



Universidad de Guanajuato

División de Ciencias e Ingenierías

Formalismo de Smoluchowski en espacios
CURVOS

Tesis que presenta

César Osvaldo Solano Cabrera

en cumplimiento de los requisitos para obtener el grado de
MAESTRO EN FÍSICA

Asesores

Dr. Pavel Castro Villarreal

Dr. Ramón Castañeda Priego

León, Guanajuato. Julio del 2023

Resumen

En este trabajo se presenta un marco teórico para la descripción de la dinámica de partículas coloidales en espacios curvos a través de una formulación covariante de la ecuación de Smoluchowski, derivada a partir de la ecuación de Langevin para muchos cuerpos en una variedad Riemanniana. Posteriormente, se estudia de manera general la dinámica de un sistema coloidal a tiempos cortos, dicho análisis hace evidente un acoplamiento entre factores geométricos y de interacción entre partículas en la solución a las ecuaciones de movimiento. Para sistemas muy diluidos el desplazamiento cuadrático medio se reduce a la expresión para la difusión de una sola partícula en un espacio curvo. Adicionalmente, se deriva una jerarquía de ecuaciones para la obtención de la ecuación de Smoluchowski covariante para la densidad de probabilidad de una sola partícula. Esta última expresión resulta ser una ecuación integrodiferencial en la cual es posible identificar claramente las contribuciones energéticas y entrópicas a la dinámica, así como las contribuciones emergentes de la geometría del espacio. Finalmente, se emplea la ecuación de movimiento para la densidad de una partícula en el estudio de procesos de difusión en una superficie de dimensión 2. Al considerar que las partículas interactuaban a través de un potencial de corto alcance fue posible derivar una expresión para la presión en este sistema termodinámico.

Agradecimientos

Quiero aprovechar esta página para agradecer a mis padres, Pablo y Eulalia, así como a mi abuela Matilde, por la educación que me brindaron durante mi infancia y adolescencia; a mi hermano Luis, por ser una gran persona y un ejemplo a seguir; así como a todos esos miembros de mi familia que me han apoyado a lo largo de los años.

A mis asesores, los Doctores Pavel Castro Villarreal y Ramón Castañeda Priego, por su guía y apoyo durante la realización de este trabajo. Extiendo el agradecimiento a mis profesores de la Universidad Veracruzana y la División de Ciencias e Ingenierías de la Universidad de Guanajuato, sin sus enseñanzas la realización de este trabajo no habría sido posible.

De igual manera quiero agradecer a mis amigos Iván, Geras, Víctor, Vicente, Axel, Tomás y Miguel, por todas esas horas de interesante discusión científica, así como a todos aquellos que me olvidé de mencionar.

Finalmente quiero agradecer a el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, así como a los trabajadores y trabajadoras de México, sin los cuales no habría tenido manera de sustentarme durante esta etapa de mi vida.

Índice general

1. Introducción	1
2. Marco teórico: Elementos matemáticos	4
2.1. Elementos de geometría diferencial	4
2.1.1. Geometría de curvas	4
2.1.2. Geometría de superficies	6
2.1.3. Geometría de Riemann	8
2.2. Elementos de probabilidad	11
2.3. Elementos de cálculo estocástico	12
2.3.1. Proceso de Markov y la ecuación de Chapman-Kolmogorov	12
2.3.2. Ecuaciones diferenciales estocásticas	15
3. Dinámica coloidal	22
3.1. Aproximación de Langevin	22
3.1.1. Partícula libre	22
3.1.2. Partículas interactuantes	25
3.2. Aproximación de Fokker-Planck: Ecuación de Smoluchowski	26
3.2.1. Ecuación de Fokker-Planck	27
3.2.2. Ecuación de Smoluchowski	28
4. Movimiento Browniano en espacios curvos: Descripción de Langevin	30
4.1. La ecuación de Langevin para muchos cuerpos	30
4.1.1. Difusión en curvas planas	32
4.1.2. Difusión en superficies	32
4.2. Reducción a la escala temporal difusiva	33
4.3. Dinámica Browniana en variedades curvas	34

5. Movimiento Browniano en espacios curvos: Descripción de Smoluchowski	36
5.1. Ecuación de Smoluchowski covariante	36
5.2. Dinámica a tiempos cortos	39
5.3. Reducción de grados de libertad	44
5.4. Difusión en superficies	47
5.4.1. Presión en un sistema bidimensional Euclidiano	48
5.4.2. Aproximaciones para potenciales de corto alcance	50
6. Conclusiones y perspectivas	54
A. Cálculos de la dinámica a tiempos cortos	56
A.1. Evaluación del Hamiltoniano de interacción	56
A.2. Transformada de Fourier inversa	60

Capítulo 1

Introducción

Cuando se estudian fenómenos colectivos, generalmente sus propiedades se describen a través de promedios estadísticos. La naturaleza molecular de la materia determina la magnitud de estas fluctuaciones al rededor de los promedios [1]. Por ejemplo, para sistemas monodispersos, es decir, aquellos conformados por una sola especie de partículas estas fluctuaciones, en la mayoría de los casos, son despreciables. A lo largo de este trabajo nos enfocaremos en sistemas compuesto por al menos dos tamaños de partículas.

Hacia el año 1827, el botánico inglés Robert Brown reportó que las partículas de polen exhibían un inusual movimiento al encontrarse suspendidas en agua. Mismo que posteriormente se denominó movimiento Browniano. Años más tarde se encontró que diversos sistemas físicos, biológicos, químicos, etc., exhibían movimiento Browniano. Estos sistemas están formados de una especie denominada solvente y otra formada por partículas suspendidas. Estos sistemas formados por muchos cuerpos se denominan dispersiones coloidales. De una manera heurística, se teorizó que el movimiento Browniano era producto de la diferencia de tamaño entre las partículas del solvente y las de la especie suspendida, siendo éstas últimas denominadas partículas coloidales o Brownianas [2].

Fue a partir de 1906 cuando derivado del trabajo pionero de Einstein [3] en la descripción del movimiento Browniano, que se empieza formalmente con el estudio de los procesos difusivos, los cuales son de vital importancia en diversos fenómenos físicos, químicos y biológicos. Ahora se sabe que el movimiento Browniano tiene su origen en las fluctuaciones del sistema coloidal alrededor de un estado de estabilidad, a través de procesos en los cuales las partículas del solvente (partículas mucho más pequeñas y rápidas que las partículas coloidales), colisionan con los coloides, produciendo el comportamiento errático reportado inicialmente por Brown.

En los últimos años, se ha trabajado intensamente en el estudio de procesos difusivos de partículas suspendidas en superficies, las cuales pueden ser modeladas matemáticamente como espacios curvos [4]. El interés en este tipo de sistemas es motivado debido a la observación de comportamientos “anómalos” en comparación con aquellos en geometrías planas o sistemas libres. Por ejemplo, se sabe que el desplazamiento cuadrático medio de una partícula

coloidal libre es lineal en el tiempo, sin embargo, para los casos de partículas suspendidas en espacios curvos se ha reportado la existencia de fenómenos subdifusivos y superdifusivos, los cuales tienen una dependencia temporal menor o mayor al régimen lineal en el tiempo, respectivamente [4]. Estudios recientes han demostrado la existencia de diversos regímenes temporales [5, 6], los cuales han sido atribuidos a la geometría y el tamaño finito del medio. El estudio de este tipo de fenómenos es fuertemente motivado por sistemas biológicos entre los cuales se pueden mencionar el movimiento de motores moleculares a través de sustratos heterogéneos [7], el transporte de biomacromoléculas en la célula debido a aglomeraciones [8, 9] y a la difusión lateral de proteínas a través de membranas [10, 11].

Particularmente, se ha probado y corroborado experimentalmente que la curvatura de una membrana fluctuante afecta la difusión de partículas sobre su superficie [12, 13, 14]. Sin embargo, la interpretación de estos resultados resulta compleja, debido a que no existe un solo marco teórico para la descripción de procesos difusivos en espacio con curvatura [12, 13, 15, 16]. Recientemente, se propuso el estudio de la difusión de una partícula en una variedad a través de una formulación covariante de la ecuación de Smoluchowski [4]. Posteriormente, esta línea de trabajo exploró la medición de diversos observables empleando características intrínsecas, así como extrínsecas de la variedad [17], tales como sistemas con materia activa [18].

Alternativamente, un sistema de partículas moviéndose sobre una variedad puede describirse a través de un conjunto de ecuaciones estocásticas [19]. Esta descripción tiene la ventaja de brindar una solución lineal en el tiempo para el desplazamiento de las partículas coloidales. La naturaleza lineal de esta solución, a su vez, permite la implementación de una modificación del algoritmo de Ermak-McCammon [20] para espacios con curvatura. Dicho algoritmo ha sido implementado y validado experimentalmente para la descripción de la dinámica de partículas magnéticas en un canal circular, obteniendo un alto grado de precisión. Además, se ha estudiado la difusión sobre elipsoides, hallando que las partículas coloidales tienden a agruparse en las regiones de mayor curvatura [21], lo cual concuerda con las predicciones teóricas de regímenes subdifusivos en regiones con curvatura positiva [4].

En este trabajo se retoma la descripción de Langevin para partículas interactuantes [19], y motivados por su alto grado de precisión [6], se plantea una forma covariante de la ecuación de Smoluchowski para partículas interactuantes haciendo uso de los métodos del cálculo estocástico [22]. La formulación covariante presenta la ventaja de ser válida para cualquier geometría. Adicionalmente se presenta una aplicación para la descripción de la dinámica en general y se obtiene una extensión del concepto de presión para partículas sobre una superficie.

La Tesis está estructurada como se detalla en las siguientes líneas. El Capítulo 2 está dedicado a la revisión de herramientas matemática empleadas a lo largo de este trabajo. Posteriormente en el Capítulo 3 se aborda la descripción de la dinámica coloidal para sistemas libres, en el siguiente Capítulo se presentan precedentes en la descripción de coloides en espacios curvos a través de la ecuación de Langevin. El Capítulo 5 contiene los resultados obtenidos en este trabajo de Tesis, los cuales brindan un nuevo marco teórico para la descripción de coloides interactuantes en una variedad a través de la ecuación de Smoluchowski. Finalmente, se cierra

con las conclusiones y perspectivas derivadas de este estudio.

Capítulo 2

Marco teórico: Elementos matemáticos

A lo largo de este Capítulo se proporciona un breviarío sobre diversos tópicos en matemáticas empleados en la realización de este trabajo. Primero se realizará una breve revisión de conceptos de geometría diferencial, partiendo de la geometría diferencial clásica de curvas y superficies, para después extender los conceptos a través del estudio de variedades Riemannianas. Posteriormente, se presentan algunas nociones de probabilidad referentes a las distribuciones continuas. Finalmente, se hace una breve revisión de los elementos del cálculo estocástico, los cuales se usarán para establecer una conexión entre las ecuaciones de Langevin y Smoluchowski.

2.1. Elementos de geometría diferencial

En esta sección se presentan algunos conceptos de la geometría diferencial empleados a lo largo de este trabajo. En las primeras dos secciones se hace revisión de la geometría diferencial clásica para curvas y superficies; una revisión más detallada de estos conceptos puede encontrarse en [23, 24, 25]. Posteriormente, los conceptos de la geometría diferencial clásicos son expandidos a espacios de dimensión mayor a través de la geometría de Riemann; un estudio enfocado detallado sobre nociones básicas dirigidas a la física puede encontrarse en [26, 24]. Adicionalmente, se presenta una forma covariante para las series de Taylor, el lector interesado puede consultar las referencias [27, 28].

