspondiente a la posición del primer pico en $S_{22}(q)$ (indicado con una flecha en la figura 6.8). Las figuras 6.9(a) y 6.9(b) muestran los factores de estructura parciales dinámicos: $S_{11}(q, t)$, la autocorrelación de las fluctuaciones de densidad de esferas pequeñas; y $S_{22}(q, t)$, la autocorrelación de las fluctuaciones de densidad de esferas grandes; para cuatro fracciones de volumen total diferentes $\Phi = 0,50; 0,51; 0,52; 0,53$. Notemos que los factores de estructura dinámicos



(a)



(b)

Figura 6.9: Factores de estructura dinámicos parciales normalizados, en función del tiempo adimensionalizado para diferentes Φ_T : (a) $S_{11}(q, t)/S_{11}(q)$; (b) $S_{22}(q, t)/S_{22}(q)$.

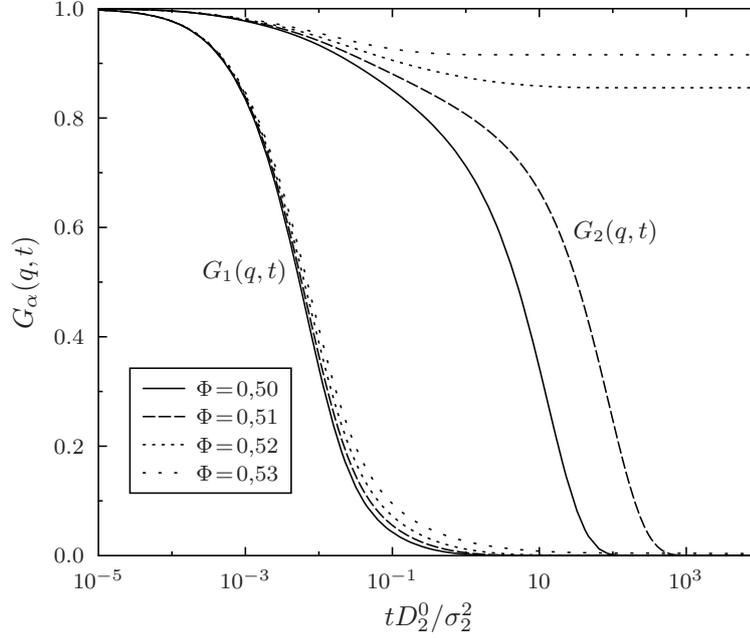


Figura 6.10: Función autointermediaria de scattering de esferas duras para $\lambda = 0,2$ y $x_1 = 0,9$ a $q\sigma_2 = 7,05$; para partículas pequeñas ($\alpha = 1$) y grandes ($\alpha = 2$) como funciones del tiempo adimensionalizado a diferentes fracciones de volumen total.

en la figura 6.9 se encuentran normalizados de modo que $S_{\alpha\beta}(q, t)/S_{\alpha\beta}(q)$, al tender al límite $t \rightarrow 0$ sea igual a uno para ambos casos.

Como bien puede observarse en la figura 6.9, la relajación de las fluctuaciones de densidad colectiva es lenta y no exponencial; a medida que nos acercamos a la transición vítrea la relajación temporal puede llevar décadas en suceder. Para fracciones de volumen total mayores a la concentración de transición $\Phi_T = 0,5185$ los factores de estructura no decaen a cero, dando lugar a residuos finitos conocidos como factores de Debye-Waller. Por encima de la concentración de transición vítrea Φ_c estos factores se vuelven no nulos [26].

Los resultados para las funciones autointermediarias de scattering $G_\alpha(q, t)$ de las partículas pequeñas ($\alpha = 1$) y de las grandes ($\alpha = 2$) se muestran en la figura 6.10. Estas funciones se encontraron resolviendo la ecuación de evolución correspondiente a $G_\alpha(q, t)$, descrita en (3.67) junto con la aproximación de Mode-Coupling desarrollada en el Capítulo 4; el método utilizado es casi

idéntico al presentado para los factores de estructura dinámicos parciales. Para $\Phi_T < \Phi_c$ tanto $G_1(q, t)$ como $G_2(q, t)$ relajan completamente a cero, tal como sucede con los factores de estructura dinámicos, indicando que el sistema es un fluido.

Para fracciones de volumen total $\Phi_c < \Phi_T < \Phi_{c2} \approx 0,53$ la función auto-intermediaria de scattering $G_2(q, t)$ de las esferas grandes no decae a cero mientras que $G_1(q, t)$ relaja en un tiempo finito. Puede verse esto claramente en la figura 6.10 para las fracciones de volumen $\Phi_T = 0,52$ y $\Phi_T = 0,53$, donde $G_2(q, t)$ llega a un valor constante finito a tiempos largos. Esto sugiere que las esferas grandes se encuentran localizadas por largos períodos de tiempo, mientras que las esferas pequeñas continúan en movimiento entre las esferas grandes. Una localización de este tipo ha sido ya observada experimentalmente por Imhof y Dhont [45] en una mezcla coloidal binaria de esferas duras con un gran cociente entre radios ($\lambda = 0,11$).

6.4.2. Autodifusión

En este apartado daremos cuenta de los resultados obtenidos para la autodifusión de mezclas binarias aplicando las ecuaciones obtenidas en el marco de la MCT. En primera instancia, analizaremos el caso límite de mezclas coloidales de esferas duras diluidas sin interacciones hidrodinámicas, el cual puede ser tratado de forma analítica. Para este caso, el coeficiente de autodifusión a tiempos largos D_α^L , considerando el orden más bajo en la fracción de volumen total Φ_T , estará dado por [46]:

$$\frac{D_\alpha^L}{D_\alpha^0} = 1 - 2 \sum_{\gamma=1}^m \Phi_\gamma \left(\frac{a_{\alpha\gamma}}{a_\gamma} \right)^2 + \mathcal{O}(\Phi_T^2), \quad (6.17)$$

con $a_{\alpha\gamma} = (a_\alpha + a_\gamma)/2$ y la fracción total de volumen $\Phi_T = \sum_\gamma \Phi_\gamma$. Recordemos además que las fracciones de volumen parciales se definen por $\Phi_\alpha = (4\pi/3)n x_\alpha a_\alpha^3$. Para $m=1$, esta expresión se reduce a $D^L/D^0 = 1 - 2\Phi + \mathcal{O}(\Phi_T^2)$ encontrado en la subsección (6.3.1) y válida para el coeficiente de autodifusión D^L de una suspensión monodispersa de esferas duras en el límite diluido sin HI.

La MCT tiene la desventaja que no reproduce en general la forma exacta a bajas densidades de la función de memoria. Podemos ejemplificar este

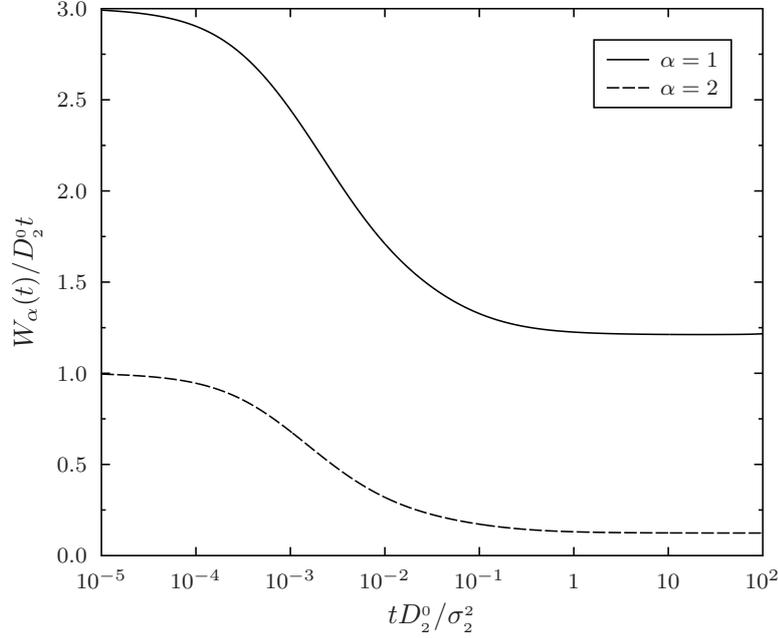


Figura 6.11: $W_\alpha(2)/D_2^0 t$ para esferas duras calculadas por MCT para un sistema con $\Phi_T = 0,40$; $x_2 = 0,80$ y $\lambda = a_1/a_2 = 1/3$; en escala semilogarítmica. La línea sólida corresponde al desplazamiento medio cuadrático de las partículas pequeñas, mientras que la línea punteada corresponde a las esferas grandes.

