

ESTUDIO TEÓRICO DE LA DIFUSIÓN EN MONOCAPAS COLOIDALES

Tomás Tristán Romero

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Grado en Física

Curso 2022/23



Tutor: Álvaro Domínguez Álvarez

Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Resumen

El objetivo principal de esta memoria es analizar el coeficiente de difusión colectiva de un sistema coloidal cuyas partículas están confinadas a moverse dentro de un plano entre dos fluidos, esto es, una monocapa coloidal. Las partículas coloidales interactúan con el fluido siguiendo una dinámica browniana y entre sí a través de las interacciones hidrodinámicas, que se propagan por el fluido en las tres dimensiones.

Índice

Introducción	3
1. Hidrodinámica	5
1.1. Cinemática del fluido	5
1.2. Conservación de la masa. Ecuación de continuidad	7
1.3. Conservación de la cantidad de movimiento	9
1.3.1. Tensor de esfuerzos	12
1.3.2. Ecuación de Stokes. Tensor de Oseen	16
1.3.3. Ley de fricción de Stokes	20
2. Movimiento browniano	23
2.1. Escala temporal de Fokker-Planck	23
2.1.1. Ecuación de Langevin	23
2.1.2. La interacción hidrodinámica	24
2.1.3. Ecuación de Fokker-Planck	26
2.2. Escala temporal de Smoluchowski	29
3. Difusión en monocapas coloidales	34
3.1. Modelo teórico	34
3.1.1. Matriz de movilidad	35
3.1.2. Ecuación de difusión para la densidad	38
3.1.3. Configuración de confinamiento	41
3.2. Coeficiente de difusión colectiva	43
4. Resumen y conclusiones	46
Referencias	47
A. Apéndices	48
A.1. Notación tensorial	48
A.2. Transformada de Fourier	48
A.3. Conceptos de probabilidad	50
A.4. Algunas integrales notables	50

Introducción

Un sistema coloidal, o simplemente coloide, es una mezcla de partículas microscópicas dispersas en un fluido de forma que éstas se mantienen suspendidas en él sin disolverse ni sedimentarse. Las partículas coloidales suelen ser varios órdenes de magnitud más grandes que las partículas del fluido que las contiene. Algunos ejemplos de sistemas coloidales son la leche, formada por partículas de grasa dispersas en agua; la niebla, partículas de agua dispersas en aire; o los geles, partículas sólidas dispersas en un líquido. En muchas situaciones físicas es posible encontrar un sistema coloidal en el que las partículas estén confinadas en una superficie bidimensional, ya sea a través de un potencial externo de confinamiento o, por ejemplo, en la interfase de dos fluidos, en la cual las partículas coloidales minimizan su energía. Esta configuración recibe el nombre de *monocapa coloidal*.

El fluido que contiene a las partículas coloidales está regido por las leyes de la hidrodinámica. Por otro lado, una partícula coloidal aislada sumergida en un fluido sigue un movimiento browniano, esto es, un movimiento errático debido a las múltiples colisiones que experimenta con las partículas del fluido. Sin embargo, las partículas coloidales del sistema también interactúan a través del propio fluido, ya que el flujo que crea una partícula influye a las demás. Este tipo de fuerzas recibe el nombre de *interacciones de hidrodinámicas*.

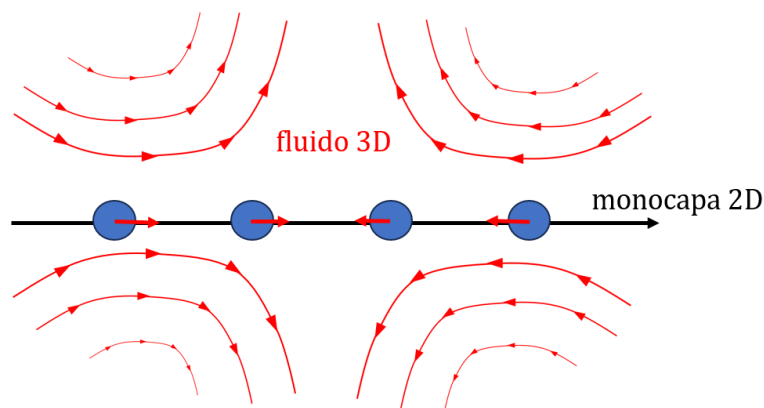


Figura 1: Representación esquemática de la vista lateral de una monocapa coloidal.

En este trabajo se analizará la dinámica de las monocapas coloidales, centrándonos en particular en el estudio de la difusión colectiva. En el caso de las monocapas coloidales, uno estaría errado al pensar que su estudio se puede reducir al plano donde viven las partículas, ya que la interacción hidrodinámica viaja por todo el fluido y es necesario

conservar la tercera dimensión para estudiar correctamente esta fuerza, véase fig. [1].

En la primera sección se estudiará tanto la cinemática como la dinámica de un fluido simple. Se deducirán las ecuaciones que describen las conservaciones fundamentales del mismo, a saber, la conservación de la masa y de la cantidad de movimiento. Particularizaremos ésta última para un fluido en el régimen viscoso, llegando a la *ecuación de Stokes* y la resolveremos para el caso de una fuerza puntual. Asimismo, estudiaremos la *ley de fricción de Stokes* para una esfera rígida sumergida en un fluido, que nos servirá como punto de partida para estudiar la difusión en el caso de varias partículas.

En la segunda sección se introducirá el movimiento browniano de varias partículas, así como las distintas escalas temporales bajo las que uno puede estudiarlo. De especial interés será la *escala temporal de Smoluchowski*, en la que uno asume un movimiento lento, de forma que puede estudiarse la evolución del sistema como si en cada instante se encontrase en equilibrio. Además, se estudiarán las distintas contribuciones a la fuerza total que siente una partícula: las fuerzas termodinámicas, las fuerzas externas y las interacciones hidrodinámicas.

En la tercera sección uniremos todos los resultados previos para determinar la ecuación de evolución de los sistemas coloidales y la particularizaremos para una monocapa coloidal. Estudiaremos la dependencia del coeficiente de difusión colectiva con el número de onda y observaremos que no se cumple la *ley de Fick* teniendo, en consecuencia, *difusión anómala*.

Por último, me gustaría agradecer a todas aquellas personas que me han brindado su apoyo durante este último año. Le doy las gracias a mis padres, que nunca dejan de animarme y ayudarme a cumplir mis sueños; a mis amigos, por conseguir que quisiera quedarme a estudiar solo para pasar tiempo con ellos; a mi novio, Enrique, por darme siempre su cariño y comprenderme mejor que nadie; y a mi tutor, Álvaro, por confiar en mí para este trabajo y enseñarme tanto en el camino.

1. Hidrodinámica

La hidrodinámica es la rama de la física que se ocupa del análisis de los fluidos en movimiento. Esta disciplina se basa en las leyes fundamentales de la mecánica, como la conservación de la masa y el momento, y se aplica a una amplia variedad de fenómenos naturales y tecnológicos. El estudio de la hidrodinámica es crucial para diversos campos de la ciencia y la ingeniería, desde la meteorología y la oceanografía hasta la producción de energía o la ingeniería aeroespacial.

En las subsecciones 1.1-1.3 nos centraremos en la descripción de la cinemática y la dinámica de un fluido simple, esto es, monocomponente y en condiciones isotermas, lo que nos permitirá caracterizar las leyes de conservación del mismo a través de su campo de velocidades y su densidad volumétrica de masa. En esta primera parte se han hecho uso de los manuales *Soft Matter Physics: an Introduction* (2003) de Kleman y Lavrentovich y *Physical Fluid Dynamics* (2012) de Tritton. Asimismo, en la sección 1.3.2 nos enfocaremos en el caso de fluidos cuyo estado viene dado por un flujo de tipo laminar y encontraremos la solución para el caso en que solo actúe una fuerza puntual. Posteriormente, en la sección 1.3.3 discutiremos la ley de fricción de Stokes para esferas rígidas sumergidas en este tipo de fluidos. Para el desarrollo de estas dos últimas partes se ha seguido principalmente *An Introduction to Dynamics of Colloids* (1996) de Dhont.

1.1. Cinemática del fluido

Una forma natural de describir el estado de los fluidos es mediante variables de tipo campo (velocidades, densidades, etc.) que nos permitirán introducir las leyes en forma de ecuaciones diferenciales. Para ello, necesitamos introducir la *hipótesis de medio continuo*: asociamos con un volumen finito del fluido, todo lo pequeño que se quiera, propiedades macroscópicas del fluido completo. Así, en cada punto del volumen que ocupa el fluido decimos que hay una *partícula de fluido*. La hipótesis de medio continuo es válida si existe una escala de longitudes L_2 tal que

$$L_1 \ll L_2 \ll L_3 \tag{1.1}$$

donde L_1 es una escala molecular en la que las fluctuaciones son apreciables y L_3 es la distancia típica en la que se pueden apreciar variaciones de las propiedades macroscópicas.

La hidrodinámica estudia los procesos que ocurren en intervalos espaciales y temporales mayores que las escalas moleculares. Por lo tanto, podemos interpretar L_2 como una distancia infinitesimal en lo que concierne a eventos macroscópicos y formular ecuaciones ignorando el comportamiento a escalas mucho más pequeñas, en las cuales las moléculas están en constante movimiento. Para un fluido macroscópicamente en reposo, una partícula de fluido se encuentra en el mismo lugar para todos los tiempos.

Vamos a estudiar el caso de un fluido *simple*, monocomponente y bajo condiciones isotermas, de forma que los efectos de la temperatura son despreciables. Así pues, el fluido está caracterizado únicamente por su velocidad y su densidad de masa. Definimos el *campo de velocidades*

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) \quad (1.2)$$

donde \mathbf{x} es la posición de una partícula de fluido en un sistema inercial, $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ es la velocidad de la partícula de fluido que se encuentra en \mathbf{x} y t es el tiempo.

Para estudiar los cambios de un campo observable $\phi(\mathbf{x}, t)$ de un fluido cuyo campo de velocidades es $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$, debemos tener en cuenta sus cambios locales: durante un intervalo de tiempo dt , un elemento de fluido en \mathbf{x} se mueve a $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$, donde la propiedad ϕ será diferente. La *derivada convectiva* o total de ϕ es

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{\partial\phi}{\partial t} + \frac{\partial\phi}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial t} = \frac{\partial\phi}{\partial t} + u_i \frac{\partial\phi}{\partial x_i} = \frac{\partial\phi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\phi \quad (1.3)$$

donde u_i son las componentes del campo de velocidades en las coordenadas (\mathbf{x}, t) y se ha usado el convenio de suma de Einstein (véase (A.1)). Vemos cómo la propiedad ϕ es transportada por la velocidad \mathbf{u} en cada punto.

Consideremos la cinemática de los fluidos. El movimiento local de un fluido queda descrito por cuatro transformaciones básicas: las traslaciones, las rotaciones, las deformaciones por cizalladura y las dilataciones; de forma que cualquier movimiento general se puede descomponer en éstas. Consideremos dos partículas de fluido próximas \mathbf{x}_1 y $\mathbf{x}_2 = \mathbf{x}_1 + d\mathbf{x}$. En un instante t las partículas están separadas una distancia $d\mathbf{x}$ con velocidades $\mathbf{u}_1 = \mathbf{u}$ y $\mathbf{u}_2 = \mathbf{u} + d\mathbf{u}$ respectivamente. Estudiaremos el movimiento relativo de \mathbf{x}_2 respecto a \mathbf{x}_1 , cuya velocidad es el incremento $d\mathbf{u}$, que viene descrito por componentes como

$$du_j = \frac{\partial u_j}{\partial x_i} dx_i, \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (1.4)$$

Para estudiar por separado las rotaciones de las deformaciones separamos el tensor de gradientes de la velocidad en sus partes simétrica y antisimétrica:

$$\frac{\partial u_j}{\partial x_i} = \mathcal{S}_{ij} + \mathcal{A}_{ij}, \quad \begin{cases} \mathcal{S}_{ij} = \mathcal{S}_{ji} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \\ \mathcal{A}_{ij} = -\mathcal{A}_{ji} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \end{cases} \quad (1.5)$$

o, en notación tensorial:

$$\nabla \mathbf{u} = \mathcal{S} + \mathcal{A}, \quad \mathcal{S} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T), \quad \mathcal{A} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} - (\nabla \mathbf{u})^T), \quad (1.6)$$

entendiendo $\nabla \mathbf{u}$ como un producto diádico, esto es, un tensor de 2º rango cuyas componentes i, j -ésimas son $[\nabla \mathbf{u}]_{ij} = \partial_i u_j$. Como se ha mencionado previamente, la cinemática completa de un fluido se descompone en:

1. *Traslación*, fig. [2a], descrita por el propio campo de velocidades \mathbf{u} .
2. *Flujo rotatorio sin deformaciones*, fig. [2b], descrito por \mathcal{A} . Para estudiar la rotación de la partícula \mathbf{x}_2 alrededor de \mathbf{x}_1 se suele introducir la *vorticidad* $\boldsymbol{\omega} = \nabla \times \mathbf{u}/2$, entonces, se puede comprobar que se tiene $\mathcal{A}_{ij} = -\varepsilon_{ijk}\omega_k$.
3. *Deformación por cizallamiento*, fig. [2c], descrita por los elementos no diagonales \mathcal{S}_{ij} , pues son proporcionales a la velocidad en la dirección j de dos partículas separadas en la dirección $i \neq j$.
4. *Dilatación*, fig. [2d], descrita por la divergencia de la velocidad $\nabla \cdot \mathbf{u}$, esto es, la traza de \mathcal{S} . La separación de las partículas a lo largo de cada eje x_i evoluciona según

$$\text{Tr } \mathcal{S} = \mathcal{S}_{ii} = \frac{\partial u_i}{\partial x_i}. \quad (1.7)$$

1.2. Conservación de la masa. Ecuación de continuidad

Consideremos la conservación de la masa del fluido. Para ello, sea V un volumen fijo contenido por completo en el fluido. Se define la *densidad volumétrica de masa* $\rho = \rho(\mathbf{x}, t)$ tal que, para un elemento infinitesimal $d\mathbf{x}$ de volumen, la masa total M contenida en V