2.1.1. Geometría de curvas

Una curva diferenciable puede definirse a través de un mapeo diferenciable $\mathbf{X} : I \subset \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^3$, si elegimos arbitrariamente un parámetro α , entonces, tenemos [23]

$$\mathbf{X}(\alpha) = (x(\alpha), y(\alpha), z(\alpha)). \quad (2.1)$$

La extensión de una curva es denominada longitud de arco, y viene dada a través de [23]

$$s = \int_a^b d\alpha \sqrt{\frac{dx(\alpha)}{d\alpha} + \frac{dy(\alpha)}{d\alpha} + \frac{dz(\alpha)}{d\alpha}} = \int_a^b d\alpha |\mathbf{X}'(\alpha)|. \quad (2.2)$$

La elección de la longitud de arco como parámetro para una curva trae consigo ciertas ventajas, por ejemplo, para una curva parametrizada por longitud de arco s , se tiene que su vector tangente unitario viene dado por

$$\mathbf{T}(s) = \frac{d\mathbf{X}(s)}{ds}, \quad (2.3)$$

sabiendo que $\mathbf{T} \cdot \mathbf{T} = 1$, es inmediato que su derivada $2\hat{\mathbf{T}} \cdot \hat{\mathbf{T}}' = 0$, de donde se concluye que $\hat{\mathbf{T}}$ y $\hat{\mathbf{T}}'$ son perpendiculares. La anterior relación de ortonormalidad nos permite introducir el vector normal, el cual es proporcional a la derivada del vector tangente, así

$$\mathbf{T}'(s) \propto \mathbf{N}(s) \longrightarrow \mathbf{T}'(s) = |\mathbf{T}'(s)|\mathbf{N}(s) = \kappa(s)\mathbf{N}(s) \quad (2.4)$$

en donde $\kappa(s)$ es la curvatura.

Si se trabaja exclusivamente con curvas planas, éstas pueden ser caracterizadas por medio de \mathbf{T} y \mathbf{N} , sin embargo, para curvas en \mathbb{R}^3 , requerimos de una tercera cantidad, denominada vector binormal \mathbf{B} , el cual es perpendicular al plano osculador generado por los vectores normal y tangente, entonces

$$\mathbf{B}(s) = \mathbf{T}(s) \times \mathbf{N}(s). \quad (2.5)$$

Si ahora tomamos la derivada del vector binormal tenemos $\mathbf{B}' = \mathbf{T}' \times \mathbf{N} + \mathbf{T} \times \mathbf{N}' = \mathbf{T}' \times \mathbf{N}'$, de modo que la derivada del vector binormal es proporcional al vector normal, es decir

$$\mathbf{B}'(s) \propto \mathbf{N}(s) \longrightarrow \mathbf{B}'(s) = \tau(s)\mathbf{N}(s), \quad (2.6)$$

en donde $\tau(s)$ es la torsión de la curva. (Nota: algunos autores agregan un signo negativo a la torsión [24]).

Si tomamos el producto $\mathbf{B} \times \mathbf{T} = (\mathbf{T} \times \mathbf{N}) \times \mathbf{T} = (\mathbf{T} \cdot \mathbf{T})\mathbf{N} - (\mathbf{T} \cdot \mathbf{N})\mathbf{T} = \mathbf{B}$, tenemos la derivada

$$\begin{aligned} \mathbf{N}' &= \mathbf{B}' \times \mathbf{T} + \mathbf{B} \times \mathbf{T}' = \tau\mathbf{N} \times \mathbf{T} + \kappa\mathbf{B} \times \mathbf{N} \\ \mathbf{N}'(s) &= -\tau(s)\mathbf{B}(s) - \kappa(s)\mathbf{T}(s). \end{aligned} \quad (2.7)$$

En resumen, dada una curva $\mathbf{X} : I \subset \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^3$ parametrizada por longitud de arco s , los vectores \mathbf{T} , \mathbf{N} y \mathbf{B} son un conjunto ortonormal, conocido como el triedro de Frenet, que caracteriza cada punto en \mathbf{X} ; el conjunto de ecuaciones (2.4), (2.6) y (2.7) son conocidas como las ecuaciones de Frenet-Serret y admiten la representación matricial [24]

$$\begin{bmatrix} \mathbf{T} \\ \mathbf{N} \\ \mathbf{B} \end{bmatrix}' = \begin{bmatrix} 0 & \kappa & 0 \\ -\kappa & 0 & -\tau \\ 0 & \tau & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{T} \\ \mathbf{N} \\ \mathbf{B} \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

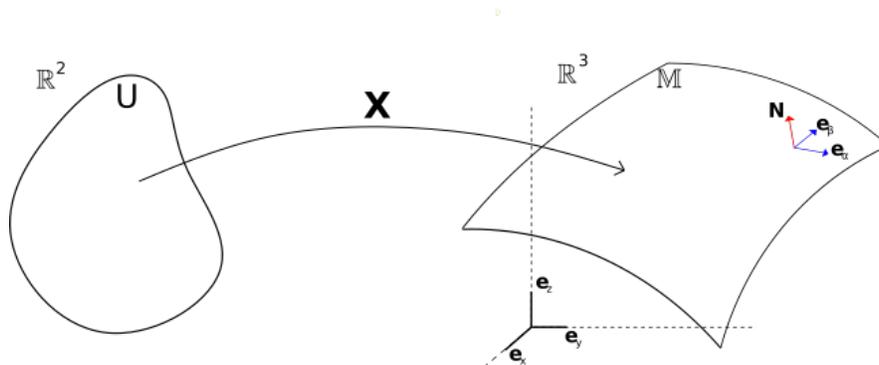


Figura 2.1: Definición de una superficie a través de un mapeo.

2.1.2. Geometría de superficies

Comenzaremos definiendo a una superficie suave como un subconjunto $S \subset \mathbb{R}^3$ en el cual cada punto tiene un vecindad $V \subset S$ y un mapeo $\mathbf{X} : U \subset \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^3$ tal que:

- $\mathbf{X} : U \rightarrow V$ es un homeomorfismo, es decir, se trata de una función biyectiva con inversa continua.
- $\mathbf{X}(u, v) = (x(u, v), y(u, v), z(u, v))$ con $u, v \in V$ es de clase C^∞ .
- Es regular, esto es, para cada $q \in U$, la diferencial $d\mathbf{X}_q : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^3$ es uno a uno [23].

Además, podemos definir el plano tangente a la superficie $T_p(S)$ en el punto p , como el espacio vectorial generado por $\{\partial_u \mathbf{X}, \partial_v \mathbf{X}\}$, Fig. 2.1.

Primera forma fundamental

El producto interno usual de \mathbb{R}^3 induce a su vez un producto interno en cada plano tangente $T_p(S)$ denotado por $\langle \cdot, \cdot \rangle_p$. Sean $w_1, w_2 \in T_p(S) \subset \mathbb{R}^3$, de modo que $\langle w_1, w_2 \rangle_p = \langle w_2, w_1 \rangle_p$ es igual al producto interno en \mathbb{R}^3 . Entonces, tenemos una forma cuadrática $I_p(w) : T_p(S) \rightarrow \mathbb{R}$, dada por

$$I_p(w) = I_p(u, v) = \langle w, w \rangle \geq 0, \quad (2.9)$$

la cual recibe el nombre de **primera forma fundamental** de la superficie. La primera forma fundamental I_p puede expresarse en coordenadas locales al considerar alguna parametrización para S . Supongamos que u, v son las coordenadas de S , entonces, tenemos que un vector infinitesimal arbitrario en el plano tangente viene dado por,

$$\begin{aligned} d\mathbf{X} &= \partial_u \mathbf{X} du + \partial_v \mathbf{X} dv = \mathbf{X}_u du + \mathbf{X}_v dv, \\ \langle d\mathbf{X}, d\mathbf{X} \rangle &= \langle \mathbf{X}_u, \mathbf{X}_u \rangle_p du^2 + 2\langle \mathbf{X}_u, \mathbf{X}_v \rangle_p dudv + \langle \mathbf{X}_v, \mathbf{X}_v \rangle_p dv^2 \\ &= Edu^2 + 2Fdudv + Gdv^2, \end{aligned} \quad (2.10)$$

la cual, de acuerdo a la base específica en que se está trabajando puede ser representada como una matriz simétrica [24],

$$\begin{bmatrix} E & F \\ F & G \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

La primera forma fundamental brinda información sobre cómo “medir” sobre la superficie, ya que la diferencial de arco de una curva sobre S es precisamente la representación en coordenadas de la primera forma fundamental, es por ello que la representación matricial de los coeficientes de ésta también es llamada métrica y se denota por el tensor de orden 2 $g_{\alpha\beta} = \langle \partial_\alpha \mathbf{X}, \partial_\beta \mathbf{X} \rangle$, en donde α y β son una parametrización de S .

Segunda forma fundamental

Hasta ahora se ha definido a la superficie en términos de sus cualidades intrínsecas, es decir, a partir de parámetros pertenecientes a ese lugar geométrico. Para la definición de la segunda forma fundamental vamos a considerar una superficie parametrizada por u, v , y definimos su vector normal como

$$\mathbf{N} = \frac{\mathbf{X}_u \times \mathbf{X}_v}{|\mathbf{X}_u \times \mathbf{X}_v|}. \quad (2.12)$$

Únicamente, estaremos interesados en el estudio de superficies orientables, es decir, aquellas para las cuales se tiene la noción de “arriba y abajo” para todo punto en la superficie.

Ahora consideremos que la superficie $\mathbf{X}(u, v)$ sufre una variación en dirección de su vector normal, entonces, se tiene una familia de superficies paramétricas

$$\mathbf{X}'(u, v, t) = \mathbf{X} - t\mathbf{N}(u, v), \quad (2.13)$$

con una primera forma fundamental dependiente de t . Para medir la variación de la superficie respecto a su normal introducimos la derivada

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (Edu^2 + 2Fdu dv + Gdv^2)_{t=0} = & -(\langle \mathbf{X}_u, \mathbf{N}_u \rangle du^2 + (\langle \mathbf{X}_u, \mathbf{N}_v \rangle + \langle \mathbf{X}_v, \mathbf{N}_u \rangle) du dv \\ & + \langle \mathbf{X}_v, \mathbf{N}_v \rangle dv^2), \end{aligned} \quad (2.14)$$

la cual resulta ser la **segunda forma fundamental** de la superficie.