hecho para una mezcla de esferas duras. Nägele y Dhont en su trabajo sobre autodifusión en mezclas coloidales con MCT [24] llegan a la siguiente expresión para los coeficientes de autodifusión a tiempos largos para esferas duras sin HI

$$\frac{D_\alpha^L}{D_\alpha^0} = \left[1 - \frac{1}{3} \sum_{\rho=1}^m \Phi_\rho (1 + \lambda_{\rho\alpha})^2 \right] + \mathcal{O}(\Phi_T^2) \quad (6.18)$$

donde $\lambda_{\alpha\beta} = a_\beta/a_\alpha$. Comparando las ecuaciones (6.17) y (6.18) vemos que la MCT sólo difiere en el prefactor que acompaña a la sumatoria; decimos entonces que la MCT no describe la dinámica a bajas densidades de manera exacta. Pero más allá de este límite, la MCT ha demostrado ser un método útil para el cálculo de propiedades dinámicas en sistemas coloidales concentrados y en sistemas con correlaciones fuertes entre partículas [20, 27].

Pasemos a analizar el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio donde, a diferencia del caso monocomponente, tendremos ahora asociado

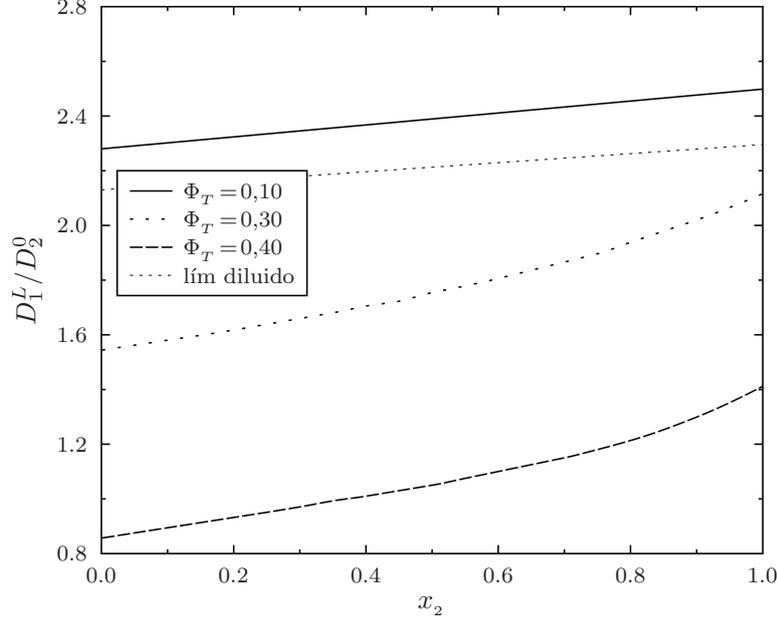


Figura 6.12: Coeficiente de difusión a tiempos largos D_1^L para las esferas pequeñas en dependencia de la fracción molar de esferas grandes, a diferentes fracciones de volumen total y $\lambda=1/3$. Comparación con resultado obtenido para límite diluido exacto (6.17) con una fracción de volumen total $\Phi_T=0,10$.

un desplazamiento medio cuadrático, $W_\alpha(t)$, para cada componente de la mezcla tal como se define en la ecuación (3.61). Vimos con anterioridad que para tiempos largos $W_\alpha(t)$ se torna lineal con respecto al tiempo, con una pendiente igual al coeficiente de autodifusión a tiempos largos D_α^L definido en la ecuación (3.62).

En la figura 6.11 puede verse un ejemplo del comportamiento de los desplazamientos medios cuadráticos para cada una de las componentes de una mezcla binaria de esferas duras. Esta última, caracterizada por una fracción total de volumen $\Phi_T = 0,40$; fracción molar de esferas grandes $x_2 = 0,80$; y un cociente entre radios de $\lambda = a_1/a_2 = 1/3$. Del gráfico puede observarse que se cumple el hecho de que $D_2^L < D_2^0$, el cual era uno de los requisitos de consistencia para nuestro desarrollo de la teoría de difusión en el marco de la MCT.

En la figura 6.12 se comparan los resultados para el comportamiento del

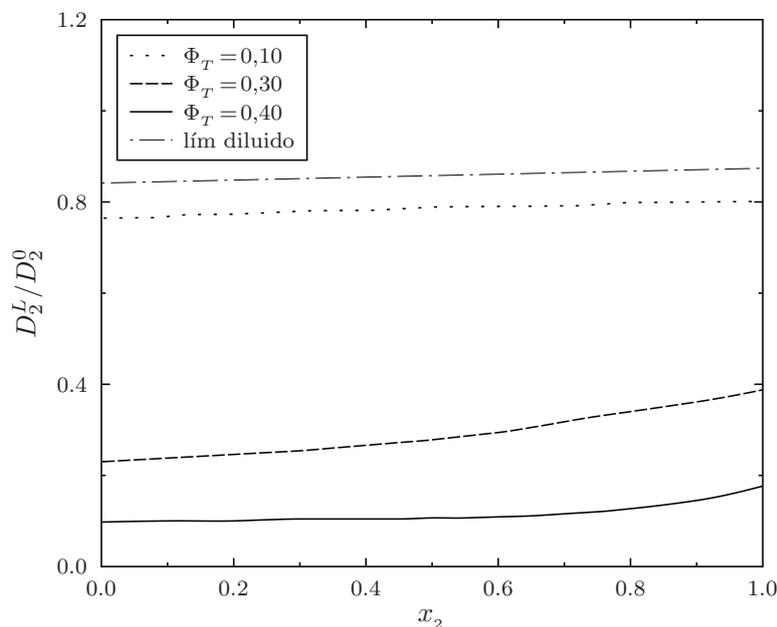


Figura 6.13: Coeficiente de difusión a tiempos largos D_2^L para las esferas grandes en dependencia de la fracción molar de esferas grandes, a diferentes fracciones de volumen total y $\lambda=1/3$. Comparación con resultado obtenido para límite diluido exacto (6.17) con una fracción de volumen total $\Phi_T=0,10$.

coeficiente de autodifusión a tiempos largos D_1^L de las esferas pequeñas en dependencia de la fracción molar x_2 de las esferas grandes, para diferentes volúmenes de fracción total y $\lambda=1/3$. Puede verse el comportamiento lineal esperado cuando nos acercamos al caso de un sistema diluido encontrado en (6.18), a su vez que observamos como la MCT no reproduce el resultado exacto obtenido en (6.17) para el límite diluido. Además se observa una disminución del valor del coeficiente de autodifusión a tiempos largos (para cualquier fracción molar) a medida que se aumenta la fracción total de volumen de la mezcla, comportamiento previamente observado para suspensiones monocomponentes en la figura 6.1.

Puede observarse en la figura 6.13 los resultados para el comportamiento del coeficiente de difusión a tiempos largos D_2^L de las esferas grandes en dependencia de la fracción molar x_2 , para diferentes volúmenes de fracción total. En todos los casos se cumple el hecho esperado de que $D_2^L < D_2^0$, y

al igual que en el caso de las esferas pequeñas podemos ver que a medida que aumenta la fracción de volumen total el coeficiente de difusión a tiempos largos disminuye. Del mismo modo que en el caso anterior, vemos como la MCT se aparta del valor exacto para el límite diluido (6.17) cuando tomamos $\Phi_T = 0,10$.

Tanto en la figura 6.12 como en 6.13 notamos que el coeficiente de autodifusión crece a medida que aumentamos la fracción molar de esferas grandes, para cualquier fracción de volumen total. Esto puede entenderse del hecho de que cuando remplazamos cierta fracción de volumen de esferas pequeñas por la misma fracción de volumen de esferas grandes, lo que estamos haciendo es compactar el volumen que se encontraba distribuido entre las esferas pequeñas en una esfera grande, quedando disponible mayor volumen libre para el movimiento ya sea de esferas pequeñas o de esferas grandes, facilitando así la difusión.

6.4.3. Interdifusión

La interdifusión es uno de los fenómenos de mayor interés al estudiar mezclas coloidales, ya que este no se encuentra en sistemas monodispersos. Definimos la interdifusión o difusión de intercambio como el proceso que media en la relajación de las fluctuaciones térmicas, en la concentración relativa de las componentes en una mezcla coloidal, al rededor de su valor de equilibrio [47].

