

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Sobre el cálculo de funciones de memoria en la dinámica de Smoluchowski de sistemas coloidales

Tesis que presenta

Marco Antonio Ramirez Guizar

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Física

Director de tesis: Dr. José Miguel Méndez Alcaraz

Ciudad de México

Noviembre, 2022

Sobre el cálculo de funciones de memoria en la dinámica de Smoluchowski de sistemas coloidales

Marco Antonio Ramirez Guizar

16 de octubre de 2022

Agradecimientos

A mi madre Ma Patricia Guízar Gutiérrez, mi padre Antonio Ramírez Ochoa y hermana Susana Ramírez Guízar por impulsarme a seguir con mis estudios y esforzarme lo más posible. A mi tía Sandra Luz Ramírez Ochoa y tío Luis Alberto Figueroa Torres por el apoyo y compañía brindados durante mis estudios. A mi amigo Isaac Soltero Ochoa por brindarme nuevas perspectivas sobre la ciencia y la vida. A mis compañeros Isángel Toledo Méndez, Sandra Leticia Juárez Osorio, Elizabeth Grajales Martínez y José Emilio Estrada González por la ayuda brindada, compañía e intercambio cultural que ha enriquecido mi vida.

A mi asesor José Miguel Méndez Alcaraz por dirigir este trabajo de tesis y compartir conmigo tan interesantes ideas y perspectivas de la física. A mis sinodales Pedro González Mozuelos y Martín Hernández Contreras por su tiempo y recomendaciones. Al Conacyt por la beca 771684 que me permitió realizar mis estudios satisfactoriamente; al Cinvestav por todo el apoyo brindado; al Conacyt por el proyecto 237425 que financió la computadora de escritorio en la que realicé parte del trabajo. Π

Resumen

A partir del estudio de la teoría de sistemas coloidales, exploramos maneras de calcular las funciones de memoria en la dinámica de Smoluchowski para desvelar sus propiedades generales. En este trabajo, presentamos dos acercamientos para obtener funciones de memoria.

El primero a partir de simulaciones hechas con el algoritmo de Ermak y McCammon, para obtener la dinámica de nuestro sistema y calcular las funciones intermedias de dispersión y, al invertir la ecuación de memoria mediante el formalismo de la transformada de Laplace, calculamos la función de memoria. El segundo acercamiento utiliza el formalismo de contracción de la descripción para la ecuación de memoria, mediante el cual obtuvimos las formas funcionales de una memoria efectiva, la cual surge de contraer la dinámica de una parte del sistema. $_{\rm IV}$

Abstract

Starting from the study of colloidal systems theory, we explore ways to calculate memory functions in Smoluchowski dynamics to reveal their general properties. In this work, we present two approaches to obtain memory functions.

The first is from simulations made with the Ermak and McCammon algorithm, to obtain the dynamics of our system and calculate the intermediate dispersion functions and, by inverting the memory equation through the Laplace transform formalism, we calculate the memory function. The second approach uses contraction formalism for the memory equation, by which we obtained the functional forms of an effective memory, which arises from contracting the dynamics of a part of the system. \mathbf{VI}

Índice general

1. Introducción

2.	Din	ámica	coloidal, estructura y funciones de memoria	5
	2.1.	Dinám	ica de un sistema	5
		2.1.1.	Dinámica de Liouville	5
		2.1.2.	Evolución de las funciones de distribución	6
		2.1.3.	Dinámica de Fokker Planck	$\overline{7}$
		2.1.4.	Dinámica de Smoluchowski	8
		2.1.5.	Funciones de distribución reducidas	9
2.2. Algoritmo de Ermak y McCammon		Algori	tmo de Ermak y McCammon	11
		2.2.1.	Dinámica de Langevin	11
		2.2.2.	Escalas temporales	12
	2.3.	Ecuaci	ón de memoria	13
		2.3.1.	Ecuación de memoria para las funciones intermedias	
			de dispersión en la dinámica de Smoluchowski	15
3.	Con	tracció	ón de la descripción y memorias efectivas	17
	3.1.	Contra	acción de la descripción estática y potenciales efectivos .	17
		3.1.1.	Funcionales de la densidad en el ensamble Macrocanónico	17
		3.1.2.	Funciones de correlación directa y ecuación de Ornstein-	
			Zernike	21
		3.1.3.	Contracción de la descripción	22
		3.1.4.	Potenciales efectivos	23
		3.1.5.	Fuerzas de vaciado entrópico	24
	3.2.	Contra	acción de la descripción dinámica y memorias efectivas .	26
		321	Covariancia de la ecuación de memoria	26
		0.2.1.		20

1

4.	Modelos teóricos de las funciones de memoria				
	4.1.	Mezcla con memoria escalón	31		
	4.2. Mezcla con memoria exponencial				
5.	Fun	ciones de memoria a partir de simulaciones	47		
	5.1.	Sistemas coloidales estudiados	47		
		5.1.1. Discos duros y su representación suavizada	47		
		5.1.2. Sistema coloidal paramagnético en 2 dimensiones	49		
	5.2.	Funciones de memoria de sistemas monodispersos	50		
		5.2.1. Metodología en la obtención de la función de memoria	50		
		5.2.2. Resultados para discos duros	52		
		5.2.3. Resultados para coloides paramagnéticos	54		
	5.3.	Validez de las funciones de memoria obtenidas	58		
		5.3.1. Divergencia de la función de memoria en el espacio de			
		Laplace	58		
6.	Cor	nclusiones y perspectivas	63		
А.	A. Transformadas de Laplace				
	A.1. Preliminares				
	A.2.	Transformada de Laplace numérica	66		

VIII

Capítulo 1 Introducción

Un coloide, según su definición clásica, es una suspensión de partículas sólidas en un solvente líquido [1].¹ Su estructura estática en equilibrio² es determinada por el potencial efectivo de interacción entre las partículas suspendidas y de ella pueden obtenerse las propiedades coligativas [3, 5]. El esquema teórico que permite relacionar de forma determinista todas esas cantidades es la teoría de funciones de distribución [3, 6], la cual se auxilia de otras teorías³ para calcular las variables estructurales de interés, como la función de distribución radial g(r) y el factor de estructura S(q) [3].⁴ En principio, este esquema funciona correctamente, excepto en los materiales blandos, donde muchas veces no se conoce con precisión la interacción entre sus componentes.

¹En la actualidad, muchos textos han modificado esta definición y utilizan la palabra coloide como sinónimo de suspensión, por lo que una emulsión también sería un coloide, aunque se trate de partículas líquidas suspendidas en solventes líquidos [2].

²Se entiende por estructura estática en equilibrio a los promedios en el ensamble de los distintos momentos de la distribución estadística espacial de las partículas bajo estudio, tomando sólo en cuenta las correlaciones entre fluctuaciones simultáneas [3]. Si se consideran correlaciones entre fluctuaciones a tiempos distintos, entonces se habla de estructura dinámica en equilibrio [4].

³Entre las más relevantes, la teoría de ecuaciones integrales de los líquidos simples [3] y la teoría de funcionales de la densidad [3] por su uso extenso y exitoso en dichos cálculos.

⁴Estas funciones cuantifican el segundo momento o varianza de la distribución estadística de partículas en el espacio real y en el recíproco, respectivamente. Sus equivalentes dinámicos son la función de van Hove G(r,t) y el factor dinámico de estructura F(q,t)respectivamente [4]. Este último también es conocido como función intermedia de dispersión. Aquí, r es la distancia entre dos partículas, q el número de onda correspondiente y tel tiempo.

El esquema previo puede invertirse para obtener el potencial de interacción a partir de las funciones estáticas de distribución. Esto da lugar a los distintos esquemas de contracción de la descripción que permiten integrar los grados de libertad de las partículas de fondo⁵ para obtener una descripción reducida de aquellas de interés, lo cual permite obtener expresiones para los potenciales efectivos de interacción entre las últimas en términos de las funciones de estructura estática. Así, utilizando la estructura estática obtenida experimentalmente o a partir de simulaciones computacionales es posible desarrollar modelos precisos para las interacciones reales. Estos modelos, a su vez, pueden utilizarse en el esquema descrito en el párrafo anterior para generar resultados para muchos tipos de coloides.

Entre los distintos esquemas de contracción de la descripción, el basado en la teoría de ecuaciones integrales de los líquidos simples [3] tiene especial importancia para este trabajo. En él se aprovechan las propiedades de simetría de la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) [3] para facilitar la integración de grados de libertad imponiendo la condición de que el resultado final mantenga la misma forma que las ecuaciones iniciales. Es decir, exigiendo la covariancia de la ecuación de OZ bajo contracciones de la descripción [7, 8]. Este esquema ha permitido obtener expresiones precisas para las fuerzas de solvatación [9], los efectos de doble capa en sistemas cargados [10, 11] y, más recientemente, las fuerzas de vaciado entrópico [7, 8, 12, 13, 14].

La ecuación de OZ es una ecuación trascendental que permite obtener a g(r) en términos de la correlación espacial de ella misma con la función de correlación directa c(r), la cual se obtiene de las relaciones de cerradura que conectan de manera aproximada a g(r) y c(r) con el potencial de interacción u(r) [3]. El equivalente dinámico es la ecuación de memoria [15] que permite obtener la función intermedia de dispersión F(q, t) a partir de una relación trascendental en términos de la correlación temporal de ella misma con la función de memoria M(q, t) [16]. Esta última, en principio, también está determinada por u(r) y por las interacciones hidrodinámicas (IH) que no influyen en la estructura estática, pero si en la dinámica [4]. Sin embargo, no se conocen relaciones de cerradura que conecten a F(q, t) y M(q, t) con u(r)

⁵En el sentido de que no son las que consideramos en nuestro estudio. Por ejemplo, en una suspensión acuosa conviene integrar los grados de libertad de las moléculas del agua para estudiar a las partículas suspendidas. Dicha reducción de la descripción resulta en potenciales efectivos entre las partículas del soluto que contienen parámetros que dependen de las componentes integradas, como es el caso de la constante dieléctrica en la interacción coulombiana entre cargas inmersas en un medio dieléctrico.

y las IH, por lo que su obtención y modelado precisos representan uno de los mayores retos en el estudio de la dinámica de sistemas coloidales.

Aunque la obtención precisa de M(q, t) para un sistema monodisperso es un problema abierto [17], en 2015 se desarrolló un formalismo de contracción de la descripción en mezclas coloidales que permite encontrar expresiones analíticas para las memorias efectivas en términos de las funciones de estructura, estática y de las funciones de memoria del sistema antes de la contracción [18], aprovechando las similitudes entre las ecuaciones de OZ y de memoria. En este contexto, en esta tesis trabajamos a lo largo de dos hilos conductores: (a)La obtención de M(q, t) a partir de la ecuación de memoria para sistemas monodispersos y (b)la corroboración de los desarrollos analíticos en el planteamiento de la contracción de la descripción en el marco de la ecuación de memoria. El objetivo principal de la tesis es explorar diversas rutas para calcular la función de memoria y analizar su dependencia en los parámetros físicos del sistema, como la concentración, etc.

Para trabajar en el primer hilo convertimos la ecuación de memoria, que es integro-diferencial en el tiempo, en una ecuación algebraica en el espacio de Laplace. Esto permite despejar a M(q, z) en términos de F(q, z).⁶ Simultáneamente realizamos simulaciones de dinámica browniana [19] de sistemas bidimensionales de discos duros [20] y partículas paramagnéticas [21], en ambos casos sin IH. Del análisis estadístico de las configuraciones generadas durante la simulación obtenemos F(q, t) para usarlo en la obtención de M(q, t), según lo descrito al inicio de este párrafo. El protocolo es bastante directo, pero implica el cálculo numérico de transformadas de Laplace (TL) de datos ruidosos y limitados.⁷

Como las funciones base en la TL son exponenciales, esta es extremadamente sensible a los tiempos largos. De hecho, el problema de la TL numérica de datos ruidosos y limitados es, en buena medida, un problema abierto en el análisis numérico [22, 23] y buena parte de los esfuerzos invertidos en esta tesis fueron para investigar diversos métodos y aplicar los más confiables al cálculo de M(q, t). Anteriormente se hizo un esfuerzo similar con ayuda del análisis de Fourier [17], pero las limitaciones numéricas no permitieron dilu-

 $^{^{6}\}mathrm{Aqu}\acute{i},\,M(q,z)$ y F(q,z) son las transformadas de Laplace de M(q,t) y F(q,t), respectivamente.

⁷La función F(q, t) que se obtiene de las simulaciones es ruidosa y llega hasta un cierto tiempo de corte. La demanda numérica que implican los esfuerzos por disminuir el ruido y alargar el tiempo de corte es considerable, por lo que en ese punto estamos muy limitados por el poder de cómputo disponible y los tiempos oficiales de graduación.

cidar correctamente la memoria de los modos colectivos [17, 18]. Sabemos de antemano que los resultados actuales no permitirán que resolvamos el problema con el análisis de Laplace, pero acumularemos evidencias y puntos de vista alternativos que eventualmente podrían permitir lograrlo.

Al trabajar en el segundo hilo reprodujimos detalladamente todos los cálculos involucrados en la contracción de la descripción de la ecuación de memoria [18]. Esto nos permitió identificar y corregir un error cometido al aplicar el formalismo al caso en que las memorias desnudas se modelan como escalones [18].⁸ Además, en un ejercicio puramente académico, asignamos valores numéricos a distintos modelos de memorias desnudas para afinar el cálculo numérico de las memorias efectivas usando las ecuaciones que surgen de la contracción.

En cuanto a la construcción de la tesis, en el Capítulo 2 presentamos un resumen de los conceptos, modelos, teorías y métodos relacionados con las funciones de estructura estática y dinámica, así como con los distintos esquemas de evolución de los sistemas coloidales. En particular, explicamos la dinámica de Smoluchowski y los algoritmos de simulación de dinámica browniana.

En el Capítulo 3 se presentan los formalismos de contracción de la descripción en los contextos de las ecuaciones de OZ y de memoria, así como las expresiones que con ellos se obtienen para los potenciales efectivos de interacción y las memorias efectivas como función de las variables desnudas. En el Capítulo 4 se aplica dicho formalismo para obtener memorias efectivas a partir de los modelos escalón y exponencial para las memorias desnudas.

En el Capítulo 5 se muestran los resultados del cálculo de las funciones de memoria para sistemas monodispersos a partir del análisis estadístico de las simulaciones de dinámica browniana de sistemas bidimensionales de discos duros y partículas paramagnéticas, sin IH. El Capítulo 6 contiene una serie de conclusiones y perspectivas.

En el apéndice A se hace un resumen de los métodos matemáticos utilizados en esta tesis para el cálculo numérico de la transformada de Laplace de nuestros datos. Aunque este material se encuentre en el apéndice, su búsqueda bibliográfica, estudio e implementación representan buena parte del trabajo realizado en esta tesis.

⁸Antes de la contracción se asume que tenemos una mezcla de M componentes. A todas sus variables se les conoce como desnudas. Después de integrar los grados de libertad de M-N especies, nos queda una mezcla efectiva de N componentes. Sus variables se conocen como efectivas o vestidas.

Capítulo 2

Dinámica coloidal, estructura y funciones de memoria

En este capítulo, se presentan distintos niveles de descripción sobre la dinámica de una suspensión coloidal, desde considerar las posiciones y momentos de todas las partículas de la suspensión, hasta sólo considerar las posiciones de los coloides. También se presenta parte del desarrollo teórico del algoritmo de Ermak y McCammon, el cual nos permite simular soluciones coloidales a partir de una ecuación en diferencias finitas para los vectores posición. Finalmente, mediante la teoría de operadores de Mori y Zwanzig se presentan las funciones de memoria y la ecuación de memoria, tanto en su caso general como en la dinámica de Smoluchowski para las funciones intermedias de dispersión.

2.1. Dinámica de un sistema

2.1.1. Dinámica de Liouville

Consideremos un sistema constituido por N partículas con vectores posición $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N$ y momentos $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, ..., \mathbf{p}_N$. El Hamiltoniano del sistema es

$$H(\mathbf{r}_{i},\mathbf{p}_{i}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_{i}^{2}}{2m_{i}} + \sum_{i< j}^{N} u_{ij}(\mathbf{r}_{i},\mathbf{r}_{j}) + \Phi(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2},...,\mathbf{r}_{N}),$$
(2.1)

donde m_i es la masa de la partícula i, u_{ij} el potencial de interacción entre las partículas $i, j, y \Phi$ el potencial de interacción entre las partículas del sistema

con agentes externos. Cualquier variable dinámica de nuestro sistema estará determinada por las coordenadas mecánicas de todo el sistema. Consideremos una variable A, su evolución temporal está dada por

$$\frac{dA}{dt} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} \cdot \frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial \mathbf{p}_i}{\partial t} \cdot \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} \right) + \frac{\partial A}{\partial t}.$$
(2.2)

Usando las ecuaciones de Hamilton [24]

$$\frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \quad y \quad \frac{\partial \mathbf{p}_i}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i},$$

podemos escribir la ecuación de evolución de la variable A como sigue

$$\frac{dA}{dt} = \mathscr{L}A + \frac{\partial A}{\partial t},\tag{2.3}$$

donde

$$\mathscr{L} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_{i}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{i}} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_{i}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_{i}} \right)$$
(2.4)

Cuando la variable A no depende explícitamente del tiempo, la solución de la ecuación (2.3) está dada por

$$A(t) = \exp(\mathscr{L}t)A(0). \tag{2.5}$$

La relevancia del operador exponencial de la ecuación (2.5) consiste en evolucionar el valor de la variable A desde un tiempo inicial t = 0 hasta un tiempo posterior t. La evolución de la variable A se da mediante la de los vectores posición y momento de cada una de las partículas. A este conjunto de vectores se le suele denominar como espacio fase, y un vector de dicho espacio se compone de la siguiente forma $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, ..., \mathbf{p}_N)$ [15].