La expresión anterior no es la forma usual de expresar la segunda forma fundamental. Tomemos en cuenta la ortogonalidad entre el vector normal y los vectores tangentes, entonces

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{X}_u, \mathbf{N} \rangle_u = 0 & \implies \langle \mathbf{X}_{uu}, \mathbf{N} \rangle = -\langle \mathbf{X}_u, \mathbf{N}_u \rangle, \\ \langle \mathbf{X}_u, \mathbf{N} \rangle_v = 0 & \implies \langle \mathbf{X}_{uv}, \mathbf{N} \rangle = -\langle \mathbf{X}_u, \mathbf{N}_v \rangle, \end{aligned} \quad (2.15)$$

con lo cual tenemos

$$\begin{aligned} II_p(u, v) &= \langle \mathbf{X}_{uu}, \mathbf{N} \rangle + 2\langle \mathbf{X}_{uv}, \mathbf{N} \rangle du dv + \langle \mathbf{X}_{vv}, \mathbf{N} \rangle dv^2 \\ &= Ldu^2 + 2Mdu dv + Ndv^2, \end{aligned} \quad (2.16)$$

de acuerdo a la base específica en que se está trabajando puede ser representada como una matriz simétrica [24],

$$\begin{bmatrix} L & M \\ M & N \end{bmatrix}. \quad (2.17)$$

Curvatura Gaussiana

Dados los coeficientes de las formas fundamentales de una superficie S , la **curvatura Gaussiana** en el punto p viene dada por [23]

$$K = \frac{\det(II_p(u, v))}{\det(I_p(u, v))} = \frac{LN - M^2}{EG - F^2} \quad (2.18)$$

la cual es independiente de la parametrización de la superficie. Los puntos en una superficie pueden ser clasificados de acuerdo al valor de la curvatura Gaussiana [23]:

- Planos si $L = M = N = 0$.
- Parabólicos si $\det(II_p(u, v))$ y $II_p(u, v)$ tiene componentes distintas de cero.
- Hiperbólicos si $\det(II_p(u, v)) < 0$.
- Elípticos si $\det(II_p(u, v)) > 0$

2.1.3. Geometría de Riemann

Los conceptos presentados en las secciones anteriores pueden ser generalizados a espacios de dimensión superior a través de la geometría de Riemann. En esta sección primero se brindará un enfoque local, es decir en propiedades intrínsecas de la variedad en cuestión, posteriormente se hará una descripción global, para la cual se considera que la variedad está embebida en un espacio de dimensión superior. Finalmente se describirán brevemente algunas identidades tensoriales y fórmulas matemáticas empleadas a lo largo de este trabajo. A partir de este punto se empleará la notación de Einstein, la cual indica suma sobre índices repetidos, a menos que se indique lo contrario.

Descripción local

Primeramente, introducimos el concepto de hipersuperficie, para ello consideremos el mapeo

$$\mathbf{X} : U \subset \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{M} \subset \mathbb{R}^{d+1}, \quad (2.19)$$

esto es, se tiene un lugar geométrico \mathbb{M} de dimensión d isomorfo a \mathbb{R}^d , embebido en un espacio Euclidiano de dimensión $d + 1$. Cada punto \mathbb{M} viene dado por $\mathbf{X}(x^\alpha)$, con $1 \leq \alpha \leq d$. El

conjunto de coordenadas locales permite generalizar los conceptos de vector y plano tangente, en el espacio tangente. Entonces, definimos una base para el espacio tangente $T_p(\mathbb{M})$ en el punto p a través de $e_\alpha = \{\partial_\alpha \mathbf{X}\}$. Adicionalmente, es posible extender el concepto de la primera forma fundamental a geometrías de dimensión mayor, lo cual conduce a la introducción del tensor métrico

$$g_{\alpha\beta} = e_\alpha e_\beta, \quad (2.20)$$

con el cual se condensa la información sobre cómo medir en una hipersuperficie. Por ejemplo, para el elemento de línea tenemos $ds^2 = g_{\alpha\beta} dx^\alpha dx^\beta$. El tensor métrico, así como su inverso $g^{\alpha\beta}$, son usados para subir y bajar índices en las cantidades tensoriales, esto es $g_{\alpha\beta} v^\beta = v_\alpha$ y $g^{\alpha\beta} v_\beta = v^\alpha$.

Debido a las características geométricas de la hipersuperficie, es necesario introducir a través de un transporte paralelo la derivada covariante, la cual incluye términos de corrección para la derivación parcial de tensores, con esto tenemos

$$\nabla_\beta v^\alpha = \partial_\beta v^\alpha + \Gamma_{\beta\mu}^\alpha v^\mu, \quad (2.21)$$

mientras que la derivación de campos escalares permanece inalterada, $\nabla_\alpha \varphi = \partial_\alpha \varphi$. Los términos de corrección están dados por los símbolos de Christoffel [29],

$$\Gamma_{\beta\alpha}^\mu = \frac{1}{2} g^{\mu\epsilon} (\delta_\beta g_{\alpha\epsilon} + \delta_\alpha g_{\beta\epsilon} - \partial_\epsilon g_{\beta\alpha}). \quad (2.22)$$

El concepto de curvatura es extendido por el tensor de Riemann [29]

$$R_{\alpha\beta\mu}^\delta = \partial_\beta \Gamma_{\alpha\mu}^\delta - \partial_\mu \Gamma_{\alpha\beta}^\delta + \Gamma_{\beta\nu}^\delta \Gamma_{\alpha\mu}^\nu - \Gamma_{\delta\nu}^\delta \Gamma_{\alpha\beta}^\nu, \quad (2.23)$$

la contracción de un índice covariante con el índice contravariante define el tensor de Ricci [24]

$$R_{\alpha\beta\mu}^\beta = R_{\alpha\mu}. \quad (2.24)$$

El escalar resultante de la contracción del tensor de Ricci y el tensor métrico, $R = g^{\alpha\mu} R_{\alpha\mu}$, es denominado escalar de curvatura y es el doble de la curvatura Gaussiana, es decir $R = 2K$.

Descripción extrínseca

De manera alternativa, podemos describir globalmente a una hipersuperficie \mathbb{M} de dimensión d embebida en un espacio de dimensión $d + 1$ a través de un conjunto de nivel

$$\mathbb{M} = \{\mathbf{X} \in \mathbb{R}^{d+1} | \Phi(\mathbf{X}) = 0\}, \quad (2.25)$$

en donde Φ es un campo escalar diferenciable. Particularmente, el vector normal unitario se define como $\mathbf{N} = \nabla\Phi/|\nabla\Phi|$. La segunda forma fundamental de una superficie se generaliza a través del tensor de curvatura extrínseca [19],

$$K_{\alpha\beta} = e_\alpha \cdot \partial_\beta \mathbf{N}. \quad (2.26)$$

el cual a su vez nos brinda otra expresión para el tensor de Riemann $R_{\alpha\beta\mu\delta} = K_{\alpha\mu}K_{\beta\delta} - K_{\alpha\delta}K_{\beta\mu}$. Adicionalmente, podemos definir las ecuaciones de estructura de Weingarten-Gauss,

$$\partial_\beta \mathbf{e}_\alpha = \Gamma_{\alpha\beta}^\mu \mathbf{e}_\mu - K_{\alpha\beta} \mathbf{N}, \quad (2.27)$$

las cuales son válidas para todos los puntos en \mathbb{M} , y cuando $d = 1$ se reducen a las ecuaciones de Frenet-Serret [19].

Formulas diversas

Los operadores diferenciales de gradiente y divergencia serán empleados a lo largo de este trabajo, sus expresiones en coordenadas locales son [26]:

$$\begin{aligned} \text{grad}(\phi) &= g^{\alpha\beta} \partial_\beta \phi, \\ \text{div}(v^\alpha) &= \nabla_\alpha v^\alpha, \end{aligned} \quad (2.28)$$

con $g = \det(g_{\alpha\beta})$. Por otro lado, el Laplaciano es remplazado por el operador de Laplace-Beltrami,

$$\Delta_g = \frac{1}{\sqrt{g}} \partial_\alpha (\sqrt{g} g^{\alpha\beta} \partial_\beta). \quad (2.29)$$

Alternativamente, la divergencia puede expresarse como,

$$\nabla_\alpha v^\alpha = \frac{1}{\sqrt{g}} \partial_\alpha (\sqrt{g} v^\alpha) = \partial_\alpha v^\alpha + \frac{1}{\sqrt{g}} \partial_\alpha \sqrt{g} v^\alpha. \quad (2.30)$$

Comparando con la expresión de la derivada covariante sobre un campo vectorial introducida en la Eq. (2.21), podemos identificar $\Gamma_{\alpha\beta}^\beta = \frac{1}{\sqrt{g}} \partial_\alpha \sqrt{g}$. Por otro lado, el elemento de volumen resulta ser $dV_g = \sqrt{g} dx^\alpha$ con $1 \leq \alpha \leq d$, siendo d la dimensión de la variedad.

Al estudiar sistemas con geometría distinta al espacio plano, es común encontrarse con expresiones demasiado complejas para resolverse de manera exacta, se recurre a diversos métodos de aproximación. Un método ampliamente utilizado se basa en las llamadas Coordenadas Normales de Riemann (CNR). El cual es un sistema coordenado definido a partir de un mapeo de un punto $p \in \mathbb{M}$ al origen de \mathbb{R}^d , sujeto a las siguientes condiciones [4],

$$g_{\alpha\beta}(0) = \delta_{\alpha\beta} \quad y^\alpha g_{\alpha\beta}(y) = y^\alpha \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.31)$$

Éste mapeo permite estudiar el comportamiento en torno al punto p permitiendo aproximar en una vecindad alrededor de dicho punto al tensor métrico, su determinante y los símbolos de Christoffel como,

$$\begin{aligned} g_{\alpha\beta}(y) &= \delta_{\alpha\beta} + R_{\alpha\beta\mu\delta}(0) y^\mu y^\delta + \dots, \\ g(y) &= 1 - \frac{1}{3} R_{\mu\delta}(0) y^\mu y^\delta + \dots, \\ \Gamma_{\beta\mu}^\alpha(y) &= \frac{1}{3} R_{(\beta\delta\mu)}^\alpha(0) y^\mu + \dots. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Otro método de aproximación empleado en este trabajo se basa en el uso de expansiones covariantes [27]. Consideremos una geodésica γ sobre \mathbb{M} la cual debe de obedecer la ecuación diferencial $\ddot{\gamma}^\alpha + \Gamma_{\beta\mu}^\alpha \dot{\gamma}^\beta \dot{\gamma}^\mu = 0$; las geodésicas son las curvas de longitud mínima en una variedad y en el espacio Euclidiano corresponden con líneas rectas. Las curvas geodésicas están parametrizadas a través de un parámetro afín τ y la distancia mínima entre dos puntos en \mathbb{M} es llamada distancia geodésica y se denota por $d(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$. Adicionalmente, definimos a la función de Synge como $\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{2}d^2(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ [28]. Ahora consideremos una función escalar $f : \mathbb{M} \rightarrow \mathbb{R}$, consideremos además un punto fijo $\mathbf{x}' \in U \subset \mathbb{M}$, tal que para cada $\mathbf{x} \neq \mathbf{x}'$ en U es posible unir \mathbf{x} con \mathbf{x}' a través de una sola geodésica. Sea $\mathbf{x}(\tau)$ la geodésica entre $\mathbf{x}' = \mathbf{x}(0)$ y $\mathbf{x}(t)$, entonces podemos expandir a $f(\mathbf{x})$ alrededor de \mathbf{x}' en términos del parámetro afín, esto es [27]

$$f(\mathbf{x}(t)) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} t^n \left[\frac{d^n}{d\tau^n} f(\mathbf{x}(\tau)) \right]. \quad (2.33)$$

La expresión en coordenadas, a primer orden, es [27]

$$f(\mathbf{x}(t)) = f(\mathbf{x}') + \sigma'^\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \partial_\alpha f(\mathbf{x}(\tau))|_{\tau=0} + \dots. \quad (2.34)$$

2.2. Elementos de probabilidad

En esta sección se estudian algunos conceptos referentes a las funciones de densidad de probabilidad (FDP), las cuales se emplean para el estudio de fenómenos estadísticos en los cuales las variables aleatorias en cuestión son continuas, sólo se consideran aquellos tópicos relevantes para este trabajo. Para mayor información concerniente a su aplicación en la Mecánica Estadística el lector puede consultar la referencia [2].