Las pequeñas fluctuaciones en la concentración relativa local de partículas tipo 1 (esferas pequeñas) con respecto a la componente 2 (esferas grandes) se encuentran cuantificadas por la variable de concentración relativa microscópica:

$$\rho_{in}(\mathbf{q}, t) \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} [x_2 \rho_1(\mathbf{q}, t) - x_1 \rho_2(\mathbf{q}, t)], \quad (6.19)$$

con $N = N_1 + N_2$ y la fracción molar $x_\alpha = N_\alpha/N$. Notemos que como es de esperarse $\langle \rho_{in}(\mathbf{q}, t) \rangle = 0$. El proceso de interdifusión está relacionado con la relajación de $\rho_{in}(\mathbf{q}, t)$, cuya descorrelación en el tiempo está descrita por la función de autocorrelación de interdifusión

$$\begin{aligned} S_{in}(q, t) &= \langle \rho_{in}(\mathbf{q}, t) \rho_{in}(-\mathbf{q}, 0) \rangle \\ &= x_1 x_2 [x_2 S_{11}(q, t) + x_1 S_{22}(q, t) - 2(x_1 x_2)^{1/2} S_{12}(q, t)]. \end{aligned} \quad (6.20)$$

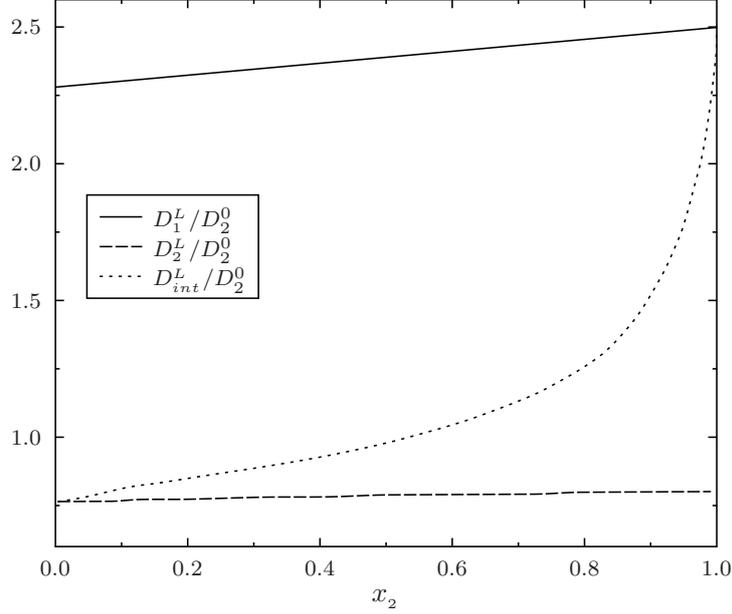


Figura 6.14: Coeficiente de interdifusión a tiempos largos D_{int}^L en función de la fracción molar de esferas grandes, para una fracción de volumen total $\Phi_T = 0,10$ y $\lambda = 1/3$. El mismo se compara con los coeficientes de autodifusión a tiempos largos para ambas especies.

La función de interdifusión $S_{in}(q, t)$ se conoce en la literatura sobre scattering de rayos X o de neutrones como factor de estructura dinámico concentración-concentración de Bhatia-Thornton $S_{cc}(q, t)$. La ecuación (6.20) está definida para mezclas binarias; una generalización de esta para $m > 2$ componentes ha sido descrita por Bhatia en [48].

En el régimen de tiempos largos y números de onda pequeños, la interdifusión se encuentra caracterizada por el coeficiente de interdifusión a tiempos largos D_{int}^L . Este coeficiente cuantifica el decaimiento a tiempos largos de la función de interdifusión

$$S_{in}(q, t) \propto \exp[-q^2 D_{int}^L t]. \quad (6.21)$$

De la ecuación (6.21) vemos que del decaimiento exponencial de $S_{in}(q, t)$ se deduce que el coeficiente de interdifusión para tiempos largos D_{int}^L está

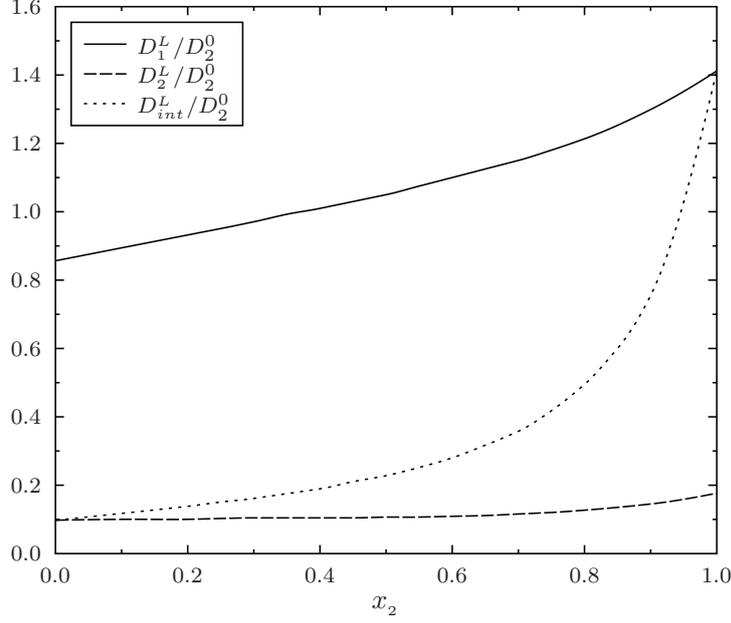


Figura 6.15: Coeficiente de interdifusión a tiempos largos D_{int}^L en función de la fracción molar de esferas grandes, para una fracción de volumen total $\Phi_T=0,40$ y $\lambda=1/3$. El mismo se compara con los coeficientes de autodifusión a tiempos largos para ambas especies.

determinado por:

$$D_{int}^L = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{q \rightarrow 0} \left[-\frac{1}{q^2} \frac{\partial}{\partial t} \ln S_{in}(q, t) \right] = \frac{\Lambda_{int}^L}{S_{in}(0)}. \quad (6.22)$$

En el segundo término de la ecuación anterior, D_{int}^L se expresa como el producto de un factor cinético, Λ_{int}^L , y del factor termodinámico $1/S_{in}(q=0)$. Tal como se deduce en [1], el factor cinético puede expresarse en término de las movibilidades a tiempos largos del siguiente modo:

$$\Lambda_{int}^L = k_B T x_1 x_2 [x_2 \mu_{11}^L + x_1 \mu_{22}^L - 2(x_1 x_2)^{1/2} \mu_{12}^L]. \quad (6.23)$$

Recordemos que la matriz de movibilidades parciales a tiempos largos ha sido definida en la ecuación (3.58). Para el caso del límite diluido, G. Nägele *et al* en [1] obtienen el siguiente resultado para una mezcla binaria de esferas

duras:

$$\begin{aligned} \frac{\Lambda_{\text{int}}^L}{x_1 x_2} = & (x_2 D_1^L + x_1 D_2^L) - \frac{4}{3} (x_2 \Phi_1 D_1^0 + x_1 \Phi_2 D_2^0) \\ & + \frac{2}{3} (x_1 x_2)^{1/2} (\Phi_1 \Phi_2)^{1/2} D_1^0 \frac{(1 + \lambda_{12})^2}{(\lambda_{12})^{3/2}}. \end{aligned} \quad (6.24)$$

Una mezcla binaria ideal está caracterizada por $\Lambda_{\text{int}}^L \propto (x_2 D_a^L + x_1 D_2^L)$, es decir, Λ_{int}^L puede expresarse solamente en términos de los coeficientes de autodifusión [2, 47]. Un ejemplo trivial de una mezcla binaria ideal es una suspensión de partículas no interactuantes, donde $D_{\text{int}}^L = (x_2 D_1^0 + x_1 D_2^0)$. La ecuación (6.24) nos dice que una mezcla binaria de esferas duras es no ideal aún para pequeños valores de Φ_T . El resultado ideal es sólo posible cuando $a_1 = a_2$, es decir, para partículas idénticas, pero este ya sería el caso de un sistema monodisperso.