2.1.2. Evolución de las funciones de distribución

Como la evolución de un sistema puede describirse a partir del espacio fase, puede utilizarse éste para describir la dinámica del sistema. Debido a la gran cantidad de partículas que conforman al sistema, es imposible conocer de forma precisa el punto del espacio fase en que se encuentra el sistema en cada momento. Debido a esta incertidumbre, se opta por una descripción probabilística, donde a cada punto del espacio fase se le asigna una densidad

2.1. DINÁMICA DE UN SISTEMA

de probabilidad de que el sistema tenga esa configuración. La densidad de probabilidad está determinada por las funciones de distribución.

Dada w_N una función de distribución, la probabilidad de que cada partícula se encuentre en una vecindad del vector **R** está dada por [3]

$$P(\mathbf{R}) = w_N(\mathbf{R})d\mathbf{R}.$$
(2.6)

Mediante la función de distribución, se define el promedio de una variable A como

$$\langle A \rangle = \int A(\mathbf{R}) w_N(\mathbf{R}) d\mathbf{R}.$$
 (2.7)

La función de distribución conserva su probabilidad en todo momento, debido a que se mantiene constante el número de partículas del sistema. Esto se expresa como

$$\int w_N(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = 1. \tag{2.8}$$

Si derivamos respecto al tiempo y utilizando la regla de la cadena obtenemos

$$\frac{\partial w_N}{\partial t} + \mathscr{L} w_N = 0. \tag{2.9}$$

Esta ecuación puede reescribirse para dar paso al teorema de Liouville [24]

$$\frac{dw_N}{dt} = 0, (2.10)$$

cuya solución es

$$w_N(t) = \exp(-\mathscr{L}t)w_N(0). \tag{2.11}$$

De esta forma, en vez de evolucionar una variable del sistema, evolucionamos la función de distribución¹ y a partir de ésta obtenemos el valor promedio de la variable. Nótese el cambio en el signo del exponente respecto a la ecuación (2.5).

2.1.3. Dinámica de Fokker Planck

En una suspensión coloidal, como las partículas del solvente son muy pequeñas comparadas con los coloides, éstas se mueven mucho más rápido y sus tiempos de relajación para establecer su equilibrio termodinámico son

 $^{^1\}rm{Esto}$ es equivalente a evolucionar la configuración del sistema y a partir de esto obtener el valor esperado de la variable.

mucho menores comparados con los tiempos de relajación de las partículas coloidales. Por lo anterior, es de interés una descripción del sistema en la cual dejamos de fondo las partículas del solvente y nos enfocamos sólo en la descripción de las partículas coloidales. Esto se realiza mediante la integración de los grados de libertad de las partículas del solvente [25], obteniéndose una función de distribución para las partículas coloidales f_N , la cual cumple con la siguiente ecuación

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \mathcal{Q}f_N = 0, \qquad (2.12)$$

con

$$\mathcal{Q} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\mathbf{p}_{i}}{m_{i}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{i}} + \mathbf{F}_{i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_{i}} \right) - k_{B}T \sum_{i,j=1}^{N} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_{i}} \cdot \zeta_{ij} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_{j}} + \frac{\mathbf{p}_{j}}{m_{j}k_{B}T} \right), \quad (2.13)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y ζ_{ij} es el tensor de fricción hidrodinámico. La ecuación (2.12) es conocida como ecuación de Fokker-Planck Observamos que, dependiendo del detalle con que describamos el sistema, el operador de evolución será distinto.

2.1.4. Dinámica de Smoluchowski

En una suspensión coloidal, las partículas coloidales sufren cambios en sus posiciones y momentos debido a la interacción entre ellas, con agentes externos y con el propio solvente. Una característica particular es que, debido al solvente, los momentos de las partículas coloidales tienen tiempos de relajación mucho menores que los de las posiciones, por lo cual puede ser de interés sólo describir las posiciones de las partículas coloidales. Esto se hace integrando los grados de libertad de los momentos de las partículas coloidales. Después de realizar dicho proceso, se obtiene la nueva función de distribución ξ_N [25] cuya ecuación de evolución es

$$\frac{\partial \xi_N}{\partial t} + \mathcal{O}\xi_N = 0, \qquad (2.14)$$

 con

$$\mathcal{O} = \sum_{i,j=1}^{N} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{i}} \cdot \mathbf{D}_{ij} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{j}} - \frac{\mathbf{F}_{j}}{k_{B}T}\right), \qquad (2.15)$$

donde \mathbf{D} es el tensor de difusión hidrodinámico, relacionado con el tensor de fricción hidrodinámico mediante la siguiente ecuación matricial

$$\mathbf{D} = k_B T \boldsymbol{\zeta}^{-1}. \tag{2.16}$$

La ecuación (2.14) es conocida como ecuación de Smoluchowski.

2.1.5. Funciones de distribución reducidas

Después de un tiempo, una función de distribución puede alcanzar su estado de equilibrio, en el cual ya no depende del tiempo y sólo tendremos dependencia de los vectores posición de las partículas. Este caso es de interés pues nos da información de la estructura del sistema. En ocasiones, se estudia sólo un subconjunto del total de partículas, lo cual nos lleva a definir una función de distribución reducida que se obtiene al integrar los grados de libertad de las partículas que no se consideran para el análisis [3]:

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \int \rho_N(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}^{(N-n)}.$$
 (2.17)

La cantidad $\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n)d\mathbf{r}^n$ indica la probabilidad de encontrar al conjunto de *n* partículas en el elemento de espacio fase $d\mathbf{r}^n$, independientemente de las coordenadas de las N - n partículas restantes. Como estas funciones sólo dependen de las posiciones de las partículas, pueden considerarse densidades de partículas. De la definición (2.17) se tiene que

$$\int \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n = \frac{N!}{(N-n)!}.$$
(2.18)

En particular, para n = 1

$$\int \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \tag{2.19}$$

Por lo tanto, para un fluido uniforme coincide con la densidad de partículas

$$\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) = N/V = \rho.$$
(2.20)

Podemos definir la función de distribución de partículas $g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ [3] en términos de las densidades de partículas como

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_n)}{\prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_i)}.$$
(2.21)

En el caso de sistemas homogéneos, se reduce a

$$\rho^n g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n).$$
(2.22)



Figura 2.1: Función de distribución radial para un sistema de partículas paramagnéticas confinadas en un plano. La distancia r
 está escalada con la separación promedio entre partículas
 $d = \rho^{-1/2}$

Un caso de particular interés es n = 2. Si consideramos al sistema homogéneo, en vez de usar los vectores posición de dos partículas, el parámetro relevante es la distancia entre ellas r_{12} . Luego, la función $g^{(2)}(r_{12}) \equiv g(r)$ cumple con la siguiente propiedad en el caso de dos dimensiones [6]

$$\int \rho g(r) 2\pi r dr = N - 1, \qquad (2.23)$$

lo cual indica que la función g(r) está relacionada con la concentración de partículas que hay a una distancia r de una partícula en el origen. Más aun, la cantidad $\rho g(r) 2\pi r dr$ es la cantidad de partículas que hay entre una distancia r y r + dr. Por lo tanto, mediante esta función podemos ver en qué regiones hay concentraciones más altas de partículas y regiones donde prácticamente no hay partículas. Esto puede apreciarse en la Figura 2.1.²

 $^{^2\}mathrm{M}\acute{a}s$ adelante se explican los parámetros del tipo de sistemas utilizados para crear la Figura 2.1

2.2. Algoritmo de Ermak y McCammon

2.2.1. Dinámica de Langevin

Si tenemos una partícula inmersa en un solvente, ésta experimentará una fuerza debido a las interacciones con las partículas del solvente. La forma de incorporar dichas interacciones en la descripción es mediante el tensor de fricción hidrodinámico y una fuerza aleatoria. Además, dicha partícula también experimenta las fuerzas ejercidas por las otras partículas inmersas en el solvente. Por lo tanto, al considerar un sistema de n_d dimensiones con N partículas en el solvente, su ecuación de evolución es [26]

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = \sum_{j=1}^{n_d N} \zeta_{ij} v_j + F_i + \sum_{j=1}^{n_d N} \alpha_{ij} f_j, \qquad (2.24)$$

donde los índices van sobre cada una de las componentes de cada vector. Las fuerzas aleatorias f_j están descritas por una distribución gaussiana que cumple con lo siguiente

$$\langle f_j \rangle = 0, \tag{2.25}$$

$$\langle f_i(t)f_j(t')\rangle = 2\delta_{ij}\delta(t-t'), \qquad (2.26)$$

mientras que los coeficientes α_{ij} están relacionados con el tensor de fricción hidrodinámico mediante [27]

$$\zeta_{ij} = \frac{1}{k_B T} \sum_{l=1}^{n_d N} \alpha_{il} \alpha_{lj}.$$
(2.27)

Otra forma de expresar la ecuación de movimiento es la siguiente

$$\sum_{j=1}^{n_d N} \tau_{ij} \frac{dv_j}{dt} = -v_i + \frac{1}{k_B T} \sum_{j=1}^{n_d N} D_{ij} F_j + \sum_{j=1}^{n_d N} \sigma_{ij} f_j, \qquad (2.28)$$

donde definimos las siguientes cantidades

$$\sum_{l=1}^{n_d N} \zeta_{il} D_{lj} = k_B T \delta_{ij} \tag{2.29}$$

$$\tau_{ij} = D_{ij} m_j / k_B T, \qquad (2.30)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{k_B T} \sum_{l=1}^{n_d N} D_{il} \alpha_{lj}.$$
(2.31)

Si desarrollamos τ_{ij} en serie de taylor al rededor de la posición inicial de las partículas coloidales obtenemos

$$\tau_{ij} = \tau_{ij}^0 + \sum_{j=1}^{n_d N} \frac{\partial \tau_{ij}^0}{\partial r_l} \Delta r_l + \dots, \qquad (2.32)$$

donde $\Delta r_l = r_l(t) - r_l(0)$ y el superíndice 0 indica que las posiciones son evaluadas en t = 0 para el calculo de τ_{ij} . Los correspondientes desarrollos se realizan de igual forma para las cantidades³ D_{ij}, F_j, σ_{ij} .

Sustituir estas aproximaciones en la ecuación (2.28) nos proporciona una ecuación que sólo tiene dependencia temporal en las velocidades v_j , por lo cual podemos integrar dos veces dicha ecuación para obtener una ecuación para el desplazamiento de las partículas [26].

2.2.2. Escalas temporales

Durante el desarrollo, se tienen en cuenta tanto las coordenadas espaciales como las velocidades de las partículas, por lo cual esta ecuación aún se mantiene dentro de la descripción de Fokker Planck. En la descripción de Smoluchowski, sólo nos interesan las posiciones, por lo que son necesarias consideraciones respecto a los tiempos de relajación de las velocidades de las partículas, los cuales se dan en tiempos mucho menores a los de las posiciones. Cuando las velocidades han termalizado, sabemos que v es del orden de $(k_B T/m)^{1/2}$, mientras que los desplazamientos difusivos Δr son del orden de $(D_{ii}^0 t)^{1/2}$. Esto nos da la relación $\tau^0 v \ll \Delta r$, es decir, los desplazamientos difusivos son mucho mayores que los debidos al movimiento propio de la partícula. Bajo las consideraciones anteriores, la ecuación de evolución para las posiciones en diferencias finitas queda de la siguiente forma [26]

$$r_{i} = r_{i}^{0} + \sum_{j=1}^{n_{d}N} \frac{\partial D_{ij}^{0}}{\partial r_{j}} \Delta t + \sum_{j=1}^{n_{d}N} \frac{D_{ij}^{0} F_{j}^{0}}{k_{B}T} \Delta t + R_{i}(\Delta t).$$
(2.33)

La ecuación (2.33) es conocida como algoritmo d Ermak y McCammon.

 $^{^{3}}$ El tensor de difusión y las fuerzas dependen de las posiciones de las partículas en todo momento, por lo cual podemos discretizar su implementación a partir de evaluarlos al tiempo inicial de cada paso temporal.

2.3. Ecuación de memoria

Dadas dos variables mecánicas $A \ge B$ dependientes del tiempo, definimos la función de correlación entre ellas como

$$C_{AB}(t) = \langle A^*(\tau)B(\tau+t) \rangle, \qquad (2.34)$$

donde A^* indica el complejo conjugado. En el caso particular que B = A, se le denomina función de autocorrelación.

Dada la complejidad de los sistemas coloidales, en ocasiones sólo es posible estudiar una parte de todo el sistema. Por esto, sólo podremos observar un subconjunto de variables A_i del sistema. Definimos el operador de proyección sobre el subespacio generado por estas variables como [28]

$$PB(t) = \sum_{k,j} \frac{\langle A_k^*(0)B(t) \rangle}{\langle A_j^*(0)A_k(0) \rangle} A_j(0).$$
(2.35)

Por hipótesis, nuestro sistema no es totalmente descrito por el conjunto de variables A_i , por lo cual podemos definir un operador de proyección Q sobre el complemento de dicho conjunto, que cumple con la relación P+Q = I, donde I es el operador identidad. Dado que buscamos una ecuación de evolución para la variable A_i , podemos partir de la ecuación (2.3), considerando que A_i no depende explícitamente del tiempo y utilizando la ecuación (2.5)⁴

$$\frac{dA_i(t)}{dt} = e^{\mathscr{L}t}\mathscr{L}A_i(0) = e^{\mathscr{L}t}(P+Q)\mathscr{L}A_i(0) = e^{\mathscr{L}t}P\mathscr{L}A_i(0) + e^{\mathscr{L}t}Q\mathscr{L}A_i(0).$$
(2.36)

De ahora en adelante, para las variables A_i , si no se pone explícitamente la dependencia temporal, se entiende que se evalúa en t = 0. El primer término de la ecuación (2.36) queda como

$$\sum_{j,k} \frac{\langle A_k^* \mathscr{L} A_i \rangle}{\langle A_j^* A_k \rangle} A_j(t) \equiv i\Omega_{ij} A_j(t), \qquad (2.37)$$

donde usamos la convención de suma sobre los índices repetidos y definimos

$$i\Omega_{ij} \equiv \frac{\langle A_k^* \mathscr{L} A_i \rangle}{\langle A_j^* A_k \rangle}.$$
(2.38)

 $^{^4}$ Aquí supusimos que la dinámica sustentante es la de Liouville, pero ésta también puede ser la de Fokker Planck o Smoluchowski, debido a que no se utiliza ninguna suposición sobre el operador de evolución.

Por otro lado, para el segundo término podemos utilizar la siguiente identidad

$$e^{\mathscr{L}t} = e^{(P+Q)\mathscr{L}t} = e^{Q\mathscr{L}t} + \int_0^t e^{\mathscr{L}(t-\tau)} P\mathscr{L}e^{Q\mathscr{L}\tau} d\tau.$$
(2.39)

Sustituyendo las ecuaciones (2.37) y (2.39) en (2.36) obtenemos

$$\frac{\partial A_i(t)}{\partial t} = i\Omega_{ij}A_j(t) + e^{Q\mathscr{L}t}Q\mathscr{L}A_i + \int_0^t e^{\mathscr{L}(t-\tau)}P\mathscr{L}e^{Q\mathscr{L}\tau}Q\mathscr{L}A_i d\tau. \quad (2.40)$$

Definimos

$$F_i(t) = e^{Q\mathscr{L}t} Q\mathscr{L}A_i, \qquad (2.41)$$

$$F_i \equiv F_i(0) = Q \mathscr{L} A_i. \tag{2.42}$$

Como la construcción de $F_i(t)$ es mediante proyecciones en el complemento del espacio generado por el conjunto de variables A_i , se tienen los siguientes dos resultados

$$\langle F^*(t)A_i \rangle = 0, \qquad (2.43)$$

$$F(t) = QF(t). \tag{2.44}$$

La ecuación (2.43), indica que no existe correlación entre A_i y $F_i(t)$, por lo cual la variable $F_i(t)$ es conocida como fuerza aleatoria. Además, reescribiendo la ecuación (2.40), obtenemos

$$\frac{\partial A_i(t)}{\partial t} = i\Omega_{ij}A_j(t) + F_i(t) + \int_0^t e^{\mathscr{L}(t-\tau)} \mathcal{P}\mathscr{L}F_i(\tau)d\tau.$$
(2.45)

Para reescribir el término dentro de la integral, utilizamos el hecho de que los operadores \mathscr{L} y Q son Hermitianos, lo cual permite realizar el siguiente cambio dentro de los promedios generados por la proyección:

$$P(\mathscr{L}QF_i(\tau)) = \sum_{j,k} \frac{\langle A_k^* \mathscr{L}QF_i(\tau) \rangle}{\langle A_j^* A_k \rangle} A_j = \sum_{j,k} \frac{\langle (Q\mathscr{L}A_k)^* F_i(\tau) \rangle}{\langle A_j^* A_k \rangle} A_j. \quad (2.46)$$

Usando la definición (2.42), podemos definir la siguiente cantidad

$$M_{ij}(\tau) = \frac{\langle F_k^*(0)F_i(\tau)\rangle}{\langle A_j^*A_k\rangle},\tag{2.47}$$

conocida como función de memoria. Entonces, la ecuación de evolución queda como

$$\frac{\partial A_i(t)}{\partial t} = i\Omega_{ij}A_j(t) + \int_0^t M_{ij}(\tau)A_j(t-\tau)d\tau + F_i(t).$$
(2.48)

2.3. ECUACIÓN DE MEMORIA

Esta ecuación es conocida como ecuación de Mori y Zwanzig. La función de memoria brinda la forma en que un valor anterior $A(t - \tau)$ modifica al valor actual de $\partial A(t)/\partial t$, que puede entenderse como si la función de memoria trasladara la información desde un tiempo anterior a uno posterior.