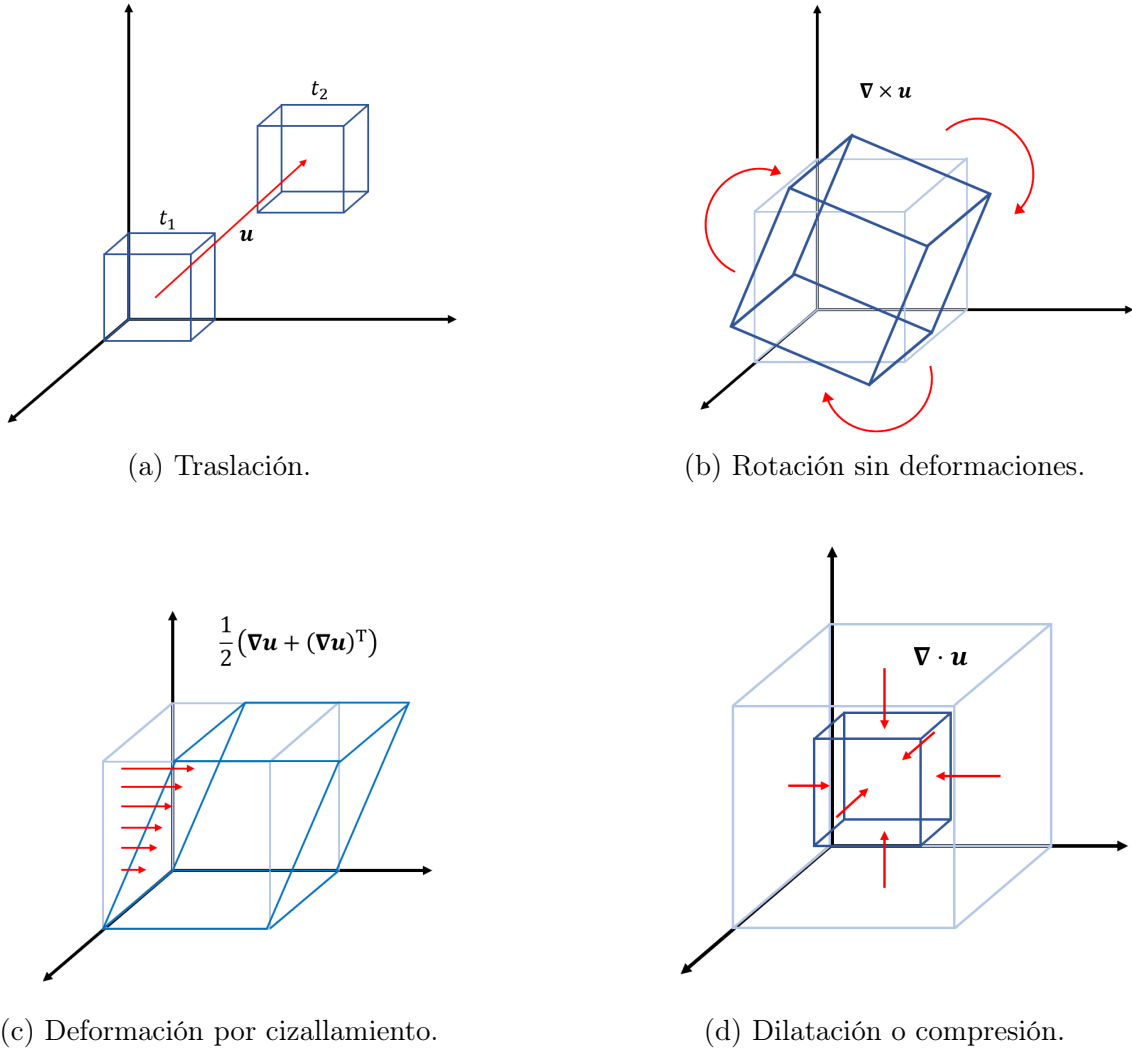


Figura 2: Descomposición de las transformaciones básicas en las que se puede descomponer todo movimiento de una partícula de fluido.

se expresa

$$M(t) = \int_V dx \rho(\mathbf{x}, t). \quad (1.8)$$

Como las partículas están en movimiento, éstas entran y salen del volumen a través de los puntos de su superficie, ∂V . Consideremos un elemento infinitesimal de superficie $d\mathbf{S}$ cuya dirección es hacia fuera y normal a ∂V . Si la velocidad en la posición del elemento es \mathbf{u} , es su componente en la misma dirección que $d\mathbf{S}$ la que arroja fluido hacia fuera de V . Entonces, la tasa de pérdida de masa a través de V es

$$\frac{dM}{dt} = - \oint_A d\mathbf{S} \cdot \rho \mathbf{u}. \quad (1.9)$$

Derivando en (1.8) respecto al tiempo e igualando con (1.9) obtenemos una ecuación

para la conservación de la masa en un volumen finito:

$$\frac{dM}{dt} = \int_V d\mathbf{x} \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \oint_A d\mathbf{S} \cdot \rho \mathbf{u} = - \int_V d\mathbf{x} \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}), \quad (1.10)$$

donde se ha aplicado el teorema de la divergencia. Por ser V arbitrario y las integrales sobre el mismo dominio, podemos identificar los integrandos llegando a la *ecuación de continuidad* para la densidad del fluido:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0. \quad (1.11)$$

En términos de la derivada convectiva, la ecuación de continuidad puede escribirse:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \rho = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) - \rho \nabla \cdot \mathbf{u} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{u}. \quad (1.12)$$

donde se ha usado que $\nabla \cdot (\varphi \mathbf{w}) = \nabla \varphi \cdot \mathbf{w} + \varphi \nabla \cdot \mathbf{w}$ para cualquier función φ escalar y campo vectorial \mathbf{w} y \cdot para denotar la contracción de un índice. Es decir, la tasa de cambio de la densidad es proporcional, con signo menos, a la propia densidad y a la tasa de expansión (dilatación) de volumen $\nabla \cdot \mathbf{u}$.

Un *fluido incompresible* es aquel para el que ρ toma el mismo valor en todo punto del fluido e instante de tiempo. En este caso, la ecuación de continuidad nos conduce a la *condición de incompresibilidad*

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \iff \nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (1.13)$$

Si recordamos (1.7), la ausencia de dilatación o compresión es equivalente a $\text{Tr } \mathcal{S} = 0$.

1.3. Conservación de la cantidad de movimiento

Una ecuación para el momento del sistema emerge del análogo a la segunda ley de Newton para medios continuos. Una forma inmediata de aplicar este razonamiento la da la derivada convectiva del momento lineal de una región de volumen V que se mueve con el fluido pero que mantiene su masa constante. Dicho volumen cambia con el tiempo y podemos estudiarlo si seguimos las trayectorias de las partículas de fluido que conforman su superficie, ∂V .

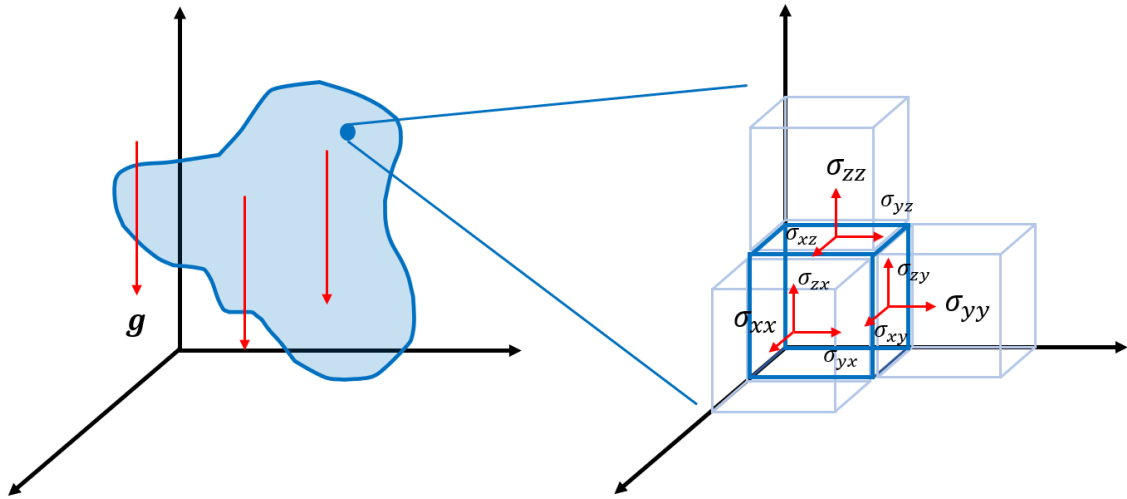


Figura 3: Comparación entre las fuerzas de volumen y las de superficie.

Un cambio en el estado del fluido puede ser causado por dos clases de fuerzas: de volumen y de superficie, véase fig. [3]. Las *fuerzas de volumen* son aquellas que actúan «a distancia» sobre todas las partículas del sistema, p. ej., la gravedad. Las *fuerzas de superficie* actúan a través de la superficie de separación de regiones del fluido vecinas, teniendo su origen en las interacciones moleculares, p. ej., las fuerzas viscosas que se oponen al movimiento del fluido. Las fuerzas de superficie se representan a través de las componentes del *tensor de esfuerzos* σ , de forma que σ_{ij} es la componente i de la fuerza de superficie infinitesimal que actúa sobre el área $dS_j = n_j dS$ normal a la dirección j :

$$dF_i = \sigma_{ij} n_j dS \quad (1.14)$$

con n_j la componente j de un vector unitario \mathbf{n} normal a la superficie. Si $d\mathbf{x}$ es un elemento infinitesimal de volumen del fluido, las componentes de la fuerza de superficie total que actúa sobre un volumen V encerrado por la superficie ∂V serán

$$F_i = \oint_{\partial V} dS \sigma_{ij} n_j = \int_V d\mathbf{x} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \quad (1.15)$$

donde la integral sobre la superficie se extiende a todo el volumen aplicando el teorema de Gauss de la divergencia. Nótese que el principio de acción-reacción se pone de manifiesto en la hidrodinámica a través de $dF_i(n_j) = -dF_i(-n_j)$, es decir, la fuerza que ejerce una superficie de fluido sobre otra en una dirección es la misma que la que ejerce la segunda

sobre la primera en sentido opuesto.

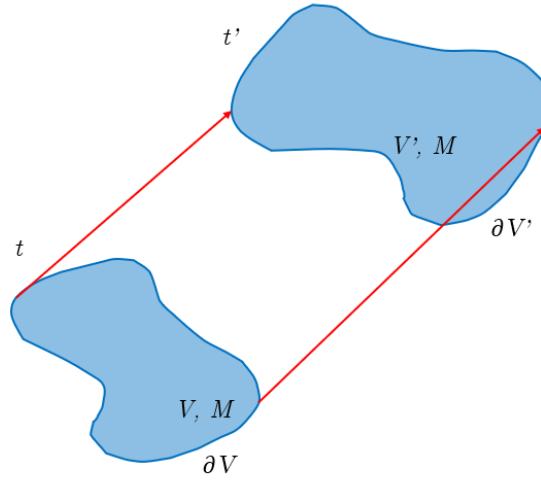


Figura 4: Evolución de un mismo conjunto de partículas de fluido. El volumen V y su superficie ∂V son, en general, variables en el tiempo debido a la acción de las fuerzas. No obstante, la masa del conjunto de partículas de fluido se mantiene constante.

Si f_i es la fuerza de volumen en la dirección i , la fuerza total en dicha dirección por unidad de volumen se escribe, recordando (1.15), $f_i + \partial_j \sigma_{ij}$. Así, la tasa de cambio de la cantidad de movimiento de una región del fluido de volumen V es igual a la fuerza total actuando sobre ella:

$$\frac{d}{dt} \int_V d\mathbf{x} \rho u_i = \int_V d\mathbf{x} \left(f_i + \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \right). \quad (1.16)$$

Introducir la derivada en la integral no es posible ya que el volumen en general cambia con el tiempo por consecuencia de la acción de la fuerza, véase fig. [4]. No obstante, su masa se mantiene constante. Esto nos permite intercambiar la integral sobre el volumen por una sobre la masa $\rho d\mathbf{x} = dm$, entonces

$$\frac{d}{dt} \int_V d\mathbf{x} \rho u_i = \frac{d}{dt} \int_M dm u_i = \int_M dm \frac{du_i}{dt} = \int_V d\mathbf{x} \rho \frac{du_i}{dt}. \quad (1.17)$$

En general, este argumento es válido para cualquier propiedad $\phi(\mathbf{x}, t)$ del fluido:

$$\frac{d}{dt} \int_V d\mathbf{x} \rho \phi = \int_V d\mathbf{x} \rho \frac{d\phi}{dt}. \quad (1.18)$$

En su forma local, la *ecuación del momento* se escribe

$$\rho \frac{du_i}{dt} = f_i + \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}, \quad (1.19)$$

o, expandiendo la derivada convectiva y empleando en notación tensorial,

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = \mathbf{f} + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (1.20)$$

donde \cdot denota la contracción de uno de los índices. Cabe destacar que \mathbf{u} realiza un doble papel en la derivada convectiva: es tanto la cantidad que cambia según se mueve el fluido como de la cantidad que gobierna cómo de rápido ocurre ese cambio, que origina la no linealidad de la ecuación.

Las ecuaciones (1.11) (para la que supusimos que no había «fuentes de masa») y (1.20) toman la forma de las llamadas *ecuaciones de balance*, que explican todas las leyes de conservación en la física. En su forma local, estas ecuaciones se escriben

$$\frac{\partial(\text{densidad})}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{flujo}) + (\text{fuentes}). \quad (1.21)$$

Desde un punto de vista global, si consideramos un volumen V limitado por la superficie ∂V fija, el cambio en la densidad de alguna propiedad H de V (densidad de partículas, de momento, de energía, etc.) lo causan dos factores: el flujo por unidad de área de H a través de ∂V y la producción o destrucción de H en V (fuentes), este esquema se representa en fig. [5]. Es decir,

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V d\mathbf{x} (\text{densidad}) = - \oint_{\partial V} d\mathbf{S} \cdot (\mathbf{flujo}) + \int_V d\mathbf{x} (\text{fuentes}). \quad (1.22)$$

1.3.1. Tensor de esfuerzos

La ecuación (1.20) expresa la conservación del momento del fluido en su forma más general posible, pero está indeterminada por el desconocimiento del tensor de esfuerzos. Las ecuaciones de Navier-Stokes surgen al considerar contribuciones al tensor de esfuerzos de hasta primer orden en las derivadas del campo de velocidades \mathbf{u} . Pese a la complejidad que presenta integrarlas, son útiles en numerosos ámbitos de la ciencia y sus aplicaciones van desde la predicción del clima, la aerodinámica, el estudio de los plasmas a través la

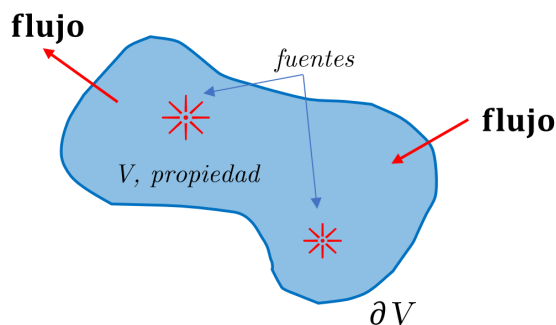


Figura 5: Representación de la evolución de una propiedad en un volumen V encerrado por ∂V .

magnetohidrodinámica, las corrientes oceánicas y mucho más.

Recordemos que las componentes del tensor de esfuerzos σ representan las fuerzas que sufre un elemento infinitesimal de volumen del fluido a través de sus superficies. Por ejemplo, si nos imaginamos este volumen como un cubo en una base ortogonal, entonces σ_{ix} , $i = x, y, z$ nos da las componentes de la fuerza por unidad de área a través de la cara perpendicular al eje x . A las componentes σ_{ii} se les denomina *esfuerzos normales*, que se corresponden con la existencia de fuerzas de dilatación o compresión, y a las σ_{ij} $i \neq j$ *esfuerzos de cizalla* que se corresponden con la existencia de fuerzas de fricción o de arrastre debido al movimiento relativo de las partículas de fluido. La existencia de rotación en el fluido no se ve representada en el tensor de esfuerzos, ya que uno puede tener sistemas en rotación en equilibrio, por mera conservación del momento angular. Por lo tanto, se relacionará σ con la parte simétrica del tensor de gradiente de velocidad, \mathcal{S} .

A continuación, separamos σ en

$$\sigma = -p\mathcal{I} + \tau \quad (1.23)$$

donde \mathcal{I} denota la matriz identidad. Aquí, hemos introducido la presión p como una nueva variable escalar del sistema, independiente de las derivadas de \mathbf{u} , y τ , un tensor de 2º rango que contendrá la dependencia con las derivadas de primer orden de \mathbf{u} . Ahora, la ecuación (1.20) se escribe

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = \mathbf{f} - \nabla p + \nabla \cdot \tau, \quad (1.24)$$

que sigue estando incompleta mientras no determinemos la forma de p y τ . Para los fluidos newtonianos, se puede llegar a una ecuación constitutiva para σ a través de las siguientes

hipótesis:

- El tensor $\boldsymbol{\tau}$ es una función lineal de la parte simétrica del gradiente de velocidad.
- El fluido es isotrópico: no existen direcciones privilegiadas.