En la figura 6.14 observamos el comportamiento del coeficiente de interdifusión a tiempos largos para una fracción de volumen total fijada en $\Phi_T = 0,10$ y un cociente entre radios $\lambda = 1/3$, en dependencia de la fracción molar x_2 de partículas grandes. Puede verse del gráfico, cómo el coeficiente de interdifusión es igual al coeficiente de autodifusión a tiempos largos de las partículas grandes cuando $x_2 \rightarrow 0$; mientras que $D_{\text{int}}^L \rightarrow D_1^L$ para $x_2 \rightarrow 1$. Es decir que el coeficiente de interdifusión se reduce a los coeficientes de autodifusión en los casos límite de que alguna de las componentes se encuentre infinitamente diluida.

Lo discutido con anterioridad puede aplicarse también a la figura 6.15, donde se observa el comportamiento del coeficiente de interdifusión a tiempos largos para un sistema con una fracción total de volumen de $\Phi_T = 0,40$. Recordemos que en ambos casos tenemos que $\lambda = 1/3$.

6.4.4. Viscoelasticidad en sistemas policomponentes

En esta subsección procederemos de manera similar a la tomada para el caso monocomponente, describiendo en primera instancia el límite diluido. Considerando el menor orden en Φ_T , tenemos el siguiente resultado para esferas duras: $dC_{\alpha\beta}(k)/dk = 4\pi(n_\alpha n_\beta)^{1/2} \sigma_{\alpha\beta}^4 j_2(k\sigma_{\alpha\beta}) / (k\sigma_{\alpha\beta})$, donde j_2 es la función esférica de Bessel de segundo orden. Haciendo uso de la ecuación

(5.40), obtenemos el siguiente resultado para la función relajación en el marco de la MCT:

$$\begin{aligned} \Delta\eta(t) = & \frac{4\pi k_B T}{15} \sum_{\alpha,\beta=1}^m n_\alpha n_\beta \sigma_{\alpha\beta}^8 \int_0^\infty dk \\ & \times k^4 \left(\frac{j_2(k\sigma_{\alpha\beta})}{k\sigma_{\alpha\beta}} \right)^2 e^{-k^2[D_\alpha^0 + D_\beta^0]t} + \mathcal{O}(\Phi_T^3). \end{aligned} \quad (6.25)$$

Si integramos la ecuación anterior en el tiempo, llegamos a la siguiente expresión válida para una mezcla de esferas duras en el límite diluido en el marco de la MCT:

$$\frac{\Delta\eta}{\eta^0} = f \sum_{\alpha,\beta=1}^m \Phi_\alpha \Phi_\beta F(\lambda_{\alpha\beta}) + \mathcal{O}(\Phi_T^3), \quad (6.26)$$

con la función

$$F(x) = \frac{(1+x)^4}{16x^2}, \quad (6.27)$$

y $\lambda_{\alpha\beta} = \sigma_\alpha/\sigma_\beta = \lambda_{\beta\alpha}^{-1}$. El prefactor f , al igual que en el caso monodisperso, es igual a $f = 36/25$.

La expresión exacta para la parte potencial de $\Delta\eta$ en una mezcla diluida de esferas duras sin HI está dada por [46]

$$\frac{\Delta\eta}{\eta^0} = \sum_{\alpha,\beta=1}^m \Phi_\alpha \Phi_\beta I_{\alpha\beta} + \mathcal{O}(\Phi_T^3), \quad (6.28)$$

con

$$I_{\alpha\beta} = -\frac{9}{40} F(\lambda_{\alpha\beta}) \int_2^\infty ds s^3 e^{-u_{\alpha\beta}(s)/k_B T} f_{\alpha\beta}(s) \frac{d}{ds} \left(\frac{u_{\alpha\beta}(s)}{k_B T} \right), \quad (6.29)$$

y $s = 2r/(a_\alpha + a_\beta)$. Además, $f_{\alpha\beta}(s)$ es una función independiente del cociente entre los radios de las esferas $\lambda_{\alpha\beta}$ y está dada analíticamente por $f_{\alpha\beta}(s) = (32/3)s^{-3}$ [32, 49]. Utilizando esta expresión, junto con $e^{-u_{\alpha\beta}(s)/k_B T} = \Theta(s-2)$, obtenemos la ecuación (6.26) pero con f igual a 1,4.

Examinaremos ahora el comportamiento de $\Delta\eta$ para una mezcla de esferas duras sin HI para una fracción total de volumen fija Φ_T y un cociente entre radios $\lambda = \sigma_1/\sigma_2$ también fijo, como función de la fracción molar x_2 . Para este caso $\Delta\eta$ asume la forma cuadrática

$$\frac{\Delta\eta}{\eta^0} = f\Phi_T^2 [x_2^2 + (1-x_2)^2 + 2x_2(1-x_2)F(\lambda)] + \mathcal{O}(\Phi_T^3), \quad (6.30)$$

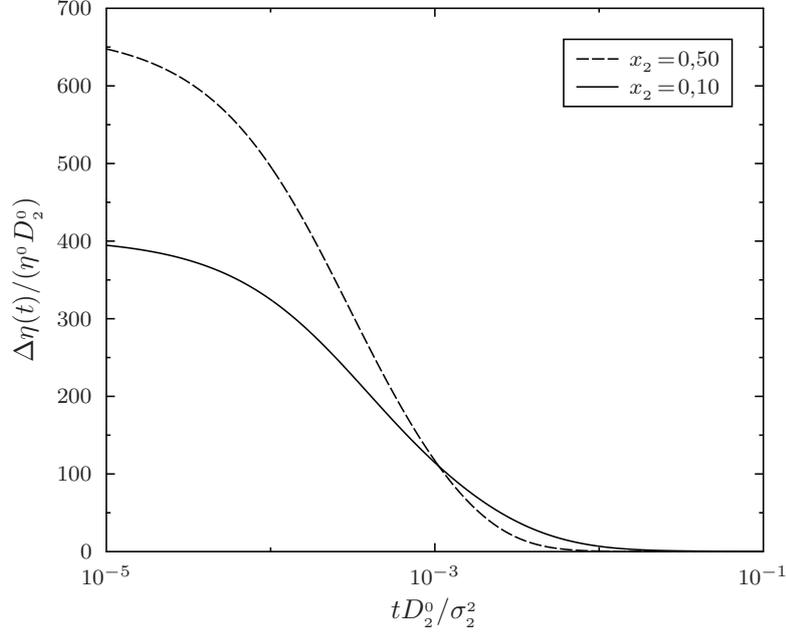


Figura 6.16: Función relajación $\Delta\eta(t)$ dependiente del tiempo dado por la ecuación (5.40) en el marco de la MCT, para una fracción total de volumen $\Phi_T=0,40$ y $\lambda=1/3$. La línea sólida corresponde a una fracción molar $x_2=0,10$ de esferas grandes, mientras que la línea punteada a $x_2=0,50$.

donde $x_2 \in [0, 1]$. De esto se sigue que $\Delta\eta(x_2)/\eta^0$ es simétrico con respecto al valor intermedio $x_2=1/2$, en donde alcanza su máximo valor $\frac{1}{2}f(\Phi_T)^2(1+F(\lambda))$. El máximo valor de $\Delta\eta$ ocurre cuando la fracción de volumen total se encuentra equiparticionada entre las dos componentes. Como $F(\lambda)$ alcanza su valor mínimo para $\lambda=1$, y como crece monótonamente sin una cota para $\lambda \rightarrow \infty$ o para $\lambda \rightarrow 0$, el máximo de $\Delta\eta$ crece sin cota alguna para asimetrías crecientes en el tamaño de las partículas.