Ahora, si tomamos el promedio con la variable A_j para estudiar su correlación, obtenemos la ecuación de memoria

$$\frac{dC_{ij}}{dt} = i\Omega_{ik}C_{kj}(t) + \int_0^t M_{ik}(\tau)C_{kj}(t-\tau)d\tau.$$
 (2.49)

Como que el conjunto de variables A_i ha sido arbitrario, estas pueden corresponder a distintas especies que coexistan en un sistema, de modo que esta ecuación es válida para sistemas multiespecie y para cualquier variable relacionada a éstas.

2.3.1. Ecuación de memoria para las funciones intermedias de dispersión en la dinámica de Smoluchowski

En una solución coloidal, pueden estudiarse las fluctuaciones de densidad mediante experimentos de dispersión de luz. Estos brindan información de las densidades locales e instantáneas en el espacio de Fourier. Para la especie j, compuesta de N_j partículas

$$n_j(q,t) = \frac{1}{\sqrt{N_j}} \sum_{k=1}^{N_j} \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k^j(t)].$$
(2.50)

Las fluctuaciones de éstas no pueden obtenerse de forma determinista, por lo que se estudian sus correlaciones. Éstas son conocidas como funciones intermedias de dispersión y están definidas como

$$F_{ij}(\mathbf{q},t) = \langle n_i^*(\mathbf{q},t)n_j(\mathbf{q},0) \rangle.$$
(2.51)

Para estudiar los efectos de otras variables del sistema sobre las fluctuaciones de densidad, Ackerson definió en su artículo el siguiente operador de proyección [29]

$$PA(\mathbf{q},t) = \sum_{i,j} \langle n_i^*(\mathbf{q},0)A(\mathbf{q},t) \rangle [\mathbf{S}^{-1}(q)]_{ij} n_j(\mathbf{q},0), \qquad (2.52)$$

donde $S_{ij}(\mathbf{q}) = F_{ij}(\mathbf{q}, t = 0)$. Con este operador obtenemos la ecuación de Memoria en la dinámica de Smoluchowski para la función intermedia de dispersión:

$$\frac{\partial F_{ij}(\mathbf{q},t)}{\partial t} = -K_{ik}(\mathbf{q})F_{kj}(\mathbf{q},t) + \int_0^t M_{ik}(\mathbf{q},t-\tau)[\mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q})]_{kl}F_{lj}(\mathbf{q},\tau)d\tau, \quad (2.53)$$

donde

$$K_{ij} = q^2 H_{ik}(\mathbf{q}) [\mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q})]_{kj}.$$
 (2.54)

es el primer cumulante de $F_{ij}(\mathbf{q},t)$.

Capítulo 3

Contracción de la descripción y memorias efectivas

En este capítulo se explora el trasfondo teórico atrás de las funciones de correlación directa y total entre partículas, así como su relación a través de la ecuación de Ornstein Zernike [3], la cual nos permite obtener funciones de correlación directa efectivas al contraer la descripción de una parte del sistema. Además, mediante estas funciones de correlación efectivas, pueden modelarse interacciones efectivas entre la parte observable del sistema [12]. Por otro lado, se estudia el proceso para poder realizar la contracción de la descripción en la ecuación de memoria, lo cual sirve para poder obtener funciones de memoria efectivas, que nos proporcionan dinámicas efectivas al contraer las partes no observables del sistema [18].

3.1. Contracción de la descripción estática y potenciales efectivos

3.1.1. Funcionales de la densidad en el ensamble Macrocanónico

Consideremos un sistema de N partículas con masa m interaccionando con un agente externo. El Hamiltoniano de este sistema lo podemos escribir de la siguiente manera

$$H(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = K_N(\mathbf{p}_i) + V_N(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i), \qquad (3.1)$$

donde K_N, V_N y ϕ_i son la energía cinética, el potencial de interacción entre partículas del sistema y el potencial de interacción de la partícula *i* con el agente externo, respectivamente. Asumimos que el sistema es abierto y N puede variar.

Consideremos que nuestro sistema inicialmente no está bajo la acción de un potencial externo y se encuentra en equilibrio termodinámico. A un tiempo posterior activamos el potencial externo, el cual generará cambios en la configuración del sistema hasta que alcance un nuevo equilibrio termodinámico compatible con el potencial externo. Por lo tanto, este potencial modifica la configuración de equilibrio y rompe la simetría traslacional que se tiene en un inicio.

La densidad de partículas microscópica está dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i).$$
(3.2)

Al alcanzar el nuevo equilibrio termodinámico, la densidad promedio, también conocida como perfil de densidad, ya no es homogénea y se establece una dependencia espacial:

$$\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \rho^{(1)}(\mathbf{r}).$$
 (3.3)

Para estudiar las fluctuaciones de densidad utilizamos la siguiente función de correlación de densidad [3]

$$H^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \langle [\rho(\mathbf{r}) - \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle] [\rho(\mathbf{r}') - \langle \rho(\mathbf{r}') \rangle] \rangle$$

= $\rho^{(1)}(\mathbf{r})\rho^{(1)}(\mathbf{r}')h^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}') + \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'),$ (3.4)

donde $h^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es la función de correlación total a pares.

En general, podemos definir una familia de funciones de correlación mediante

$$H^{(n)}(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_n) = \left\langle \left[\rho(\mathbf{r}_1) - \left\langle\rho(\mathbf{r}_1)\right\rangle\right] ... \left[\rho(\mathbf{r}_n) - \left\langle\rho(\mathbf{r}_n)\right\rangle\right] \right\rangle.$$
(3.5)

3.1. CONTRACCIÓN DE LA DESCRIPCIÓN ESTÁTICA Y POTENCIALES EFECTIVOS19

Debido a la incorporación del potencial externo en nuestro sistema, los perfiles de densidad están dados por [3]

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}^{n}) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{1}{(N-n)!} \int e^{-\beta V_{N}} \left(\prod_{i=1}^{N} z e^{-\beta \phi(\mathbf{r}_{i})}\right) d\mathbf{r}^{(N-n)}.$$
 (3.6)

Donde

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int e^{-\beta V_N} \left(\prod_{i=1}^{N} z e^{-\beta \phi(\mathbf{r}_i)} \right) d\mathbf{r}^N, \tag{3.7}$$

$$z = \frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda_d^n},\tag{3.8}$$

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{1/2},\tag{3.9}$$

con Ξ la función de partición grán canónica, Λ la longitud de onda térmica de de Broglie y $\beta = (K_B T)^{-1}$ el inverso de la energía térmica. A z se le conoce como actividad.

Podemos definir

$$\psi(\mathbf{r}) = \mu - \phi(\mathbf{r}), \qquad (3.10)$$

la cual es la contribución al potencial químico μ que no depende explícitamente del potencial externo [3]. Podemos generar un cambio en la energía interna U del sistema, modificando la entropía S del sistema, el potencial externo y el número de partículas. Entonces

$$\delta U = T\delta S + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \mu\delta N.$$
(3.11)

Por otro lado, la energía libre de Helmholtz, nos da la energía que es aprovechable del sistema para realizar un trabajo [5] y está definida por F = U - TS, mientras que su variación está dada por

$$\delta F = -S\delta T + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \mu\delta N.$$
(3.12)

En nuestro sistema, el potencial externo tiene dos efectos. El primero es modificar el perfil de densidad del sistema y el segundo es modificar la energía interna del sistema. Al modificarse el perfil de densidad, éste modifica la contribución energética de las interacciones entre las partículas. Por lo tanto, es de interés estudiar las modificaciones en la energía libre de Helmholtz debido sólo al cambio del perfil de densidad. Definimos la energía libre intrínseca como

$$\mathcal{F} = F - \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \qquad (3.13)$$

mientras que su variación está dada por

$$\delta \mathcal{F} = -S\delta T + \int \delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$
(3.14)

Por otro lado, el gran potencial que está definido como $\Omega = F - \mu N$ y lo podemos expresar en términos de la energía libre intrínseca \mathcal{F} como

$$\Omega = \mathcal{F} + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \mu N, \qquad (3.15)$$

mientras que su variación es

$$\delta\Omega = -S\delta T - \int \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$
(3.16)

De las ecuaciones (3.14) y (3.16) vemos que \mathcal{F} y Ω son funcionales de $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ y $\psi(\mathbf{r})$, respectivamente. En particular, de la ecuación (3.14) obtenemos

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})} = \psi(\mathbf{r}). \tag{3.17}$$

Podemos separar la energía libre intrínseca en su contribución de gas ideal y de las interacciones entre partículas

$$\mathcal{F}[\rho^{(1)}] = \mathcal{F}^{id}[\rho^{(1)}] + \mathcal{F}^{ex}[\rho^{(1)}], \qquad (3.18)$$

donde la contribución de la parte ideal está dada por

$$\frac{\delta \mathcal{F}^{id}}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})} = k_B T \ln[\Lambda^3 \rho^{(1)}(\mathbf{r})], \qquad (3.19)$$

mientras que \mathcal{F}^{ex} corresponde a las interacciones entre partículas.

Por otra parte, las funciones de correlación definidas en la ecuación (3.5) pueden ser generadas mediante el gran potencial

$$\frac{\delta^n \beta \Omega}{\delta \beta \psi(\mathbf{r}_1) \dots \delta \beta \psi(\mathbf{r}_n)} = -H^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n).$$
(3.20)

3.1.2. Funciones de correlación directa y ecuación de Ornstein-Zernike

Dado que \mathcal{F}^{ex} está relacionada con las interacciones entre partículas del sistema, es de esperar que mediante ésta puedan generarse funciones de correlación, así como las funciones de correlación generadas por el gran potencial (3.20). Definimos las funciones de correlación directa como sigue. Para una partícula

$$c^{(1)}(\mathbf{r}) = -\beta \frac{\delta \mathcal{F}^{ex}[\rho^{(1)}]}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})},$$
(3.21)

mientras que para dos partículas se aplica la derivada funcional de $c^{(1)}(\mathbf{r})$

$$c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta c^{(1)}(\mathbf{r})}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}')} = -\beta \frac{\delta^2 \mathcal{F}^{ex}[\rho^{(1)}]}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}')}.$$
 (3.22)

En general, la función de orden $c^{(n+1)}(\mathbf{r})$ es la derivada funcional de $c^{(n)}(\mathbf{r})$.

De la ecuación (3.17), al separar \mathcal{F} en su parte ideal (3.19) y parte de exceso (3.21) obtenemos

$$\beta\psi(\mathbf{r}) = \beta \frac{\delta \mathcal{F}[\rho^{(1)}]}{\delta\rho^{(1)}(\mathbf{r})} = \ln[\Lambda^3 \rho^{(1)}(\mathbf{r})] - c^{(1)}(\mathbf{r}).$$
(3.23)

Por otro lado, puede probarse que la función de correlación de densidad puede expresarse como [3]

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = k_B T \frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})}{\delta \psi(\mathbf{r}')}.$$
(3.24)

Además, de la teoría de calculo variacional tenemos los dos siguientes resultados [3]

$$\int H(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') H^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \qquad (3.25)$$

$$H^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \beta \frac{\delta \psi(\mathbf{r})}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}')}.$$
(3.26)

Si sustituimos las funciones H y H^{-1} en (3.25), junto con la definición de la función de correlación total dada en la ecuación (3.4), obtendremos la ecuación

$$h^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = c^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}') + \int c^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}'')\rho^{(1)}(\mathbf{r}'')h^{(2)}(\mathbf{r}'',\mathbf{r}')d\mathbf{r}''.$$
 (3.27)

Esta es conocida como ecuación de Ornstein-Zernike (OZ), la cual, se reduce en un sistema homogéneo a

$$h(r) = c(r) + \int c(|r - r'|)\rho h(r')dr'.$$
(3.28)

Debido a la convolución presente en la ecuación (3.28), en el espacio de Fourier tiene la forma

$$h(q) = c(q) + c(q)\rho h(q), \qquad (3.29)$$

la cual tiene su generalización matricial cuando el sistema se compone de varias especies distintas

$$\mathbf{H}(q) = \mathbf{C}(q) + \mathbf{C}(q)\mathbf{N}\mathbf{H}(q), \qquad (3.30)$$

donde $\mathbf{N} = \rho_i \delta_{ij}$ y cada entrada de las matrices $[\mathbf{H}(q)]_{ij}$ y $[\mathbf{C}(q)]_{ij}$ hace referencia a la correlación entre las partículas de tipo *i* con las partículas tipo *j*.

3.1.3. Contracción de la descripción

Como anteriormente se ha mencionado, en un sistema coloidal no es posible observar todas las partes que lo conforman. Sin embargo, éstas siguen interactuando con las partes que observamos y modifican su comportamiento. A continuación mostramos el proceso de contracción de la descripción para la ecuación de OZ, la cual nos permite obtener interacciones efectivas entre las partes observables al tomar en cuenta aquellas que no son observables.

Dada una matriz \mathbf{X} , la podemos separar en cuatro submatrices que agrupen las variables que son observables (O) y las variables de fondo (B)¹ como sigue

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} \mathbf{X}_{OO} & \mathbf{X}_{OB} \\ \mathbf{X}_{BO} & \mathbf{X}_{BB} \end{pmatrix}.$$
 (3.31)

De este modo, la parte observable de la función de correlación total puede representarse como

$$\mathbf{H}_{OO}(q) = \mathbf{C}_{OO}(q) + \mathbf{C}_{Oi}(q)\mathbf{N}_{ij}\mathbf{H}_{jO}(q) = \mathbf{C}_{OO}(q) + \mathbf{C}_{OO}(q)\mathbf{N}_{OO}\mathbf{H}_{OO}(q) + \mathbf{C}_{OB}(q)\mathbf{N}_{BB}\mathbf{H}_{BO}(q),$$
(3.32)

¹B por Background

mientras que el término cruzado está dado por

$$\mathbf{H}_{BO}(q) = \mathbf{C}_{BO}(q) + \mathbf{C}_{Bi}(q)\mathbf{N}_{ij}\mathbf{H}_{jO}(q)
= \mathbf{C}_{BO}(q) + \mathbf{C}_{BO}(q)\mathbf{N}_{OO}\mathbf{H}_{OO}(q) + \mathbf{C}_{BB}(q)\mathbf{N}_{BB}\mathbf{H}_{BO}(q).$$
(3.33)

Despejando $\mathbf{H}_{BO}(q)$ de la ecuación (3.33) obtenemos

$$\mathbf{H}_{BO}(q) = [\mathbf{I}_{BB} - \mathbf{C}_{BB}(q)\mathbf{N}_{BB}]^{-1}[\mathbf{C}_{BO}(q) + \mathbf{C}_{BO}(q)\mathbf{N}_{OO}\mathbf{H}_{OO}(q)]. \quad (3.34)$$

Si sustituimos (3.34) en (3.32) podemos expresar la componente observable de la función de correlación total como

$$\mathbf{H}_{OO}(q) = \mathbf{C}_{OO}(q) + \mathbf{C}_{OB}(q) [\mathbf{N}_{BB}^{-1} - \mathbf{C}_{BB}(q)]^{-1} \mathbf{C}_{BO}(q) \\
+ \left(\mathbf{C}_{OO}(q) + \mathbf{C}_{OB}(q) [\mathbf{N}_{BB}^{-1} - \mathbf{C}_{BB}(q)]^{-1} \mathbf{C}_{BO}(q) \right) \mathbf{N}_{OO} \mathbf{H}_{OO}(q) \\
\equiv \mathbf{C}_{OO}^{ef}(q) + \mathbf{C}_{OO}^{ef}(q) \mathbf{N}_{OO} \mathbf{H}_{OO}(q),$$
(3.35)

donde definimos la función de correlación directa efectiva

$$\mathbf{C}_{OO}^{ef}(q) = \mathbf{C}_{OO}(q) + \mathbf{C}_{OB}(q) [\mathbf{N}_{BB}^{-1} - \mathbf{C}_{BB}(q)]^{-1} \mathbf{C}_{BO}(q).$$
(3.36)

De esta forma, la ecuación de OZ para las variables observables es

$$\mathbf{H}_{OO}(q) = \mathbf{C}_{OO}^{ef}(q) + \mathbf{C}_{OO}^{ef}(q)\mathbf{N}_{OO}\mathbf{H}_{OO}(q).$$
(3.37)

Por lo tanto, obtenemos que la ecuación de OZ es covariante ante contracciones de la descripción.