Si consideramos una variable aleatoria continua \mathbf{X} , de dimensión m , podemos definir su función de densidad de probabilidad $p(\mathbf{X}, t)$ como la probabilidad de hallar entre \mathbf{X} y $\mathbf{X} + d\mathbf{X}$ al tiempo t , en donde $d\mathbf{X}$ es un incremento infinitesimal. Se dice que una FDP está normalizada si cumple

$$\int d\mathbf{X} p(\mathbf{X}, t) = 1 \quad \forall t. \quad (2.35)$$

Si tenemos alguna función $f(\mathbf{X})$, su valor de expectación viene dado por el “promedio en el ensamble”,

$$\langle f(\mathbf{X}) \rangle = \frac{\int d\mathbf{X} p(\mathbf{X}, t) f(\mathbf{X})}{\int d\mathbf{X} p(\mathbf{X}, t)}. \quad (2.36)$$

Supongamos ahora, que nos interesa saber la probabilidad de que una variable aleatoria tenga valores \mathbf{X} y \mathbf{X}_0 , en los instantes t y t_0 . Entonces, se tiene una FDP conjunta denotada por $p(\mathbf{X}, t; \mathbf{X}_0, t_0)$. Otro caso de interés surge al considerar que la variable aleatoria estaba en el valor \mathbf{X}_0 en t_0 , lo cual puede interpretarse como el estado inicial de un sistema físico. La

FDP que describe esta situación es una FDP condicional y es denotada por $p(\mathbf{X}, t | \mathbf{X}_0, t_0)$. La relación entre las FDP conjuntas y condicionales está dada por

$$p(\mathbf{X}, t | \mathbf{X}_0, t_0) = \frac{p(\mathbf{X}, t; \mathbf{X}_0, t_0)}{p(\mathbf{X}_0, t_0)}. \quad (2.37)$$

Consideremos ahora que la variable aleatoria es tal que $\mathbf{X} = (x_1, \dots, x_m)$, siendo x_i variables aleatorias unidimensionales. Entonces, podemos definir FDP's reducidas al integrar sobre todos los posibles valores de las x_i . De manera general se define la FDP reducida de orden n como

$$p_n(x_1, \dots, x_n) = \int dx_{n+1} \cdots \int dx_m p(x_1, \dots, x_m, t). \quad (2.38)$$

De manera particular, estamos interesados en las FDP's de primer y segundo orden. Para la FDP de primer orden se tiene

$$p_1(x_1) = \int dx_2 \cdots \int dx_m p(x_1, \dots, x_m, t) = \frac{1}{m} \rho(x_1, t), \quad (2.39)$$

en donde $\rho(x_1, t)$ es una densidad de probabilidad. Para la FDP de segundo orden asumiremos que ésta se puede escribir como el producto de dos densidades de primer orden y una función de correlación $g(x_1, x_2, t)$, de modo que tenemos

$$p_2(x_1, x_2, t) = \frac{1}{N^2} \rho(x_1, t) \rho(x_2, t) g(x_1, x_2, t). \quad (2.40)$$

En el contexto de la Mecánica Estadística, la función de correlación $g(x_1, x_2, t)$ describe la evolución de la correlación entre las posiciones de dos partículas y es conocida como la función de van Hove [2]. Sí consideramos que el sistema se encuentra en equilibrio se tiene la función de distribución radial $g(x_1, x_2)$, la cual nos indica la probabilidad de hallar una partícula en la vecindad de otra [30].

2.3. Elementos de cálculo estocástico

En esta sección se estudia el cálculo estocástico desarrollado por Kiyoshi Itô [31, 32, 33], con la finalidad de establecer una conexión entre las ecuaciones diferenciales estocásticas y la ecuación diferencial de Chapman-Kolmogorov. De manera general, se sigue el procedimiento de Gardiner [22]. Posteriormente, en el Capítulo 5, estas técnicas serán combinadas con tópicos de geometría diferencial para la derivación de ecuaciones covariantes para la densidad de probabilidad de un sistema de partículas coloidales.

2.3.1. Proceso de Markov y la ecuación de Chapman-Kolmogorov

Comencemos considerando la existencia de un sistema que cuenta con una variable aleatoria dependiente del tiempo $\mathbf{X}(t)$ tal que podemos conocer los valores x_1, x_2, \dots , a los instantes

t_1, t_2, \dots , respectivamente. Adicionalmente, suponemos la existencia de una densidad de probabilidad conjunta,

$$p(\mathbf{x}_1, t_1; \mathbf{x}_2, t_2; \dots), \quad (2.41)$$

que describe al sistema en su totalidad. Es posible definir probabilidades condicionales,

$$p(\mathbf{x}_1, t_1; \mathbf{x}_2, t_2 \dots | \mathbf{y}_1, \tau_1; \mathbf{y}_2, \tau_2 \dots), \quad (2.42)$$

las cuales fueron discutidas con mayor detalle en la sección previa.

Si tenemos una colección de instantes de tiempo tales que,

$$t_1 \geq t_2 \geq \dots \tau_1 \geq \tau_2 \geq \dots, \quad (2.43)$$

la hipótesis de Markov nos indica que una densidad de probabilidad condicional únicamente depende de la condición más reciente, esto es,

$$p(\mathbf{x}_1, t_1; \mathbf{x}_2, t_2; \dots | \mathbf{y}_1, \tau_1; \mathbf{y}_2, \tau_2, \dots) = p(\mathbf{x}_1, t_1; \mathbf{x}_2, t_2; \dots | \mathbf{y}_1, \tau_1). \quad (2.44)$$

Consideremos ahora la densidad de probabilidad,

$$p(\mathbf{x}_1, t_1) = \int d\mathbf{x}_2 p(\mathbf{x}_1, t_1; \mathbf{x}_2, t_2) = \int d\mathbf{x}_2 p(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}_2, t_2) p(\mathbf{x}_2, t_2), \quad (2.45)$$

que puede ser generalizada a,

$$\begin{aligned} p(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}_3, t_3) &= \int d\mathbf{x}_2 p(\mathbf{x}_1, t_1; \mathbf{x}_2, t_2 | \mathbf{x}_3, t_3) \\ &= \int d\mathbf{x}_2 p(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}_2, t_2; \mathbf{x}_3, t_3) p(\mathbf{x}_2, t_2 | \mathbf{x}_3, t_3), \end{aligned} \quad (2.46)$$

en donde al aplicar la hipótesis de Markov presentada en la Ec. (2.44), obtenemos la **ecuación de Chapman-Kolmogorov**,

$$p(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}_3, t_3) = \int d\mathbf{x}_2 p(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}_2, t_2) p(\mathbf{x}_2, t_2 | \mathbf{x}_3, t_3). \quad (2.47)$$

Para **procesos de Markov continuos** es posible llevar a la Ec. (2.47) a través de un proceso ampliamente descrito en la referencia [22], a la siguiente expresión diferencial,

$$\partial_t p(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t') = -\partial z_i [A_i(\mathbf{z}, t) p(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t')] + \frac{1}{2} \partial z_i \partial z_j [B_{ij}(\mathbf{z}, t) p(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t')] \quad (2.48)$$

la cual es genéricamente denominada, por los matemáticos, como la ecuación de Fokker-Planck [22, 34]. Sin embargo, en el ámbito de la Física, como será tratado más adelante, existe otra expresión que recibe el mismo nombre. Por lo cual, nos referiremos a la Ec. (2.48) como la ecuación diferencial de Chapman-Kolmogorov (EDCK). Los términos $A(\mathbf{z}, t)$ y $B(\mathbf{z}, t)$ son denominados *vector de frenado* y *matriz de difusión*, respectivamente.

El proceso de Wiener

Definimos al **proceso de Wiener** $W(t)$ de dimensión n , también denominado movimiento Browniano en el caso unidimensional [34], como un proceso sujeto a la Ec. (2.48), tal que el vector de frenado es nulo y la matriz de difusión es la identidad, es decir,

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{w}, t | \mathbf{w}_0, t_0) = \frac{1}{2} \sum_i^n \frac{\partial^2}{\partial w_i^2} p(\mathbf{w}, t | \mathbf{w}_0, t_0). \quad (2.49)$$

Notamos que la densidad probabilidad condicional puede interpretarse como una densidad sujeta a la condición inicial $p(\mathbf{w}, t_0 | \mathbf{w}_0, t_0) = \delta(\mathbf{w}, \mathbf{w}_0)$. Adicionalmente, definimos el Laplaciano generalizado al espacio de probabilidad como $\Delta_w = \sum_i^n \frac{\partial^2}{\partial w_i^2}$, de modo que al realizar una transformada de Fourier sobre el espacio de variables aleatorias tenemos

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{s}, t) = -\frac{1}{2} s^2 p(\mathbf{s}, t),$$

integrando respecto al tiempo, para un valor fijo de \mathbf{s} se tiene

$$p(\mathbf{s}, t) = e^{-\frac{1}{2} s^2 (t-t_0)} p(\mathbf{s}, t_0).$$

La condición inicial en el espacio de Fourier es $p(\mathbf{s}, t) = e^{-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{w}_0}$, con lo cual tenemos

$$p(\mathbf{s}, t) = e^{-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{w}_0 - \frac{1}{2} s^2 (t-t_0)}. \quad (2.50)$$

Para obtener la solución deseada basta con realizar la transformación inversa de la Ec. (2.50), es decir

$$p(\mathbf{w}, t | \mathbf{w}_0, t_0) = \frac{1}{(2\pi)^n} \int d\mathbf{s} e^{-\frac{1}{2} s^2 (t-t_0) + i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{w} - \mathbf{w}_0)},$$

consideremos ahora el bien conocido resultado [35]

$$\frac{1}{2\pi} \int dk e^{-\alpha k^2 t + ikx} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha t}} e^{\frac{1}{4\alpha t} x^2},$$

con lo cual se obtiene la solución

$$p(\mathbf{w}, t | \mathbf{w}_0, t_0) = \frac{1}{[2\pi(t-t_0)]^{n/2}} e^{-(\mathbf{w} - \mathbf{w}_0)^2 / 2(t-t_0)} \quad (2.51)$$

la cual es una distribución Gaussiana que cumple $\langle \mathbf{W}(t) \rangle = \mathbf{w}_0$ y $\langle [W_i(t) - w_{0i}][W_j(t) - w_{0j}] \rangle = (t - t_0) \delta_{ij}$.

Notemos ahora que si bien la media del proceso de Wiener es cero, su varianza es lineal en el tiempo, esto indica que cuando $t \rightarrow \infty$, ésta última también lo hace. Lo anterior se traduce en que las trayectorias generadas por $W(t)$ son altamente variables, por lo cual la evolución del sistema no es replicable aún cuando se parta de las mismas condiciones iniciales [22].

Por otro lado, se tiene que el proceso de Wiener tiene soluciones continuas, sin embargo, éstas no son diferenciables. Para evidenciar esto, sin pérdida de generalidad, consideremos un proceso de Wiener unidimensional. Sea la probabilidad en un intervalo de tiempo

$$\text{Prob}\{|[W(t+h) - W(t)]/h| > k\}$$

Ahora, de la solución para la densidad de probabilidad, tenemos que esta probabilidad resulta

$$\int_{kh}^{\infty} dw \frac{1}{(2h\pi)^{1/2}} e^{-w^2/2h},$$

entonces cuando $h \rightarrow 0$ el argumento de la integral resulta ser la delta de Dirac y el limite es 1. Esto quiere decir que sin importar el valor de k que se elija, es casi seguro que $|[W(t+h) - W(t)]/h|$ se mayor que éste, de modo que la derivada en cada punto será, de una forma casi segura, infinita.