Wagner y Woutersen [49] han probado que si tomamos en cuenta la interacciones hidrodinámicas entre dos cuerpos en el límite diluido para una mezcla binaria de esferas duras, el máximo de $\Delta\eta$ en $x_2=1/2$ cambia a un mínimo luego de que se incrementa la asimetría más allá de cierto valor. Este cambio cualitativo en el comportamiento de $\Delta\eta$ como función de la fracción molar es causado por el campo cercano HI, el cual tiende a apantallar las partículas pequeñas del flujo de cizalla aplicado cuando se encuentran

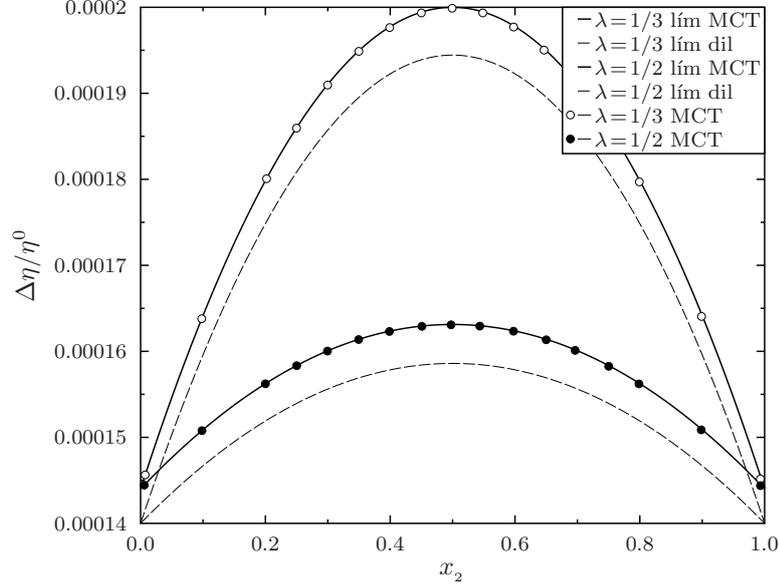


Figura 6.17: Parte potencial de la viscosidad $\Delta\eta/\eta^0$ dependiente de la fracción molar de partículas grandes para el caso diluido ($\Phi_T = 0,0001$) en el marco de la MCT. Se comparan los resultados en el límite MCT (líneas sólidas), los resultados numéricos (círculos) y los valores exactos en el límite exacto (líneas punteadas) para dos cocientes entre radios diferentes.

próximas a las partículas más grandes de la mezcla.

En la figura 6.16 puede verse el comportamiento de función de relajación $\Delta\eta(t)$ para el caso particular en que tenemos una fracción total de volumen $\Phi_T = 0,40$ y $\lambda = 1/3$, calculada a partir de la expresión (5.40) encontrada en el marco de la MCT, para dos fracciones molares x_2 diferentes. Luego integramos en todo en rango temporal para obtener el aporte a la parte potencial de la viscosidad para cada valor de x_2 .

En la figura 6.17 se presenta el comportamiento de la parte potencial de la viscosidad para el caso de una fracción total de volumen $\Phi_T = 0,0001$, para dos radios entre partículas diferentes. Este caso nos sirve para comparar el resultado obtenido en la aproximación de límite diluido para la MCT en la expresión (6.30), con el resultado obtenido de resolver la ecuación (5.40) de manera numérica y con la expresión analítica exacta para este límite dada en (6.28); en el gráfico observamos un acuerdo muy bueno entre el límite

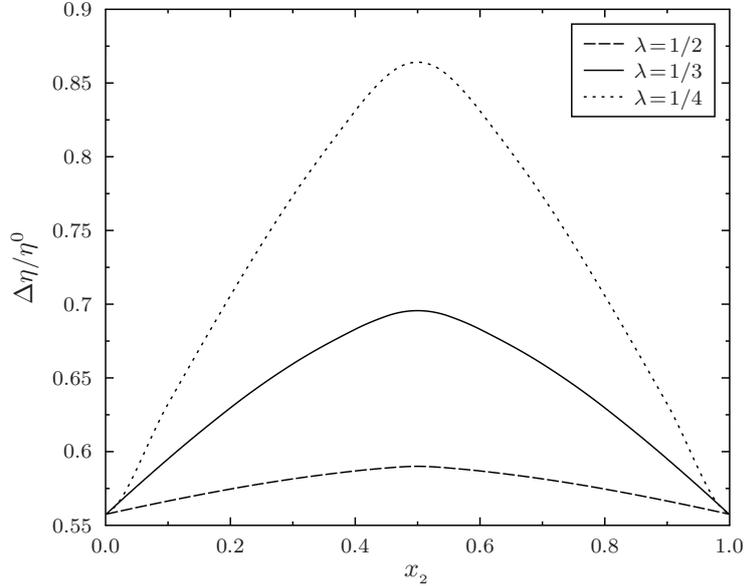


Figura 6.18: Parte potencial de la viscosidad $\Delta\eta/\eta^0$ dependiente de la fracción molar de partículas grandes para una fracción total de volumen de $\Phi_T=0,20$ en el marco de la MCT.

MCT y el resultado numérico, mientras que al comparar con el resultado exacto vemos un buen acuerdo cualitativo pero no así cuantitativo, debido esto solamente a la diferencia en el prefactor f ya mencionado. Vemos además que $\Delta\eta/\eta^0$ presenta la forma cuadrática esperada y es simétrica respecto al máximo que se encuentra en $x_2=1/2$. Además, al compararse los resultados para los dos radios entre partículas, comprobamos que cuanto mayor es la asimetría entre las partículas el máximo tiende a crecer, y más aún, hemos visto que crece sin cota alguna para el caso en el que no consideramos HI.

En las figuras 6.18 y 6.19 se presenta el comportamiento de la parte potencial de la viscosidad $\Delta\eta/\eta^0$ para el caso que no es infinitamente diluido, con dos fracciones de volumen total diferentes: $\Phi_T=0,20$ y $\Phi_T=0,40$. Puede verse que la viscosidad sigue siendo simétrica respecto al valor $x_2=1/2$. En los mismos gráficos podemos observar como varía el comportamiento para diferentes cocientes entre radios: $\lambda=1/2$, $\lambda=1/3$ y $\lambda=1/4$; donde sigue siendo válido que a medida que aumentamos la asimetría entre las componentes el máximo de $\Delta\eta/\eta^0$ crece. Notemos además que los valores extremos ($x_2=0$

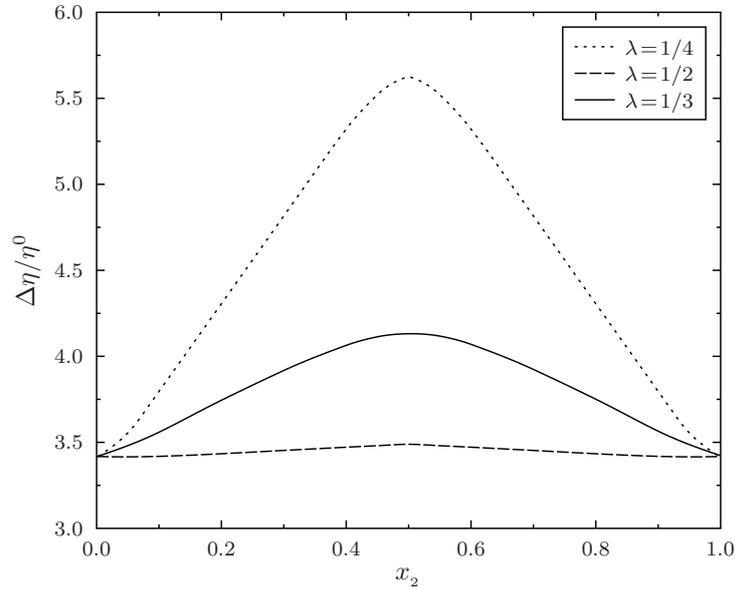


Figura 6.19: Parte potencial de la viscosidad $\Delta\eta/\eta^0$ dependiente de la fracción molar de partículas grandes para una fracción total de volumen de $\Phi_T = 0,40$ en el marco de la MCT.

y $x_2 = 1$) representan el caso en el que tenemos sólo un tipo de partícula; es por esto que vemos que en los extremos recuperamos el valor de viscosidad encontrado en el caso monodisperso.

De manera análoga a Wagner y Woutersen [49] para el caso diluido, Lionberger [50] estudió la influencia de las HI entre dos o muchos cuerpos sobre la viscosidad de una mezcla coloidal binaria. Lionberger encontró que cuando se toman en cuenta estos efectos, la viscosidad de la mezcla tiende a disminuir en lugar de aumentar. Esto quiere decir, que la influencia de este tipo de interacciones es mayor que el aporte de la parte potencial. Más aún, el comportamiento deja de ser simétrico respecto al valor central de fracción molar $x_2 = 1/2$, y el mínimo (otrora máximo) se ve desplazado para valores mayores de concentración relativa de esferas grandes. Esto puede explicarse por el hecho de que al aumentar la concentración de esferas pequeñas, estas generan fuerzas de vaciamiento cuando se colocan entre las esferas grandes, induciendo una atracción efectiva entre estas, lo que se traduce en una mayor viscosidad. Si bien este comportamiento difiere del encontrado en este traba-

jo, el aporte de la parte potencial sigue teniendo influencia en el cálculo de la viscosidad, por lo que el estudio de este aporte continua siendo de relevancia para una eventual extensión del análisis que contemple las HI.