3.1.4. Potenciales efectivos

En la sección anterior desarrollamos la forma de obtener funciones de correlación directa efectivas. Ahora queremos obtener potenciales de interacción efectivos a partir de éstas. Debido a que sólo tenemos una ecuación que relaciona las funciones c_{ij} y h_{ij} , necesitamos una ecuación de cerradura, dada por [12]

$$c_{ij}(r) = -\beta u_{ij}(r) + h_{ij}(r) - \ln[1 + h_{ij}(r)] + b_{ij}(r), \qquad (3.38)$$

donde las funciones $b_{ij}(r)$ son conocidas como funciones puente. Utilizando el hecho de que las funciones de correlación total observables son invariantes ante contracciones del sistema, podemos restar a la ecuación anterior su equivalente con funciones efectivas, de modo que eliminamos las funciones h_{ij}

$$c_{ij}(r) - c_{ij}^{ef}(r) = \beta u_{ij}^{ef}(r) - \beta u_{ij}(r) + b_{ij}(r) - b_{ij}^{ef}(r).$$
(3.39)

Reescribiendo la ecuación (3.39) en términos de variables observables y de fondo (O, B) obtenemos

$$\beta \mathbf{u}_{OO}^{ef}(r) = \beta \mathbf{u}_{OO}(r) + \mathbf{C}_{OO}(r) - \mathbf{C}_{OO}^{ef}(r) + \mathbf{b}_{OO}^{ef}(r) - \mathbf{b}_{OO}(r)$$

= $\beta \mathbf{u}_{OO}(r) - \Delta \mathbf{C}_{OO}(r) + \Delta \mathbf{b}_{OO}(r),$ (3.40)

donde usando la ecuación (3.36), definimos

$$\Delta \mathbf{C}_{OO}(r) = \mathbf{C}_{OO}^{ef}(r) - \mathbf{C}_{OO}(r) = \mathscr{F}^{-1} \left(\mathbf{C}_{OB}(q) [\mathbf{N}_{BB}^{-1} - \mathbf{C}_{BB}(q)]^{-1} \mathbf{C}_{BO}(q) \right),$$
(3.41)

con \mathscr{F}^{-1} la transformada de Fourier inversa.

Si para las funciones puente utilizamos la aproximación HNC (Hyper Netted Chain) [3], éstas serán $b_{ij} = 0,^2$ entonces

$$\Delta \mathbf{b}_{OO}(r) = \mathbf{b}_{OO}^{ef}(r) - \mathbf{b}_{OO}(r) = 0, \qquad (3.42)$$

por lo que

$$\beta \mathbf{u}_{OO}^{ef}(r) = \beta \mathbf{u}_{OO}(r) - \mathscr{F}^{-1} \left(\mathbf{C}_{OB}(q) [\mathbf{N}_{BB}^{-1} - \mathbf{C}_{BB}(q)]^{-1} \mathbf{C}_{BO}(q) \right). \quad (3.43)$$

3.1.5. Fuerzas de vaciado entrópico

Consideremos un sistema formado por esferas duras de diámetros σ_1 y σ_2 con $\sigma_1 > \sigma_2$. Este sistema presenta una fuerza de atracción entre las esferas grandes debido a la presencia de las esferas pequeñas [31]. Esto porque las esferas grandes generan una región de exclusión ubicada entre ellas que impide a las esferas pequeñas ubicarse ahí, como se muestra en la Figura 3.1. Debido a esta asimetría, es más probable una colisión que acerque a las esferas grandes que una colisión que las separe.

Mediante la ecuación (3.43) obtenemos el potencial de interacción efectivo entre las esferas grandes al contraer la descripción de las esferas pequeñas

$$\beta u_{11}^{ef}(r) = \beta u_{11}(r) - \mathscr{F}^{-1} \left(c_{12}(q) [N_{22}^{-1} - c_{22}(q)]^{-1} c_{21}(q) \right)$$

= $u_{11}(r) - \rho_2 \mathscr{F}^{-1} \left(\frac{\tilde{c}_{12}(q) \tilde{c}_{21}(q)}{1 - \rho_2 \tilde{c}_{22}} \right).$ (3.44)

²Sin embargo, la aproximación apropiada para b(r) es en general un problema abierto y dependerá del tipo de sistema bajo estudio [30].

3.1. CONTRACCIÓN DE LA DESCRIPCIÓN ESTÁTICA Y POTENCIALES EFECTIVOS25



Figura 3.1: Fuerza de vaciado entrópico generada por la presencia de esferas más pequeñas que chocan con las esferas grandes en todas direcciones, excepto desde la región de exclusión formada por las partículas grandes.

Considerando el límite diluido³, junto con el potencial de esfera dura, obtenemos el potencial efectivo

$$\beta u_{11}^{ef} = \begin{cases} +\infty & r < \sigma_1 \\ -\rho_2 \mathscr{F}^{-1} \left(\tilde{c}_{12}(q) \tilde{c}_{21}(q) \right) & r \ge \sigma_1 \end{cases}$$
(3.45)

Si consideramos que la función $c_{12}(r)$ vale -1 cuando una esfera grande y pequeña se traslapan, es decir, $r < (\sigma_1 + \sigma_2)/2$, y 0 en caso contrario [3], obtenemos el potencial efectivo entre las esferas duras grandes

$$\beta u_{11}^{ef}(r) = \begin{cases} +\infty & r < \sigma_1 \\ -\varphi_2 \left[(1+\eta)^3 - \frac{3}{2} (1+\eta)^2 \frac{r}{\sigma_2} + \frac{r^3}{2\sigma_2^3} \right] & \sigma_1 \le r < \sigma_1 + \sigma_2 \\ 0 & r \ge \sigma_1 + \sigma_2 \end{cases}$$
(3.46)

donde $\varphi_2 = \pi \rho_2 \sigma_2^3/6$ es la fracción de llenado de las esferas pequeñas y $\eta = \sigma_1/\sigma_2$. Por lo tanto, obtenemos un potencial efectivo atractivo entre las esferas grandes, el cual coincide con el resultado de la teoría de Asakura-Osawa [31].

³Aproximación a primer orden en n_2 .

3.2. Contracción de la descripción dinámica y memorias efectivas

3.2.1. Covariancia de la ecuación de memoria

En la sección anterior logramos establecer la contracción de la descripción para la ecuación de OZ. Ahora nuestro objetivo es hacer lo mismo para la ecuación de memoria, con el fin de obtener la dinámica efectiva de un sistema contraído. En el Capítulo 2 obtuvimos la ecuación de memoria para las funciones intermedias de dispersión en el marco de la dinámica de Smoluchowski

$$\frac{\partial F_{ij}(q,t)}{\partial t} = -q^2 H_{ik}(q) [\mathbf{S}^{-1}(q)]_{kl} F_{lj}(q,t) + \int_0^t M_{ik}(q,t-\tau) [\mathbf{S}^{-1}(q)]_{kl} F_{lj}(q,\tau) d\tau.$$
(3.47)

Debido a la convolución, en el espacio de Laplace tiene la forma

$$zF_{ij}(q,z) - F_{ij}(q,t=0) = -q^2 H_{ik}(q) [\mathbf{S}^{-1}(q)]_{kl} F_{lj}(q,z) + M_{ik}(q,z) [\mathbf{S}^{-1}(q)]_{kl} F_{lj}(q,z).$$
(3.48)

Lo que permite a la ecuación de OZ ser covariante ante contracciones de la descripción es que la matriz \mathbf{N} es diagonal. En la ecuación de memoria, el análogo a dicha matriz es el factor de estructura. Por esto, surge el interés de diagonalizar por bloques a la matriz de factores de estructura [18]. Esto puede realizarse mediante la fórmula de Aitken [32]

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{C} & \mathbf{D} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{C}\mathbf{A}^{-1} & \mathbf{I} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{M}/\mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{A}^{-1}\mathbf{B} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I} \end{pmatrix}, \quad (3.49)$$

donde definimos

$$\mathbf{M}/\mathbf{A} \equiv \mathbf{D} - \mathbf{C}\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}.$$
 (3.50)

Por lo tanto, una matriz por bloques la podemos representar como un producto de matrices triangulares por bloques y una matriz diagonal por bloques. Además, podemos despejar la matriz diagonal por bloques

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{M}/\mathbf{A} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ -\mathbf{C}\mathbf{A}^{-1} & \mathbf{I} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{C} & \mathbf{D} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{I} & -\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I} \end{pmatrix}.$$
 (3.51)
3.2. CONTRACCIÓN DE LA DESCRIPCIÓN DINÁMICA Y MEMORIAS EFECTIVAS27

La matriz de factores de estructura utilizada resulta ser simétrica y real,⁴ por lo cual $\mathbf{S}_{OB} = \mathbf{S}_{BO}^{\dagger}$. Esto nos motiva a definir la siguiente matriz

$$\mathbf{T}(q) = \begin{pmatrix} \mathbf{I}_{OO} & \mathbf{0} \\ -\mathbf{S}_{BO}\mathbf{S}_{OO}^{-1}(q) & \mathbf{I}_{BB} \end{pmatrix},$$
(3.52)

de modo que podemos diagonalizar por bloques la matriz de factores de estructura

$$\mathbf{S}'(q) = \mathbf{T}\mathbf{S}(q)\mathbf{T}^{\dagger} = \begin{pmatrix} \mathbf{S}_{OO}(q) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{S}'_{BB}(q) \end{pmatrix}, \qquad (3.53)$$

donde definimos el factor de estructura de fondo

$$\mathbf{S}'_{BB}(q) = \mathbf{S}_{BB}(q) - \mathbf{S}_{BO}(q)\mathbf{S}_{OO}^{-1}(q)\mathbf{S}_{OB}(q).$$
(3.54)

Si multiplicamos por la izquierda con \mathbf{T} y por la derecha con la transpuesta conjugada \mathbf{T}^{\dagger} podemos transformar cada una de las matrices presentes en la ecuación de memoria

$$\mathbf{T}\frac{\partial \mathbf{F}(q,t)}{\partial t}\mathbf{T}^{\dagger} = -q^{2}\mathbf{T}\mathbf{H}(q)\mathbf{T}^{\dagger}(\mathbf{T}^{\dagger})^{-1}\mathbf{S}^{-1}(q)\mathbf{T}^{-1}\mathbf{T}\mathbf{F}(q,t)\mathbf{T}^{\dagger} + \int_{0}^{t}\mathbf{T}\mathbf{M}(q,t-\tau)\mathbf{T}^{\dagger}(\mathbf{T}^{\dagger})^{-1}\mathbf{S}^{-1}(q)\mathbf{T}^{-1}\mathbf{T}\mathbf{F}(q,\tau)\mathbf{T}^{\dagger}d\tau,$$
(3.55)

obteniéndose

$$\frac{\partial F'_{ij}(q,t)}{\partial t} = -q^2 H'_{ik}(q) [\mathbf{S}'^{-1}(q)]_{kl} F'_{lj}(q,t) + \int_0^t M'_{ik}(q,t-\tau) [\mathbf{S}'^{-1}(q)]_{kl} F'_{lj}(q,\tau) d\tau.$$
(3.56)

Aquí las ' indican que las matrices son escritas en una nueva base. Si \mathbf{A} es alguna de las matrices $\mathbf{F}, \mathbf{M}, \mathbf{H}$ con argumentos y_i , las submatrices de cada matriz transformada son las siguientes

$$\mathbf{A}_{OO}'(y_i) = \mathbf{A}_{OO}(y_i), \qquad (3.57)$$

$$\mathbf{A}_{BO}'(y_i) = \mathbf{A}_{BO}(y_i) - \mathbf{S}_{BO}(q) \frac{1}{\mathbf{S}_{OO}(q)} \mathbf{A}_{OO}(y_i), \qquad (3.58)$$

 $^{^4 \}rm En$ general, la matriz de factores de estructura es una matriz auto
adjunta, por lo cual esta es igual a su transpuesta conjugada.

$$\mathbf{A}_{OB}'(y_i) = \mathbf{A}_{OB}(y_i) - \mathbf{A}_{OO}(q) \frac{1}{\mathbf{S}_{OO}(q)} \mathbf{S}_{OB}(y_i), \qquad (3.59)$$

$$\mathbf{A}'_{BB}(y_i) = \mathbf{A}_{BB}(y_i) - \mathbf{A}'_{BO}(y_i) \frac{1}{\mathbf{S}_{OO}(q)} \mathbf{S}_{OB}(q) - \mathbf{S}_{BO}(q) \frac{1}{\mathbf{S}_{OO}(q)} \mathbf{A}_{OB}(y_i),$$
(3.60)

donde es relevante mostrar que la parte observable de cada matriz permanece inalterada. Debido a que las funciones $\mathbf{H}, \mathbf{M}, \mathbf{F}$ son simétricas, se tendrán las siguientes propiedades

$$\mathbf{H}_{OB}^{\prime T}(q) = \mathbf{H}_{BO}^{\prime}(q), \qquad (3.61)$$

$$\mathbf{M}_{OB}^{\prime T}(q,t) = \mathbf{M}_{BO}^{\prime}(q,t), \qquad (3.62)$$

$$\mathbf{F}'_{OB}^{T}(q,t) = \mathbf{F}'_{BO}(q,t). \tag{3.63}$$

Reescribimos la ecuación (3.48) sin las variables de cada función para hacer más visible la estructura de la ecuación:

$$zF'_{ij} - S'_{ij} = -q^2 H'_{ik} S'^{-1}_{kl} F'_{lj} + M'_{ik} S'^{-1}_{kl} F'_{lj}.$$
(3.64)

Por ejemplo, para la componente observable \mathbf{F}_{OO} queda

$$z\mathbf{F}_{OO} - \mathbf{S}_{OO} = \begin{bmatrix} -q^{2}\mathbf{H}_{OO}\mathbf{S}_{OO}^{-1} + \mathbf{M}_{OO}\mathbf{S}_{OO}^{-1} \end{bmatrix} \mathbf{F}_{OO} + \begin{bmatrix} -q^{2}\mathbf{H}_{OB}'\mathbf{S}_{BB}'^{-1} + \mathbf{M}_{OB}'\mathbf{S}_{BB}'^{-1} \end{bmatrix} \mathbf{F}_{BO}',$$
(3.65)

mientras que para la componente \mathbf{F}_{OB} tenemos

$$z\mathbf{F}'_{BO} - \mathbf{F}'_{BO}(t=0) = \begin{bmatrix} -q^{2}\mathbf{H}'_{BO}\mathbf{S}^{-1}_{OO} + \mathbf{M}'_{BO}\mathbf{S}^{-1}_{OO} \end{bmatrix} \mathbf{F}_{OO} + \begin{bmatrix} -q^{2}\mathbf{H}'_{BB}\mathbf{S}'^{-1}_{BB} + \mathbf{M}'_{BB}\mathbf{S}'^{-1}_{BB} \end{bmatrix} \mathbf{F}'_{BO}.$$
(3.66)

Si despejamos \mathbf{F}_{BO} de la ecuación anterior tenemos

$$\mathbf{F}'_{BO} = [z\mathbf{I}_{BB} + q^{2}\mathbf{H}'_{BB}\mathbf{S}'^{-1}_{BB} - \mathbf{M}'_{BB}\mathbf{S}'^{-1}_{BB}]^{-1} [-q^{2}\mathbf{H}'_{BO}\mathbf{S}^{-1}_{OO} + \mathbf{M}'_{BO}\mathbf{S}^{-1}_{OO}]\mathbf{F}_{OO}.$$
(3.67)

Sustituyendo (3.67) en (3.65) podemos expresar la componente observable en términos de componentes observables de la función intermedia de dispersión

$$z\mathbf{F}_{OO} - \mathbf{S}_{OO} = -q^{2}\mathbf{H}_{OO}\mathbf{S}_{OO}^{-1}\mathbf{F}_{OO} + \left[-q^{2}\mathbf{H}_{OB}'\mathbf{S}_{BB}'^{-1} + \mathbf{M}_{OB}'\mathbf{S}_{BB}'^{-1}\right] \\ \left[z\mathbf{I}_{BB} + q^{2}\mathbf{H}_{BB}'\mathbf{S}_{BB}'^{-1} - \mathbf{M}_{BB}'\mathbf{S}_{BB}'^{-1}\right]^{-1} \\ \left[-q^{2}\mathbf{H}_{BO}'\mathbf{S}_{OO}^{-1} + \mathbf{M}_{BO}'\mathbf{S}_{OO}^{-1}\right]\mathbf{F}_{OO},$$
(3.68)

la cual podemos escribir como

$$z\mathbf{F}_{OO} - \mathbf{S}_{OO} = -q^2 \mathbf{D}_{OO}^c \mathbf{F}_{OO} + \mathbf{M}_{OO}^{ef} \mathbf{S}_{OO}^{-1} \mathbf{F}_{OO}, \qquad (3.69)$$

donde definimos la función de memoria efectiva

$$\mathbf{M}_{OO}^{ef} = \mathbf{M}_{OO} + [-q^{2}\mathbf{H}_{OB}' + \mathbf{M}_{OB}'] \\ [z\mathbf{S}_{BB}' + q^{2}\mathbf{S}_{BB}'\mathbf{H}_{BB}'\mathbf{S}_{BB}'^{-1} - \mathbf{S}_{BB}'\mathbf{M}_{BB}'\mathbf{S}_{BB}'^{-1}]^{-1}[-q^{2}\mathbf{H}_{BO}' + \mathbf{M}_{BO}'],$$
(3.70)

y el coeficiente de difusión efectivo

$$\mathbf{D}_{OO}^{c} = \mathbf{H}_{OO} \mathbf{S}_{OO}^{-1}.$$
 (3.71)

Por lo tanto, hemos logrado establecer la contracción de la descripción para la ecuación de memoria, debido a que la ecuación (3.69) tiene la misma forma que la ecuación de memoria original.