Cuando se estudió la cinemática del fluido, se observó que la cizalladura y la dilatación estaban relacionadas con $2\boldsymbol{\mathcal{S}} = \nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T$, la primera con los elementos no diagonales y la segunda con los diagonales o, equivalentemente, con $\nabla \cdot \mathbf{u}$. La linealidad de $\boldsymbol{\sigma}$ con $\boldsymbol{\mathcal{S}}$ se divide entonces en

$$\boldsymbol{\tau} = \mu (\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) + \lambda(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathcal{I} \quad (1.25)$$

donde μ y λ reciben los nombres de primer y segundo coeficiente de viscosidad, respectivamente, y no son, en general, constantes. Introduciendo (1.25) en (1.24):

$$\varrho \left(\frac{\partial\mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\mathbf{u} \right) = \mathbf{f} - \nabla p + \nabla \cdot (\mu (\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T)) + \nabla \cdot (\lambda(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathcal{I}) \quad (1.26)$$

que se corresponde con la *ecuación de Navier-Stokes* para fluidos newtonianos compresibles. Para tener completamente descrita la evolución de un fluido haría falta introducir una ecuación de estado que determinase p .

Una primera aproximación importante consiste en considerar los coeficientes de viscosidad constantes. Así, la ecuación de Navier-Stokes se transforma en

$$\varrho \left(\frac{\partial\mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\mathbf{u} \right) = \mathbf{f} - \nabla p + (\lambda + \mu)\nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}) + \mu\nabla^2\mathbf{u}, \quad (1.27)$$

donde se ha aplicado que

$$\nabla \cdot (\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) = \nabla^2\mathbf{u} + \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}), \quad (1.28)$$

$$\nabla \cdot ((\nabla \cdot \mathbf{u})\mathcal{I}) = \frac{\partial}{\partial x_i} (\nabla \cdot \mathbf{u} \delta_{ij}) = \frac{\partial}{\partial x_j} (\nabla \cdot \mathbf{u}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}). \quad (1.29)$$

En el caso particular de un fluido incompresible se tiene de la condición de incompresibilidad que $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$, y la ecuación de Navier-Stokes se simplifica a

$$\varrho \left(\frac{\partial\mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\mathbf{u} \right) = \mathbf{f} - \nabla p + \mu\nabla^2\mathbf{u}. \quad (1.30)$$

Cabe destacar que, a diferencia del caso anterior, no es necesario introducir una ecuación

de estado para determinar la presión, ya que hemos «agotado» los grados de libertad al imponer la incompresibilidad del fluido. Esto es, si tomamos divergencia en (1.30), la presión, en componentes, está determinada por

$$\partial_i \partial_i p = \partial_i f_i - \partial_i (u_j \partial_j u_i) = \partial_i f_i - \partial_i u_j \partial_j u_i - u_j \partial_j (\partial_i u_i) \quad (1.31)$$

$$= \partial_i f_i - (\mathcal{S}_{ij} + \mathcal{A}_{ij})(\mathcal{S}_{ji} + \mathcal{A}_{ji}), \quad (1.32)$$

$$= \partial_i f_i - \mathcal{S}_{ij} \mathcal{S}_{ij} - \mathcal{A}_{ij} \mathcal{A}_{ji}, \quad (1.33)$$

si ahora hacemos uso de la definición de vorticidad,

$$\mathcal{A}_{ij} \mathcal{A}_{ji} = \varepsilon_{ijk} \omega_k \varepsilon_{jim} \omega_m = -\varepsilon_{ijk} \varepsilon_{ijm} \omega_k \omega_m \quad (1.34)$$

$$= -(\delta_{jj} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kj}) \omega_k \omega_m = -(3 - 1) \delta_{km} \omega_k \omega_m \quad (1.35)$$

$$= -2\omega_k \omega_k. \quad (1.36)$$

En conclusión, la ecuación para la presión de un fluido incompresible en notación tensorial queda

$$\nabla^2 p = \nabla \cdot \mathbf{f} - \text{Tr}(\mathcal{S} \cdot \mathcal{S}) + 2\boldsymbol{\omega}^2. \quad (1.37)$$

El estudio de la adimensionalización de la ecuación de Navier-Stokes nos da una idea de la importancia de cada término involucrado en la misma. Para ello, cada variable \mathbf{h} se sustituye por $\mathbf{h} = H\mathbf{h}^*$ donde H es una escala típica en la que se mide \mathbf{h} y \mathbf{h}^* una magnitud adimensional que registra cómo la variable original se aleja del valor H . Por lo tanto, sean L una longitud, T una escala de tiempo y ϱ_0 una densidad de masa características del fluido, entonces, las cantidades $V = L/T$, $P = \varrho_0 V^2$ y $f = \varrho_0 V^2/L$ son una velocidad, una presión y una fuerza de volumen características. Notemos que, si estudiamos el caso de un fluido incompresible, la densidad toma siempre el mismo valor, por lo que $\varrho^* = 1$. Aplicando este razonamiento en (1.30) se llega a

$$\varrho_0 \frac{V}{T} \frac{\partial \mathbf{u}^*}{\partial t^*} + \varrho_0 \frac{V^2}{L} \mathbf{u}^* \cdot \nabla^* \mathbf{u}^* = \varrho_0 \frac{V^2}{L} \mathbf{f}^* - \varrho_0 \frac{V^2}{L} \nabla^* p^* + \mu \frac{V}{L^2} \nabla^{2*} \mathbf{u}^*. \quad (1.38)$$

Se define el *número de Reynolds* como

$$\text{Re} = \frac{\varrho_0 V L}{\mu} \quad (1.39)$$

y da cuenta de cómo de importante es el término viscoso $\mu\nabla^2\mathbf{u}$ frente al convectivo $\varrho_0\mathbf{u}\cdot\nabla\mathbf{u}$, ya que (1.38) se transforma, después de dividir por ϱ_0V^2/L , en

$$\frac{\partial\mathbf{u}^*}{\partial t^*} + \mathbf{u}^* \cdot \nabla^*\mathbf{u}^* = \mathbf{f}^* - \nabla^*p^* + \frac{1}{\text{Re}}\nabla^{2*}\mathbf{u}^*. \quad (1.40)$$

Para fluidos con $\text{Re} \gg 1$, domina el término convectivo y el flujo se denomina *turbulento*, mientras que en aquellos fluidos con $\text{Re} \ll 1$, domina el término viscoso y el flujo se denomina *laminar*.

1.3.2. Ecuación de Stokes. Tensor de Oseen

La ecuación de Stokes aparece al suponer que el movimiento de las partículas que componen el fluido se ve mucho más influido por el término de viscosidad que por el inercial, esto es, fluidos con número de Reynolds pequeño. De la definición del número de Reynolds se observa que esta situación será la de aquellos fluidos que, o bien sus velocidades típicas sean muy pequeñas, o bien la viscosidad muy alta, o bien las distancias típicas muy pequeñas. En este caso, la velocidad será tan lenta que, en un instante de tiempo, no se observa un cambio de la misma, esto es $\partial_t\mathbf{u} = 0$. Esta condición recibe el nombre de *movimiento lento* y permite describir partículas en un régimen en el que la inercia no desempeña un papel relevante: la aplicación de una fuerza sobre ellas ejerce un cambio instantáneo en su velocidad. Con todas estas consideraciones, la ecuación de Navier-Stokes toma la forma de un balance de fuerzas,

$$\mathbf{f} - \nabla p + \mu\nabla^2\mathbf{u} = \mathbf{0}, \quad (1.41)$$

que recibe el nombre de *ecuación de Stokes* y va siempre acompañada de la ecuación de continuidad. La posible dependencia de $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ con el tiempo se vuelve de tipo *paramétrica* y está contenida en las fuerzas de volumen. El flujo resultante se denomina de Stokes.

A continuación, nos proponemos encontrar una solución para \mathbf{u} y p en el caso de un flujo de Stokes incompresible impulsado por una fuerza puntual en el origen $\mathbf{f} = \mathbf{F}\delta(\mathbf{x})$, donde \mathbf{F} es un vector constante con unidades de fuerza y $\delta(\mathbf{x})$ es la distribución delta de

Dirac, bajo condiciones de contorno de reposo en el infinito, esto es,

$$\mu \nabla^2 \mathbf{u} = \nabla p - \mathbf{F} \delta(\mathbf{x}), \quad (1.42)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (1.43)$$

$$|\mathbf{u}|, p \rightarrow 0 \text{ si } |\mathbf{x}| \rightarrow \infty. \quad (1.44)$$

Dadas las condiciones de contorno, podemos aplicar transformada de Fourier (consultar (A.2)), denotando $\mathbf{U}(\mathbf{k}) \equiv \mathcal{F}[\mathbf{u}(\mathbf{x})]$ y $P(\mathbf{k}) \equiv \mathcal{F}[p(\mathbf{x})]$. Las ecuaciones (1.42) y (1.43) se transforman en

$$\mu k^2 \mathbf{U} + i\mathbf{k}P = \mathbf{F}, \quad (1.45)$$

$$i\mathbf{k} \cdot \mathbf{U} = 0, \quad (1.46)$$

donde $k \equiv |\mathbf{k}|$. Proyectando (1.45) en la dirección \mathbf{k} y usando la condición de incompresibilidad transformada

$$\mathbf{k} \cdot (\mu k^2 \mathbf{U} + i\mathbf{k}P) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{F} \implies P(\mathbf{k}) = -i \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{F}}{k^2}, \quad (1.47)$$

obteniendo una ecuación cerrada para $P(\mathbf{k})$. Obtenemos otra para $\mathbf{U}(\mathbf{k})$ sustituyendo la expresión de $P(\mathbf{k})$ de nuevo en (1.45):

$$\mathbf{U}(\mathbf{k}) = \frac{\mathbf{F}}{\mu k^2} \cdot \left(\mathcal{I} - \frac{\mathbf{k}\mathbf{k}}{k^2} \right), \quad (1.48)$$

donde hemos usado que $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{F})\mathbf{k} = \mathbf{k}\mathbf{k} \cdot \mathbf{F}$ y la notación usual del producto diádico (ver (A.3)).

Encontraremos la solución al problema invirtiendo la transformada de Fourier. En el caso de la presión se tiene

$$p(\mathbf{x}) = \mathcal{F}^{-1} \left[-i \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{F}}{k^2} \right] = -i \mathbf{F} \cdot \mathcal{F}^{-1} \left[\frac{\mathbf{k}}{k^2} \right]. \quad (1.49)$$

Para resolver la transformada, propongamos una función $\phi(\mathbf{x})$ tal que $\mathcal{F}[\nabla \phi] = i\mathbf{k}\mathcal{F}[\phi] \stackrel{!}{=} \mathbf{k}/k^2$, esto es

$$\mathcal{F}[\phi] = -\frac{i}{k^2} \implies \phi(\mathbf{x}) = -i \mathcal{F}^{-1} \left[\frac{1}{k^2} \right] \quad (1.50)$$

y la presión será $p(\mathbf{x}) = -i\mathbf{F} \cdot \nabla\phi$. Busquemos $\mathcal{F}^{-1}[k^{-2}]$:

$$\mathcal{F}^{-1}\left[\frac{1}{k^2}\right] = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{k} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}}{k^2} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk \int_0^\pi d\theta \sin\theta e^{ikx \cos\theta} \quad (1.51)$$

habiendo elegido un sistema de coordenadas esféricas tal que $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} = kx \cos\theta$ con $x \equiv |\mathbf{x}|$.

Haciendo el cambio $t = \cos\theta$, se obtiene

$$\mathcal{F}^{-1}\left[\frac{1}{k^2}\right] = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk \int_{-1}^1 dt e^{ikxt} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk \underbrace{\frac{2}{kx} \sin kx}_{=\pi/x} = \frac{1}{4\pi x}. \quad (1.52)$$

Una vez obtenido ϕ , evaluamos su gradiente,

$$\nabla\phi = -\frac{i}{4\pi} \nabla\left(\frac{1}{x}\right) = -\frac{i}{4\pi} \left(-\frac{1}{x^2}\right) \mathbf{e}_r = \frac{i}{4\pi x^3} \mathbf{x} \quad (1.53)$$

donde hemos empleado coordenadas esféricas para el gradiente y que $\mathbf{e}_r = \mathbf{x}/x$. La presión, por lo tanto, resulta

$$p(\mathbf{x}) = -i\mathbf{F} \cdot \nabla\phi = \frac{\mathbf{F} \cdot \mathbf{x}}{4\pi x^3}. \quad (1.54)$$

La inversión de $\mathbf{U}(\mathbf{k})$ según (1.48) involucra dos términos,

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \mathcal{F}^{-1}[\mathbf{U}] = \frac{\mathbf{F}}{\mu} \cdot \left(\mathcal{F}^{-1}\left[\frac{\mathcal{I}}{k^2}\right] - \mathcal{F}^{-1}\left[\frac{\mathbf{k}\mathbf{k}}{k^4}\right] \right), \quad (1.55)$$

el primero es precisamente (1.52). Para encontrar el segundo, $\mathcal{F}^{-1}[\mathbf{k}\mathbf{k}/k^4]$, proponemos de forma similar al caso anterior una función $\psi(\mathbf{x})$ tal que $\mathcal{F}[\nabla\nabla\psi] = -\mathbf{k}\mathbf{k}\mathcal{F}[\psi] \stackrel{!}{=} \mathbf{k}\mathbf{k}/k^4$ lo que implica que $\psi = -\mathcal{F}^{-1}[k^{-4}]$ y $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ será

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \frac{\mathbf{F}}{\mu} \cdot \left(\frac{\mathcal{I}}{4\pi x} - \nabla\nabla\psi \right). \quad (1.56)$$

Procedemos por lo tanto a calcular $\mathcal{F}^{-1}[k^{-4}]$,

$$\mathcal{F}^{-1}[k^{-4}] = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{k} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}}{k^4} = -\frac{i}{4\pi^2 x} \int_0^\infty dk \frac{1}{k^3} (e^{ikx} - e^{-ikx}), \quad (1.57)$$

donde hemos de nuevo integrado eligiendo coordenadas esféricas tales que $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} = kx \cos\theta$ y realizado de nuevo el cambio $t = \cos\theta$. Para resolver la integral notemos que, si extendemos el integrando hasta $-\infty$ haciendo uso de la paridad del integrando, nos encontramos

ante la suma de dos transformadas de Fourier monodimensionales que podemos resolver mediante el uso de funciones generalizadas:

$$\mathcal{F}^{-1} [k^{-4}] = -\frac{i}{8\pi^2 x} \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{1}{k^3} (e^{ikx} - e^{-ikx}), \quad (1.58)$$

En concreto, podemos hacer un cambio de variables $k' = -k$ en el primer término, agrupando luego k' y k ya que son variables mudas, para darnos cuenta de que

$$\mathcal{F}^{-1} [k^{-4}] = \frac{i}{4\pi^2 x} \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{1}{k^3} e^{-ikx} = \frac{i}{4\pi^2 x} \mathcal{F} \left[\frac{1}{k^3} \right], \quad (1.59)$$

siendo la transformada del lado derecho monodimensional, reduciendo así el problema al cálculo de $\mathcal{F}[k^{-3}]$. Entendiendo $1/k$ como una función generalizada, su transformada de Fourier es

$$\mathcal{F} \left[\frac{1}{k} \right] = -i\pi \operatorname{sign}(x) = \begin{cases} i\pi, & \text{si } x < 0, \\ 0, & \text{si } x = 0, \\ -i\pi, & \text{si } x > 0. \end{cases} \quad (1.60)$$