Capítulo 7

Conclusiones y Perspectivas

A lo largo de este trabajo nos hemos abocado al estudio de la dinámica y reología en mezclas de suspensiones coloidales, haciendo especial hincapié en sistemas de esferas duras donde las interacciones hidrodinámicas no son tomadas en cuenta. Con este objetivo es que presentamos el marco teórico necesario para comprender estos fenómenos, basándonos en la dinámica sobreamortiguada de Smoluchowski, para luego dar lugar a la teoría de aproximación Mode-Coupling que nos permitió encontrar un conjunto de ecuaciones para describir la evolución de la dinámica y reología de las mezclas binarias.

El paso siguiente fue resolver de manera numérica estas ecuaciones. El único dato de entrada necesario en la MCT es la matriz de factores de estructura estáticos parciales, el cual es determinado a partir de la Ecuación de Ornstein-Zernike, utilizando un método integral con la clausura de Percus-Yevick. Sobre la base de la MCT, calculamos numerosas cantidades medibles: Factores de estructura dinámicos parciales $S_{\alpha\beta}(q, t)$, funciones autointermediarias de scattering $G_{\alpha}(q, t)$, desplazamientos medios cuadráticos $W_{\alpha}(t)$, viscosidades η y diferentes propiedades de difusión para tiempos largos, tales como coeficientes de auto o interdifusión.

Todas estas propiedades, recordemos, para sistemas de esferas duras sin HI. En primera instancia se trató el caso de suspensiones monocomponentes, donde fue posible comparar los resultados con trabajos previos disponibles en la literatura. Luego se pasó a analizar el caso de sistemas multicomponentes, donde se comparó con resultados previos para el límite diluido y se

presentaron los resultados para sistemas más concentrados.

Para el caso monocomponente, los resultados obtenidos con MCT (reescaleado) muestran un acuerdo cualitativo con datos existentes obtenidos por BD. Aunque falla cuantitativamente al aplicarse a sistemas en el límite diluido. Para el caso de una mezcla binaria, vimos que la MCT revela un acuerdo cualitativo con resultados en el límite diluido para los coeficientes de difusión y la viscosidad. Para una mezcla binaria también analizamos el comportamiento del fenómeno de interdifusión para un sistema de baja concentración y otro de mayor concentración.

Habiendo resumido los resultados más importantes de este trabajo, discutiremos de manera resumida las posibles mejoras y extensiones futuras.

Todo nuestro trabajo está aplicado al caso de sistemas de esferas duras, una posibilidad factible es ampliar el estudio a sistemas de esferas cargadas o de cuerpos que presentan otro tipo de geometrías. Para calcular los datos de entrada de las ecuaciones que describen la dinámica hemos hecho uso sólo de la clausura de Perkus-Yevik. Una posibilidad es utilizar otras clausuras disponibles que permitan estudiar otro rango de concentraciones o de cocientes entre radios de las esferas donde la clausura de PY arroja resultados no físicos. Quizá el punto más importante y difícil de abordar es el de tomar en cuenta la influencia de las interacciones hidrodinámicas en la dinámica y reología de las suspensiones. Hemos señalado con anterioridad que cuando se incluyen las HI, es relevante la influencia que tiene sobre las propiedades del sistema, tal como es el caso de la viscosidad. Incorporar explícitamente o de manera efectiva las HI y las extensiones mencionadas en el tratamiento teórico ayudará a una comprensión más completa de las suspensiones coloidales multicomponentes, y por lo tanto, de los fenómenos físicos donde estas entran en juego.

Apéndice A

Memoria Irreducible asociada a Difusión Cooperativa

Derivaremos en este apéndice la relación presentada en la ecuación (3.56) entre $\mathbf{S}(q, t)$ y la matriz asociada $\mathbf{M}^{e, \text{irr}}(q, t)$ de las funciones de memoria irreducible. Con este propósito, buscaremos en primera instancia una expresión microscópica para $\mathbf{M}^{e, \text{irr}}(q, t)$.

Consideremos un conjunto $\{A^\alpha(\mathbf{R}^N)\}$ de m variables de configuración que forman los elementos de un vector columna $\mathbf{A}(\mathbf{R}^N)$, que representa una componente de Fourier de las variables conservadas del sistema. Al final del apéndice identificaremos A^α con las variables de densidad parcial $A_{\mathbf{q}}^\alpha$, para $\alpha = 1, \dots, m$. La matriz $\mathbf{S}_A(t) = \langle (e^{\hat{\Omega}_B t} \mathbf{A}) \mathbf{A}^\dagger \rangle$ de $\{A^\alpha\}$ funciones de correlación obedece la ecuación de memoria [19]

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{S}_A(t) = -\boldsymbol{\omega}_A \cdot \mathbf{S}(t) + \int_0^t du \mathbf{M}_A(t-u) \mathbf{S}_A^{-1}(0) \cdot \mathbf{S}_A(u), \quad (\text{A.1})$$

donde \mathbf{A}^\dagger es el vector que se obtiene de transponer el complejo conjugado del vector \mathbf{A} , y $\boldsymbol{\omega}_A = -\langle (\hat{\Omega}_B \mathbf{A}) \mathbf{A}^\dagger \rangle \cdot \mathbf{S}_A^{-1}(0)$ es la matriz de frecuencia a tiempos cortos que determina el comportamiento a tiempos cortos de $\mathbf{S}_A(t)$. La función de memoria $\mathbf{M}_A(t)$ está dada por:

$$\mathbf{M}_A(t) = \langle (e^{\mathcal{Q}_A \hat{\Omega}_B \mathcal{Q}_A t} \mathbf{R}) \mathbf{R}^\dagger \rangle, \quad (\text{A.2})$$

donde

$$\mathbf{R} = \mathcal{Q}_A \hat{\Omega}_B \mathbf{A} \quad (\text{A.3})$$

es el vector columna m -dimensional de las fuerzas estocásticas $\{R^\alpha\}$. Más aún, $\mathcal{Q}_A = \mathbf{1} - \mathcal{P}_A$, donde \mathcal{P}_A es el operador de proyección escalar que proyecta sobre el subespacio de las variables lentas, es decir,

$$\mathcal{P}_A(\cdots) = \langle (\cdots) \mathbf{A}^\dagger \rangle \cdot \mathbf{S}_A^{-1}(0) \cdot \mathbf{A}. \quad (\text{A.4})$$

Siguiendo el trabajo de Kawasaki [22], separamos el operador de Smoluchowski backward en dos partes

$$\hat{\Omega}_B = \hat{\Omega}_{B0} + \hat{\Omega}_{B1}, \quad (\text{A.5})$$

con $\hat{\Omega}_{B1} = \hat{\Omega}_B - \hat{\Omega}_{B0}$, y $\hat{\Omega}_{B0}$ determinado por

$$\hat{\Omega}_{B0}(\cdots) = \langle (\hat{\Omega}_B(\cdots)) \mathbf{A}^\dagger \rangle \cdot \langle (\hat{\Omega}_B \mathbf{A}) \mathbf{A}^\dagger \rangle^{-1} (\hat{\Omega}_B \mathbf{A}). \quad (\text{A.6})$$

Notamos que $\hat{\Omega}_{B0}$ y $\hat{\Omega}_{B1}$ son, al igual que $\hat{\Omega}_B$, autoadjuntos con respecto al producto unitario pesado $\langle \cdot | \cdot \rangle$, definido en la ecuación (3.21). Además $\hat{\Omega}_{B0}$ y $\hat{\Omega}_{B1}$ no son proyectores, ya que no son idempotentes.