3.2.2. Sistemas de dos especies

Cuando tratamos un sistema de dos especies, las submatrices de las ecuaciones anteriores se vuelven escalares, por lo cual se vuelve más simple su análisis. Bajo este esquema, el coeficiente de difusión efectivo está dado por

$$D_{11}^c(q) = \frac{H_{11}(q)}{S_{11}(q)},\tag{3.72}$$

mientras que la memoria efectiva es

$$M_{11}^{ef}(q,z) = M_{11}(q,z) + \frac{[M_{12}'(q,z) - q^2 H_{12}'(q)]^2}{zS_{22}'(q) + q^2 H_{22}'(q) - M_{22}'(q,z)},$$
(3.73)

donde las funciones hidrodinámicas transformadas $H'_{ij}(q)$ están definidas como

$$H_{12}'(q) = H_{12}(q) - \frac{S_{12}(q)}{S_{11}(q)} H_{11}(q), \qquad (3.74)$$

у

$$H_{22}'(q) = H_{22}(q) - 2\frac{S_{12}(q)}{S_{11}(q)}H_{12}(q) + \left[\frac{S_{12}(q)}{S_{11}(q)}\right]^2 H_{11}(q).$$
(3.75)

30CAPÍTULO 3. CONTRACCIÓN DE LA DESCRIPCIÓN Y MEMORIAS EFECTIVAS

Análogamente, las funciones de memoria transformadas $M_{ij}^\prime(q)$ son

$$M_{12}'(q) = M_{12}(q) - \frac{S_{12}(q)}{S_{11}(q)} M_{11}(q), \qquad (3.76)$$

у

$$M_{22}'(q,z) = M_{22}(q,z) - 2\frac{S_{12}(q)}{S_{11}(q)}M_{12}(q,z) + \left[\frac{S_{12}(q)}{S_{11}(q)}\right]^2 M_{11}(q,z), \quad (3.77)$$

mientras que el factor de estructura de fondo se define por

$$S_{22}'(q) = S_{22}(q) - \frac{[S_{12}(q)]^2}{S_{11}(q)}.$$
(3.78)

Capítulo 4

Modelos teóricos de las funciones de memoria

En este capítulo se muestran los resultados de contraer la memoria de algunos sistemas binarios presentados en la tesis de Cesar Báez [18], con la diferencia de que aquí se presentan en el espacio del tiempo. Para el caso de un sistema de memoria escalón se hace mediante un método numérico, el cual se explica con mayor detalle en el apéndice A, mientras que en el caso de un sistema con memorias exponenciales simples $(SEXP)^1$ se obtiene de forma analítica con la ayuda del teorema de expansión de Heaviside. Además, se realizó una corrección a los resultados previos en el caso de la memoria escalón.

4.1. Mezcla con memoria escalón

Para una mezcla de dos especies, las funciones de memoria escalón están definidas por

$$M_{ij}(q,t) = A_{ij}(q)\theta'(\tau_{ij} - t), \qquad (4.1)$$

 $\operatorname{con} i, j = 1, 2$. La función escalón se define como

$$\theta'(\tau - t) = \begin{cases} 1 & t < \tau \\ 0 & t > \tau \end{cases}, \tag{4.2}$$

¹Término que viene del inglés por Simple Exponential.

mientras que en el espacio de Laplace, la memoria se expresa como

$$M_{ij}(q,z) = A_{ij}(q)\frac{1}{z}(1 - e^{-\tau_{ij}z}).$$
(4.3)

En la referencia [18], tenemos la siguiente expresión para la memoria en el espacio de Laplace, la cual es incorrecta

$$M_{ij}(q,z) = \begin{cases} \tau_{ij}A_{ij}(q) & z = 0\\ -A_{ij}(q)\frac{1}{z}e^{-\tau_{ij}z} & z > 0 \end{cases}$$
(4.4)

Vemos que en z = 0 el valor es correcto, pero para z > 0 es distinto. A continuación, incluimos esta corrección en los cálculos.

Procedemos a analizar analíticamente el caso $\tau_{ij} = \tau$, donde todas las memorias tienen la misma longitud de escalón.

$$M_{12}'(q,z) = \frac{1}{z}(1-e^{-\tau z}) - A_{11}(q) \left[\frac{S_{12}(q)}{S_{11}(q)}\right] \frac{1}{z}(1-e^{-\tau z})$$
$$= \left(A_{12}(q) - A_{11}(q) \left[\frac{S_{12}(q)}{S_{11}(q)}\right]\right) \frac{1}{z}(1-e^{-\tau z})$$
$$\equiv B_{12}(q) \frac{1}{z}(1-e^{-\tau z}),$$
(4.5)

$$M_{22}'(q,z) = A_{22}(q)\frac{1}{z}(1-e^{-\tau z}) - 2A_{12}(q)\left[\frac{S_{12}(q)}{S_{11}(q)}\right]\frac{1}{z}(1-e^{-\tau z}) + A_{11}(q)\left[\frac{S_{12}(q)}{S_{11}(q)}\right]^2\frac{1}{z}(1-e^{-\tau z}) = \left(A_{22}(q) - 2A_{12}(q)\left[\frac{S_{12}(q)}{S_{11}(q)}\right] + A_{11}(q)\left[\frac{S_{12}(q)}{S_{11}(q)}\right]^2\right)\frac{1}{z}(1-e^{-\tau z}) \equiv B_{22}(q)\frac{1}{z}(1-e^{-\tau z}).$$

$$(4.6)$$

Utilizando las anteriores expresiones en la ecuación (3.73), obtenemos la memoria efectiva para la especie 1.

$$M_{11}^{ef}(q,z) = A_{11}(q)\frac{1}{z}(1-e^{-\tau z}) + \frac{[B_{12}(q)\frac{1}{z}(1-e^{-\tau z}) - q^2H_{12}'(q)]^2}{zS_{22}'(q) + q^2H_{22}'(q) - B_{22}(q)\frac{1}{z}(1-e^{-\tau z})}.$$
(4.7)

4.1. MEZCLA CON MEMORIA ESCALÓN

A partir de este punto es una tarea sumamente complicada proceder de forma analítica, por lo cual se utilizó un método numérico para representar las funciones de memoria contraídas en el espacio del tiempo.

Para realizar los cálculos, es necesario dar valores a las constantes $A_{ij}(q)$. Las tomamos proporcionales a los factores de estructura y positivas, considerando además en nuestro análisis el valor de q fijo. Es decir, $A_{ij}(q_{max}) = A|S_{ij}(q_{max})|$, siendo A la constante de proporcionalidad y q_{max} el valor donde q es máximo en S(q). Utilizaremos para los factores de estructura los valores $S_{11}(q_{max}) = 0.542, S_{12}(q_{max}) = \pm 0.467$ y $S_{22}(q_{max}) = 1.364$. Estos datos son tomados de la siguiente cita [8], los cuales son válidos para mezclas de esferas duras y partículas de Yukawa del mismo tamaño con una valencia Z = 200y fracciones de llenado $\phi_1 = \phi_2 = 0.1$.² Además, no se consideraron las interacciones hidrodinámicas, debido a que estas incluyen un nivel de detalle innecesario para el análisis actual, en el cual no conocemos como son las funciones de memoria ni en los casos más elementales. Por lo tanto, definimos $H_{ij}(q_{max}) = \delta_{ij}$.³ Estas aproximaciones son extremadamente burdas y no tienen una motivación física relevante detrás, pues en este momento sólo nos interesa refinar el método numérico para poder calcular memorias efectivas.

Para los cálculos numéricos utilizamos A = 5000. Estudiaremos distintos casos cambiando los valores τ_{ij} para obtener las memorias efectivas. En la Figura 4.1 mostramos una comparativa entre la función de memoria original $M_{11}(q_{max}, t)$ y dos funciones de memoria efectiva al contraer la especie 2 para los parámetros $\tau_{11} = \tau_{12} = \tau_{22} = 1$. La memoria efectiva $M_{-}^{ef}(q_{max}, t)$ se obtiene usando $S_{12}(q_{max}) = -0.467$. Observamos que el resultado de la contracción es un escalón con la misma longitud cuya amplitud se ve disminuida. Por otro lado, la memoria $M_{+}^{ef}(q_{max}, t)$ se obtiene usando $S_{12}(q_{max}) = +0.467$, en la cual observamos un escalón de la misma longitud y amplitud que la memoria original $M_{11}(q_{max}, t)$, pero además, esta presenta pequeños picos en múltiplos enteros de τ_{11} . Ésto, debido a que $B_{12}(q_{max}) = 0$ y sólo queda dependencia en z en el denominador en la ecuación (4.7), el cual aparentemente genera pulsos cada tiempo τ_{11} . Estos pueden ser ruido numérico, debido a las

²Esto no implica que los casos estudiados a continuación sean sobre este sistema físico particular. Los datos fueron recabados con el único fin de tener una relación entre las magnitudes de los factores de estructura $S_{ij}(q_{max})$.

³Las funciones hidrodinámicas $H_{ij}(q)$ están escaladas con la constante de difusión libre D_0 . Además, las longitudes τ_{ij} de los escalones están escaladas con alguna longitud característica del sistema como puede ser el diámetro de las partículas o la distancia media entre ellas.



Figura 4.1: Comparativa entre la memoria original y memorias efectivas como funciones del tiempo, para los parámetros $\tau_{11} = \tau_{12} = \tau_{22} = 1$. La función $M_{-}^{ef}(q_{max}, t)$ se obtiene usando $S_{12}(q_{max}) = -0.467$, mientras que $M_{+}^{ef}(q_{max}, t)$ se obtiene usando $S_{12}(q_{max}) = +0.467$. La diferencia entre la memoria original y $M_{+}^{ef}(q_{max}, t)$ son los picos que presenta la memoria efectiva en los tiempo t = 0, 1.

discontinuidades de las funciones escalón. Por lo tanto, se puede concluir de la Figura 4.1 que la correlación negativa o positiva de S_{12} afecta en si se ve disminuida la amplitud de la función de memoria o no.

Caso $S_{12}(q_{max})$ negativo. En las Figuras 4.2 se muestran las funciones de memoria efectiva para el caso de memorias escalón con distintas longitudes. En estas se utilizaron $S_{12}(q) = -0.467$. En la Figura 4.2a mostramos la función de memoria efectiva como función del tiempo para la contracción de memorias escalón con longitudes $(\tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{22}) = (1, 2, 2)$. En esta observamos que inicialmente la amplitud del escalón es disminuida respecto a la original y cuando $t \ge \tau_{11}$ se observa un gran decaimiento en la memoria hasta llegar a valores negativos, para luego seguir variando cada que pasa un tiempo $t_0 = min\{\tau_{ij}\}$. La memoria efectiva tiene como comportamiento que



Figura 4.2: Funciones de memoria efectivas como función del tiempo usando $S_{12}(q) = -0.467$. En a) se usaron los parámetros $\tau_{11} = 1, \tau_{12} = 2, \tau_{22} = 2$, en b) $\tau_{11} = 1, \tau_{12} = 2, \tau_{22} = 4$; en c) $\tau_{11} = 2, \tau_{12} = 1, \tau_{22} = 1$; en d) $\tau_{11} = 4, \tau_{12} = 1, \tau_{22} = 2$.



Figura 4.3: Funciones de memoria efectivas como función del tiempo t usando $S_{12}(q) = +0.467$. En la Figura a) se usaron los parámetros $\tau_{11} = 1, \tau_{12} = 2, \tau_{22} = 2$, en b) $\tau_{11} = 1, \tau_{12} = 2, \tau_{22} = 4$; en c) $\tau_{11} = 2, \tau_{12} = 1, \tau_{22} = 1$; en d) $\tau_{11} = 4, \tau_{12} = 1, \tau_{22} = 2$. El efecto de una función de memoria con valores negativo es hacer que nuestra función de correlación tenga un mayor decaimiento que el de un decaimiento exponencial simple dado por el primer cumulante.

4.1. MEZCLA CON MEMORIA ESCALÓN

mantiene el valor de la función constante por un tiempo t_0 y cambia a otro valor variando entre positivo y negativo, disminuyendo su amplitud como en el caso de una oscilación amortiguada.

En la Figura 4.2b se muestra la memoria efectiva para memorias con escalones de longitud $(\tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{22}) = (1, 2, 4)$. Esta función muestra un comportamiento similar al de la Figura 4.2a, la cual es constante durante tiempos t_0 y luego cambia de valor de una forma subamortiguada, pero en este caso no intercambia instantáneamente entre crecer y decrecer el valor de la función, sino que en ocasiones hay cambios crecientes sucesivos y luego uno decreciente. Esto es debido a que $\tau_{12} \neq \tau_{22}$ y la intensidad de las memorias es distinta, siendo $M_{22}(q_{max}, t)$ más intensa y actuando transcurrido un tiempo $4t_0$.

En la Figura 4.2c las memorias tienen escalones de longitud $(\tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{22}) = (2, 1, 1)$. En este caso, la función presenta solo unos cuantos cambios en su valor y luego decae a cero. Nuevamente la memoria contraída presenta pequeños pulsos en múltiplos de t_0 . En la Figura 4.2d las memorias tienen escalones de longitud $(\tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{22}) = (4, 1, 2)$. En este caso observamos cambios grandes y pequeños en el valor de la función debido a que $\tau_{12} \neq \tau_{22}$ y las amplitudes de los escalones son distintas. Además, se observa que la memoria contraída llega a tener un valor más grande la original para ciertos tiempos.

Caso $\mathbf{S}_{12}(\mathbf{q}_{\max})$ **positivo.** En la Figura 4.3 se muestran las funciones de memoria efectiva para el caso de memorias escalón con distintas longitudes. En estas se utilizaron $S_{12}(q_{max}) = +0.467$. En la Figura 4.3a mostramos la función de memoria efectiva para la contracción de memorias escalón con longitudes $(\tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{22}) = (1, 2, 2)$. La memoria efectiva es igual a la original hasta el tiempo τ_{11} y luego decae a cero, recordando el efecto observado en la Figura 4.1. Después de un tiempo τ_{12} empiezan los cambios de valor de la función alternando de signo como en una oscilación amortiguada.

En la Figura 4.3b mostramos la función de memoria efectiva para memorias escalón con escalones de longitud $(\tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{22}) = (1, 2, 4)$. Esta función muestra un comportamiento errático, pues en vez de ser una función constante durante intervalos de tiempo, tiene oscilaciones pequeñas alrededor de un valor y luego cambia similar a una función escalón pero oscilando alrededor de un nuevo valor. La función decrece inicialmente pero después empieza a crecer de forma indefinida y las oscilaciones tienen mayor amplitud. Estos dos efectos son posiblemente debidos a inestabilidades numéricas.

En la Figura 4.3c, las funciones de memoria tienen escalones con longi-

tud $(\tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{22}) = (2, 1, 1)$. Esta función permanece como la función original hasta que transcurre un tiempo τ_{11} , en el cual decae la función y después de unas cuantas variaciones de la función tiende a cero. En la Figura 4.3d, las funciones de memoria tienen escalones con longitud $(\tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{22}) = (4, 1, 2)$. Esta función, así como la de la Figura 4.3b presenta el comportamiento erratico en el que oscila la función alrededor de un valor. Luego de un tiempo t_0 se cambia dicho valor sobre el que oscila la función hasta llegar a un valor prácticamente cero. Después de esto, la función no deja de oscilar, sino que las amplitudes de las oscilaciones crecen, sobre todo alrededor de múltiplos de t_0 . De este modo se obtiene una función que crece indefinidamente.

Estas oscilaciones pueden ser errores numérico. Sin embargo, los valores sobre los que oscilan tienen un comportamiento muy parecido al de un desarrollo en serie de Fourier,⁴, el cual para funciones discontinuas presenta este problema de oscilar sobre el valor constante y luego tener oscilaciones con amplitudes grandes cerca de las discontinuidades, lo cual no descarta por completo los comportamientos mostrados en las figuras que mostraban este comportamiento. En todo caso, de los resultados previos resulta claro que el modelo escalón no es manejable numéricamente con los métodos existentes y que, incluso si lo fuera, no parece ser un modelo físico conveniente.

4.2. Mezcla con memoria exponencial

Otro sistema que estudiamos es la mezcla de dos especies con memorias SEXP. Las funciones de memoria están dadas por

$$M_{ij}(q,t) = A_{ij}(q)e^{-D_{ij}(q)t},$$
(4.8)

mientras que en el espacio de Laplace, las memorias tienen la forma:

$$M_{ij}(q,z) = \frac{A_{ij}(q)}{z + D_{ij}(q)}.$$
(4.9)

Luego, las memorias en el espacio transformado para la parte de fondo, están dadas por

$$M_{12}'(q,z) = \frac{A_{12}(q)}{z + D_{12}(q)} - \left[\frac{S_{12}(q)}{S_{11}(q)}\right] \frac{A_{11}(q)}{z + D_{11}(q)},$$
(4.10)

 $^{^4\}mathrm{El}$ método implementado utiliza una transformada inversa de Fourier discreta, la cual puede ser causante de este efecto.