Nótese que, en este desarrollo, estamos usando k como nuestra variable en el espacio de partida y x en el de Fourier. Expresando $1/k^3$ en términos de derivadas de $1/k$:

$$\mathcal{F} \left[\frac{1}{k^3} \right] = \mathcal{F} \left[\frac{1}{2} \frac{d^2}{dk^2} \left(\frac{1}{k} \right) \right] = -\frac{x^2}{2} \mathcal{F} \left[\frac{1}{k} \right] = \frac{i\pi}{2} x^2 \operatorname{sign}(r). \quad (1.61)$$

Por lo tanto, como en nuestras variables originales $x = |\mathbf{x}| > 0$:

$$\mathcal{F}^{-1} [k^{-4}] = -\frac{x}{8\pi}, \quad (1.62)$$

y resulta $\psi = x/8\pi$. Por último, evaluamos

$$\nabla \nabla \psi = \frac{1}{8\pi} \nabla \left(\frac{\mathbf{x}}{r} \right) = \frac{1}{8\pi} \left(\nabla \left(\frac{1}{r} \right) \mathbf{x} + \frac{1}{r} \nabla \mathbf{x} \right) = \frac{1}{8\pi} \left(-\frac{\mathbf{x}\mathbf{x}}{r^3} + \frac{\mathcal{I}}{r} \right), \quad (1.63)$$

donde hemos aplicado la regla de la cadena, que $\nabla \mathbf{x} = \mathcal{I}$ y que $\nabla(1/x) = -\mathbf{x}/x^3$. Finalmente, sustituyendo en (1.56) la velocidad queda

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \frac{\mathbf{F}}{8\pi\mu x} \cdot \left(\mathcal{I} + \frac{\mathbf{x}\mathbf{x}}{x^2} \right) = \mathbf{F} \cdot \mathcal{O}(\mathbf{x}). \quad (1.64)$$

Aquí hemos introducido el *tensor de Oseen* $\mathcal{O}(\mathbf{x})$, a saber,

$$\mathcal{O}(\mathbf{x}) = \frac{1}{8\pi\mu x} \left(\mathcal{I} + \frac{\mathbf{x}\mathbf{x}}{x^2} \right). \quad (1.65)$$

Identificamos la solución encontrada para el caso de una fuerza puntual como la función de Green de la ecuación de Stokes. Las soluciones del problema para el caso en que las fuerzas vengan dadas por una distribución de densidad de fuerza $\boldsymbol{\eta}(\mathbf{x})$ y condiciones de reposo en el infinito, se obtienen, gracias a la linealidad de la ecuación de Stokes, mediante el principio de superposición, ya que esta fuerza se construye como la suma de deltas de Dirac en cada punto del espacio,

$$p(\mathbf{x}) = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{x}' \frac{\boldsymbol{\eta}(\mathbf{x}') \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}')}{4\pi|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^3}, \quad \mathbf{u}(\mathbf{x}) = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{x}' \boldsymbol{\eta}(\mathbf{x}') \cdot \mathcal{O}(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (1.66)$$

Notemos que, de la condición de incompresibilidad, se sigue inmediatamente que

$$\nabla \cdot \mathcal{O}(\mathbf{x}) = \mathbf{0}. \quad (1.67)$$

1.3.3. Ley de fricción de Stokes

La *ley de fricción de Stokes* relaciona la velocidad de una esfera rígida sumergida en un fluido de número de Reynolds pequeño con las fuerzas a través de la superficie que sufre la misma, véase fig. [6]. Bajo la condición de contorno de no deslizamiento, la velocidad de la partícula en los puntos de su superficie será exactamente igual a la del fluido en el que está sumergida, esto es,

$$\mathbf{v}^{(\text{esf})} = \mathbf{u}(\mathbf{x}, t), \quad \forall \mathbf{x} \in \partial V, \quad (1.68)$$

donde $\mathbf{v}^{(\text{esf})}$ es su velocidad y ∂V su superficie. Si hacemos uso de (1.66), la velocidad del fluido está dada por

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \int_{\partial V} dS' \mathbf{f}^{(\text{sup})}(\mathbf{x}') \cdot \mathcal{O}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (1.69)$$

donde $\mathbf{f}^{(\text{sup})}$ es la fuerza sobre el fluido por unidad de área del elemento dS que ejerce la esfera en la posición \mathbf{x} . Podemos combinar (1.68) y (1.69) e integrar sobre la superficie de

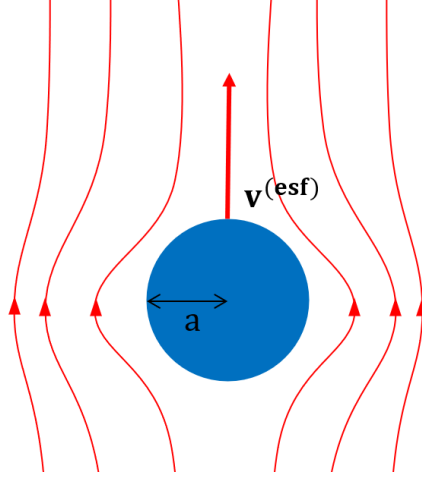


Figura 6: Representación de la ley de fricción de Stokes. La fuerza que siente la esfera es proporcional a su velocidad.

la esfera para obtener

$$4\pi a^2 \mathbf{v}^{(\text{esf})} = \int_{\partial V} dS \int_{\partial V'} dS' \mathcal{O}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \cdot \mathbf{f}^{(\text{sup})}(\mathbf{x}', t) \quad (1.70)$$

donde a es el radio de la esfera. Por un lado, recordando (1.65), la integral sobre dS del tensor de Oseen, particularizado para los puntos de la esfera, es

$$\int_{\partial V} dS \mathcal{O}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = \frac{1}{8\pi\mu} a^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \frac{1}{a} \left(\mathcal{I} + \frac{\mathbf{e}_r \mathbf{e}_r}{a^2} \right) = \frac{2a}{3\mu} \mathcal{I} \quad (1.71)$$

donde $\mathbf{e}_r = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)^T$ en coordenadas esféricas y se ha hecho uso de la expresión matricial del tensor $\mathbf{e}_r \mathbf{e}_r$, a saber,

$$\mathbf{e}_r \mathbf{e}_r = \begin{pmatrix} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi & \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi & \sin \theta \cos \varphi \cos \theta \\ \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi & \sin^2 \theta \sin^2 \varphi & \sin \theta \cos \varphi \sin \theta \\ \sin \theta \cos \varphi \cos \theta & \sin \theta \cos \varphi \sin \theta & \cos^2 \theta \end{pmatrix}, \quad (1.72)$$

así pues, la integración sobre el mismo elimina los términos no diagonales. La fuerza total que ejerce el fluido sobre la partícula es, por el principio de acción-reacción,

$$\mathbf{F}^{(\text{esf})} = - \int_{\partial V} dS' \mathbf{f}_i^{(\text{sup})}(\mathbf{x}', t). \quad (1.73)$$

Por lo tanto, la velocidad de la partícula equivale a

$$\mathbf{v}^{(\text{esf})} = \frac{1}{4\pi a^2} \frac{2a}{3\mu} \mathcal{I} \cdot \int_{\partial V} dS' \mathbf{f}_i^{\text{sup}}(\mathbf{x}') = -\frac{1}{6\pi\mu a} \mathbf{F}^{(\text{esf})}, \quad (1.74)$$

resultado que se conoce como la *ley de fricción de Stokes* para el movimiento traslacional de una esfera.

2. Movimiento browniano

El movimiento browniano es propio de partículas sumergidas en fluidos y emerge de la interacción entre éstas y las moléculas del fluido que las rodea. Estas moléculas se mueven constantemente y colisionan con las partículas brownianas de forma aleatoria. Conocer las trayectorias de la partícula de forma determinista en el tiempo se vuelve una tarea imposible a causa del número de colisiones que ésta recibe, por ello su estudio requiere de hacer uso de la mecánica estadística. Existen dos vías posibles: una en la que el estudio se hace a través de la segunda ley de Newton con una fuerza aleatoria que da cuenta del promedio de las colisiones, denominada descripción de Langevin, o bien el estudio de una densidad de probabilidad para las posiciones y velocidades, la descripción de Fokker-Planck. Ambas nos dan la misma información estadística del proceso. Para el desarrollo de esta sección se sigue fundamentalmente el manual *An Introduction to Dynamics of Colloids* (1996) de [Dhont](#) y *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (1992) de [Van Kampen](#).

2.1. Escala temporal de Fokker-Planck

Una *escala temporal* es la resolución temporal mínima de un experimento o teoría, y los observables que podemos medir son promediados en los intervalos temporales que establecen la escala. Suponiendo partículas brownianas que no interactúan unas con otras, podemos emplear la descripción de Langevin para el movimiento browniano siempre y cuando la escala temporal en que varían las magnitudes de la partícula browniana sea mucho mayor que aquella de las partículas del fluido. De esta forma, las colisiones que sufre la partícula en un intervalo de tiempo son tantas que su origen queda indeterminado y podemos tratarlas como una fuerza externa aleatoria. Experimentalmente, los tiempos de relajación para los fluidos son del orden de 10^{-14} s. Para valores típicos de masas y coeficientes de fricción, la escala de tiempos para la partícula browniana es del orden de 10^{-9} s y se conoce como la escala temporal de Fokker-Planck.

2.1.1. Ecuación de Langevin

En el caso monoparticular, la interacción de la partícula con el fluido se divide en dos componentes: una fuerza fluctuante por las colisiones aleatorias con el fluido, $\xi(t)$, y una

fuerza de fricción, debida al promedio de las colisiones sistemáticas sobre la partícula. Para partículas relativamente lentas, la fuerza de fricción es, según la ley de Stokes (1.74), proporcional a la velocidad $\mathbf{f} = -\gamma\mathbf{v}$ donde $\gamma = 6\pi\mu a$ se denomina *coeficiente de fricción*. La ecuación de movimiento de Newton para una partícula browniana de masa M y posición \mathbf{x} en un sistema inercial de coordenadas se corresponde entonces con

$$M \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\gamma\mathbf{v} + \boldsymbol{\xi}(t) \quad (2.1)$$

donde

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{x}}{dt} \quad (2.2)$$

es la velocidad. La ecuación (2.1) recibe el nombre de *ecuación de Langevin*, en la que tanto la posición como la velocidad son variables estocásticas. El promedio (ver A.3) de la componente aleatoria de la fuerza que siente la partícula es igual a cero,

$$\langle \boldsymbol{\xi}(t) \rangle = \mathbf{0}, \quad (2.3)$$

por definición. Debido a la escala temporal en que ocurren las colisiones del fluido con la partícula, la correlación de la fuerza en dos instantes de tiempo viene dada por una delta de Dirac:

$$\langle \boldsymbol{\xi}(t)\boldsymbol{\xi}(t') \rangle = \mathcal{G}\delta(t - t') \quad (2.4)$$

donde \mathcal{G} es un tensor de 2º rango que da cuenta de la magnitud de $\boldsymbol{\chi}(t)$. Esto es, la componente aleatoria de la fuerza está descorrelacionada. Esta expresión para la correlación de la fuerza también se conoce como *hipótesis de ruido blanco*. Describir un sistema de varias partículas brownianas interactuantes entre sí a través de una ecuación de Langevin es posible. Sin embargo, aquí seguiremos un método alternativo para desarrollar la teoría de los sistemas coloidales basado en ecuaciones de movimiento para las densidades de probabilidad.

2.1.2. La interacción hidrodinámica

Cuando consideramos un sistema de varias partículas brownianas, emerge un tipo de interacción entre las mismas debido a sus velocidades, pues una partícula browniana inmersa en un fluido con cierta velocidad necesariamente induce un flujo en el fluido.

Este flujo se propaga y afecta al movimiento de otras partículas brownianas, véase fig. [7], dando lugar a la llamada *interacción hidrodinámica* determinada por sus posiciones y velocidades.

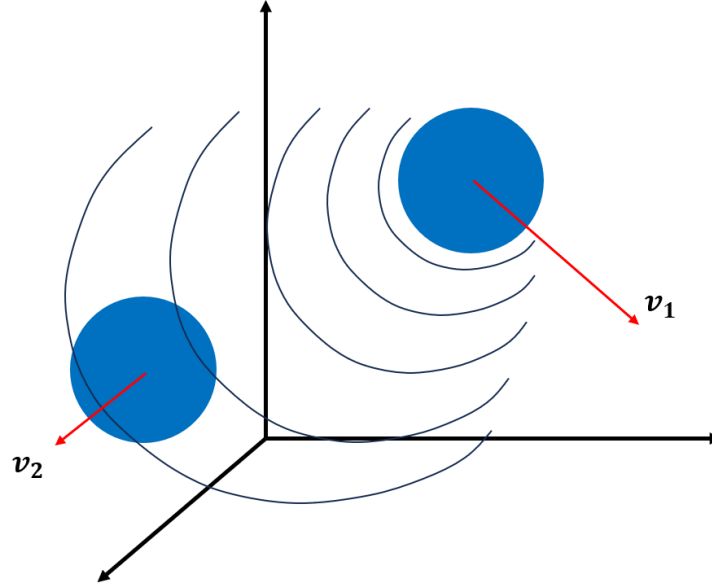


Figura 7: Esquema de la interacción hidrodinámica

Como hemos discutido previamente, los tiempos de relajación de las partículas del fluido son muy cortos en comparación con la escala temporal de las brownianas, de forma que las coordenadas de las partículas apenas cambian en el intervalo en que la perturbación viaja de una a otra y se puede asumir, por simplicidad, que la interacción hidrodinámica es instantánea. Cuando discutamos la escala temporal difusiva, para la que las velocidades de las partículas han relajado al equilibrio y tan solo nos preocupamos de las posiciones, la aproximación de instantaneidad se vuelve mucho más robusta. Así, la partícula i -ésima siente una fuerza $\mathbf{F}_i^{(h)}$ que será función de los valores instantáneos de las velocidades y posiciones:

$$\mathbf{F}_i^{(h)} \equiv \mathbf{F}_i^{(h)}(\mathbf{v}_1(t), \dots, \mathbf{v}_N(t), \mathbf{x}_1(t), \dots, \mathbf{x}_N(t)), \quad (2.5)$$

donde N es el número de partículas en el sistema y \mathbf{v}_i y \mathbf{x}_i son la velocidad y posición de la partícula i -ésima. Este espacio $6N$ -dimensional se denomina *espacio físico*, mientras que el espacio $3N$ -dimensional de las posiciones se denomina *espacio de configuración*.

Discutimos en la sección (1.3.2) cómo la ecuación que rige el movimiento de las partículas brownianas, la ecuación de Stokes, es lineal respecto a la velocidad, de forma que

las fuerzas hidrodinámicas también son funciones lineales de las velocidades \mathbf{v}_i :

$$\mathbf{F}_i^{(h)} = - \sum_{j=1}^N \mathcal{A}_{ij}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \cdot \mathbf{v}_j \quad (2.6)$$

donde \mathcal{A}_{ij} son las matrices de fricción microscópica. En disoluciones muy enrarecidas, donde interacciones entre partículas brownianas son despreciables, se tiene $\mathbf{F}_i^{(h)} = -\gamma\mathbf{v}_i$ es decir,

$$\mathcal{A}_{ij} = \gamma\mathcal{I}\delta_{ij}, \quad (2.7)$$

y recuperamos la expresión de (1.74) para la fuerza de fricción.