Para poder introducir la matriz de funciones de memoria irreducible asociada con \mathbf{A} , sustituimos el operador de evolución temporal reducido $e^{\mathcal{Q}_A \hat{\Omega}_B \mathcal{Q}_A t}$ en la ecuación (A.2) por el término de la derecha de la siguiente identidad:

$$e^{\mathcal{Q}_A \hat{\Omega}_B \mathcal{Q}_A t} = e^{\mathcal{Q}_A \hat{\Omega}_{B1} \mathcal{Q}_A t} + \int_0^t du e^{\mathcal{Q}_A \hat{\Omega}_B \mathcal{Q}_A (t-u)} \mathcal{Q}_A \hat{\Omega}_{B0} \mathcal{Q}_A e^{\mathcal{Q}_A \hat{\Omega}_{B1} \mathcal{Q}_A u}. \quad (\text{A.7})$$

Esto nos lleva al resultado intermedio

$$\mathbf{M}_A(t) = \mathbf{M}_A^{\text{irr}}(t) + \int_0^t du \mathbf{M}_A^{\text{irr}}(u) \cdot \langle (\hat{\Omega}_B \mathbf{A}) \mathbf{A}^\dagger \rangle^{-1} \cdot \mathbf{M}_A(t-u). \quad (\text{A.8})$$

Aquí, $\mathbf{M}_A^{\text{irr}}(t)$ es la matriz $m \times m$ de funciones de memoria irreducible definida por

$$\mathbf{M}_A^{\text{irr}}(t) = \langle (e^{\hat{\Omega}_A^{\text{irr}} t} \mathbf{R}) \mathbf{R}^\dagger \rangle, \quad (\text{A.9})$$

donde

$$\hat{\Omega}_A^{\text{irr}} = \mathcal{Q}_A \hat{\Omega}_{B1} \mathcal{Q}_A \quad (\text{A.10})$$

es el denominado operador de Smoluchowski backward irreducible asociado con el vector \mathbf{A} de las variables dinámicas lentas. El operador $\hat{\Omega}_A^{\text{irr}}$ es autoadjunto y semidefinido negativo en el subespacio de las variables rápidas

sobre quien proyecta \mathcal{Q}_A . Como resultado, $\mathbf{M}_A^{\text{irr}}(t)$ es definido positivo y los elementos diagonales son funciones monótonamente decrecientes en el tiempo. Estas propiedades de $\mathbf{M}_A^{\text{irr}}(t)$ provienen del hecho de encontrarnos en la dinámica sobreamortiguada descrita por la ecuación de Smoluchowski [19].

Es de notar que, tanto los operadores $\hat{\Omega}_{B0}$ y $\hat{\Omega}_{B1}$, y por lo tanto $\hat{\Omega}_A^{\text{irr}}$, no están unívocamente determinados. En lugar de la ecuación (A.6), podríamos utilizar una forma alternativa de $\hat{\Omega}_{B0}$:

$$\hat{\Omega}_{B0}(\dots) = \langle (\dots) \mathbf{R}^\dagger \rangle \cdot \langle (\hat{\Omega}_B \mathbf{A}) \mathbf{A}^\dagger \rangle \cdot \mathbf{R}, \quad (\text{A.11})$$

que da lugar a la misma matriz $\mathbf{M}_A^{\text{irr}}(t)$. Más aún, como $\hat{\Omega}_{B1}$ sólo aparece en el producto simétrico $\mathcal{Q}_A \hat{\Omega}_{B1} \mathcal{Q}_A$, podemos adicionar a $\hat{\Omega}_{B1}$ un operador proporcional a \mathcal{P}_A sin modificar la forma del operador $\hat{\Omega}_A^{\text{irr}}$ que nos interesa.

En este punto es conveniente definir la matriz $\mathbf{m}_A^{\text{irr}}(t)$ de funciones de memoria irreducible adimensionales como

$$\mathbf{m}_A^{\text{irr}}(t) = -\mathbf{M}_A^{\text{irr}}(t) \cdot \langle (\hat{\Omega}_B \mathbf{A}) \mathbf{A}^\dagger \rangle^{-1}. \quad (\text{A.12})$$

Haciendo uso de esta definición podemos resolver la ecuación (A.8) para la transformada de Laplace, $\tilde{\mathbf{M}}_A(z)$, de $\mathbf{M}_A(t)$ como

$$\tilde{\mathbf{M}}_A(z) = -\tilde{\mathbf{m}}_A^{\text{irr}}(z) \cdot [\mathbf{1} + \tilde{\mathbf{m}}_A^{\text{irr}}(z)]^{-1} \cdot \langle (\hat{\Omega}_B \mathbf{A}) \mathbf{A}^\dagger \rangle, \quad (\text{A.13})$$

donde $\tilde{\mathbf{m}}_A^{\text{irr}}(z)$, es la transformada de Laplace de $\mathbf{m}_A^{\text{irr}}(t)$. Podemos relacionar $\tilde{\mathbf{m}}_A^{\text{irr}}(z)$ con la transformada de Laplace $\tilde{\mathbf{S}}_A(z)$ de $\mathbf{S}_A(t)$ combinando la ecuación (A.13) con la transformada de Laplace de la ecuación de memoria (A.1). Esto lleva al siguiente resultado:

$$\tilde{\mathbf{S}}_A(z) = [z\mathbf{1} + (\mathbf{1} + \tilde{\mathbf{m}}_A^{\text{irr}}(z))^{-1} \cdot \omega_A]^{-1} \cdot \mathbf{S}_A(0), \quad (\text{A.14})$$

donde hemos utilizado que

$$\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{m}}_A^{\text{irr}}(z) \cdot [\mathbf{1} + \tilde{\mathbf{m}}_A^{\text{irr}}(z)]^{-1} = [\mathbf{1} + \tilde{\mathbf{m}}_A^{\text{irr}}(z)]^{-1}. \quad (\text{A.15})$$

En el dominio temporal la ecuación (A.14) se torna

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{S}_A(t) = -\omega_A \cdot \mathbf{S}(t) + \int_0^t du \tilde{\mathbf{m}}_A^{\text{irr}}(t-u) \cdot \frac{\partial}{\partial u} \mathbf{S}_A(u). \quad (\text{A.16})$$

Finalmente, identificamos el vector \mathbf{A} con el vector \mathbf{A}_q de las m densidades parciales $\{A_q^\alpha\}$. Esta identificación resulta en $\mathbf{S}_A(t) = \mathbf{S}(q, t)$, $\langle (\hat{\Omega}_B \mathbf{A}) \mathbf{A}^\dagger \rangle = -q^2 \mathbf{H}(q)$, $\omega_A = q^2 \mathbf{H}(q) \cdot \mathbf{S}^{-1}(q) = q^2 \mathbf{D}^{c,S}(q)$, $\mathbf{R}_A = \mathbf{R}_q$, $\mathbf{M}_A(t) = q^2 \mathbf{M}^{c,irr}(q, t)$, y $\mathbf{m}_A(t) = q^{-2} \mathbf{M}^{c,irr}(q, t) \cdot \mathbf{H}^{-1}(q)$. Notamos que las ecuaciones (3.52–3.57) se deducen de inmediato, respectivamente, de las ecuaciones (A.8), (A.13), (A.9), (A.11), (A.16), y (A.14).

Apéndice B

Construcción del operador proyección bilineal

Se presentará a continuación la derivación de la ecuación (4.1) para el operador proyección $\hat{P}^{(2)}$ en productos bilineales de las m densidades parciales $\{A_{\mathbf{q}}^\alpha\}$. Las $A_{\mathbf{q}}^\alpha$ están definidas por la ecuación (3.38). Como $\hat{P}^{(2)}$ es un operador proyección, este debe ser idempotente y autoadjunto con respecto al producto unitario pesado definido en la ecuación (3.21). El ansatz más general para $\hat{P}^{(2)}$ es

$$\hat{P}^{(2)}(\dots) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta=1}^m \langle (\dots) A_{-\mathbf{p}}^\beta A_{-\mathbf{k}}^\alpha \rangle \times D_{\alpha\beta\gamma\delta}(k, p) A_{\mathbf{k}}^\delta A_{\mathbf{p}}^\gamma, \quad (\text{B.1})$$

con un todavía desconocido tensor $D_{\alpha\beta\gamma\delta}(k, p)$, que debe ser determinado de propiedades de los operadores proyección. La sumatoria en la ecuación (B.1) con respecto a los vectores de onda \mathbf{k} y \mathbf{p} está restringida a valores $k < p$ para impedir un doble conteo. Dado que pedimos que la idempotencia $(\hat{P}^{(2)})^2 = \hat{P}^{(2)}$ valga sólo para la aproximación de factorización, podemos utilizar el ansatz más específico

$$D_{\alpha\beta\gamma\delta}(k, p) = d_{\alpha\delta}(k) d_{\beta\gamma}(p), \quad (\text{B.2})$$

con una dependencia factorizada de k y p . Para determinar la matriz \mathbf{d} de elementos $d_{\alpha\beta}$, consideraremos en primera instancia el adjunto de $\hat{P}^{(2)}$,

determinado por

$$(\hat{P}^{(2)})^\dagger(\dots) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta=1}^m \langle (\dots) A_{-\mathbf{p}}^\beta A_{-\mathbf{k}}^\alpha \rangle \times d_{\delta\alpha}(k) d_{\gamma\beta}(p) A_{\mathbf{k}}^\delta A_{\mathbf{p}}^\gamma. \quad (\text{B.3})$$