4.2. MEZCLA CON MEMORIA EXPONENCIAL

$$M_{22}'(q,z) = \frac{A_{22}(q)}{z + D_{12}(q)} - 2\frac{S_{12}(q)}{S_{11}(q)}\frac{A_{12}(q)}{z + D_{12}(q)} + \left[\frac{S_{12}(q)}{S_{11}(q)}\right]^2 \frac{A_{11}(q)}{z + D_{11}(q)}.$$
 (4.11)

La memoria efectiva en el caso de dos especies, contrayendo la especie 2, está dada por

$$M_{11}^{ef}(q,z) = M_{11}(q,z) + \frac{[M_{12}'(q,z) - q^2 H_{12}'(q)]^2}{zS_{22}'(q) + q^2 H_{22}'(q) - M_{22}'(q,z)}.$$
(4.12)

Debido a que las funciones $M'_{12}(q_{max}, z)$ y $M'_{22}(q_{max}, z)$ son fracciones de polinomios, la memoria efectiva es un cociente de polinomios. Además, por el término $zS'_{22}(q)$, el polinomio del denominador será de grado mayor que el del numerador. Esto nos permite utilizar el teorema de expansión de Heaviside[22]

$$f(t) = \mathcal{L}^{-1}\left[\frac{P(z)}{Q(z)}\right] = \sum_{i=1}^{\deg(Q)} \left[\frac{P(z_i)}{Q'(z_i)}\right] e^{z_i t},$$
(4.13)

donde \mathcal{L}^{-1} denota la transformada inversa de Laplace, z_i son las raíces del polinomio Q y Q' denota la derivada del polinomio Q. Es importante notar que las raíces z_i pueden ser complejas, dando lugar a funciones seno y coseno junto a exponenciales.

Como en el caso de las memorias escalón, proponemos que las amplitudes de las funciones de memoria sean proporcionales a los factores de estructura. En el estudio de las memorias SEXP utilizaremos para los factores de estructura $S_{11}(q_{max}) = 1.364, S_{12}(q_{max}) = 0.467$ y $S_{22}(q_{max}) = 0.542,^5$ mientras que la constante de proporcionalidad usada es A = 2000. Nuevamente, no son consideradas las interacciones hidrodinámicas y se estudian las memorias efectivas variando las constantes de decaimiento $D_{ij}(q_{max})$.⁶ Recordemos que estas aproximaciones son burdas y sin motivación física, pues en este punto sólo nos interesa afinar el método numérico para obtener las memorias efectivas.

En las Figuras 4.4 mostramos la comparativa entre la memoria efectiva y la memoria original, pues estas tienen un comportamiento similar que se pierde conforme modificamos los parámetros. En la Figura 4.4a se muestra

 $^{{}^{5}}$ Se realizó un intercambio entre los valores para la especie 1 y 2, debido a que esta configuración nos permitió analizar una mayor variedad de comportamientos.

 $^{^{6}}$ En esta sección no se considera una escala temporal en particular debido a que no analizamos algún sistema físico en específico. Sin embargo, se da por entendido que las constantes de decaimiento están escaladas.

la comparativa entre las funciones de memoria original $M_{11}(q_{max}, t)$ y efectiva $M_{11}^{ef}(q_{max}, t)$ como funciones del tiempo y parámetros $(D_{11}, D_{12}, D_{22}) =$ (40, 80, 100).⁷ La memoria efectiva presenta un valor inicial mayor al de la memoria original, así como un decaimiento inicial más rápido, que después se vuelve más lento que el de la memoria original.

En la Figura 4.4b, la memoria efectiva tiene parámetros $(D_{11}, D_{12}, D_{22}) =$ (40, 100, 100). La memoria efectiva como en el anterior caso, tiene un decaimiento más rápido que después se vuelve más lento que el de la memoria original, pero en este caso el decaimiento final es más lento. En la Figura 4.4c, la memoria efectiva tiene parámetros $(D_{11}, D_{12}, D_{22}) = (40, 40, 42)$. En este caso la memoria efectiva siempre tiene un decaimiento más lento que el de la memoria original.

En la Figura 4.4d la memoria efectiva tiene parámetros $(D_{11}, D_{12}, D_{22}) = (40, 40, 40)$. Aquí, la memoria efectiva no sólo tiene un decaimiento inicial más lento que el de la memoria original, sino que además se vuelve creciente, por lo cual esta función diverge conforme t crece.

Caso $\mathbf{D}_{12} < \mathbf{D}_{11} < \mathbf{D}_{22}$. En las Figuras 4.5 mostramos como se modifica la memoria efectiva al variar D_{12} , manteniendo fijos D_{11} y D_{22} . En este caso no hacemos la comparativa con la memoria original debido a que las diferencias son notables a simple vista. En la Figura 4.5a mostramos la función de memoria efectiva como función del tiempo para los parámetros $(D_{11}, D_{12}, D_{22}) = (40, 20, 100)$. En ésta se aprecia que hay distintas tasas de decaimiento. Se observa una primera cuyo decaimiento es muy rápido, a la que le sigue otra con un decaimiento menos rápido que llega a cero en $t \approx 0.2$,⁸ donde la función permanece prácticamente constante.

En la Figura 4.5b, la memoria efectiva tiene parámetros $(D_{11}, D_{12}, D_{22}) =$ (40, 15, 100). Esta memoria presenta pequeñas oscilaciones después del primer decaimiento que permanece siendo rápido. Se aprecia como las oscilaciones están aún presentes en las regiones que tienen valores cercanos a cero. En la Figura 4.5c, la memoria efectiva tiene parámetros $(D_{11}, D_{12}, D_{22}) =$ (40, 10, 100). En este caso la memoria efectiva presenta oscilaciones más notorias mientras se mantiene el primer decaimiento rápido. En la Figura 4.5d, la memoria efectiva tiene parámetros $(D_{11}, D_{12}, D_{22}) =$ (40, 5, 100). Este caso

⁷Desde este punto, se obvia la dependencia en q de las constantes de decaimiento, debido a que dicha dependencia no es analizada.

⁸Todos los tiempos mostrados en esta sección están escalados al igual que las constantes de decaimiento.



Figura 4.4: Comparativa entre las funciones de memoria efectivas y originales como función del tiempo para distintos valores de D_{ij} . En a) observamos las memorias con coeficientes de decaimiento $D_{11} = 40, D_{12} = 80, D_{22} = 100$, en b) con $D_{11} = 40, D_{12} = 100, D_{22} = 100$; en c) con $D_{11} = 40, D_{12} = 40, D_{22} = 42$; en d) con $D_{11} = 40, D_{12} = 40, D_{22} = 40$.



Figura 4.5: Funciones de memoria efectivas como función del tiempo t para distintos valores de D_{ij} . En a) observamos la memoria efectiva con coeficientes de decaimiento $D_{11} = 40, D_{12} = 20, D_{22} = 100$, en b) con $D_{11} = 40, D_{12} = 15, D_{22} = 100$; en c) con $D_{11} = 40, D_{12} = 10, D_{22} = 100$; en d) con $D_{11} = 40, D_{12} = 5, D_{22} = 100$.

presenta oscilaciones cuya amplitud es grande. Sin embargo, se mantiene el comportamiento inicial de un decaimiento rápido. Además, las oscilaciones se propagan más lejos, haciendo que la memoria efectiva converja lentamente a cero.

Caso $\mathbf{D_{12}} = \mathbf{D_{22}}$ y $\mathbf{D_{22}} < \mathbf{D_{11}}$. En las Figuras 4.6 mostramos como se modifica la memoria efectiva al mantener constantes $D_{12} = D_{22}$ y variar D_{11} . En la Figura 4.6a mostramos la función de memoria efectiva como función del tiempo para los parámetros $(D_{11}, D_{12}, D_{22}) = (60, 40, 40)$. La función de memoria efectiva presenta dos tasas de decaimiento distintas. La primera rápida y la segunda lenta. Debido a la segunda, la memoria efectiva converge



Figura 4.6: Memorias efectivas como función del tiempo para distintos valores de D_{ij} . En a) observamos la memoria efectiva con coeficientes de decaimiento $D_{11} = 60, D_{12} = 40, D_{22} = 40$, en b) con $D_{11} = 100, D_{12} = 40, D_{22} = 40$; en c) con $D_{11} = 500, D_{12} = 40, D_{22} = 40$.

lentamente a cero conforme t crece.

En la Figura 4.6b, la memoria efectiva tiene parámetros $(D_{11}, D_{12}, D_{22}) =$ (100, 40, 40). En este caso la memoria efectiva presenta después del rápido decaimiento un mínimo local para después crecer hasta un máximo local y nuevamente decaer hasta tender a cero de una forma más rápida que en la Figura 4.6a. En la Figura 4.6c, la memoria efectiva tiene parámetros $(D_{11}, D_{12}, D_{22}) = (500, 40, 40)$. A comparación de los otros dos casos, el valor inicial de la memoria efectiva se ve decrecido de forma significativa. Además, el decaimiento inicial es más rápido y la región entre el mínimo y máximo local es más pronunciada. Nuevamente la memoria decae hasta cero conforme *t* crece.

44CAPÍTULO 4. MODELOS TEÓRICOS DE LAS FUNCIONES DE MEMORIA

Caso $\mathbf{D}_{12} < \mathbf{D}_{22} < \mathbf{D}_{11}$. En las Figuras 4.7 mostramos como varía la memoria efectiva al mantener fijos D_{11} , D_{22} y variar D_{12} . En la Figura 4.7a mostramos la función de memoria efectiva como función del tiempo para los parámetros $(D_{11}, D_{12}, D_{22}) = (50, 25, 40)$. La memoria presenta un decaimiento rápido seguido por una pequeña meseta para volver a decrecer con unas pequeñas oscilaciones convergiendo a cero.

En la Figura 4.7b, la memoria efectiva tiene parámetros $(D_{11}, D_{12}, D_{22}) = (50, 22, 40)$. En este caso la memoria en vez de presentar una meseta después del decaimiento inicial, presenta una oscilación. Después le siguen otras oscilaciones, llegando a obtenerse valores negativos pero convergiendo a cero conforme t crece. En la Figura 4.7c, la memoria efectiva tiene parámetros $(D_{11}, D_{12}, D_{22}) = (50, 15, 40)$. La función de memoria presenta oscilaciones cuyas amplitudes son mayores y esto hace que la convergencia sea lenta. En la Figura 4.7d, la memoria efectiva tiene parámetros $(D_{11}, D_{12}, D_{22}) = (50, 5, 40)$. Aquí la función de memoria presenta un valor inicial distinto debido a que las oscilaciones tiene amplitudes mucho mayores. Además, la amplitud de las oscilaciones crece conforme t crece, lo cual hace que esta memoria diverja.

De todo lo anterior, parece ser que el modelo exponencial para las memorias muestra un comportamiento físico adecuado, el cual es manejable numéricamente con los métodos existentes, pues, aunque no se hayan presentado aquí, con el método numérico se obtienen los mismos resultados para todos los casos expuestos en esta sección. Por otro lado, es necesaria mayor información de como modelar las funciones de memoria para evitar que diverjan conforme t crece, pues es físicamente imposible que una correlación temporal dependa más de algo que ocurrió hace un tiempo muy largo que de uno que ocurre instantes antes.



Figura 4.7: Memorias efectivas como función de t para distintos valores de D_{ij} . En a) observamos memoria efectiva con coeficientes de decaimiento $D_{11} = 50, D_{12} = 25, D_{22} = 40$, en b) con $D_{11} = 50, D_{12} = 22, D_{22} = 40$; en c) con $D_{11} = 50, D_{12} = 15, D_{22} = 40$; en d) con $D_{11} = 50, D_{12} = 5, D_{22} = 40$.

46CAPÍTULO 4. MODELOS TEÓRICOS DE LAS FUNCIONES DE MEMORIA

Capítulo 5

Funciones de memoria a partir de simulaciones

5.1. Sistemas coloidales estudiados

En este capítulo se calculan las funciones de memoria a partir de las funciones intermedias de dispersión, las cuales se obtienen a partir de simulaciones. El primer sistema es compuesto de discos duros, en el cual las interacciones fueron modeladas con un potencial suavizado. El segundo sistema es compuesto por partículas paramagnéticas confinadas en un plano. Para ambos sistemas se presentan las funciones de memoria como funciones del tiempo y la variación de sus amplitudes iniciales en función de concentración de las partículas. Finalmente se discute la validez de los resultados obtenidos con el método usado.

5.1.1. Discos duros y su representación suavizada

Uno de los sistemas más sencillos a estudiar, en el sentido de la cantidad de parámetros a tomar en cuenta, es el de partículas duras. En particular, estudiamos sistemas monodispersos bidimensionales, por lo cual trataremos discos duros, donde el único parámetro a modificar es la fracción de llenado. Considerando discos con diámetro σ , el potencial de interacción entre ellos es

$$u_{HD}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r \ge \sigma \end{cases}$$
 (5.1)



Figura 5.1: Potencial suavizado utilizado para modelar la interacción entre discos duros para $\lambda = 50$ y $\epsilon = 0.68$.

Debido a que las simulaciones consideran pasos temporales finitos Δt , puede ocurrir un traslape entre las partículas, el cual está prohibido por la ecuación (5.1). Para sortear el problema, existe la posibilidad de cambiar el potencial de disco duro por uno suavizado [20]. Para que el potencial suavizado reproduzca las propiedades de discos duros, debemos utilizar uno repulsivo y de alcance finito. Utilizamos un potencial tipo Weeks-Chandlers-Andersen (WCA) dado por

$$u_{CP}(r) = \begin{cases} A\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{\lambda} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{\lambda-1} \right] + \epsilon & r < \sigma B \\ 0 & r \ge \sigma B \end{cases}, \quad (5.2)$$

donde ϵ modula la amplitud de la interacción y se relaciona con la temperatura reducida mediante $T^* = k_B T/\epsilon$. Además,

$$A = \lambda \left(\frac{\lambda}{\lambda - 1}\right)^{\lambda - 1} \quad y \quad B = \left(\frac{\lambda}{\lambda - 1}\right).$$

En la Figura 5.1 se representa este potencial suavizado.

Para obtener una relación entre los dos parámetros λ y T^* , motivados por la ley extendida de estados correspondientes, establecemos que tanto

5.1. SISTEMAS COLOIDALES ESTUDIADOS

el potencial suavizado como el de discos duros deben reproducir el mismo valor del segundo coeficiente del virial reducido $B_2^* \equiv B_2/B_2^{HD}$, donde B_2^{HD} es el segundo coeficiente del virial para discos duros. Entonces, la condición para que se reproduzcan las mismas propiedades físicas mediante el potencial suavizado es

$$B_2^* = 1, (5.3)$$

o, equivalentemente, $B_2^{CP} = B_2^{HD}$. Por otro lado, en las simulaciones es necesario que durante un paso temporal las fuerzas que experimentan las partículas no cambien mucho. Esto da la siguiente relación entre Δt y λ

$$\Delta t^* \ll \frac{T^*}{8\lambda^2} \left(\frac{\lambda}{\lambda - 1}\right)^{1 - \lambda},\tag{5.4}$$

donde $\Delta t^* = \Delta t / \tau_{\sigma}$ y $\tau_{\sigma} = \sigma^2 / D_0$ es el tiempo que le toma a una partícula difundirse una distancia σ . De la referencia [20] seleccionamos los parámetros $\lambda = 50$ y T = 1.4671 utilizados en las simulaciones.

5.1.2. Sistema coloidal paramagnético en 2 dimensiones

Existen arreglos experimentales en los cuales pueden confinarse partículas paramagnéticas en una superficie cuasi-bidimensional [21]. Si aplicamos un campo magnético B, perpendicular al plano donde se encuentran las partículas paramagnéticas, éstas obtendrán un momento magnético $M = \chi_{ef}B$ en la misma dirección del campo magnético, donde χ_{ef} es la susceptibilidad magnética efectiva de las partículas. Bajo esta configuración, el potencial de interacción entre las partículas es

$$u(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{M^2}{r^3},\tag{5.5}$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética. Este potencial lo podemos describir en términos de la distancia media entre partículas del sistema si añadimos la densidad superficial media n del sistema en la descripción.

$$\beta u(r) = \beta \frac{M^2 n^{\frac{3}{2}}}{r^3 n^{\frac{3}{2}}} = \frac{\Gamma}{r_n^{\frac{3}{2}}},$$
(5.6)

donde

$$\Gamma = \beta \frac{\mu_0}{4\pi} n^{\frac{3}{2}} \quad y \quad r_n = r n^{\frac{1}{2}}.$$
(5.7)

De este modo podemos caracterizar la intensidad de la interacción mediante un solo parámetro y escalar las distancias con la distancia media entre partículas $n^{-\frac{1}{2}}$. También definimos la escala temporal característica del sistema $\tau = 1/nD_0$, el cual es el tiempo que tarda en desplazarse una partícula en difusión libre una distancia $n^{-\frac{1}{2}}$.

5.2. Funciones de memoria de sistemas monodispersos

5.2.1. Metodología en la obtención de la función de memoria

Para realizar las simulaciones, utilizamos el algoritmo de Ermak y Mc-Cammon [26] sin interacciones hidrodinámicas, ya que éstas implican un nivel de descripción del sistema innecesario para los fines de este trabajo. El tensor de difusión queda como $D_{ij} = D_0 \delta_{ij}$, donde D_0 es el coeficiente de difusión de partícula libre.