2.1.3. Ecuación de Fokker-Planck

Vamos a empezar estudiando el problema en la *escala temporal de Fokker-Planck*, considerando entonces tanto las posiciones como las velocidades de todas las partículas. La variable estocástica es

$$\mathbf{X} = (\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)^T, \quad (2.8)$$

un vector columna $6N$ -dimensional, esto es, un punto en el espacio fásico. La distribución de probabilidad de \mathbf{X} será una función del tiempo y la denotaremos $P(\mathbf{X}, t)$. Si introducimos el concepto de colectivo, esto es, un conjunto imaginario de réplicas del sistema cada una en un estado microscópico distinto en las que el real puede encontrarse, la probabilidad de que el sistema esté en un estado microscópico dado por \mathbf{X}_0 será proporcional al número de realizaciones microscópicas del sistema con ese valor de \mathbf{X} . De igual forma, la densidad de estados \mathbf{X} alrededor del valor \mathbf{X}_0 es proporcional a $P(\mathbf{X}_0, t)$. El cambio del número de estados en un volumen V del espacio fásico que contiene a \mathbf{X} viene dado por el flujo de estados a través de la frontera ∂V :

$$\frac{d}{dt} \int_V d\mathbf{X} P(\mathbf{X}, t) = - \oint_{\partial V} d\mathbf{S} \cdot \frac{d\mathbf{X}}{dt} P(\mathbf{X}, t). \quad (2.9)$$

Dado que el número de estados dentro de V disminuye si $d\mathbf{X}/dt$ apunta en la misma dirección que $d\mathbf{S}$, esto es, hacia afuera, se incluye un signo menos. Aplicando el teorema

de la divergencia e incluyendo la derivada temporal en la integral:

$$\int_V d\mathbf{X} \frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{X}, t) = - \int_V d\mathbf{X} \nabla \cdot \left(\frac{d\mathbf{X}}{dt} P(\mathbf{X}, t) \right), \quad (2.10)$$

como V es un volumen arbitrario se sigue que

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{X}, t) = - \nabla \cdot \left(\frac{d\mathbf{X}}{dt} P(\mathbf{X}, t) \right) = - \nabla \cdot \mathbf{J}, \quad (2.11)$$

donde \mathbf{J} es el flujo de probabilidad. Esta ecuación para la densidad de probabilidad tiene la forma de una ecuación de continuidad, es decir, obedece una ley del tipo (1.21). Empleando la segunda ley de Newton, llegamos a

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = \left(\frac{d\mathbf{v}_1}{dt}, \dots, \frac{d\mathbf{v}_N}{dt}, \frac{d\mathbf{x}_1}{dt}, \dots, \frac{d\mathbf{x}_N}{dt} \right)^T = \left(\frac{\mathbf{F}_1}{M}, \dots, \frac{\mathbf{F}_N}{M}, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N \right)^T, \quad (2.12)$$

donde \mathbf{F}_i es la fuerza total que siente la partícula i -ésima y tiene tres contribuciones,

$$M \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i = - \sum_{j=1}^N \mathcal{A}_{ij}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \cdot \mathbf{v}_j - \nabla_{\mathbf{x}_i} \Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) + \mathbf{F}_i^{(\text{term})}, \quad (2.13)$$

donde, según (2.5), $\mathbf{F}^{(h)}$ es la fuerza hidrodinámica, $-\nabla_{\mathbf{x}_i} \Phi$ las fuerzas directas debidas a un potencial externo, que serán función de la posición, y $\mathbf{F}_i^{(\text{term})}$ las fuerzas termodinámicas que hacen evolucionar al sistema al equilibrio. Por lo tanto, podemos escribir $d\mathbf{X}/dt$ como una función del valor instantáneo de \mathbf{X} . Separando el operador gradiente en las coordenadas velocidad y posición:

$$\nabla = \sum_{i=1}^N (\nabla_{\mathbf{v}_i} + \nabla_{\mathbf{x}_i}), \quad (2.14)$$

la ecuación (2.11) se transforma en

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \sum_{i=1}^N \left\{ \mathbf{v}_i \cdot \nabla_{\mathbf{x}_i} P - \frac{1}{M} \nabla_{\mathbf{v}_i} \cdot \left[\left(\sum_{j=1}^N \mathcal{A}_{ij} \cdot \mathbf{v}_j + \nabla_{\mathbf{x}_i} \Phi - \mathbf{F}_i^{(\text{term})} \right) P \right] \right\}. \quad (2.15)$$

Para hallar la forma de las fuerzas termodinámicas, podemos hacer uso del hecho de que, para tiempos suficientemente largos, el sistema alcanza el equilibrio y debe obedecer

la *distribución de probabilidad Maxwell-Boltzmann*:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P^{(\text{eq})} \propto \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right), \quad U = \Phi + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} M v_i^2, \quad (2.16)$$

donde U es la energía, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. Si es cierto que se alcanza dicha distribución, podemos sustituir la distribución de probabilidad por $P^{(\text{eq})}$ en (2.15) y tomar $\partial_t P = 0$. Obsérvese que, si un sistema obedece el *principio de balance detallado*, entonces la condición para alcanzar el equilibrio en (2.11) se vuelve

$$\mathbf{J}_i = \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} P + \frac{d\mathbf{x}_i}{dt} P = \mathbf{0}, \quad (2.17)$$

en caso contrario, solo se podría afirmar que $\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$. Por un lado, si tomamos gradiente respecto a las velocidades y posiciones sobre $P^{(\text{eq})}$, se llega a que

$$\nabla_{\mathbf{x}_i} P^{(\text{eq})} = -\frac{1}{k_B T} P^{(\text{eq})} \nabla_{\mathbf{x}_i} \Phi, \quad \nabla_{\mathbf{v}_i} P^{(\text{eq})} = -\frac{M}{k_B T} \mathbf{v}_i P^{(\text{eq})}. \quad (2.18)$$

De aquí, uno observa que en (2.15) se cancelan los siguientes términos en el equilibrio:

$$\mathbf{v}_i \cdot \nabla_{\mathbf{x}_i} P^{(\text{eq})} - \frac{1}{M} \nabla_{\mathbf{v}_i} \cdot (P^{(\text{eq})} \nabla_{\mathbf{x}_i} \Phi) = \mathbf{v}_i \cdot \nabla_{\mathbf{x}_i} P^{(\text{eq})} - \frac{1}{M} \nabla_{\mathbf{v}_i} P^{(\text{eq})} \cdot \nabla_{\mathbf{x}_i} \Phi = 0. \quad (2.19)$$

Por último, si el sistema en el equilibrio cumple el principio de balance detallado visto en (2.17), entonces las fuerzas termodinámicas aseguran que se alcanza la distribución de Maxwell-Boltzmann en el equilibrio, esto es, que $P(t \rightarrow \infty) = P^{(\text{eq})}$, si toman la forma

$$\mathbf{F}_i^{(\text{term})} = -\frac{k_B T}{M} \sum_{j=1}^N \mathcal{A}_{ij} \cdot \nabla_{\mathbf{v}_j} (\ln P), \quad (2.20)$$

donde hemos aplicado (2.18). En conclusión, tenemos la ecuación de movimiento en la escala de Fokker-Planck determinada,

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\sum_{i=1}^N \left\{ \mathbf{v}_i \cdot \nabla_{\mathbf{x}_i} P - \frac{1}{M} \nabla_{\mathbf{v}_i} \cdot \left[\sum_{j=1}^N \mathcal{A}_{ij} \cdot \left(\mathbf{v}_j P + \frac{k_B T}{M} \nabla_{\mathbf{v}_j} P \right) + P \nabla_{\mathbf{x}_i} \Phi \right] \right\}. \quad (2.21)$$

2.2. Escala temporal de Smoluchowski

En la escala temporal de Fokker-Planck sólo la posición y la velocidad de la partícula browniana necesitan ser consideradas, ya que las coordenadas de las partículas del fluido han relajado al equilibrio. En la *escala temporal difusiva*, también conocida como la escala temporal de Smoluchowski, las velocidades de las partículas coloidales han relajado al equilibrio con el baño térmico del fluido, lo que implica que la fuerza neta que siente cada partícula browniana es nula, esto es, la fricción se cancela con el resto de fuerzas, y únicamente sería necesario considerar la posición de la partícula browniana. Esto es equivalente a pensar que, en cada instante de tiempo, el sistema ha alcanzado el equilibrio, análogo a la noción de proceso cuasiestático en la termodinámica. El inconveniente surge a la hora de considerar la escala espacial, ya que un intervalo más grueso en el tiempo lo implica también en el espacio. Por ello, la escala temporal difusiva será útil si se estudian procesos donde se den desplazamientos significativos. Con todo, las distribuciones de probabilidad serán función únicamente de las posiciones, por lo que ahora la variable estocástica es

$$\mathbf{X} = (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)^T, \quad (2.22)$$

un vector columna $3N$ -dimensional en el espacio de configuración. Como el desarrollo seguido para llegar a la ecuación (2.11) es completamente arbitrario de la elección de \mathbf{X} , podemos hacer uso de la misma para llegar a la ecuación de movimiento para P en esta escala. Por un lado, la derivada temporal de \mathbf{X} es

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = (\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N). \quad (2.23)$$

Podemos utilizar ahora que las fuerzas totales son cero en la ecuación (2.13) para llegar a

$$\mathbf{0} = - \sum_{j=1}^N \mathcal{A}_{ij}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) \cdot \mathbf{v}_j - \nabla_i \Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) + \mathbf{F}_i^{(\text{term})}, \quad (2.24)$$

donde el operador ∇ actúa en este caso únicamente sobre las posiciones. En la escala temporal difusiva $\mathbf{F}_i^{(\text{term})}$ recibe el nombre de *fuerzas brownianas*. Podemos despejar de esta ecuación las velocidades si definimos la *matriz de movilidad* $\mathcal{M} \equiv \mathcal{A}^{-1}$ donde \mathcal{A} es

la matriz cuyas componentes i, j -ésimas son las matrices \mathcal{A}_{ij}^1 , de esta forma,

$$\mathbf{v}_i = \sum_{j=1}^N \mathcal{M}_{ij}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) \cdot \left(-\nabla_j \Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) + \mathbf{F}_j^{(\text{term})} \right). \quad (2.25)$$

Introducimos la matriz de difusión microscópica $\mathcal{D}(\mathbf{x}) \equiv k_B T \mathcal{M}(\mathbf{x})$, que tiene dimensiones de coeficiente de difusión, esto es, área dividido por tiempo. Entonces, combinando (2.25) y (2.23), la ecuación de movimiento de la densidad de probabilidad es

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\frac{d\mathbf{X}}{dt} P \right) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{k_B T} \nabla_i \cdot \left\{ \mathcal{D}_{ij} \cdot \left[\left(\nabla_j \Phi - \mathbf{F}_j^{(\text{term})} \right) P \right] \right\}. \quad (2.26)$$

Igual que para la ecuación de Fokker-Planck, podemos determinar la forma de $\mathbf{F}^{(\text{term})}$ suponiendo una distribución de Maxwell-Boltzmann $P(\mathbf{X}, t) \propto \exp(-\Phi/k_B T)$ para $t \rightarrow \infty$. Ahora, bajo las condiciones de que el sistema cumpla balance detallado, donde el flujo de probabilidad asociado a la partícula i -ésima es $\mathbf{J}_i = \mathbf{v}_i P$, el término entre corchetes de (2.26) se hace cero:

$$\left(\nabla_j \Phi \right) e^{-\Phi/k_B T} - \mathbf{F}_j^{(\text{term})} e^{-\Phi/k_B T} = \mathbf{0}. \quad (2.27)$$

Si aplicamos que $\nabla_j P = -P \nabla_j \Phi / k_B T$ en el equilibrio, encontramos que la fuerza browniana vale

$$\mathbf{F}_j^{(\text{term})} = -k_B T \nabla_j \ln P. \quad (2.28)$$

La ecuación de Smoluchowski es finalmente

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{X}, t) = \sum_{i,j=1}^N \nabla_i \cdot \left[\mathcal{D}_{ij} \cdot \left(\frac{\nabla_j \Phi}{k_B T} P + \nabla_j P \right) \right]. \quad (2.29)$$

En el caso en que la interacción hidrodinámica sea despreciable, como vimos en (2.7), los términos de interacción entre partículas $i \neq j$ de \mathcal{D}_{ij} desaparecen, esto es, $\mathcal{D}_{ij} = D_0 \delta_{ij} \mathcal{I}$ con D_0 el coeficiente de difusión para una sola partícula, también denominado coeficiente de *autodifusión*. La ecuación de Smoluchowski se reduce a

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{X}, t) = D_0 \sum_{i=1}^N \nabla_i \cdot \left[\left(\frac{\nabla_i \Phi}{k_B T} P + \nabla_i P \right) \right]. \quad (2.30)$$

¹Nótese que los elementos \mathcal{M}_{ij} no son simplemente proporcionales a \mathcal{A}_{ij}^{-1} , ya que \mathcal{M} es la inversa de la matriz entera \mathcal{A} y en cada componente de \mathcal{M} aparecerán, en general, las matrices \mathcal{A}_{ij} mezcladas.

La ecuación de Smoluchowski permite describir el movimiento browniano de un gas ideal de partículas libres ($\Phi = 0$) en la escala temporal difusiva, tomando la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{x}, t) = D_0 \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 P(\mathbf{x}, t). \quad (2.31)$$

En lugar de expresar la ecuación para la probabilidad de todas las partículas, se introduce la densidad de partículas como

$$n(\mathbf{x}, t) = \int d\mathbf{X} P(\mathbf{X}, t) \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i), \quad (2.32)$$

de forma que ya no trabajamos con todas las posiciones de las partículas, contenidas en \mathbf{X} , sino con un solo vector de posición \mathbf{x} de tres componentes. Al tratarse de un gas ideal, las coordenadas \mathbf{x}_i de $P(\mathbf{X}, t)$ estarán descorrelacionadas, ya que no hay interacciones directas ni hidrodinámicas, de forma que la distribución de probabilidad se escribe como el producto de las probabilidades de una única partícula, $P_1(\mathbf{x}_j, t)$, cuya condición de normalización es

$$\int d\mathbf{x}_i P_1(\mathbf{x}_i, t) = 1. \quad (2.33)$$

Esto nos permite expresar la densidad como

$$n(\mathbf{x}, t) = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{X} P_1(\mathbf{x}_1, t) \cdots P_1(\mathbf{x}_N, t) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \quad (2.34)$$

$$= \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{x}_i P_1(\mathbf{x}_i, t) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \prod_{j \neq i} \underbrace{\int d\mathbf{x}_j P_1(\mathbf{x}_j, t)}_{=1} \quad (2.35)$$

$$= \sum_{i=1}^N P_1(\mathbf{x}, t) = N P_1(\mathbf{x}, t). \quad (2.36)$$

Si derivamos respecto a t en (2.32) y sustituimos (2.31), entonces

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_0 \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{X} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 P_1(\mathbf{x}_j, t) \prod_{k \neq j} P_1(\mathbf{x}_k, t) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i), \quad (2.37)$$

separando la suma en $j = i$ y $j \neq i$ se obtiene

$$= D_0 \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{X} \left(\nabla_i^2 P_1(\mathbf{x}_1, t) + \sum_{j \neq i}^N \nabla_j^2 P_1(\mathbf{x}_j, t) \right) \prod_{k \neq j}^N P_1(\mathbf{x}_k, t) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i), \quad (2.38)$$

$$= D_0 \sum_{i=1}^N \left(\nabla^2 P_1(\mathbf{x}, t) + \sum_{j \neq i}^N P_1(\mathbf{x}, t) \oint_{\text{frontera } \infty} dS_j \cdot \nabla_j P_1(\mathbf{x}_j, t) \right), \quad (2.39)$$

donde hemos aplicado (2.33) y el teorema de la divergencia. Asumiendo que el flujo de partículas es nulo en el infinito, los sumandos $j \neq i$ se anulan y se tiene finalmente que