El hecho de $\hat{P}^{(2)}$ ser autoadjunto requiere que \mathbf{d} sea una matriz simétrica. A continuación consideremos:

$$\begin{aligned} (\hat{P}^{(2)})^2(\dots) &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{p}'} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta=1}^m \sum_{\alpha', \beta', \gamma', \delta'=1}^m \langle (\dots) A_{-\mathbf{p}}^\beta A_{-\mathbf{k}}^\alpha \rangle \\ &\quad \times d_{\delta\alpha}(k) d_{\gamma\beta} d_{\delta'\alpha'} d_{\gamma'\beta'}(p) \langle A_{\mathbf{k}}^\delta A_{\mathbf{p}}^\gamma A_{-\mathbf{p}'}^{\beta'} A_{-\mathbf{k}'}^{\alpha'} \rangle A_{\mathbf{k}'}^{\delta'} A_{\mathbf{p}'}^{\gamma'}. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Para la función correlación estática a cuatro puntos en la ecuación (B.4) utilizamos la aproximación de factorización, descrita en la ecuación (4.4). De esto se sigue que

$$\begin{aligned} (\hat{P}^{(2)})^2(\dots) &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta=1}^m \langle (\dots) A_{-\mathbf{p}}^\beta A_{-\mathbf{k}}^\alpha \rangle d_{\delta\alpha}(k) \\ &\quad \times d_{\gamma\beta}(p) \sum_{\gamma', \delta'=1}^m A_{\mathbf{k}'}^{\delta'} A_{\mathbf{p}'}^{\gamma'} F_{\gamma\gamma'}(p) F_{\delta\delta'}(k), \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

con la matriz $m \times m$ \mathbf{F} cuyos elementos están dados por

$$F_{\gamma\gamma'}(p) = \sum_{\beta'=1}^m d_{\gamma'\beta'}(p) S_{\beta'\gamma}(p). \quad (\text{B.6})$$

Por el requerimiento de $(\hat{P}^{(2)})^2 = \hat{P}^{(2)}$, llegamos a la conclusión de que

$$d_{\alpha\beta}(k) = S_{\alpha\beta}^{-1}(k). \quad (\text{B.7})$$

Cómo $\hat{P}^{(2)}$ actúa sólo sobre la q -ésima componente de Fourier de las variables de densidad como $\mathbf{R}_{\mathbf{q}}$, se sigue que $\mathbf{p} = \mathbf{q} - \mathbf{k}$ debido a la invarianza traslacional. De este modo obtenemos la expresión (4.1) para el operador proyección bilineal $\hat{P}^{(2)}$.

Bibliografía

- [1] Nägele, G., Bergenholtz, J., and Dhont, J. K. G., *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 7037.
- [2] Hansen, J. P. and McDonald, I. R., *Theory of simple Liquids*, (Academic Press, London, 1986).
- [3] Salgi, P. and Rajagopalan, R., *Adv. Colloid Interface Sci.* **43** (1993) 169.
- [4] Rushbrooke, G. S. and Scoins, H. I., *Proc. Roy. Soc.* **216A** (1953) 203.
- [5] Percus, J. K. and Yevick, G. J., *Phys. Rev.* **110** (1958) 1.
- [6] Carabajal-Tinoco, M. D., *J. Chem. Phys.* **136** (2012) 094504.
- [7] Yuste, S. B., de Haro, M. L., and Santos, A., *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 3683.
- [8] Pusey, P. N., eds Hansen, J. P., Levesque, D., and Zinn-Justin, J., *Liquids Freezing and Glass Transition: II, Les Houches Sessions 1989*, (Nort-Holland, Amsterdam, 1991).
- [9] March, N. H. and Tosi, M. P., *Introduction to Liquid State Physics*, (World Scientific, New Jersey, 2002).
- [10] Landau, L. D. and Lifshitz, E. M., *Fluid Mechanics, Course of Theoretical Physics*, volume VI, (Pergamon Press, Oxford, 1966).
- [11] Dhont, J. K. G., *An Introduction to Dynamics of Colloids*, (Elsevier, Amsterdam, 1996).

-
- [12] Masters, A. J., *Mol. Phys.* **57** (1986) 303.
- [13] van Kampen, N. G., *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, (Noth-Holland, Amsterdam, 1981).
- [14] Kim, S. and Karrila, S. J., *Microhydrodynamics*, (Butterworth-Heinemann, Boston, 1991).
- [15] Risken, H., *The Fokker-Planck Equation*, (Springer, Berlin, 1978).
- [16] Zwanzig, R., *Adv. Chem. Phys.* **15** (1969) 325.
- [17] Murphy, T. J. and Aguirre, J. L., *J. Chem. Phys.* **57** (1972) 2098.
- [18] Berne, B. J. and Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*, (Wiley, New York, 1976).
- [19] Nägele, G., *Phys. Rep.* **272** (1996) 215.
- [20] Nägele, G. and Baur, P., *Physica A* **245** (1997) 297.
- [21] Cichocki, B. and Hess, W., *Physica A* **141** (1987) 475.
- [22] Kawasaki, K., *Physica A* **215** (1995) 61.
- [23] van Megen, W. and Underwood, S. M., *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 552.
- [24] Nägele, G. and Dhont, J. K. G., *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 9566.
- [25] Szamel, G. and Löwen, H., *Phys. Rev. A* **44** (1991) 8215.
- [26] Götze, W. and Sjögren, L., *Rep. Prog. Phys.* **55** (1992) 241.
- [27] Banchio, A. J., Bergenholtz, J., and Nägele, G., *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 1792.
- [28] van Megen, W. and Underwood, S. M., *Phys. Rev. E* **49** (1994) 4206.
- [29] Jackson, H. W. and Feenberg, E., *Rev. Mod. Phys.* **34** (1962) 686.
- [30] Barrat, J. L. and Latz, A., *J. Phys.: Condens. Matter* **2** (1990) 4289.

-
- [31] Mason, T. G. and Weitz, D. A., *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 1250.
- [32] Russel, W. B., Saville, D. A., and Schowalter, W. R., *Colloidal Dispersions*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).
- [33] Batchelor, G. K. and Green, J. T., *J. Fluid Mech.* **56** (1972) 401.
- [34] Cichocki, B. and Felderhof, B. U., *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 1049.
- [35] Einstein, A., *Ann. Phys.* **19** (1992) 289.
- [36] Lionberger, R. A. and Russel, W. B., *J. Rheology* **38** (1984) 1885.
- [37] Nägele, G. and Bergenholtz, J., *J. Chem. Phys.* **108** (1992) 9893.
- [38] Fuchs, M., Götze, W., Hofacker, I., and Latz, A., *J. Phys.: Condens. Matter* **3** (1991) 5047.
- [39] Cichocki, B. and Hinsén, K., *Physica A* **187** (1992) 133.
- [40] Moriguchi, I., *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 8624.
- [41] Ackerson, B. J. and Fleishman, L., *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 2675.
- [42] S. N. Hanna, W. H. and Klein, R., *Physica A* **111** (1952) 181.
- [43] Strating, P., *Phys. Rev. E* **59** (1999) 2175.
- [44] Cichocki, B. and Felderhof, B. U., *Phys. Rev. A* **43** (1991) 5405.
- [45] Imhof, A. and Dhont, J. K., *Phys. Rev. E* **52** (1995) 1662.
- [46] Batchelor, G. K., *J. Fluid Mech.* **131** (1983) 155.
- [47] Akcasu, A. Z., Nägele, G., and Klein, R., *Macromolecules* **24** (1991) 4408.
- [48] Bhatia, A. B. and Ratti, V. K., *Phys. Chem. Liq.* **6** (1977) 201.
- [49] Wagner, N. J. and Woutersen, A. T. J. M., *J. Fluid. Mechanics* **278** (1994) 174.
- [50] Lionberger, R. A., *Phys. Rev. E* **65** (2002) 061408.