2.3.2. Ecuaciones diferenciales estocásticas

Comenzamos esta sección introduciendo una forma genérica de la ecuación de Langevin unidimensional,

$$\frac{dx}{dt} = a(x, t) + b(x, t)\xi(t), \quad (2.52)$$

sin profundizar en su motivación física, ya que esta será discutida posteriormente. La Ec. (2.52) contiene al término $\xi(t)$ que varía rápidamente respecto del tiempo, tiene media cero y es delta correlacionado [2], esto es

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \delta(t - t'); \quad (2.53)$$

en ciertas referencias cuando $\xi(t)$ cumple con (2.53) es llamado ruido blanco.

De la literatura [22] sabemos que el ruido blanco se relaciona con el proceso de Wiener a través de,

$$\int dt' \xi(t') = W(t). \quad (2.54)$$

Sin embargo, la afirmación anterior supone un problema, puesto que un proceso de Wiener no es diferenciable, en un sentido estricto, la ecuación de Langevin (2.52) no es una ecuación diferencial [22], sino una ecuación integral

$$\begin{aligned} x(t) &= x(0) + \int_0^t a[x(t'), t'] dt' + \int_0^t b[x(t'), t'] \xi(t') dt' \\ &= x(0) + \int_0^t a[x(t'), t'] dt' + \int_0^t b[x(t'), t'] dW(t'). \end{aligned} \quad (2.55)$$

Cálculo estocástico de Itô

Notamos que en la Ec. (2.55) tenemos un término $dW(t)$, el cual debe ser tratado de manera diferente al cálculo de Riemann, debido a que su naturaleza estocástica no permite particionar el intervalo de manera regular.

Consideremos ahora una función $G(t)$ dependiente del tiempo y un proceso de Wiener $W(t)$ en un intervalo $[t_0, t]$ dividido en n intervalos tales que,

$$t_0 \leq t_1 \leq \dots \leq t_{n-1} \leq t_n = t \quad (2.56)$$

además, en cada intervalo definimos un punto intermedio $t_{i-1} \leq \tau_i \leq t_i$, de modo que definimos a la integral estocástica como el límite de la suma,

$$S_n = \sum_{i=1}^n G(\tau_i)[W(t_i) - W(t_{i-1})], \quad (2.57)$$

la cual evidentemente depende de la elección de τ_i . Para eliminar esta ambigüedad elegimos $\tau_i = t_{i-1}$ de modo que definimos la **integral estocástica de Itô** como [22],

$$\int_{t_0}^t G(t')dW(t') = \text{ms-lim}_{n \rightarrow \infty} \left\{ \sum_{i=1}^n G(t_{i-1})[W(t_i) - W(t_{i-1})] \right\} \quad (2.58)$$

en donde se ha empleado el límite cuadrático medio (ms-lim), el cual se define a continuación [34]: *Una sucesión de variables aleatorias $\{X_n\}$ converge en la media cuadrática a una variable aleatoria X cuando $n \rightarrow \infty$ si*

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|X_n - X\| = 0.$$

Este tipo de convergencia también se expresa como

$$\text{ms-lim}_{n \rightarrow \infty} X_n = X.$$

Además, los procesos de Wiener cumplen las siguientes propiedades

- I) $dW(t)^2 = dt$,
- II) $dW(t)^{N+2} = 0$, con $N \in \mathbb{N}$,
- III) $dW(t)dt = 0$.

Una demostración formal de las anteriores propiedades requiere de la evaluación explícita de la integral estocástica de Itô para una función de prueba [22], sin embargo, ésta evaluación puede resultar poco clara, debido al cálculo de valores de convergencia para los procesos de Wiener. En su lugar haremos una explicación heurística del significado de $dW(t)$. Previamente se encontró $\langle W(t)^2 \rangle = t$, entonces intuitivamente podemos formular que $dW(t)^2 = dt$.

Entonces se podemos interpretar que $dW(t)$ es un diferencial de orden $1/2$, de modo que al considerar potencias de este mayores a 2, éstas deben de ser despreciables, ya que al trabajar con diferenciales únicamente se conservan cantidades hasta el orden lineal, lo que justifica el segundo inciso. La tercera propiedad es una consecuencia directa de la primera, dado que dt puede expresarse en términos de procesos de Wiener.

Por otro lado, para el tratamiento de las reglas de diferenciación consideremos una función dependiente de un proceso de Wiener $f[W(t)]$, con la cual tenemos

$$\begin{aligned} df[W(t)] &= f[W(t) + dW(t)] - f[W(t)] \\ &= f[W(t)] + f'[W(t)]dW(t) + \frac{1}{2}f''[W(t)]dW(t)^2 + \dots - f[W(t)] \\ &= f'[W(t)]dW(t) + \frac{1}{2}f''[W(t)]dt \end{aligned} \quad (2.59)$$

La ecuación diferencial estocástica de Itô y su conexión con la EDCK

Ahora que hemos introducido las reglas básicas del cálculo estocástico podemos reformular la ecuación de Langevin (2.52) como la **ecuación diferencial estocástica de Itô**, o EDE de Itô,

$$dx(t) = a[x(t), t]dt + b[x(t), t]dW(t), \quad (2.60)$$

en donde $x(t)$ es una variable aleatoria.

Consideremos una función diferenciable dependiente de una variable aleatoria que obedece una EDE de Itô. Entonces tenemos,

$$\begin{aligned} df[x(t)] &= f[x(t) + dx(t)] - f[x(t)] \\ &= f[x(t)] + f'[x(t)]dx(t) + \frac{1}{2}f''[x(t)]dx^2(t) + \dots - f[x(t)] \\ &= f'[x(t)][a[x(t), t]dt + b[x(t), t]dW(t)] \\ &\quad + \frac{1}{2}f''[x(t)] \{a[x(t), t]^2 dt^2 + 2a[x(t), t]b[x(t), t]dW(t)dt + b[x(t), t]^2 dW(t)^2\} \\ &= \left[f'[x(t)]a[x(t), t] + \frac{1}{2}f''[x(t)]b[x(t), t] \right] dt + f'[x(t)]b[x(t), t]dW(t). \end{aligned} \quad (2.61)$$

La expresión anterior es el equivalente a la regla de la cadena y es conocida como la regla de Itô [33].

A continuación, omitiremos la dependencia temporal de $x(t)$. Dicho esto, consideraremos la existencia de una densidad de probabilidad condicional $p(x, t|x_0, t_0)$ normalizada a la unidad y de una función $g(x)$ integrable, de modo que es posible calcular el promedio en el ensamble definido en la Ec. (2.36). Además, tenemos,

$$\left\langle \frac{dg(x)}{dt} \right\rangle = \frac{d}{dt} \langle g(x) \rangle. \quad (2.62)$$

Para el lado izquierdo de la expresión anterior al considerar la Ec. (2.61),

$$\left\langle \frac{dg(x)}{dt} \right\rangle = \frac{d}{dt} \int dx g(x) p(x, t|x_0, t_0) = \int dx g(x) \partial_t p(x, t|x_0, t_0); \quad (2.63)$$

mientras que para el lado derecho,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle g(x) \rangle &= \left\langle a(x, t) \partial_x g(x) + \frac{1}{2} b^2(x, t) \partial_x^2 g(x) \right\rangle + \langle \partial_x f b(x, t) \xi(t) \rangle \\ &= \int dx a(x, t) p(x, t|x_0, t_0) \partial_x g(x) + \frac{1}{2} \int dx b^2(x, t) p(x, t|x_0, t_0) \partial_x^2 g(x) \end{aligned} \quad (2.64)$$

Para resolver las integrales procedemos con integración por partes, así

$$\int dx a(x, t) p(x, t|x_0, t_0) \partial_x g(x) = - \int dx g(x) \partial_x [a(x, t) p(x, t|x_0, t_0)] + \text{surf. term.} \quad (2.65)$$

$$\begin{aligned} \int dx b^2(x, t) p(x, t|x_0, t_0) \partial_x^2 g(x) &= - \int dx \partial_x [b^2(x, t) p(x, t|x_0, t_0)] \partial_x g(x) + \text{surf. term.} \\ &= \int dx g(x) \partial_x^2 [b^2(x, t) p(x, t|x_0, t_0)] + \text{surf. term.} \end{aligned} \quad (2.66)$$

en donde *surf. term.* hace referencia los términos de superficie. Si consideramos que las variables aleatorias se encuentran definidas totalmente en una región U , entonces la probabilidad es una magnitud conservada. Adicionalmente, debemos considerar que no es posible asegurar que en la frontera los coeficientes $a(x, t)$ y $b(x, t)$ sean diferenciables, debido a cambios abruptos en los valores de la variable aleatoria, en su lugar impondremos una nueva condición sobre nuestra función de prueba $g(x)$, la cual consiste en que esta será no nula solo en una región específica U' totalmente contenida en U . Considerando lo anterior, tenemos que los términos de superficie son nulos.

Considerando la Ec. (2.62) llegamos a

$$\begin{aligned} \int dx g(x) \partial_t p(x, t|x_0, t_0) &= - \int dx g(x) \partial_x [a(x, t) p(x, t|x_0, t_0)] \\ &\quad + \frac{1}{2} \int dx g(x) \partial_x^2 [b^2(x, t) p(x, t|x_0, t_0)] \end{aligned} \quad (2.67)$$

que implica,

$$\partial_t p(x, t|x_0, t_0) = -\partial_x [a(x, t) p(x, t|x_0, t_0)] + \frac{1}{2} \partial_x^2 [b^2(x, t) p(x, t|x_0, t_0)] \quad (2.68)$$

debido a la condición de integrabilidad previamente establecida para $g(x)$. La expresión (2.68) es la EDCK asociada a la EDE de Itô.

Sistemas vectoriales

Consideremos ahora el caso vectorial, para ello introducimos un vector aleatorio, sujeto a la EDE de Itô vectorial,

$$d\mathbf{x} = \mathbf{A}(\mathbf{x}, t)dt + \mathbf{B}(\mathbf{x}, t)d\mathbf{W}(t). \quad (2.69)$$

Además, introducimos una función diferenciable $f(\mathbf{x})$, para la cual la regla de Itô resulta [22]

$$\begin{aligned} df(\mathbf{x}) &= \partial_i f(\mathbf{x})dx_i + \frac{1}{2}\partial_i\partial_j f(\mathbf{x})dx_idx_j \\ &= \partial_i f(\mathbf{x})[A_i(\mathbf{x}, t)dt + B_{ik}(\mathbf{x}, t)dW_k(t)] \\ &\quad + \frac{1}{2}\partial_i\partial_j f(\mathbf{x})[A_i(\mathbf{x}, t)dt + B_{ik}(\mathbf{x}, t)dW_k(t)][A_j(\mathbf{x}, t)dt + B_{lj}(\mathbf{x}, t)dW_l(t)] \\ &= \left[\partial_i f(\mathbf{x})A_i(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{2}\partial_i\partial_j f(\mathbf{x})B_{ik}(\mathbf{x}, t)B_{kj}(\mathbf{x}, t) \right] dt + \partial_i f(\mathbf{x})B_{ik}(\mathbf{x}, t)dW_k(t), \end{aligned} \quad (2.70)$$

en donde hemos considerado $dW_l(t)dW_k(t) = \delta_{lk}dt$.