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_0 N \nabla^2 P_1(\mathbf{x}, t) = D_0 \nabla^2 n, \quad (2.40)$$

donde la suma sobre i se traduce en multiplicar por un factor N lo que nos permite emplear la relación (2.36). Este resultado se conoce como *ley de Fick*, que establece que la corriente es proporcional al gradiente de densidad de partículas $\mathbf{j} = -D_0 \nabla n$. Al estudiar el problema desde el punto de vista de la densidad de partículas, se habla de *difusión colectiva*, mientras que el proceso difusivo de una partícula se denomina de *autodifusión*. En el caso particular del gas ideal, el coeficiente de difusión colectiva y el de autodifusión coinciden y son iguales a D_0 . Podemos hallar una solución exacta de la ecuación (2.40) si la distribución de probabilidad está sujeta a la condición inicial $n(\mathbf{x}, 0) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$. En tal caso, si aplicamos transformadas de Fourier, la ecuación (2.31) en el espacio recíproco es

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{n}(\mathbf{k}, t) = -D_0 k^2 \tilde{n}(\mathbf{k}, t), \quad (2.41)$$

donde $\tilde{n} \equiv \mathcal{F}[n]$, y la condición inicial se escribe

$$\tilde{n}(\mathbf{k}, 0) = \int d\mathbf{x} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_0}. \quad (2.42)$$

La solución para $\tilde{n}(\mathbf{k}, t)$ queda

$$\tilde{n}(\mathbf{k}, t) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_0} e^{-D_0 k^2 t}. \quad (2.43)$$

Se obtiene finalmente $n(\mathbf{x}, t)$ mediante inversión de la transformada:

$$n(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \tilde{n}(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)} e^{-D_0 k^2 t}, \quad (2.44)$$

esta última integral la podemos descomponer como producto de tres transformadas inversas de Fourier monodimensionales de una función gaussiana, para la que se cumple, según (A.9),

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikx} e^{-k^2/4a} = \sqrt{\frac{a}{\pi}} e^{-ax^2} \quad (2.45)$$

con $a \in \mathbb{R}$ una constante. Identificando $a = (4D_0t)^{-1}$ y $x_i = (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)_i$ con $i = 1, 2, 3$ se obtiene

$$n(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(4\pi D_0t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|^2}{4D_0t}\right). \quad (2.46)$$

Generalizando lo conocido para distribuciones gaussianas unidimensionales, el valor medio de $\mathbf{x}(t)$ es $\langle \mathbf{x}(t) \rangle = \mathbf{x}_0$. La anchura de la distribución de partículas $\langle \mathbf{x}^2(t) \rangle$ viene dado por

$$\langle |\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|^2(t) \rangle = \int d\mathbf{x} n(\mathbf{x}, t) |\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|^2 = 6D_0t, \quad (2.47)$$

donde se han tomado coordenadas esféricas para la integración y aplicado el resultado (A.14). Esta relación lineal entre el tiempo y el desplazamiento cuadrático medio es característica de procesos difusivos descritos mediante la ley de Fick.

3. Difusión en monocapas coloidales

Se introdujo anteriormente que la dinámica de un sistema coloidal está gobernada por el movimiento browniano de las partículas coloidales y las interacciones hidrodinámicas entre ellas que se propagan a través del fluido que las contiene. El caso del que nos ocuparemos en este capítulo será el de las monocapas coloidales, en las cuales las partículas están restringidas a moverse entre dos fluidos, produciéndose un desajuste dimensional entre sus posiciones (2 dimensiones) y las interacciones entre ellas (3 dimensiones), véase fig. [1].

Nuestro objetivo en esta parte de la memoria va a ser encontrar la ecuación de evolución que sigue una monocapa coloidal (sección 3.1) y analizar, gracias a la misma, el origen del fenómeno conocido como *difusión anómala* (sección 3.2). Para el desarrollo teórico de este capítulo se han seguido los artículos Bleibel *et al.* (2014), Bleibel *et al.* (2015) y Bleibel *et al.* (2017).

3.1. Modelo teórico

Para facilitar la descripción teórica de nuestro problema, podemos trabajar en la escala temporal de Smoluchowski, esto es, suponer que las velocidades \mathbf{v}_i de las partículas coloidales han relajado al equilibrio de forma éstas que están determinadas por (2.25) y la distribución de probabilidad del sistema completo de N partículas $P(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t)$ cumple la ecuación de Smoluchowski (2.29). En consecuencia, estamos en condiciones de movimiento lento de forma que el flujo $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ vendrá descrito por la ecuación de Stokes (1.41) y su solución se puede construir a través de (1.66) mediante una propuesta adecuada de la fuerza aplicada.

La energía potencial de (2.29) la podemos expresar como

$$\Phi(\mathbf{X}) = \Phi^{\text{int}}(\mathbf{X}) + \sum_{i=1}^N \phi^{(\text{ext})}(\mathbf{x}_i), \quad (3.1)$$

donde $\Phi^{\text{int}}(\mathbf{X})$ denota la energía interna asociada a la interacción entre partículas y $\phi^{(\text{ext})}(\mathbf{x}_i)$ refleja el potencial externo monoparticular, incluyendo el potencial que restringe a las partículas al plano, y $\mathbf{X} = (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ como lo hacía anteriormente. En concreto, tomaremos $z = 0$ como el plano de la monocapa coloidal. En las subsecciones

3.1.1 y 3.1.2 haremos uso de las aproximaciones necesarias, todavía sin particularizar al caso de una monocapa, que nos permitan escribir ecuaciones cerradas para los campos de interés. En 3.1.3 estudiaremos cómo se consigue la configuración de confinamiento y particularizaremos nuestras variables a la misma.

3.1.1. Matriz de movilidad

Para poder expresar la ecuación de evolución de $P(\mathbf{x}, t)$ (y, más adelante, de la densidad de partículas) es necesario determinar la forma de las matrices de difusión microscópica $\mathcal{D}_{ij}(\mathbf{X})$ que relacionan, despejando en (2.6), la velocidad de cada partícula con las fuerzas que actúan sobre ella,

$$\mathbf{v}_i = -\frac{1}{k_B T} \sum_{j=1}^N \mathcal{D}_{ij} \cdot \mathbf{F}_j^{(h)}, \quad (3.2)$$

con $\mathbf{F}_j^{(h)}$ la fuerza hidrodinámica. En la escala temporal de Smoluchowski, las velocidades han relajado al equilibrio y, por lo tanto, la fuerza neta que actúa sobre cada partícula es nula. De esta forma, las fuerzas hidrodinámicas, (2.6), se compensan con las originadas por el potencial (3.1) y las fuerzas termodinámicas o brownianas, (2.28), esto es,

$$\mathbf{F}_j^{(h)} - \nabla_j \Phi - k_B T \nabla_j \ln P = \mathbf{0}. \quad (3.3)$$

Como vimos en la sección 1.3.1, en ausencia de potencial externo, la fuerza que siente el fluido está originada únicamente por las fricciones entre las superficies, contenidas en el tensor de esfuerzos. De igual forma, la fricción del fluido con las superficies de las partículas coloidales también ejercerá una fuerza $\mathbf{f}^{(\text{sup})}$ sobre el mismo. Según (1.66), la velocidad del fluido en un punto \mathbf{x} está dada por

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \sum_{j=1}^N \int_{\partial V_j} dS' \mathcal{O}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \cdot \mathbf{f}_j^{(\text{sup})}(\mathbf{x}', t). \quad (3.4)$$

Asimismo, consideramos la condición de contorno de no deslizamiento, análogamente a como se hizo en (1.68), pero esta vez teniendo $\mathbf{v}_i = \mathbf{u}(\mathbf{x}_i, t)$, para todo $\mathbf{x}_i \in \partial V_i$. Para facilitar los cálculos y hacer uso de los resultados vistos en la sección 1.3.2, podemos asumir que las partículas son esferas de radio a . Si integramos la condición de contorno

sobre la superficie de la partícula i -ésima y despejamos \mathbf{v}_i , obtenemos

$$\mathbf{v}_i = \frac{1}{4\pi a^2} \int_{\partial V_i} dS \sum_{j=1}^N \left(\int_{\partial V_j} dS' \mathcal{O}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \cdot \mathbf{f}_j^{\text{sup}}(\mathbf{x}', t) \right). \quad (3.5)$$

Podemos considerar que nos encontramos en régimen *diluido*, es decir, que la densidad de partículas es baja. En tal caso, para el término $j = i$, la contribución a la velocidad viene dada por la ley de fricción de Stokes (1.74), es decir, como si la partícula estuviera aislada,

$$\mathbf{v}_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{6\pi\mu a} \mathbf{F}_i^{(h)} + \sum_{j \neq i} \int_{\partial V_j} dS' \mathcal{O}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \cdot \mathbf{f}_j^{\text{sup}}(\mathbf{x}', t), \quad (3.6)$$

donde ahora la fuerza que siente la partícula es, precisamente, la fuerza hidrodinámica $\mathbf{F}_i^{(h)}$:

$$\mathbf{F}_i^{(h)} = - \int_{\partial V} dS' \mathbf{f}_i^{\text{sup}}(\mathbf{x}', t). \quad (3.7)$$

Con el objetivo de simplificar la obtención de los sumandos $j \neq i$, nos será de utilidad

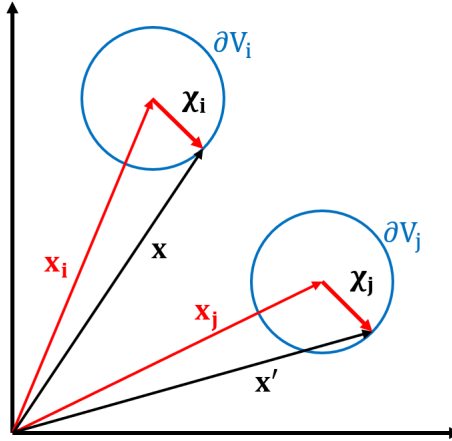


Figura 8: Vectores de posición $\boldsymbol{\chi}$ relativos a los centros de las partículas coloidales.

reescribir los vectores de posición en términos de los centros de las esferas. Si \mathbf{x}_i denota el centro de las esferas, entonces tomamos los vectores posición $\boldsymbol{\chi}_i = \mathbf{x} - \mathbf{x}_i$, véase fig. [8].

Así, los sumandos que faltan por conocer son de la forma

$$\frac{1}{4\pi a^2} \int_{\partial V_i} dS \int_{\partial V_j} dS' \mathcal{O}(\boldsymbol{\chi}_i - \boldsymbol{\chi}'_j + \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \cdot \mathbf{f}_j^{\text{sup}}(\boldsymbol{\chi}'_j + \mathbf{x}_j, t). \quad (3.8)$$

Con esta definición de los vectores $\boldsymbol{\chi}_i$ y $\boldsymbol{\chi}'_j$, es evidente que $|\boldsymbol{\chi}_i - \boldsymbol{\chi}'_j| < 2a$. Si ahora tomamos la aproximación de que las esferas están separadas una distancia mucho mayor

que la de sus diámetros, entonces

$$|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| \gg |\boldsymbol{\chi}_i - \boldsymbol{\chi}'_j| \implies \mathcal{O}(\boldsymbol{\chi}_i - \boldsymbol{\chi}'_j + \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \approx \mathcal{O}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j), \quad (3.9)$$

aproximación que será válida en el régimen diluido. Con estas aproximaciones y según (3.7), los sumandos $j \neq i$ quedan

$$\underbrace{\frac{1}{4\pi a^2} \int_{\partial V_i} dS}_{=1} \int_{\partial V_j} dS' \mathcal{O}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \cdot \mathbf{f}_j^{\text{sup}}(\mathbf{x}') \approx -\mathcal{O}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \mathbf{F}_j^{(h)} \quad (3.10)$$

ya que $\mathcal{O}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$ no depende de las coordenadas de integración. En conclusión, la velocidad de la partícula tiene la forma

$$\mathbf{v}_i = -\frac{1}{6\pi\mu a} \mathbf{F}_i^{(h)} - \sum_{j \neq i}^N \mathcal{O}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \mathbf{F}_j^{(h)}, \quad (3.11)$$

y si comparamos con (3.2), obtenemos que los elementos de la matriz de difusión valen

$$i = j, \quad \mathcal{D}_{ii} = D_0 \mathcal{I}, \quad (3.12)$$

$$i \neq j, \quad \mathcal{D}_{ij} = k_B T \mathcal{O}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) = \frac{3}{4} D_0 \frac{a}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \left(\mathcal{I} + \frac{(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|^2} \right), \quad (3.13)$$

bajo la aproximación de que los radios de las esferas son mucho menores que las distancias entre las mismas. Aquí, hemos introducido la *relación de Stokes-Einstein* entre el coeficiente de difusión y viscosidad para la difusión de una partícula esférica un fluido con número de Reynolds pequeño:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\mu a}. \quad (3.14)$$

De forma compacta, si introducimos la movilidad de una partícula como $\Gamma = D_0/k_B T$, y recordamos que la matriz movilidad es $\mathcal{M}_{ij} = \mathcal{D}_{ij}/k_B T$, podemos escribir simplemente

$$\mathcal{M}_{ij} = \Gamma \delta_{ij} \mathcal{I} + (1 - \delta_{ij}) \mathcal{O}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \quad (3.15)$$

y las velocidades como $\mathbf{v}_i = -\sum_j \mathcal{M}_{ij} \cdot \mathbf{F}_j^{(h)}$.

3.1.2. Ecuación de difusión para la densidad

Una vez está determinada la matriz de movilidad, la ecuación de Smoluchowski (2.29) para la distribución de probabilidad del sistema de N partículas coloidales queda

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \sum_{i,j=1}^N \nabla_i \cdot \left(\mathcal{M}_{ij} \cdot \mathbf{F}_j^{(h)} P \right) \quad (3.16)$$

$$= \Gamma \sum_{i=1}^N (P \nabla_i \Phi + k_B T \nabla_i P) + \sum_{i,j=1}^N \mathcal{O}_{ij}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \cdot (P \nabla_j \Phi + k_B T \nabla_j P). \quad (3.17)$$

No obstante, no estamos interesados en la dinámica de la probabilidad de las posiciones de cada partícula, sino en el estudio de la difusión colectiva, esto es, la difusión que experimenta el sistema en su conjunto. Para ello, una ecuación de evolución para la densidad de partículas $n(\mathbf{x}, t)$, dada por (2.32), nos basta. Con el objetivo de hallar dicha ecuación, procederemos igual que en la sección 2.2, esta vez considerando que la ecuación de P es (3.17), que incluye las interacciones hidrodinámicas. De igual forma, en lugar de trabajar con las velocidades individuales, podemos definir un campo de velocidad único para el sistema como el promedio

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{n(\mathbf{x}, t)} \int d\mathbf{X} P(\mathbf{X}, t) \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \quad (3.18)$$

dividiendo por la densidad para normalizar.