En la simulación, en ambos sistemas se utilizaron N = 900 partículas. Para el sistema de discos duros se usaron pasos temporales $\Delta t = 10^{-5}\tau_{\sigma}$ durante 20,000 pasos para termalizar el sistema. Luego se realizaron pasos $\Delta t = 10^{-5}\tau_{\sigma}$ durante 800,000 pasos, en los cuales se guardaban las coordenadas de las partículas cada 100 pasos. Por otro lado, para el sistema paramagnético se usaron pasos temporales $\Delta t = 2.5 \times 10^{-4}\tau_{\sigma}$ hasta transcurridos 1000 pasos para termalizar el sistema. Luego se realizaron pasos $\Delta t = 10^{-4}\tau_{\sigma}$ durante 80,000 pasos, durante los cuales se guardaban las coordenadas de las partículas cada 10 pasos.

Después de realizar la simulación, se calculan las funciones intermedias de dispersión tomando la parte real de la siguiente ecuación:

$$F(q,t) = \frac{1}{N} Re \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \exp\left[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{i}(t_{0}+t) - \mathbf{r}_{j}(t_{0})]\right) \right\rangle$$
$$= \left\langle \frac{1}{N} \left(\sum_{i=0}^{N} \cos\left[\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{i}(t_{0}+t)\right]\right) \left(\sum_{i=0}^{N} \cos\left[\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{i}(t_{0})\right]\right) \right\rangle$$
$$+ \left\langle \frac{1}{N} \left(\sum_{i=0}^{N} \sin\left[\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{i}(t_{0}+t)\right]\right) \left(\sum_{i=0}^{N} \sin\left[\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{i}(t_{0})\right]\right) \right\rangle.$$
(5.8)

Los promedio se realizan sobre los distintos tiempos guardados y también sobre distintas direcciones del vector de onda \mathbf{q} , debido a que los sistemas que estudiamos son isotropos. El número de direcciones usadas fue $N_{\theta} = 100$. Luego, la función intermedia de dispersión se lleva al espacio de Laplace mediante la definición de la transformada de Laplace A.1. Entonces, mediante la ecuación de memoria en el espacio de Laplace (3.48), se despeja la función de memoria. En este caso, al no considerar interacciones hidrodinámicas hacemos H(q) = 1 y obtenemos

$$M(q,z) = zS(q) + q^2 - \frac{S(q)^2}{F(q,z)}.$$
(5.9)

Para volver al espacio del tiempo, se ajustó M(q, z) a una función Y(z), cuya inversa puede obtenerse analíticamente. Se utilizaron los valores conocidos de M(q, z) para ajustar una función de tal forma que se minimice la cantidad siguiente

$$\chi_{err} = \sum_{i=1}^{n_z} \left[Y(z_i) - M(q, z_i) \right]^2, \qquad (5.10)$$

donde n_z es el número de puntos de la función M(q, z) que conocemos. A este método se le conoce como ajuste por mínimos cuadrados. La propuesta para la función de ajuste es una combinación lineal de funciones

$$Y(z) = \sum_{j=0}^{m_0} A_j \hat{f}_j(z), \qquad (5.11)$$

donde m_0 es el número de funciones, que en este caso son de la forma

$$\hat{f}_j(z) = \frac{1}{z+aj+b},$$
(5.12)

donde a, b son parámetros a escoger. La razón de elección de estas funciones es debido a que en el espacio temporal estas funciones son exponenciales de la forma

$$f_j(t) = e^{-(aj+b)t},$$
 (5.13)

que resultaron ser un conjunto de funciones que se ajustaban mucho mejor que otros probados.¹ Una vez hecho el ajuste, por la relación entre las ecuaciones (5.12) y (5.13) obtenemos directamente la función de memoria en el espacio del tiempo.

¹Es importante aclarar que en el espacio de Laplace no pueden ajustarse funciones con polinomios debido a que estos no convergen a cero cuando $s \to \infty$. Esto limita los conjuntos de funciones que podemos utilizar para el ajuste.

Para cada valor distinto de ϕ o Γ se utilizaron 10 simulaciones distintas, donde variamos la semilla utilizada para el generador de números aleatorios incorporado en el algoritmo de Ermak y McCammon. Para el cálculo de las funciones intermedias de dispersión se utiliza q_{max} , el valor donde F(q, t = 0) tiene su valor máximo. Después, en el momento de ajustar los datos de M(q, z), se utilizaron 5 ajustes distintos por cada semilla utilizada, lo cual en total genera 50 distintas funciones M(q, t) que se promediaron para obtener una única función.

5.2.2. Resultados para discos duros

En esta sección presentamos los resultados obtenidos para las simulaciones de discos duros realizadas para distintas fracciones de llenado. En la Figura 5.2 se presentan las funciones intermedias de dispersión para distintas fracciones de llenado. Mientras mayor es ϕ , las funciones F(q,t) decaen de forma más lenta y sus valores en t = 0 no varían mucho. Esto debido a que al ser mayor la fracción de llenado, las correlaciones también lo son.

En las Figuras 5.3a, 5.3b, 5.3c y 5.3d mostramos la funciones de memoria para discos duros con parámetros de fracción de llenado $\phi = (0.3, 0.4, 0.5, 0.6)$ respectivamente. En las cuatro figuras podemos ver un comportamiento bastante similar en el cual al inicio tienen un decaimiento hasta llegar a un mínimo local seguido por una región en la cual la función es creciente hasta llegar a un máximo y nuevamente decrece hasta llegar a cero. Los mínimos locales observados se encuentran alrededor de $t = 0.02\tau_{\sigma}$. En particular para $\phi = 0.6$ observamos que el mínimo local llega a ser negativo, contribuible a errores numéricos. También observamos que las barras de error son grandes para valores pequeños de t y en la parte creciente de la función, lo cual sugiere que la parte creciente debe ser menos pronunciada o casi inexistente. Sin embargo, las barras de error son pequeñas alrededor del mínimo, sugiriendo que sí debe existir la región creciente.

Estas regiones crecientes no son físicas, pues dentro de la dinámica de Smoluchowski se establece que las funciones de correlación son monótonamente decrecientes [33]. El desacuerdo de los resultados con la teoría tiene dos principales fuentes. La primera son las incertidumbres de las funciones intermedias de dispersión, las cuales se propagan hasta los ajustes realizados a la función de memoria. La segunda es por la implementación de la ecuación (5.9) que tiene un término lineal en z, del cual se habla con mayor detalle al final del capítulo.



Figura 5.2: Funciones intermedias de dispersión como función del tiempo para sistemas de discos duros con distintos valores de fracciones de llenado ϕ .

En la Figura 5.4 podemos observar la dependencia de las funciones de memoria con la fracción de llenado ϕ . Como ya se ha comentado, el mínimo local se encuentra cerca del mismo punto para los cuatro valores de ϕ , alrededor de $t = 0.02\tau$. También se muestra la dependencia del valor inicial de $M(q_{max}, t = 0)$ respecto a ϕ . El ajuste realizado es un polinomio de orden cúbico, el cual pasa por el origen.²

Si comparamos las Figuras 5.2 y 5.4, observamos que las funciones intermedias de dispersión decaen en tiempos del orden de $10^{-1} - 10^0 \tau_{\sigma}$, mientras que las memorias decaen entre 10 y 100 veces más rápido. Aunque el tiempo de decaimiento de $F(q_{max}, t)$ muestra una fuerte dependencia en ϕ , el de $M(q_{max}, t)$ no lo hace. Por otro lado, $S(q_{max}) = F(q_{max}, t = 0)$ es de orden 1 para todos los valores de ϕ estudiados, mientras que $M(q_{max}, t = 0)$ muestra una fuerte dependencia en ϕ , aumentando su amplitud con la concentración.

5.2.3. Resultados para coloides paramagnéticos

En esta sección presentamos los resultados obtenidos para las simulaciones de partículas paramagnéticas realizadas para distintos valores de la amplitud de interacción Γ . En la Figura 5.5 observamos las funciones intermedias de dispersión para el sistema paramagnético para distintos valores de la intensidad de interacción Γ . Se aprecia como estas funciones decaen más lento conforme aumentamos el valor de Γ , es decir, conforme son más intensas las interacciones y correlaciones entre partículas. A diferencia del caso de discos duros, aquí los valores iniciales sí crecen significativamente conforme aumenta Γ .

En las Figuras 5.6a, 5.6b, 5.6c y 5.6d mostramos las funciones de memoria para el sistema de coloides paramagnéticos para constantes de interacción $\Gamma = (3.5, 5, 7, 10)$. A diferencia del caso de discos duros, aquí las funciones presentan los mínimos locales de manera más sutil para los casos de $\Gamma = (3.5, 5)$. Por lo mismo, los mínimos no se concentran alrededor de algún valor de tespecífico. Más aún, si se consideran las barras de error en esa región, no podemos asegurar que haya un mínimo ni una región en la que la función sea creciente. En los casos de $\Gamma = (7, 10)$ sí observamos el mínimo de forma marcada y concentrados alrededor de $t = 0.02\tau$ al igual que en el caso de discos

²La memoria de un sistema cuando $\phi \rightarrow 0$ debe ser cero, debido a que en este límite, no hay interacciones entre partículas y se vuelve un problema de difusión libre. Dentro de este, la función intermedia de dispersión es una exponencial simple, cuya ecuación de evolución está dada cuando no existe el término integral en la ecuación de memoria.



Figura 5.3: Funciones de memoria como función del tiempo para cuatro valores distintos de la fracción de llenado ϕ . En la Figura a) la fracción de llenado $\phi = 0.3$, en b) $\phi = 0.4$, en c) $\phi = 0.5$ y en d) $\phi = 0.6$



Figura 5.4: Funciones de memoria como función del tiempo para cuatro valores distintos de fracciones de llenado ϕ . También se muestra la dependencia del valor inicial de la memoria como función de la fracción de llenado. A esta se le ajustó un polinomio cúbico de la forma $a_3\phi^3 + a_2\phi^2 + a_1\phi$..



Figura 5.5: Funciones intermedias de dispersión dependientes del tiempo para un sistema de partículas paramagnéticas confinadas a una superficie bidimensional plana con distintas amplitudes de interacción Γ .

duros. Luego de este mínimo observamos la región creciente hasta alcanzar un máximo local y luego volver a decaer hasta cero. Estas fluctuaciones son atribuibles a errores numéricos

Nuevamente, las gráficas de las Figuras 5.6c y 5.6d contradicen que las funciones de correlación no pueden ser crecientes. La causa de estos errores son las mismas que en el caso de discos duros. En la Figura 5.7 podemos observar la dependencia de las funciones de memoria con la intensidad de interacción Γ . Puede apreciarse que la amplitud inicial crece con Γ . Aquí observamos como el mínimo local no se encuentra localizado para las funciones con valor $\Gamma = (3.5, 5)$, mientras que para los otros dos valores si se ve definido el mínimo local alrededor del mismo punto. También se muestra la dependencia del valor inicial de la memoria como función del parámetro Γ , el cual aumenta con Γ . Además, se muestra un ajuste lineal que no pasa por el origen.³

Si comparamos las Figuras 5.5 y 5.7, observamos que las funciones intermedias de dispersión decaen en tiempos del orden de $10^{-1} - 10^0 \tau$, mientras que las memorias decaen 10 veces más rápido. El tiempo de decaimiento de $F(q_{max}, t)$ muestra una fuerte dependencia en Γ , mientras que el de $M(q_{max}, t)$ no lo hace. Además, las funciones de memoria del caso de discos duros presentan un decaimiento ligeramente más rápido al de partículas paramagnéticas.

5.3. Validez de las funciones de memoria obtenidas

5.3.1. Divergencia de la función de memoria en el espacio de Laplace

En la sección anterior obtuvimos las funciones de memoria de un sistema de discos duros y de un sistema paramagnético. Todas estas funciones de memoria mostraron un comportamiento similar, variando principalmente la magnitud, pero no la forma. Aún cuando cada una de estas funciones presentadas en la sección anterior es el resultado de promediar 50 funciones distintas, todas ellas tuvieron el mismo comportamiento, lo cual sugiere que el procedimiento es congruente. Sin embargo, existe un problema al momento

³No se logró ajustar ninguna función tal que pasara por el origen.



Figura 5.6: Funciones de memoria para cuatro valores distintos de la amplitud de interacción Γ . En la Figura a) la amplitud de interacción es $\Gamma = 3.5$, en b) $\Gamma = 5$, en c) $\Gamma = 7$ y en d) $\Gamma = 10$.



Figura 5.7: Funciones de memoria para cuatro valores distintos de la amplitud de interacción Γ . También se muestra la dependencia del valor inicial de la memoria como función de la amplitud de interacción, la cual presenta una tendencia lineal.



Figura 5.8: Función de Memoria en el espacio de Laplace de un sistema de discos duros para una fracción de llenado $\phi = 0.5$.

de obtener la función de memoria. En la ecuación 5.9 el término z hace que diverja la función conforme $z \to \infty$, como se muestra en la Figura 5.8.

En el apéndice A se establece que toda función en el espacio de Laplace converge a cero conforme $z \to \infty$, cosa que no cumple el término lineal y la constante q^2 . Para que no se tenga este problema, la función intermedia de dispersión en la ecuación 5.9 debe de cancelar el término lineal, cosa que numéricamente es prácticamente imposible, y aún de forma analítica nada nos asegura que se cancelen estos términos.

Para sortear este problema, se utilizaron valores z < 62.5 para el ajuste de la función de memoria, de modo que para valores $z \ge 62.5$ se trata de una extrapolación que cumple con converger a cero para valores grandes de z. Es por esto que el método utilizado de transformadas de Laplace para obtener la función de memoria no es totalmente fiable aún cuando se obtuvieron resultados congruentes. En el artículo de Tanja Schilling [34] se presenta un método iterativo para obtener las funciones de memoria a partir de las funciones de correlación, el cual es una alternativa al método usado y da paso a una forma de comprobar si los resultados obtenidos en este trabajo son correctos. Sin embargo, dicho cálculo queda como una perspectiva de desarrollo futuro.

62CAPÍTULO 5. FUNCIONES DE MEMORIA A PARTIR DE SIMULACIONES
Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

Actualmente, el estudio de la dinámica de coloides se realiza principalmente mediante simulaciones, debido a la falta de un marco teórico que permita estudiarla de manera satisfactoria. Por esto, el trabajo actual se enfocó en obtener propiedades de la función de memoria, la cual es una herramienta teórica, a partir de simulaciones.

Durante el proceso de contracción de la descripción para las funciones de memoria, se observó en el estudio de las memorias escalón, que el proceso de contracción de la descripción conserva las discontinuidades de las memorias originales. Además, se observaron errores numéricos debido a la naturaleza discontinua de las funciones, las cuales se presentaron como pequeños pulsos y oscilaciones erráticas. Es por esto y por no resultar funciones monótonamente decrecientes, que no son funciones viables físicamente para el modelado de las memorias.

En el estudio de las funciones exponenciales, se observaron casos con oscilaciones, que convergen a cero y otras que no convergen. Sin embargo, en todas las funciones permaneció el decaimiento rápido de la exponencial original, lo cual parece indicar que la memoria original sigue dominando la dinámica respecto a las modificaciones debidas a la contracción de las memorias de fondo. Sin embargo, en este trabajo vemos que es necesaria más información para modelar correctamente las memorias desnudas y obtener resultados congruentes con la dinámica en el marco de Smoluchowski, debido a que gran cantidad de las memorias efectivas obtenidas no cumplen con ser monótonamente decrecientes.

Por otro lado, a partir de las simulaciones de dinámica browniana se calcularon las funciones de memoria, las cuales brindaron información sobre el tiempo de decaimiento de éstas. Se obtuvo que su dinámica es entre de 10 y 100 veces más rápida que la dinámica de las funciones intermedias de dispersión tanto para el caso de discos duros como el de partículas paramagnéticas. También se observó en ambos casos que este tiempo de decaimiento no se ve afectado por el parámetro de interacción.

También, se vio que la relación de proporcionalidad entre los factores de estructura y las amplitudes de la memoria propuesta en el capítulo 4 no es correcta, pues se observó que mientras la memoria presentaba grandes cambios en su amplitud inicial como función de la fracción de llenado ϕ , el factor de estructura presentaba pequeños cambios.

Además, para el sistema de discos duros, la amplitud inicial de las funciones de memoria tiene para concentraciones bajas un comportamiento lineal, mientras que crece más rápido conforme uno se acerca a concentraciones altas. En el caso de las partículas paramagnéticas, solo se obtuvo la dependencia lineal, que puede ser debido a que no se obtuvieron suficientes datos que puedan mostrar una dependencia distinta cuando aumenta la magnitud de las interacciones.

Debido a que la dinámica de un sistema se modifica de forma significativa al ocurrir una transición de fase, es interesante estudiar la posibilidad de que la amplitud de la función de memoria sirva como un parámetro de orden para identificar cuando ocurra ésta.

Sin embargo, debido al problema de la divergencia presentado por el método de la transformada de Laplace para obtener las funciones de memoria, es necesario confirmar los resultados obtenidos mediante otro método como el comentado en el capítulo 5, en el cual las funciones de memoria se obtienen de forma numérica sin la necesidad de recurrir al espacio de Laplace, debido a que se calculan de forma iterativa en el espacio del tiempo.