En analogía al caso unidimensional, introducimos una función integrable $g(\mathbf{x})$ y una densidad de probabilidad condicional $p(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}_0, t_0)$ normalizada a la unidad. De modo que la identidad expresada en (2.62) conduce a

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{x} g(\mathbf{x})\partial_t p(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}_0, t_0) &= \int d\mathbf{x} \partial_i g(\mathbf{x})A_i(\mathbf{x}, t)p(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}_0, t_0) \\ &\quad + \frac{1}{2} \int d\mathbf{x} \partial_i\partial_j g(\mathbf{x})B_{ik}(\mathbf{x}, t)B_{kj}(\mathbf{x}, t)p(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}_0, t_0). \end{aligned} \quad (2.71)$$

Tras integrar por partes y eliminar términos a la frontera obtenemos

$$\partial_t p(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}_0, t_0) = -\partial_i[A_i(\mathbf{x}, t)p(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}_0, t_0)] + \frac{1}{2}\partial_i\partial_j[B_{ik}(\mathbf{x}, t)B_{kj}(\mathbf{x}, t)p(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}_0, t_0)]. \quad (2.72)$$

La EDE de Stratonovich y su equivalencia con la EDE de Itô

Una formulación alternativa de la integral estocástica fue introducida por Stratonovich, en la cual se elimina la ambigüedad en la elección del argumento de la función en la Ec. (2.57),

$$S_n = \sum_{i=1}^n G(\tau_i)[W(t_i) - W(t_{i-1})].$$

Se considera la media algebraica del argumento estocástico del integrando en el intervalo de la partición,

$$S \int_{t_0}^t G(x(t'), t')dW(t') = \text{ms-lim}_{n \rightarrow \infty} \left\{ \sum_{i=1}^n G \left[\frac{x(t_i) - x(t_{i-1})}{2}, t_{i-1} \right] [W(t_i) - W(t_{i-1})] \right\}. \quad (2.73)$$

La expresión anterior es conocida como la **integral estocástica de Stratonovich**, e incluimos la letra **S** para denotarla. En general, no existe relación alguna entre las integrales estocásticas de Itô (2.58) y Stratonovich (2.73); sin embargo, bajo la existencia de una EDE es posible encontrar una conexión entre ambas.

Asumamos que es posible escribir una ecuación estocástica que incluya a la ecuación integral de Stratonovich, es decir,

$$x(t) = x(t_0) + \int_{t_0}^t \alpha[x(t'), t'] dt' + S \int_{t_0}^t \beta[x(t'), t'] dW(t'). \quad (2.74)$$

Además, consideramos que $x(t)$ también es solución de EDE de Itô (2.60),

$$dx(t) = a[x(t), t]dt + b[x(t), t]dW(t),$$

por lo que debemos encontrar la relación que los coeficientes $\alpha[x(t'), t']$ y $\beta[x(t'), t']$ tienen con $a[x(t), t]$ y $b[x(t), t]$.

Veamos qué sucede con la integral de Stratonovich en (2.74), la cual antes de tomar el límite cuadrático medio puede ser aproximada a

$$S \int_{t_0}^t \beta[x(t'), t'] dW(t') \approx \sum_{i=1}^n \beta \left[\frac{x(t_i) - x(t_{i-1})}{2}, t_{i-1} \right] [W(t_i) - W(t_{i-1})], \quad (2.75)$$

en donde $x(t_i) = x(t_{i-1}) + dx(t_{i-1})$, con $dx(t_{i-1})$ sujeto a la EDE de Itô

$$dx(t_{i-1}) = a[x(t_{i-1}), t_{i-1}](t_i - t_{i-1}) + b[x(t_{i-1}), t_{i-1}][W(t_i) - W(t_{i-1})]. \quad (2.76)$$

Introducimos la notación compacta $\beta(t_i) \equiv \beta[x(t_i), t_i]$, $a(t_i) \equiv a[x(t_i), t_i]$, $b(t_i) \equiv b[x(t_i), t_i]$, con lo cual tenemos

$$\begin{aligned} \beta \left[\frac{x(t_i) - x(t_{i-1})}{2}, t_{i-1} \right] &= \beta \left[x(t_{i-1}) + \frac{1}{2} dx(t_{i-1}), t_{i-1} \right] \\ &= \beta(t_{i-1}) + \partial_x \beta(t_{i-1}) \left[\frac{1}{2} dx(t_{i-1}) \right] + \frac{1}{2} \partial_x^2 \beta(t_{i-1}) \left[\frac{1}{2} dx(t_{i-1}) \right]^2 \\ &= \beta(t_{i-1}) + \frac{1}{2} \partial_x \beta(t_{i-1}) [a(t_{i-1})(t_i - t_{i-1}) + b(t_{i-1})[W(t_i) - W(t_{i-1})]] \\ &\quad + \frac{1}{8} \partial_x^2 \beta(t_{i-1}) b^2(t_{i-1}) [W(t_i) - W(t_{i-1})]^2. \end{aligned} \quad (2.77)$$

De modo que la Ec. (2.75) se reduce a

$$S \int_{t_0}^t \beta[x(t'), t'] dW(t') = \frac{1}{2} \int \partial_x \beta[x(t'), t'] b[x(t'), t'] dt' + \int \beta[x(t'), t'] dW(t'), \quad (2.78)$$

lo que a su vez indica que la Ec. (2.74) toma la forma

$$x(t) = x(t_0) + \int_{t_0}^t \left[\alpha[x(t'), t'] + \frac{1}{2} \partial_x \beta[x(t'), t] b[x(t'), t] \right] dt' + \int \beta[x(t'), t] dW(t'), \quad (2.79)$$

al considerar las integrales en el sentido de Itô. Además, identificamos

$$\begin{aligned} a[x(t), t] &= \alpha[x(t), t] + \frac{1}{2} \partial_x \beta[x(t), t] \beta[x(t), t] \\ b[x(t), t] &= \beta[x(t), t], \end{aligned} \quad (2.80)$$

relación que establece la equivalencia entre las EDE's de Itô y Stratonovich.

Sistemas vectoriales

Si consideramos una EDE de Stratonovich vectorial

$$d\mathbf{x} = \mathbf{A}^S(\mathbf{x}, t) dt + \mathbf{B}^S(\mathbf{x}, t) d\mathbf{W}(t), \quad (2.81)$$

es sencillo probar que la relación con los coeficientes de Itô está dada por

$$\begin{aligned} A_i(\mathbf{x}, t) &= A_i^S(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{2} B_{kj}^S(\mathbf{x}, t) \partial_k B_{ij}^S(\mathbf{x}, t) \\ B_{ij}(\mathbf{x}, t) &= B_{ij}^S(\mathbf{x}, t). \end{aligned} \quad (2.82)$$

Teniendo en cuenta que la EDE de Itô

$$d\mathbf{x} = \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) dt + \mathbf{B}(\mathbf{x}, t) d\mathbf{W}(t),$$

tiene asociada la EDCK

$$\partial_t p = -\partial_i [A_i p] + \frac{1}{2} \partial_i \partial_j [B_{ik} B_{kj} p],$$

basta con sustituir las relaciones (2.82) para hallar la EDCK asociada a la EDE de Stratonovich,

$$\begin{aligned} \partial_t p &= -\partial_i \left[A_i^S p + \frac{1}{2} B_{kj}^S \partial_k B_{ij}^S p \right] + \frac{1}{2} \partial_i \partial_j [B_{ik}^S B_{kj}^S p] \\ &= -\partial_i [A_i^S p] + \frac{1}{2} \partial_i [B_{ik}^S \partial_j (B_{kj}^S p)] - \frac{1}{2} \partial_i [B_{kj}^S \partial_k B_{ij}^S p] + \frac{1}{2} \partial_i [\partial_j B_{ik}^S B_{kj}^S p] \\ &= -\partial_i [A_i^S p] + \frac{1}{2} \partial_i [B_{ik}^S \partial_j (B_{kj}^S p)] \end{aligned} \quad (2.83)$$

en donde hemos aprovechado que los índices son mudos para eliminar las dos últimos términos en el segundo renglón.

Capítulo 3

Dinámica coloidal

A lo largo de este capítulo se estudiará la dinámica de sistemas coloidales a partir de dos perspectivas. En primera instancia, el análisis se realizará a través de ecuaciones de movimiento Newtonianas, a las cuales se les ha agregado un término estocástico que concentra los efectos colectivos del solvente sobre las partículas coloidales. El segundo enfoque parte de un estudio Hamiltoniano para la densidad de probabilidad de un sistema de partículas coloidales en el cual, a diferencia del caso anterior, la dinámica es descrita a través de una ecuación diferencial parcial determinista, dado que en esta no se tienen términos de carácter estocástico.

3.1. Aproximación de Langevin

Como se ha discutido en la Introducción, las partículas Brownianas experimentan colisiones térmicas por parte de las moléculas del solvente, conduciendo al comportamiento “errático” observado en los sistemas coloidales. Los efectos de dichas colisiones pueden ser modelados a partir de las ecuaciones de Newton mediante la introducción de una fuerza que fluctúa rápidamente (fuerza estocástica) [2].

3.1.1. Partícula libre

Por simplicidad, empezaremos el estudio considerando una sola partícula Browniana esférica de masa M inmersa en un solvente continuo. La ecuación de movimiento para dicha partícula, conocida como la ecuación de Langevin, es [2]

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\zeta}{M}\mathbf{p} + \mathbf{f}(t). \quad (3.1)$$

El primer término del lado derecho es la fuerza de fricción experimentada por la partícula debida al solvente, siendo ζ el coeficiente de fricción macroscópico; el segundo término, $\mathbf{f}(t)$, corresponde a la fuerza estocástica.

Debido a que los sistemas coloidales deben ser compatibles con la teoría de ensambles, y la interacción sistemática entre el solvente y las partículas coloidales está contenida en el primer término de la Ec. de Langevin, debemos imponer que la fuerza estocástica cumple

$$\langle \mathbf{f}(t) \rangle = 0, \quad (3.2)$$

otra forma de justificar que la media de $\mathbf{f}(t)$ es cero, fue brindada por Langevin [36], en la cual se argumenta que debido a su origen colectivo, esta fuerza es indiferentemente positiva y negativa.

Adicionalmente, vamos a considerar que esta es delta correlacionada en el tiempo, es decir,

$$\langle \mathbf{f}(t) \mathbf{f}(t') \rangle = 2\hat{\mathbf{I}}k_B T \zeta \delta(t, t'). \quad (3.3)$$

donde $\hat{\mathbf{I}}$ es la matriz identidad. Lo anterior se justifica en el hecho de que $\mathbf{f}(t)$ fluctúa muy rápido en el tiempo, por lo cual no existe correlación entre instantes de tiempo diferentes. La relación de proporcionalidad viene dada por el teorema de equipartición de la energía, para una derivación detallada el lector puede consultar las referencias [1, 2, 30].

Estas dos condiciones sobre $\mathbf{f}(t)$ son conocidas como el teorema de fluctuación-disipación. El cual establece un origen común para la fuerza de fricción que experimentan las partículas y la fuerza rápidamente fluctuante, siendo este origen el rozamiento de la partículas coloidales con el solvente (proceso disipativo) y las colisiones del solvente con la partícula coloidal (originado por las fluctuaciones térmicas) [1].

La integración de la ecuación de Langevin resulta

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(0)e^{-\frac{\zeta}{M}t} + \int_0^t dt' \mathbf{f}(t')e^{-\frac{\zeta}{M}(t-t')}. \quad (3.4)$$

Realizando una segunda integración, tenemos,

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{f}(0) + \frac{\mathbf{p}(0)}{\zeta} \left[1 - e^{-\frac{\zeta}{M}t} \right] + \frac{1}{\zeta} \int_0^t dt' \mathbf{f}(t') \left[1 - e^{-\frac{\zeta}{M}(t-t')} \right]. \quad (3.5)$$

A continuación se estudiarán distintos regímenes temporales con base en estos dos últimos resultados.