Como asumimos anteriormente, las distancias entre las partículas son lo suficientemente grandes para que no haya interacción directa entre ellas² salvo hidrodinámica, por lo tanto $\Phi^{\text{int}}(\mathbf{X}) = 0$ en (3.1). Por otro lado, podemos factorizar la probabilidad del sistema en probabilidades monoparticulares, como se hizo en (2.36), siempre y cuando introduzcamos una aproximación de *campo medio*. Así, una partícula no siente el efecto de cada una de las partículas por separado, sino un efecto promedio de todas ellas, y sus estados se pueden tratar como si estuvieran descorrelacionados:

$$P(\mathbf{X}, t) = \prod_{i=1}^N P_1(\mathbf{x}_i, t). \quad (3.19)$$

Si recordamos (2.36), la relación entre la densidad y la probabilidad de una partícula viene

²O, equivalentemente, trabajamos con un *gas ideal* de partículas coloidales.

dada por $n(\mathbf{x}, t) = NP_1(\mathbf{x}, t)$. Del equilibrio de fuerzas visto en (3.3), uno puede escribir

$$\mathbf{F}_j^{(h)} = -\mathbf{F}_j^{(\text{ext})} = \nabla_j \phi^{(\text{ext})}(\mathbf{x}_j) + k_B T \nabla_j \ln P_1(\mathbf{x}_j, t), \quad (3.20)$$

de forma que $\mathbf{F}_j^{(\text{ext})}$ solo depende de \mathbf{x}_j . Si derivamos respecto a t la densidad de partículas y sustituimos $\partial_t P$ de acuerdo con (3.17), llegamos a

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - \sum_{k=1}^N \int d\mathbf{X} \sum_{i=1}^N \nabla_i \cdot \left(\Gamma \mathbf{F}_j^{(\text{ext})} P \right) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) \quad (3.21)$$

$$- \sum_{k=1}^N \int d\mathbf{X} \sum_{i \neq j}^N \nabla_i \cdot \left(\mathcal{O}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \cdot \mathbf{F}_j^{(\text{ext})} P \right) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k). \quad (3.22)$$

Llamemos al término (3.21) (*), y al término (3.22) (**). Teniendo en cuenta la ecuación (3.19), el término (*) se calcula de forma análoga a como se hizo en (2.39), dividiendo esta vez en $i = k$ y $i \neq k$ y aplicando el teorema de la divergencia,

$$(*) = -\Gamma \sum_{k=1}^N \nabla \cdot (\mathbf{F}^{(\text{ext})}(\mathbf{x}) P_1(\mathbf{x}, t)) - \Gamma \sum_{k=1}^N P_1(\mathbf{x}, t) \sum_{i \neq k} \oint d\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{F}_i^{(\text{ext})} P_1(\mathbf{x}_i, t). \quad (3.23)$$

donde el operador ∇ sin subíndice actúa sobre las coordenadas \mathbf{x} y $\mathbf{F}^{(\text{ext})}$ sin subíndice solo depende de \mathbf{x} . Nótese que la frontera está en el infinito, anulándose todos los sumandos $i \neq k$, y que la suma sobre k equivale a multiplicar por N , entonces,

$$(*) = -\Gamma \nabla \cdot (\mathbf{F}^{(\text{ext})} n) = \Gamma \nabla \cdot (n \nabla \phi^{(\text{ext})}) + D_0 \nabla^2 n \quad (3.24)$$

donde se ha reescrito $\mathbf{F}^{(\text{ext})}$, de acuerdo con (3.20), en función de n . Por otro lado, el término (**), después de dividir en $i = k$ e $i \neq k$, resulta

$$\begin{aligned} (**) = & - \sum_{k=1}^N \int d\mathbf{X} \left\{ \sum_{j \neq k}^N \nabla_k \cdot \left[\mathcal{O}(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_j) \cdot \mathbf{F}_j^{(\text{ext})} P_1(\mathbf{x}_k, t) \right] \prod_{l \neq k} P_1(\mathbf{x}_l, t) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) \right. \\ & \left. + \sum_{i \neq k} \nabla_i \cdot \left[\mathcal{O}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \cdot \mathbf{F}_j^{(\text{ext})} P_1(\mathbf{x}_i, t) \right] \prod_{m \neq i} P_1(\mathbf{x}_m, t) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) \right\}, \quad (3.25) \end{aligned}$$

de forma que al integrar el sumatorio $i \neq k$ tendremos, por un lado, una integral de superficie al aplicar el teorema de la divergencia cuando integremos sobre \mathbf{x}_i , un factor $P_1(\mathbf{x}, t)$ cuando integremos sobre \mathbf{x}_k y un factor 1 cuando lo hagamos sobre el resto de

coordenadas. Además, por encontrarse la frontera de dicha integral de superficie en el infinito su valor se hace cero y todos los términos $i \neq k$ desaparecen. Para evaluar el término $i = k$, integramos primero sobre \mathbf{x}_k ,

$$(**) = - \sum_{k=1}^N \int \underbrace{d\mathbf{X}}_{\text{salvo } \mathbf{x}_k} \sum_{j=1}^N \nabla \cdot \left[\mathcal{O}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) \cdot \mathbf{F}_j^{(\text{ext})} P_1(\mathbf{x}, t) \right] \prod_{l \neq k} P_1(\mathbf{x}_l, t), \quad (3.26)$$

donde hemos ignorado la restricción $j \neq k$ ya que la divergencia de $\mathcal{O}(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_j)$ es integrable y su contribución, en el límite de muchas partículas $N \rightarrow \infty$, es despreciable. Si ahora introducimos una delta de Dirac $\delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}_j)$ adecuadamente,

$$(**) = - \sum_{k=1}^N \int d\mathbf{x}' \int \underbrace{d\mathbf{X}}_{\text{salvo } \mathbf{x}_k} \sum_{j=1}^N \nabla \cdot \left[\mathcal{O}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) \cdot \mathbf{F}_j^{(\text{ext})} P_1(\mathbf{x}_j, t) \right] \prod_{l \neq j} P_1(\mathbf{x}_l, t) \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}_j), \quad (3.27)$$

podemos aplicar la propiedad $\psi(\mathbf{x})\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) = \psi(\mathbf{x}_0)\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$ para integrar sobre el producto de probabilidades de una partícula,

$$(**) = - \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{x}' \nabla \cdot \left[\mathcal{O}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \cdot \mathbf{F}^{(\text{ext})}(\mathbf{x}') P_1(\mathbf{x}, t) \right] P_1(\mathbf{x}', t). \quad (3.28)$$

A continuación, si introducimos $P_1(\mathbf{x}', t)$ dentro del gradiente, ya que no depende de \mathbf{x} , y sacamos el mismo del integrando, realizar las sumas sobre j y k se reduce a multiplicar por N^2 , y lo podemos dejar en función de n haciendo uso de (2.36), por lo que resulta

$$(**) = - \nabla \cdot \left(n(\mathbf{x}, t) \int d\mathbf{x}' \mathcal{O}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \cdot \mathbf{F}^{(\text{ext})} n(\mathbf{x}', t) \right). \quad (3.29)$$

Si ahora recordamos (1.66), tenemos precisamente la expresión que verifica el campo de velocidades del fluido $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ en el caso en que la densidad de fuerza $\boldsymbol{\eta}(\mathbf{x}')$ venga dada por $\mathbf{F}^{(\text{ext})} n(\mathbf{x}', t)$. Por lo tanto, podemos escribir simplemente $(**) = - \nabla \cdot (n\mathbf{u})$.

La ecuación de evolución de la densidad, sumando (*) + (**), queda

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_0 \nabla^2 n + \nabla \cdot (n(\Gamma \nabla \phi^{(\text{ext})} - \mathbf{u})), \quad (3.30)$$

para partículas inmersas en un fluido de flujo \mathbf{u} y número de Reynolds pequeño, en el caso diluido. Cabe destacar que \mathbf{u} depende únicamente del potencial, ya que, si \mathbf{u} viene

dado por

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = - \int d\mathbf{x}' (n \nabla \phi^{(\text{ext})} + k_B T \nabla n) \cdot \mathcal{O}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (3.31)$$

podemos integrar por partes el término con ∇n para obtener una integral dependiente de $\nabla \cdot \mathcal{O}$ que, por la condición de incompresibilidad (1.67), es exactamente nulo, además de un término evaluado en la frontera que, al estar en el infinito y considerar condiciones de reposo, desaparece.

Podemos hacer uso de (3.20) para escribir la ecuación de evolución en función de la fuerza total por partícula de forma que

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \cdot [n(\Gamma \mathbf{F}^{(\text{ext})} + \mathbf{u})]. \quad (3.32)$$

De hecho, a este mismo resultado se llega empleando la relación entre las velocidades y fuerzas dada por (3.2). Si aplicamos dicha ecuación en la definición (3.18) de \mathbf{v} , llegamos a

$$\mathbf{v} = \Gamma \mathbf{F}^{(\text{ext})} + \mathbf{u}. \quad (3.33)$$

Recordando la estructura de la ecuación de Smoluchowski como una ecuación de continuidad dada por (2.11), esta, introduciendo correctamente la densidad, equivaldría a

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \cdot (n\mathbf{v}). \quad (3.34)$$

Nótese que, en el caso en que no hubiese potencial externo ni interacciones hidrodinámicas, la velocidad promedio sería simplemente $\mathbf{v} = -D_0 \nabla n$, de forma que la ecuación (3.34) sería completamente análoga a la ley de Fick (2.40).

3.1.3. Configuración de confinamiento

Una vez estudiada la ecuación de evolución que sigue la densidad de partículas coloidales inmersas en un fluido, vamos a aplicar la restricción $z = 0$, véase fig. [9]. En este caso, la densidad numérica solamente tendrá componentes (x, y) ya que no habrá partículas con coordenada z no nula. Por ello, podemos escribir $n(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{r})\delta(z)$ donde ρ es nuestra densidad superficial de partículas proyectada en el plano y $\mathbf{r} = \mathbf{x} - z\mathbf{e}_z$. Es decir, n fuera de $z = 0$ es exactamente nula.

Si el potencial $\phi^{(\text{ext})}$ es el encargado de realizar el confinamiento, podemos asumir que

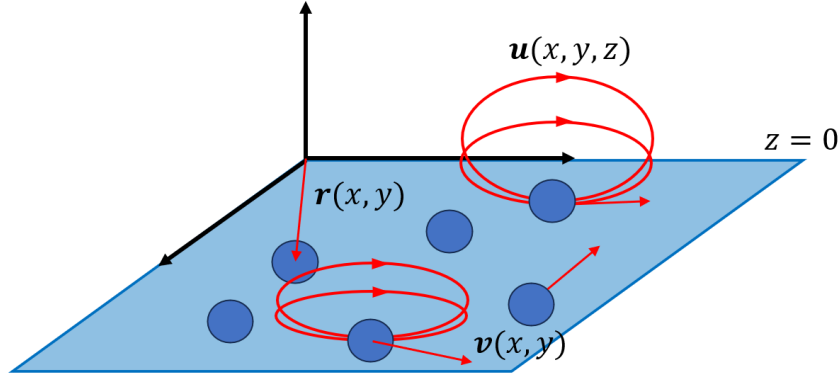


Figura 9: Esquema de la configuración confinamiento de una monocapa coloidal. Las partículas están restringidas a moverse en el plano $z = 0$, pero el flujo \mathbf{u} explora la tercera dimensión.

será, en principio, función únicamente de la coordenada z . Esta aproximación nos permite, si integramos (3.30) respecto a z , llegar a una ecuación para ρ de la forma

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D_0 \nabla_{\mathbf{r}}^2 \rho - \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (\rho \mathbf{u}) \quad (3.35)$$

donde $\nabla_{\mathbf{r}} = \nabla - \partial_z \mathbf{e}_z$. Nótese cómo el potencial externo con estas características no ejerce ninguna influencia a la hora de estudiar la dinámica de ρ , ya que

$$\Gamma \int dz \nabla \cdot \left(\rho(\mathbf{r}, t) \delta(z) \frac{\partial \phi^{(\text{ext})}}{\partial z} \mathbf{e}_z \right) = 0. \quad (3.36)$$

Por lo tanto, la densidad $\rho(\mathbf{r})$ depende únicamente de la difusión browniana y del arrastre ejercido por el flujo $\mathbf{u}(\mathbf{x}, z = 0) = \mathbf{u}(\mathbf{r})$, esto es, las componentes (x, y) de $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ evaluado en el plano $z = 0$. En particular, $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ vale

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}', t) \mathbf{f}(\mathbf{r}', t) \cdot \mathcal{O}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -k_B T \int d\mathbf{r}' \nabla_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}', t) \cdot \mathcal{O}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (3.37)$$

donde, a diferencia de lo que ocurría en (3.31), la corriente de partículas $\nabla_{\mathbf{r}} \rho$, y no el potencial, es la única fuente relevante de fuerzas. Concretamente, si realizamos integración por partes

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = -k_B T \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathcal{O}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \neq 0, \quad (3.38)$$

pues en general $\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathcal{O} \neq 0$, esto es, la proyección del flujo en el plano no es incompresible.

3.2. Coeficiente de difusión colectiva

Nuestro objetivo ahora no consiste encontrar una solución para la densidad de la monocapa coloidal $\rho(\mathbf{r}, t)$, sino emplear su ecuación de evolución para generalizar un coeficiente de difusión colectiva que, como veremos, dependerá del número de onda en el espacio recíproco. Para ello, asumiremos que la solución general se puede expresar en términos de la solución homogénea y estacionaria ρ_0 , es decir, $\delta_t \rho_0 = 0$; y de una perturbación respecto a la misma, $\delta\rho$, de tal forma que uno escribe

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0 + \delta\rho(\mathbf{r}, t). \quad (3.39)$$

Recordemos el caso en que las interacciones hidrodinámicas no jugaban un papel relevante y la dinámica del sistema era difusiva, como en la ecuación (2.41). Nos proponemos encontrar una ecuación de evolución para el caso en que el coeficiente de difusión colectiva dependa del número de onda, q . Aplicando transformada de Fourier, esto se escribiría

$$\frac{\partial \delta \tilde{\rho}}{\partial t} = -D(q)q^2 \delta \tilde{\rho} \quad (3.40)$$

con \mathbf{q} un vector bidimensional del espacio recíproco y $\delta \tilde{\rho} = \mathcal{F}[\delta\rho](\mathbf{q})$. La ecuación (3.35) para una solución del tipo (3.39), teniendo en cuenta que las perturbaciones son pequeñas, se transforma en

$$\frac{\partial \delta \rho}{\partial t} \approx D_0 \nabla_{\mathbf{r}}^2 \delta \rho - \rho_0 \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} \quad \xrightarrow{\mathcal{F}} \quad \frac{\partial \delta \tilde{\rho}}{\partial t} = -D_0 q^2 \delta \tilde{\rho} + i \rho_0 \mathbf{q} \cdot \tilde{\mathbf{u}}. \quad (3.41)$$

Por provenir el flujo $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ del producto de convolución dado por (1.66), uno puede escribir su transformada (ver (A.10)), después de linealizar, como

$$\tilde{\mathbf{u}} = \mathcal{F}[\rho \mathbf{f} * \mathcal{O}] \approx \rho_0 \tilde{\mathbf{f}} \cdot \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \mathcal{O}(\mathbf{r}). \quad (3.42)$$

La fuerza que aparece en el flujo la podemos relacionar con el coeficiente de difusión si igualamos la ecuación de difusión a la ecuación de evolución (3.35) cuando no hay interacciones hidrodinámicas, $\mathbf{u} = 0$. Pasando al espacio recíproco se obtiene

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D_0 \nabla_{\mathbf{r}}^2 \rho = -\Gamma \nabla \cdot (\rho \mathbf{f}) \implies \tilde{\mathbf{f}} \approx -i \mathbf{q} \frac{D_0}{\Gamma \rho_0} \delta \tilde{\rho}. \quad (3.43)$$

Combinando todos estos resultados, la ecuación completa para $\delta\tilde{\rho}$ es

$$\frac{\partial\delta\tilde{\rho}}{\partial t} = -D_0(k)k^2\delta\tilde{\rho} + i\rho_0\mathbf{q} \cdot \left(-i\mathbf{q} \frac{D_0}{\Gamma} \delta\tilde{\rho} \cdot \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \mathcal{O}(\mathbf{r}) \right) \quad (3.44)$$

$$= -D_0q^2\delta\tilde{\rho} \left(1 + \frac{\rho_0}{\Gamma} \sum_{i,j=1}^2 \frac{q_i q_j}{q^2} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \mathcal{O}_{ij}(\mathbf{r}) \right). \quad (3.45)$$

Definiendo aquí $\zeta(q)$ como el término distinto de 1 en el paréntesis, se sigue que el coeficiente de difusión es

$$D(q) = (1 + \zeta(q))D_0. \quad (3.46)$$

De esta expresión se desprende que cualquier sistema para el que $\zeta(q) = 0$ seguirá un proceso de difusión descrito por la ley de Fick, mientras que, en otro caso, de difusión anómala.