Apéndice A

Transformadas de Laplace

Para la solución de la ecuación de memoria utilizamos la transformada de Laplace para convertir el problema de resolver una ecuación integrodiferencial en una ecuación algebraica. Este apéndice presenta las herramientas de la transformada de Laplace utilizadas para transformar la ecuación de memoria, así como el método numérico utilizado para obtener la transformada inversa en la obtención de la memoria efectiva en el proceso de contracción de la descripción.

A.1. Preliminares

Definición 1. Sea f(t) una función compleja, su transformada de Laplace está definida por [22]

$$\hat{f}(s) = \int_0^\infty e^{-st} f(t) dt.$$
(A.1)

Una condición necesaria para que la integral sea convergente, es que dado $\gamma \in \mathbb{R}$, la función f(t) cumpla

$$|f(t)| = \mathcal{O}(e^{\gamma t}) \quad para \quad t \to \infty,$$
 (A.2)

 $y s \ cumpla \ con$

$$Re(s) > \gamma.$$
 (A.3)

La condición anterior es necesaria para que conforme $t \to \infty$ el integrando sea decreciente debido al término e^{-st} y que $Re(s) > \gamma$. De este modo, $\hat{f}(s)$ es función analítica siempre y cuando se cumpla la condición A.3. Un resultado utilizado en el desarrollo de la tesis es la transformada de una convolución de funciones. Esta operación entre funciones está definida por [35]

$$(f * g)(t) = \int_0^t f(t - x)g(x)dx.$$
 (A.4)

La transformada de la convolución está dada por el siguiente teorema [22].

Teorema 1. Si $\hat{f}_1(s)$ es la transformada de Laplace de $f_1(t)$ y $\hat{f}_2(s)$ es la transformada de Laplace de $f_2(t)$, entonces

$$\widehat{(f*g)}(s) = \widehat{f}_1(s)\widehat{f}_2(s).$$
 (A.5)

Debido a que la transformada de Laplace de una función es única, la transformada inversa puede obtenerse con la ayuda de formularios, siempre y cuando en ellos encontremos las expresiones analíticas correspondientes, o podamos construirlas con ayuda del teorema de convolución. Sin embargo, no siempre es posible utilizar este método, por lo cual surge la necesidad de la evaluación directa de las transformadas inversas con ayuda de la fórmula integral de Bromwich [22]

Teorema 2 (Teorema de Bromwich). Sea f(t) una función cuya derivada es continua $y |f(t)| < Ke^{\gamma t}$, con $K y \gamma$ constantes reales positivas. Si

$$\hat{f}(s) = \int_0^\infty e^{-st} f(t) dt, \qquad (A.6)$$

entonces,

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} e^{st} \hat{f}(s) ds \qquad para \qquad c > \gamma.$$
(A.7)

A.2. Transformada de Laplace numérica

Debido a que hay casos en los cuales no puede obtenerse la transformada inversa mediante tablas de funciones conocidas o es muy complicado obtenerla analíticamente mediante la integral de Bromwich, se procede a utilizar métodos numéricos. En esta tesis utilizamos el método desarrollado por Peter Den Iseger [23], el cual aprovecha la relación entre la transformada de Laplace y de Fourier para poder obtener la función original mediante una transformada inversa de Fourier.

A.2. TRANSFORMADA DE LAPLACE NUMÉRICA

Definición 2. Sea f(t) una función en los reales, podemos generar una función periódica llamada periodización de f(t) mediante [36]

$$\bar{f}(t) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} f(t+n).$$
(A.8)

De esta forma, podemos hacer periódica cualquier función, expandirla en serie de Fourier y obtener su transformada de Fourier.

Teorema 3 (Fórmula de suma de Poisson). Sea $f(t) \in L^1(\mathbb{R})$, los coeficientes de Fourier de $\overline{f}(t)$ se obtienen mediante

$$\int_{0}^{1} \bar{f}(t)e^{-2\pi imt}dt = \tilde{f}(m) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-2\pi imt}dt,$$
 (A.9)

donde m es un entero. Además, si $\sum_{n=-\infty}^{\infty} |\tilde{f}(n)| < \infty$ se cumple

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} f(t+n) = \sum_{m \in \mathbb{Z}} \tilde{f}(m) e^{2\pi i m t},$$
(A.10)

cuyo caso particular para t = 0 es

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} f(n) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \tilde{f}(m).$$
 (A.11)

En el caso de nuestro estudio, la función f(t) está definida en el intervalo $[0, \infty)$, pero la podemos extender a todos los reales si hacemos que f(t) = 0 para t < 0. Con este cambio, podemos relacionar la transformada de Laplace con la de Fourier del teorema anterior mediante el cambio de variable $s = 2\pi im$. De este modo, reescribimos a la ecuación A.11 como

$$\sum_{k=-\infty}^{\infty} \hat{f}(2\pi i k) = \sum_{k=0}^{\infty} f(k).$$
(A.12)

Utilizando la propiedad de desplazamiento de la transformada de Laplace obtenemos el siguiente teorema.

Teorema 4. Sea $f \in L^1[0,\infty)$, entonces para todo $\nu \in [0,1)$ se tiene

$$\sum_{k=-\infty}^{\infty} \hat{f}(a+2\pi i(k+\nu)) = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-ak} e^{-2\pi i k\nu} f(k).$$
(A.13)

El procedimiento a seguir es aproximar la suma infinita en la parte izquierda de la ecuación A.13 por una suma finita y obtener f(k) mediante una transformada inversa de Fourier.

Definición 3. Definimos el producto interno $\langle \cdot, \cdot \rangle_{Q_{\nu}}$ como

$$\langle f,g \rangle_{Q_{\nu}} = \sum_{k} \frac{1}{|a+2\pi(k+\nu)|^2} f\left(\frac{1}{a+2\pi i(k+\nu)}\right) g^*\left(\frac{1}{a+2\pi i(k+\nu)}\right).$$
(A.14)

Definiendo la función 1(s) = 1 y el operador ψ según $\psi \hat{f}(s) = s^{-1} \hat{f}(s^{-1})$, podemos escribir el término izquierdo de la ecuación A.13 como

$$\sum_{k=-\infty}^{\infty} \hat{f}(a+2\pi i(k+\nu)) = \langle \psi f, \psi 1 \rangle_{Q_{\nu}}.$$

De esta forma, en vez de aproximar la suma infinita por una finita, aproximamos este producto interno mediante una cuadratura.

Definición 4. Sea el producto interno $\langle \cdot, \cdot \rangle$ dado por

$$\langle f, g \rangle = \int f(t)g^*(t)\mu(dt),$$
 (A.15)

donde μ es una medida positiva y el rango de integración es algún intervalo del eje real o imaginario. Sea $\{q_k\}$ un conjunto de polinomios ortogonales con respecto al producto interno. Definimos ahora el siguiente producto interno

$$\langle f,g\rangle_n = \sum_{k=1}^n \alpha_k f(\mu_k) g^*(\mu_k), \qquad (A.16)$$

con { μ_k ; k = 1, 2, ..., n} las raíces simples de q_n y { α_k ; k = 1, 2, ..., n} los números de Christophel dados por

$$\alpha_k = \frac{1}{\sum_{j=1}^n |q_j(\mu_k)|^2}.$$
(A.17)

El producto interno $\langle \cdot, \cdot \rangle_n$ es conocido como cuadratura gaussiana y es el único que satisface la siguiente igualdad

$$\langle P, 1 \rangle_n = \langle P, 1 \rangle,$$
 (A.18)

para todo $P \in \prod_{2n-1}$, donde \prod_n es el espacio generado por los polinomios con grado menor o igual a n.

Con la definición anterior, observamos que para poder aproximar el producto interno mediante una cuadratura, es necesario un conjunto de polinomios ortogonales en el espacio de Laplace, los cuales podremos generar a partir de los polinomios de Legendre.

Teorema 5. Sea un conjunto de polinomios $\{q_n^{\nu}; n \in N_0\}$, donde

$$q_n^{\nu}(s) = P_n(s) - (-1)^n e^{i2\pi\nu} P_n(-s), \qquad (A.19)$$

con

$$P_n(s) = \sqrt{2n+1} \sum_{k=0}^n \frac{(n+k)!}{(n-k)!} \frac{(-s)^k}{k!},$$
(A.20)

entonces $\{q_n^{\nu}; n \in N_0\}$ es un conjunto completo de polinomios ortogonales en $L^2(Q_{\nu})$. Además, los polinomios q_n^{ν} cumplen con la condición

$$q_n^{\nu} = \psi \hat{\phi}_n, \tag{A.21}$$

donde ϕ_n es el polinomio de Legendre de grado n definido para $t \in [0, 1]$ mediante

$$\phi_n(t) = \frac{\sqrt{2n+1}}{n!} D^n (t^n (1-t)^n).$$

Definición 5. El producto interno $\langle \cdot, \cdot \rangle_{Q^n_{\nu}}$ está dado por

$$\langle f, g \rangle_{Q_{\nu}^{n}} = \sum_{k=1}^{n} \alpha_{k}^{\nu} \hat{f}(\mu_{k}^{\nu}) \hat{g}^{*}(\mu_{k}^{\nu}),$$
 (A.22)

 $con \mu_k^{\nu}$ los ceros del polinomio q_n^{ν} y α_k^{ν} los números de Christophel dados por

$$\alpha_k^{\nu} = \frac{1}{\sum_{j=1}^n |q_j^{\nu}(\mu_k)|^2}.$$
(A.23)

De la teoría de polinomios ortogonales, se sabe que todas sus raíces son distintas y se encuentran en el intervalo de integración[37], por lo cual todas serán imaginarias. Usando la cuadratura obtenemos

$$\langle \psi f, \psi 1 \rangle_{Q_{\nu}^{n}} = \sum_{k=1}^{n} \frac{\alpha_{k}^{\nu}}{|\mu_{k}^{\nu}|^{2}} \hat{f}\left(a + \frac{1}{\mu_{k}^{\nu}}\right).$$
 (A.24)

Al aproximar $\langle \psi f, \psi 1 \rangle_{Q^n_{\nu}}$ con la cuadratura gaussiana en la ecuación A.13 obtenemos el siguiente resultado

$$\sum_{k=1}^{n} \frac{\alpha_{k}^{\nu}}{|\mu_{k}^{\nu}|^{2}} \hat{f}\left(a + \frac{1}{\mu_{k}^{\nu}}\right) \approx \sum_{k=0}^{\infty} e^{-ak} e^{2\pi i k \nu} f(k).$$
(A.25)

Si utilizamos la parte real, obtendremos una ecuación tipo expansión en serie coseno de Fourier

$$F_a(\nu) \approx \sum_{k=0}^{\infty} e^{-ak} f(k) \cos(2\pi k\nu), \qquad (A.26)$$

donde

$$F_a(\nu) = \sum_{k=1}^n \frac{\alpha_k^{\nu}}{|\mu_k^{\nu}|^2} Re\left(\hat{f}\left(a + \frac{1}{\mu_k^{\nu}}\right)\right). \tag{A.27}$$

Los valores de α_k^{ν} y μ_k^{ν} pueden obtenerse del artículo de Peter Den Iseger [23]. Para obtener f(k) sólo es necesario aplicar la fórmula de inversión de serie de Fourier discreta, lo cual nos da como resultado

$$f(k) \approx \frac{e^{ak}}{M_2} \sum_{j=0}^{M_2-1} \cos\left(\frac{2\pi(j+\frac{1}{2})k}{M_2}\right) F_a\left(\frac{j+\frac{1}{2}}{M_2}\right), \qquad (A.28)$$

con M_2 es una potencia de 2. También puede usarse la transformada de Fourier rápida (FFT, por sus siglas en inglés)[38] en la ecuación A.26 para obtener f(k).

Bibliografía

- [1] Paul C. Hiemenz and Raj Rajagopalan. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Marcel Dekker, third edition, 1997.
- [2] D. Fennell Evans and Håkan Wennerström. The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet. Wiley, second edition, 1999.
- [3] Jean Pierre Hansen and Ian R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Academic Press, 2013.
- [4] J. K. G. Dhont. An Introduction to Dynamics of Colloids. Elsevier, 1996.
- [5] Dilip Kondepudi and Iliya Prigogine. Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures. Wiley, 2015.
- [6] Donald A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper & Row, 1976.
- [7] J. M. Méndez-Alcaraz and R. Klein. Depletion forces in colloidal mixtures. *Phys. Rev. E*, 61:4095, 2000.
- [8] Ramón Castañeda Priego. Interacciones efectivas en sistemas coloidales. PhD Thesis, Cinvestav, Mexico, 2003.
- [9] Douglas Henderson. Formulas for the solvation force between colloidal particles obtained from the ornstein-zernike relation. J. Chem. Phys., 97:1266, 1992.
- [10] Magdaleno Medina-Noyola and Donald A. McQuarrie. On the interaction of spherical double layers. J. Chem. Phys., 73:6279, 1980.

- [11] P. González-Mozuelos and M. D. Carbajal-Tinoco. Effective pair potentials for charged colloidal particles. J. Chem. Phys., 109:11074, 1998.
- [12] R. Castañeda-Priego, A. Rodríguez-López, and J. M. Méndez-Alcaraz. Entropic forces in dilute colloidal systems. *Phys. Rev. E*, 73:051404, 2006.
- [13] Henk N. W. Lekkerkerker and Remco Tuinier. Colloids and the Depletion Interaction. Springer, 2011.
- [14] Néstor M. de los Santos-López, Gabriel Pérez-Ángel, Ramón Castañeda-Priego, and José M. Méndez-Alcaraz. Determining depletion interactions by contracting forces. J. Chem. Phys., 157:074903, 2022.
- [15] George D. J. Phillies. Elementary Lectures in Statistical Mechanics. Springer, 2000.
- [16] R.B. Jones and G.S. Burfield. Memory effects in the diffusion of an interacting polydisperse suspension. *Phys. A: Stat. Mech. Appl.*, 111:577–590, 1982.
- [17] Claudio Contreras Aburto. Coloides en capas planas paralelas: un modelo de control coloidal. PhD Thesis, Cinvestav, Mexico, 2008.
- [18] César A. Báez. Aplicaciones del formalismo de contracción de la descripción y de la microchidrodinámica a la dinámica de sistemas coloidales. PhD Thesis, Cinvestav, Mexico, 2015.
- [19] M. P. Allen and D. J. Tildesley. Computer Simulation of Liquids. Oxford, 1993.
- [20] C. A. Báez, A. Torres-Carbajal, R. Castañeda-Priego, A. Villada-Balbuena, J. M. Méndez-Alcaraz, and S. Herrera-Velarde. Using the second virial coefficient as physical criterion to map the hard-sphere potential onto a continuous potential. J. Chem. Phys., 149:164907, 2018.
- [21] K. Zahn, J.M. Méndez-Alcaraz, and G. Maret. Hydrodynamic interactions may enhance the self-diffusion of colloidal particles. *Phys. Rev. Lett.*, 79:175, 1997.
- [22] Alan M. Cohen. Numerical methods for Laplace transform inversion. Springer, 2007.

- [23] Peter Den Iseger. Numerical transform inversion using gaussian quadrature. Probab. Eng. Inf. Sci., 20:1–44, 2006.
- [24] Herbert Goldstein, Charles P. Poole, and John Safko. Classical mechanics. Pearson, 2011.
- [25] T. J. Murphy and J. L. Aguirre. Brownian motion of N interacting particles i. extension of the einstein diffusion relation to the N-particle case. J. Chem. Phys., 57:2098–2104, 1972.
- [26] Donald L. Ermak and J. A. McCammon. Brownian dynamics with hydrodynamic interactions. J. Chem. Phys., 69:1352–1360, 1978.
- [27] J. M. Deutch and I. Oppenheim. Molecular theory of brownian motion for several particles. J. Chem. Phys., 54:3547, 1971.
- [28] C.H. Wang. Spectroscopy of condensed media. Academic Press, 1985.
- [29] Bruce J. Ackerson. Correlations for interacting brownian particles. II. J. Chem. Phys., 69:684–690, 1978.
- [30] E. López Sánchez, C. D. Estrada Álvarez, G. Pérez Ángel, J. M. Méndez Alcaraz, P. González Mozuelos, and R. Castañeda Priego. Demixing transition, structure, and depletion forcs in binary mixtures of hardspheres: The role of bridge functions. J. Chem. Phys., 139, 2013.
- [31] S. Asakura and F. Osawa. On interaction between two bodies immersed in a solution of macromolecules. J. Chem. Phys., 22:1255, 1954.
- [32] H.W. Turnbull and A.C. Aitken. An Introduction to the theory of canonical matrices. University of Edinburgh, 1932.
- [33] Gerhard Nagele. On the dynamics and structure of charge-stabilized suspensions. *Phys. Rep.*, 272:215–372, 1996.
- [34] Hugues Meyer, Steffen Wolf, Gerhard Stock, and Tanja Schilling. A numerical procedure to evaluate memory effects in non-equilibrium coarsegrained models. Adv. Theory Simul., 4:2000197, 2021.
- [35] Nahklé H. Asmar. Partial Differential Equations with Fourier Series and Boundary Value Problems. Pearson, 2000.

- [36] Mark A. Pinsky. Introduction to Fourier Analysis and Wavelets. American Mathematical Society, 2009.
- [37] T.S. Chihara. An introduction to Orthogonal Polynomials. Gordon & Breach, 1978.
- [38] J.W. Cooley and J.W. Tukey. An algorithm for the machine calculation of complex fourier series. *Math. Comput.*, 19:297–301, 1965.

74