Escalas temporales

Cuando se realiza un experimento, es necesario definir una ventana temporal, durante la cual se espera observar un fenómeno. Esta escala puede estar determinada por el fenómeno en cuestión o por la precisión de los instrumentos con los que se disponga. Esta limitante obliga a que los desarrollos teóricos definan un intervalo temporal de validez, en el cual, será posible observar la fenomenología descrita, estos intervalos reciben el nombre de **escalas temporales** [2].

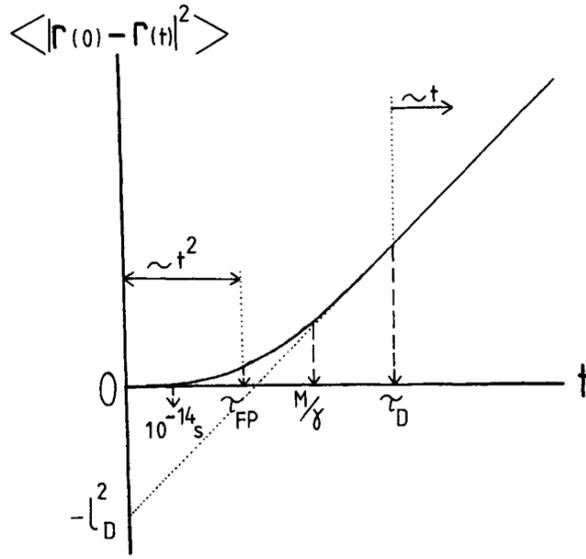


Figura 3.1: Escalas temporales de un partícula coloidal. Figura tomada de Dhont, J.K.G., *An Introduction to Colloidal Dynamics*, 1996 [2].

Típicamente, la escala temporal de un solvente es del orden de 10^{-14} s [2]. Entonces, la ecuación de Langevin es válida en una escala temporal mucho más amplia, de modo que los efectos colectivos de las moléculas del solvente sean compatibles con el teorema de fluctuación-disipación, pero a su vez esta debe ser compatible con las observables macroscópicas; el intervalo temporal más pequeño en el que se cumple el teorema de fluctuación-disipación es denominado la escala temporal de Fokker-Planck (τ_{FP}) [2].

Consideremos

$$\langle \mathbf{p}(t)\mathbf{p}(t) \rangle = \hat{\mathbf{I}} \frac{M}{\beta} \left[1 - e^{-\frac{2\zeta}{M}t} \right] + \mathbf{p}(0)\mathbf{p}(0)e^{-\frac{2\zeta}{M}t}, \quad (3.6)$$

en donde notamos que para tiempos muy pequeños, tales que $t \ll M/\zeta$, la expresión anterior se reduce a $\langle \mathbf{p}(t)\mathbf{p}(t) \rangle = \mathbf{p}(0)\mathbf{p}(0)$. Tenemos que para esa escala temporal, la partícula Browniana aún no se ve afectada significativamente por las colisiones del solvente. Por otro lado, notamos que $\langle \mathbf{p}(t)\mathbf{p}(t) \rangle = \hat{\mathbf{I}}M/\beta$, cuando $t \gg M/\zeta$.

Veamos qué sucede con el desplazamiento,

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)) \rangle &= \frac{\mathbf{p}(0)\mathbf{p}(0)}{\zeta^2} \left[1 - e^{-\frac{\zeta}{M}t} \right] \\ &+ \hat{\mathbf{I}} \frac{2M}{\beta\zeta^2} \left\{ \frac{\zeta}{M}t - \frac{1}{2} \left[e^{-\frac{2\zeta}{M}t} - 1 \right] - 2 \left[1 - e^{-\frac{\zeta}{M}t} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

el cual tiende a $\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)) \rangle = 2\hat{\mathbf{I}}M/\zeta$ cuando $t \gg M/\zeta$. Notamos que bajo esta restricción temporal el momento de la partícula Browniana ha alcanzado el equilibrio con el solvente, mientras que el desplazamiento cuadrático medio es lineal en el tiempo, dicho

intervalo temporal es denominado escala temporal Browniana, difusiva o de Smoluchowski (τ_D). Por otro lado, si consideramos $t \ll M/\zeta$, entonces $\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)) \rangle = \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(0)t^2$, lo que nos indica que la partícula describe un movimiento balístico.

Resumiendo tenemos

$$10^{-14} \text{ s} = \tau_{\text{solvente}} \ll \tau_{FP} \ll M/\zeta \ll \tau_D. \quad (3.8)$$

Nuestro interés se centrará en la escala temporal de Smoluchowski, en la cual el desplazamiento cuadrático medio es lineal en el tiempo y los momentos no son relevantes para la dinámica del sistema. Considerando lo anterior, podemos considerar que la derivada temporal del momento es nula, de modo que la ecuación de Langevin en la escala difusiva se reduce a

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\mathbf{f}(t)}{\zeta}, \quad (3.9)$$

con la solución

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(0) + \frac{1}{\zeta} \int_0^t dt' \mathbf{f}(t'). \quad (3.10)$$

Esta última aproximación también es conocida como el límite sobreamortiguado [19].

3.1.2. Partículas interactuantes

Consideremos ahora un conjunto de N partículas sin interacción hidrodinámica, esto es, que no causan perturbaciones en el solvente que afecten a sus vecinas. La dinámica de este sistema estará descrita por N ecuaciones diferenciales de la forma [20]

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\zeta}{M}\mathbf{p}_i + \mathbf{f}_i(t) + \sum_{1 < i < j < N} \mathbf{F}_{ij}, \quad (3.11)$$

donde \mathbf{F}_{ij} representa la fuerza ejercida sobre la i -ésima partícula por la j -ésima partícula. Por otro lado, para los promedios de la fuerza emergente del solvente $\mathbf{f}_i(t)$ tenemos,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{f}_i(t) \rangle &= 0, \\ \langle \mathbf{f}_i(t) \mathbf{f}_j(t') \rangle &= 2\delta_{ij} \hat{\mathbf{I}} k_B T \zeta \delta(t, t'), \end{aligned}$$

en donde hemos añadido a la delta de Kronecker δ_{ij} , la cual indica que no hay correlación entre las fuerzas originadas por el solvente sobre partículas distintas.

Si ahora consideramos que estamos interesados en la escala difusiva ($t \gg M/\zeta$), para la cual los momentos han relajado, la ecuación de Langevin resultante es

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{1}{\zeta} \left[\mathbf{f}_i(t) + \sum_{1 < i < j < N} \mathbf{F}_{ij} \right]. \quad (3.12)$$

Debido a que la fuerza es independiente del tiempo su integración es trivial. Entonces tenemos la solución

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(0) + \frac{1}{\zeta} \left[\sum_{1 < i < j < N} \mathbf{F}_{ij} t + \int_0^t dt' \mathbf{f}_i(t') \right]. \quad (3.13)$$

3.2. Aproximación de Fokker-Planck: Ecuación de Smoluchowski

Alternativamente a la dinámica de Langevin, es posible estudiar a los sistemas coloidales a través de una ecuación de movimiento para la densidad de probabilidad de las variables relevantes en el espacio fase. Primeramente, nos enfocaremos en la escala temporal de Fokker-Planck, esto es, un sistema cuya dinámica depende de los momentos y posiciones de las partículas coloidales, para posteriormente movernos a la escala difusiva, en la cual los momentos han relajado y no resultan relevantes en la descripción del sistema.

Para la obtención de la ecuación de movimiento seguiremos las ideas de Dhont [2]. Supongamos que estamos interesados en la densidad de probabilidad $p(\mathbf{X}, t)$, en donde \mathbf{X} es una variable aleatoria de dimensión m . De la teoría de ensambles se sabe que un estado macroscópico es compatible con un gran número de sistemas con diferentes configuraciones microscópicas. Si \mathbf{X} representa estas configuraciones, entonces a cada instante de tiempo tiene diferentes valores para cada uno de los sistemas en el ensamble. Cada valor de \mathbf{X} en el espacio fase es denotado por un punto y la evolución del sistema es descrita a través de una curva. Ahora, consideremos que la probabilidad de que \mathbf{X} se encuentre un estado \mathbf{X}_0 resulta proporcional al número de sistemas en el ensamble con \mathbf{X}_0 . Además, tenemos que la densidad de puntos en una vecindad alrededor de un punto específico \mathbf{X}_0 de \mathbf{X} , al tiempo t , es proporcional a $p(\mathbf{X} = \mathbf{X}_0, t)$.

Continuemos el desarrollo, considerando un volumen arbitrario \mathcal{W} , con frontera $\partial\mathcal{W}$, en el espacio fase, conteniendo a \mathbf{X} , entonces, el cambio de número de puntos dentro del volumen \mathcal{W} está determinado por el flujo de puntos a través de $\partial\mathcal{W}$. Tenemos la corriente $\mathbf{j} = \frac{d\mathbf{X}}{dt}p(\mathbf{X}, t)$ atravesando una superficie $\partial\mathcal{W}$ en el espacio fase, tal que flujo de puntos esta dado por

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{W}} d\mathbf{X} p(\mathbf{X}, t) = - \oint_{\partial\mathcal{W}} d\mathbf{S} \cdot \frac{d\mathbf{X}}{dt} p(\mathbf{X}, t). \quad (3.14)$$

Ahora, supongamos la existencia de un modelo físico que relaciona $d\mathbf{X}/dt$ con un valor instantáneo \mathbf{X} , tal que se tiene una relación

$$\frac{d}{dt} \mathbf{X}(t) = \mathcal{H}(\mathbf{X}(t)), \quad (3.15)$$

donde \mathcal{H} es un operador independiente del tiempo. Manipulando la integral para el cambio de puntos

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{W}} d\mathbf{X} \frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{X}, t) &= - \int_{\mathcal{W}} d\mathbf{X} \nabla_x \cdot \left[\frac{d\mathbf{X}}{dt} p(\mathbf{X}, t) \right] \\ &= - \int_{\mathcal{W}} d\mathbf{X} \nabla_x \cdot [\mathcal{H}(\mathbf{X}) p(\mathbf{X}, t)], \end{aligned} \quad (3.16)$$

con lo que tenemos una ecuación de movimiento para la densidad de probabilidad

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{X}, t) = - \nabla_x \cdot [\mathcal{H}(\mathbf{X}) p(\mathbf{X}, t)] = \hat{\mathcal{L}} p(\mathbf{X}, t), \quad (3.17)$$

donde ∇_x es el operador gradiente en el espacio de probabilidades.