Encontremos el valor de $\zeta(q)$ en nuestro caso. Si volvemos a la deducción de la expresión del tensor de Oseen, podemos encontrar una forma de escribirlo en términos de una transformación inversa de Fourier. En concreto, si en (1.48) invertimos, el tensor de Oseen se puede escribir como

$$\mathcal{O}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\mu(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \frac{1}{k^2} \left(\mathcal{I} - \frac{\mathbf{k}\mathbf{k}}{k^2} \right) \quad (3.47)$$

con \mathbf{k} un vector tridimensional del espacio recíproco. Si escribimos $\mathbf{k} = \mathbf{k}_r + k_z \mathbf{e}_z$ donde \mathbf{k}_r es la proyección bidimensional, entonces $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{k}_r \cdot \mathbf{r}$. Sustituyendo en $\xi(q)$ y teniendo en cuenta que ahora $\mathcal{O}(\mathbf{x}) = \mathcal{O}(\mathbf{r})$ en $z = 0$, se llega a que

$$\zeta(q) = \frac{\rho_0}{(2\pi)^3 \Gamma \mu} \sum_{i,j=1}^2 \frac{q_i q_j}{q^2} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{k^2} \left(\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2} \right). \quad (3.48)$$

La integral sobre \mathbf{r} resulta

$$\int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{r}\cdot(\mathbf{k}_r - \mathbf{q})} = (2\pi)^2 \delta(\mathbf{k}_r - \mathbf{q}), \quad (3.49)$$

por lo que, integrando respecto a las componentes \mathbf{k}_r de \mathbf{k} se tiene $\mathbf{q} = \mathbf{k}_r$ y teniendo en

cuenta que ahora $k^2 = q^2 + k_z^2$ y que $\mathbf{q} \cdot \mathbf{k} = q_i k_i = q_i q_i = \mathbf{q} \cdot \mathbf{q}$, queda

$$\zeta(q) = \frac{\rho_0}{2\pi\Gamma\mu} \sum_{i,j=1}^2 \frac{q_i q_j}{q^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_z \frac{1}{q^2 + k_z^2} \left(\delta_{ij} - \frac{q_i q_j}{q^2 + k_z^2} \right), \quad (3.50)$$

$$= \frac{\rho_0}{2\pi\Gamma\mu} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dk_z \frac{k_z^2}{(q^2 + k_z^2)^2}}_{=\pi/2q} = \frac{1}{L_h q}, \quad (3.51)$$

donde se han expandido los términos del sumatorio, simplificado algebraicamente y realizado la integral sobre k_z (más detalles en (A.15)). Se ha introducido una longitud característica L_h como

$$L_h = \frac{4\mu\Gamma}{\rho_0}. \quad (3.52)$$

Finalmente, uno escribe el coeficiente de difusión (3.46) colectiva para monocapas coloidales como

$$D(q) = \left(1 + \frac{1}{L_h q} \right) D_0, \quad (3.53)$$

expresión de la cual se deducen varias propiedades importantes del tipo de difusión de estos sistemas. En primer lugar, que la interacción hidrodinámica acelera la dinámica del sistema, ya que $|D(q)| > |D_0|$. No obstante, observamos cómo la estabilidad del sistema se ve inalterada al introducir las interacciones hidrodinámicas, puesto que ésta depende únicamente del signo del coeficiente de difusión y éste no cambia ya que $1 + \xi(q) > 0$. Por otro lado, se observa que $D(q \rightarrow 0) \rightarrow \infty$, cuando el efecto de la difusión anómala es máximo. Esta dependencia de la forma $1/q$ aparece al calcular la transformada de Fourier bidimensional, debido a la restricción $z = 0$ que impone el confinamiento, del tensor de Oseen tridimensional, por lo tanto, el origen de la difusión anómala es consecuencia del desajuste dimensional. Asimismo, para $D(q \rightarrow \infty) = D_0$ recuperamos la ley de Fick. Por último, notemos que L_h es la longitud que determina a partir de qué escalas se observa difusión anómala.

4. Resumen y conclusiones

Una vez obtenidos todos los resultados fundamentales, sirva esta sección para repasar el procedimiento seguido en la memoria que nos ha permitido, esencialmente, detallar el modelo teórico que describe la dinámica de un sistema coloidal en el cual las partículas coloidales están confinadas a un plano entre dos fluidos.

En primer lugar, nos hemos encargado de determinar las ecuaciones que gobiernan la dinámica de los fluidos, esto es, las ecuaciones de la hidrodinámica. Dichas ecuaciones se obtuvieron a partir de las leyes de conservación de la masa y del momento del fluido. De ésta última dedujimos la célebre ecuación de Navier-Stokes. Para el caso de interés, pudimos asumir flujo laminar y condiciones de movimiento lento para el fluido, lo que nos permitió simplificar la ecuación de Navier-Stokes a la ecuación de Stokes. Se halló una solución de la misma en función de las fuerzas que impulsan al fluido. Por último, se pudo determinar la ley de fricción de Stokes para una partícula esférica rígida suspendida en un fluido, que nos sirvió como punto de partida del caso de varias partículas.

En segundo lugar, analizamos el movimiento browniano característico de partículas mucho más grandes que las partículas del fluido en el que están sumergidas. Dicho movimiento lo analizamos desde varias escalas temporales: la de Fokker-Planck, en la cual tanto la velocidad como la posición seguían un proceso aleatorio; y la de Smoluchowski, en la cual se suponía que la velocidad había alcanzado el equilibrio y solo la posición desempeñaba un papel relevante. Empleamos esta sección para discutir las interacciones hidrodinámicas entre partículas coloidales, debidas al flujo que inducen en el fluido en el que están inmersas. Con todo, se llegó a la ecuación de Smoluchowski, que da cuenta de la evolución de la distribución de probabilidad del sistema de partículas. Empleamos dicha ecuación para estudiar el movimiento browniano de un gas ideal de partículas, que sigue un proceso de difusión colectiva relacionando el resultado con la ley de Fick.

En último lugar, combinamos las soluciones para el flujo y la ecuación de Smoluchowski para hallar la ecuación de evolución que sigue la densidad de partículas de un sistema coloidal. Aplicamos dicha ecuación a la configuración de monocapa y obtuvimos, mediante un desarrollo perturbativo, una dependencia con el número de onda del coeficiente de difusión colectiva, hallándonos ante un proceso de difusión anómala al no cumplirse la ley de Fick.

Referencias

- [1] Bleibel, J., Domínguez, A., Günther, F., Harting, J., y Oettel, M. (2014). [Hydrodynamic interactions induce anomalous diffusion under partial confinement](#). *Soft Matter*, 10:2945–2948.
- [2] Bleibel, J., Domínguez, A., y Oettel, M. (2015). [3D hydrodynamic interactions lead to divergences in 2D diffusion](#). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27:194113.
- [3] Bleibel, J., Domínguez, A., y Oettel, M. (2017). [Onset of anomalous diffusion in colloids confined to quasimonolayers](#). *Physical Review E*, 95:032604.
- [4] Cerdà, J. J. (2009). [Brownian dynamics simulations with hydrodynamics](#).
- [5] Dhont, J. K. G. (1996). *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Springer.
- [6] Gardiner, C. W. (1985). *Handbook of Stochastic Methods*. Springer.
- [7] Happel, J. y Brenner, H. (1983). *Low Reynolds Number Hydrodynamics: with Special Applications to Particulate Media*. Springer.
- [8] Kleman, M. y Lavrentovich, O. D. (2003). *Soft Matter Physics: an Introduction*. Springer.
- [9] Lisicki, M. (2013). [Four approaches to hydrodynamic Green’s functions—the Oseen tensors](#). *arXiv preprint arXiv:1312.6231*.
- [10] Tritton, D. J. (2012). *Physical Fluid Dynamics*. Springer.
- [11] Van Kampen, N. G. (1992). *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. Elsevier.

A. Apéndices

A.1. Notación tensorial

- Si se emplea *convención de suma de Einstein*, la repetición de índices indica una suma sobre todos los valores posibles de dicho índice, omitiendo el signo de sumatorio, por ejemplo:

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = \sum_{i=1}^3 u_i v_i \equiv u_i v_i. \quad (\text{A.1})$$

- El *símbolo de Levi-Civita* es

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{si } ijk = 123, 231, 312; \\ -1 & \text{si } ijk = 132, 321, 213; \\ 0 & \text{si dos índices son iguales.} \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

Las coordenadas de cualquier producto vectorial $\mathbf{a} \times \mathbf{b} = \mathbf{c}$ se escriben $c_i = \varepsilon_{ijk} a_j b_k$.

- En el espacio tridimensional euclidiano, se define el *producto diádico* de dos vectores \mathbf{a} y \mathbf{b} expresados en una base cartesiana como el tensor de segundo orden de la forma

$$\mathbf{ab} \equiv \mathbf{a} \otimes \mathbf{b} = \mathbf{ab}^T = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_1 & b_2 & b_3 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.3})$$

El elemento (ij) de \mathbf{ab} es $[\mathbf{ab}]_{ij} = a_i b_j$.

A.2. Transformada de Fourier

Se define la *transformada de Fourier* de un campo $\phi(\mathbf{x})$, $\mathcal{F}[\phi]$, y la *transformada inversa de Fourier* de un campo $\Phi(\mathbf{k})$, $\mathcal{F}^{-1}[\Phi]$, como

$$\mathcal{F}[\phi](\mathbf{k}) = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{x} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \phi(\mathbf{x}), \quad \mathcal{F}^{-1}[\Phi](\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \Phi(\mathbf{k}). \quad (\text{A.4})$$

- $\mathcal{F}^{-1}[\mathcal{F}[\phi]] = \phi$.
- Los operadores gradientes en el espacio real se transforman como $\nabla \rightarrow i\mathbf{k}$ en el

espacio recíproco:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}[\nabla\phi] &= \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{x} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \nabla\phi(\mathbf{x}) \stackrel{\text{IPP}}{=} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{x} \nabla[e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}\phi(\mathbf{x})] - \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{x} \nabla(e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}})\phi(\mathbf{x}) \\ &= -(-i\mathbf{k}) \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{x} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \nabla\phi(\mathbf{x}) = i\mathbf{k}\mathcal{F}[\phi],\end{aligned}\tag{A.5}$$

de igual forma, se puede demostrar que

$$\mathcal{F}[\nabla\dot{\phi}] = i\mathbf{k} \cdot \mathcal{F}[\dot{\phi}]\tag{A.6}$$

$$\mathcal{F}[\nabla^2\phi] = -|\mathbf{k}|^2\mathcal{F}[\phi]\tag{A.7}$$

$$\mathcal{F}[\nabla\nabla\phi] = -\mathbf{k}\mathbf{k}\mathcal{F}[\phi].\tag{A.8}$$

- La transformada de Fourier de una gaussiana es otra gaussiana:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}[e^{-ax^2}] &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{ikx} e^{-ax^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \cos(kx) e^{-ax^2} + i \int_{-\infty}^{+\infty} dx \sin(kx) e^{-ax^2} \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(e^{-ax^2+ikx} + e^{-ax^2-ikx} \right),\end{aligned}$$

completando el cuadrado en ambos exponentes,

$$\begin{aligned}&= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\left(\frac{ik-2ax}{2\sqrt{a}}\right)^2 - \frac{k^2}{4a}} + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\left(\frac{-ik-2ax}{2\sqrt{a}}\right)^2 - \frac{k^2}{4a}}, \\ &= \frac{1}{2} e^{-\frac{k^2}{4a}} \left(\sqrt{\frac{\pi}{a}} + \sqrt{\frac{\pi}{a}} \right) = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{-\frac{k^2}{4a}}.\end{aligned}\tag{A.9}$$

- *Teorema de convolución:* la transformada de Fourier de un producto de convolución es el producto normal de las transformadas:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}[\phi(\mathbf{x}) * \psi(\mathbf{x})] &= \int_{\mathbb{R}^n} d\mathbf{x} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \int_{\mathbb{R}^n} d\mathbf{s} \phi(\mathbf{s}) \psi(\mathbf{x} - \mathbf{s}), \\ &= \int_{\mathbb{R}^n} d\mathbf{s} \phi(\mathbf{s}) \int_{\mathbb{R}^n} d\mathbf{x} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}-\mathbf{s})} \psi(\mathbf{x} - \mathbf{s}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{s}} \\ &= \int_{\mathbb{R}^n} d\mathbf{s} \phi(\mathbf{s}) \mathcal{F}[\psi](\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{s}} = \mathcal{F}[\phi]\mathcal{F}[\psi].\end{aligned}\tag{A.10}$$

A.3. Conceptos de probabilidad

- Si $P(\mathbf{X})$ es la densidad de probabilidad de una variable aleatoria \mathbf{X} , entonces $d\mathbf{X}P(\mathbf{X})$ es la probabilidad de que $\mathbf{X} \in (\mathbf{X}, \mathbf{X} + d\mathbf{X})$.
- La *condición de normalización* es

$$\int d\mathbf{X}P(\mathbf{X}) = 1, \quad (\text{A.11})$$

donde la integral se extiende a todos los valores posibles de \mathbf{X} .

- El *promedio* de cualquier función $\phi(\mathbf{X})$ es

$$\langle \phi(\mathbf{X}) \rangle = \int d\mathbf{X}P(\mathbf{X})\phi(\mathbf{X}). \quad (\text{A.12})$$

- La *covarianza* de dos variables es

$$\langle \langle \mathbf{X}\mathbf{Y} \rangle \rangle = \langle \mathbf{X}\mathbf{Y} \rangle - \langle \mathbf{X} \rangle \langle \mathbf{Y} \rangle, \quad (\text{A.13})$$

y se dice que dos variables están *descorrelacionadas* si su covarianza es nula, y por lo tanto, $\langle \mathbf{X}\mathbf{Y} \rangle = \langle \mathbf{X} \rangle \langle \mathbf{Y} \rangle$ en ese caso.

A.4. Algunas integrales notables

- Se resuelve la integral que aparece en en (2.47) al integrar sobre las coordenadas φ y θ mediante el cambio $t = ar^2$ y haciendo uso de la definición de la función Gamma de Euler:

$$\int_0^\infty dr r^4 e^{-ar^2} = \frac{1}{2a^{5/2}} \int_0^\infty dt t^{3/2} e^{-t} = \frac{1}{2a^{5/2}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{8a^{5/2}} \sqrt{\pi}. \quad (\text{A.14})$$

- Se resuelve la integral del tipo (3.51) aplicando dos cambios de variables:

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{x^2}{(a^2 + x^2)^2} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \overbrace{dx \frac{1}{x^2 + a^2}}^{x=as} - \int_{-\infty}^{+\infty} \overbrace{dx \frac{a^2}{(a^2 + x^2)^2}}^{x=a \tan u}, \\
 &= \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{+\infty} ds \frac{1}{1 + s^2} - \frac{1}{a} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} du \cos^2 u \\
 &= \frac{1}{a} [\tan^{-1}(s)]_{s=-\infty}^{s=+\infty} - \frac{1}{a} \left[\frac{u}{2} - \frac{\sin 2u}{4} \right]_{u=-\pi/2}^{u=\pi/2} = \frac{\pi}{2a}. \quad (\text{A.15})
 \end{aligned}$$