3.2.1. Ecuación de Fokker-Planck

A continuación usaremos las ideas desarrolladas en el texto introductorio para estudiar la evolución de un sistema coloidal, sin interacción hidrodinámica, en la escala temporal de Fokker-Planck, de modo que la variable estocástica depende de los momentos y las posiciones,

$$\mathbf{X} = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.18)$$

donde los subíndices indican que la cantidad está asociada con la j -ésima partícula coloidal. Además consideremos que se cumple

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i \quad \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{M}, \quad (3.19)$$

de modo que podemos expresar

$$\frac{d}{dt}\mathbf{X}(t) = \left(\mathbf{F}_1, \dots, \mathbf{F}_N, \frac{\mathbf{p}_1}{M}, \dots, \frac{\mathbf{p}_N}{M} \right). \quad (3.20)$$

Continuemos introduciendo los “súper vectores” $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ y $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, así como sus respectivos operadores $\nabla_p = (\nabla_{p_1}, \dots, \nabla_{p_N})$ y $\nabla_r = (\nabla_{r_1}, \dots, \nabla_{r_N})$. Tenemos que el operador ∇_x previamente introducido es

$$\nabla_x \cdot = [\nabla_p \cdot + \nabla_r \cdot]. \quad (3.21)$$

Ahora, tomemos en cuenta la fuerzas actuando sobre las partículas coloidales. Se tiene una fuerza de fricción proporcional a la velocidad, así como una interacción directa relacionada a la energía potencial del ensamble a través de $-\nabla_r \phi$. Finalmente, tenemos una fuerza desconocida \mathbf{F}^{FP} . De modo que la ecuación de movimiento para la densidad de probabilidad $p(\mathbf{X}, t)$ resulta

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{X}, t) = -(\nabla_p \cdot + \nabla_r \cdot) \left[\left(-\zeta \frac{\mathbf{p}}{M} + \nabla_r \phi + \mathbf{F}^{FP} \right) p(\mathbf{X}, t) \right]. \quad (3.22)$$

Si bien \mathbf{F}^{FP} es una fuerza desconocida, sabemos que en el equilibrio térmico $p(\mathbf{X}, t)$ debe ser proporcional a la distribución de Boltzmann para el ensamble canónico,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} p(\mathbf{X}, t) \propto e^{-\beta H(\mathbf{X})},$$

donde $H(\mathbf{X})$ es el Hamiltoniano del sistema. Además, este caso límite, el lado izquierdo de la Ec. (3.22) es cero con lo que se encuentra que $\mathbf{F}^{FP} = -\zeta k_B T \nabla_p \ln[p(\mathbf{X}, t)]$. Así, obtenemos la ecuación de Fokker-Planck,

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \mathcal{L}_{FP} P(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t), \quad (3.23)$$

en donde \mathcal{L}_{FP} es el operador de Fokker-Planck

$$\mathcal{L}_{FP} = -\frac{\mathbf{p}}{M} \cdot \nabla_r(\dots) + \nabla_p \cdot \left[\left(\nabla_r \phi + \gamma \frac{\mathbf{p}}{M} + \gamma kT \nabla_p \right) (\dots) \right]. \quad (3.24)$$

Está describe la evolución de la densidad de probabilidad de un sistema coloidal en la escala temporal de Fokker-Planck, es decir, para intervalos de tiempo que cumplen $10^{-14} \ll t \ll M/\zeta$.

3.2.2. Ecuación de Smoluchowski

En el apartado dedicado al estudio de las escalas temporales, se discutió que los momentos alcanzan el equilibrio térmico con el sistema en un tiempo menor que las posiciones. Teniendo esto en cuenta, al trabajar en la escala difusiva la ecuación de movimiento para la densidad de probabilidad del sistema debe modificarse. La ecuación obtenida en este caso es conocida como la ecuación de Smoluchowski y su formulación en espacios curvos será discutida con mayor detalle en el Capítulo 5.

Debido a que los momentos han relajado, la variable aleatoria de interés es

$$\mathbf{X} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \mathbf{r}, \quad (3.25)$$

con derivada temporal

$$\frac{d}{dt} \mathbf{X}(t) = \left(\frac{\mathbf{p}_1}{M}, \dots, \frac{\mathbf{p}_N}{M} \right) = \frac{\mathbf{p}}{M}. \quad (3.26)$$

Asumiremos que en este caso las fuerzas actuando sobre las partículas han alcanzado el equilibrio. Nuevamente, se tiene la fuerza de fricción y las interacciones directas, en este caso la fuerza desconocida es denotada por \mathbf{F}^{Br} haciendo evidente que estamos trabajando en la escala Browniana. Entonces, tenemos

$$-\frac{\zeta}{M} \mathbf{p} - \nabla_r \phi + \mathbf{F}^{Br} = 0 \implies \frac{\mathbf{p}}{M} = \frac{1}{\zeta} [-\nabla_r \phi + \mathbf{F}^{Br}], \quad (3.27)$$

con lo cual la ecuación de movimiento para $p(\mathbf{r}, t)$ es

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\zeta} \nabla_r \cdot [(\nabla_r \phi - \mathbf{F}^{Br}) p(\mathbf{r}, t)]. \quad (3.28)$$

Empleando el argumento de compatibilidad con la distribución de Boltzmann en el equilibrio

$$\lim_{t \rightarrow \infty} p(\mathbf{X}, t) \propto e^{-\beta \phi(\mathbf{X})}$$

y que la variación de la probabilidad con respecto al tiempo es cero se tiene que $\mathbf{F}^{Br} = -k_B T \nabla \ln[p(\mathbf{r}, t)]$. Entonces, la ecuación de Smoluchowski es,

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{r}, t) = \mathcal{L}_S p(\mathbf{r}, t), \quad (3.29)$$

3.2. APROXIMACIÓN DE FOKKER-PLANCK: ECUACIÓN DE SMOLUCHOWSKI 29

en donde \mathcal{L}_S es el operador de Smoluchowski

$$\mathcal{L}_S = D_0 \nabla_r \cdot [\beta \nabla_r \phi(\dots) + \nabla_r(\dots)]. \quad (3.30)$$

Así, $D_0 = 1/\beta\zeta$ es el coeficiente de autodifusión de las partículas coloidales.

La expresión anterior también puede interpretarse como la difusión de una sola partícula en el espacio fase de dimensión $3N$ bajo la influencia de un campo externo ϕ . Si se estudiara el caso de difusión de una partícula libre se tendría la ecuación

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\mathbf{r}, t) = D_0 \Delta p(\mathbf{r}, t), \quad (3.31)$$

en donde Δ es el operador Laplaciano. La solución en este caso, considerando la condición inicial $P(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$, es

$$p(\mathbf{r}) = \frac{1}{(4\pi D_0 t)^{3/2}} e^{-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|^2}{4D_0 t}}. \quad (3.32)$$

Notamos que la solución para la densidad de probabilidad es una distribución Gaussiana con media \mathbf{r}_0 y varianza $2D_0 t$

Capítulo 4

Movimiento Browniano en espacios curvos: Descripción de Langevin

El estudio de sistemas coloidales confinados a espacios con curvatura distinta de cero representa un área de sumo interés no solo para la Física Estadística, debido a que fenómenos de está índole están presentes en procesos biológicos y químicos. El interés tiene como origen la dinámica “anómala” de las partículas coloidales cuando éstas se encuentran embebidas en un variedad, en donde dicho comportamiento se atribuye a la curvatura y el tamaño finito de la variedad. En este Capítulo se hace una revisión de trabajos previos en los cuales se estudiaba la dinámica a partir de la ecuación de Langevin [6, 19, 21]. Primeramente, se describe la derivación de las ecuaciones de movimiento para después hacer una breve descripción de un método de simulación molecular derivado de éstas [19] y sus implementaciones [6, 21].

4.1. La ecuación de Langevin para muchos cuerpos

Comencemos considerando un sistema de N partículas coloidales moviéndose sobre una variedad \mathbb{M} de dimensión d , representada localmente a través del mapeo $\mathbf{X} : U \subset \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{M}$, o globalmente por $\mathbb{M} = \{\mathbf{X} \in \mathbb{R}^{d+1} | \varphi(\mathbf{X}) = 0\}$, donde $\varphi(\mathbf{X}) = 0$ es la función curva de nivel. Con la finalidad de que nuestro modelo sea compatible con las ecuaciones de movimiento de la Mecánica Clásica, representaremos el confinamiento de la i -ésima partícula en la hipersuperficie \mathbb{M} a través de una constricción holonómica $\Phi(\mathbf{X}) = 0$ [37]. De modo que el Lagrangiano de la i -ésima partícula no interactuante sobre la variedad viene dado por

$$L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{X}}_i^2 + \lambda_i \Phi(\mathbf{X}_i),$$

de donde la obtención de la ecuación de movimiento $\ddot{\mathbf{X}}_i = \lambda_i \nabla \Phi(\mathbf{X}_i)$ es inmediata. Notamos que la constricción está sujeta a la misma condición que la función curva de nivel, por lo cual podemos aplicar todas las propiedades de esta última a la constricción.

Entonces, para describir al sistema en la escala temporal de Fokker-Planck a través de una ecuación de Langevin para muchos cuerpos, debemos introducir, en la ecuación de movimiento anterior, la fuerza de interacción entre las partículas \mathbf{F}_{ij} , una fuerza estocástica \mathbf{f}_i y un término de fricción proporcional a la velocidad de las partículas. De este modo, tenemos

$$\ddot{\mathbf{X}}_i = -\zeta \frac{\dot{\mathbf{X}}_i}{M} + \lambda_i \nabla \Phi(\mathbf{X}_i) + \frac{1}{M} \left(\tilde{\mathbf{f}}_i(t) + \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij} \right). \quad (4.1)$$

Dado que las partículas se mueven sobre la hipersuperficie, la velocidad será proporcional a la base del espacio tangente de la variedad, es decir, $\dot{\mathbf{X}}_i = e_\alpha \dot{x}_i^\alpha$, donde x_i^α pertenecen a un conjunto de coordenadas locales y e_α son una base para el espacio tangente. Además, si tomamos en cuenta que el vector normal a la superficie viene dado por $\mathbf{N} = \nabla \Phi / |\nabla \Phi|$ y la ortonomalidad de este con los vectores tangentes se cumple $\mathbf{N}_i \cdot \mathbf{e}_i^\alpha = 0$, es inmediato que $\nabla \Phi(\mathbf{X}_i) \cdot \dot{\mathbf{X}}_i = 0$. Derivando esta última expresión respecto al tiempo, tenemos

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [\nabla \Phi(\mathbf{X}_i) \cdot \dot{\mathbf{X}}_i] &= \nabla \Phi(\mathbf{X}_i) \cdot \ddot{\mathbf{X}}_i + \dot{\mathbf{X}}_i^T \mathbf{H}[\Phi(\mathbf{X}_i)] \dot{\mathbf{X}}_i = 0, \\ \mathbf{N} \cdot \ddot{\mathbf{X}}_i &= -\dot{\mathbf{X}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{X}}_i \quad \text{con } \mathbf{G} = \frac{\mathbf{H}[\Phi(\mathbf{X}_i)]}{|\nabla \Phi|}. \end{aligned}$$

Si ahora consideramos la proyección normal a la variedad de la Ec. de Langevin (4.1) para muchos cuerpos

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_i \cdot \ddot{\mathbf{X}} &= \mathbf{N}_i \cdot \left[-\zeta \frac{\dot{\mathbf{X}}_i}{M} + \lambda_i \nabla \Phi(\mathbf{X}_i) + \frac{1}{M} \left(\tilde{\mathbf{f}}_i(t) + \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij} \right) \right] \\ &\quad - \dot{\mathbf{X}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{X}}_i = \lambda_i |\nabla \Phi| + \frac{1}{M} \mathbf{N}_i \cdot \left(\tilde{\mathbf{f}}_i(t) + \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij} \right), \end{aligned}$$

se obtiene el multiplicador de Lagrange

$$\lambda_i = -\frac{\dot{\mathbf{X}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{X}}_i}{|\nabla \Phi|} - \frac{\mathbf{N}_i \cdot \left(\tilde{\mathbf{f}}_i(t) + \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij} \right)}{M |\nabla \Phi|}. \quad (4.2)$$

Así, sustituyendo (4.2) en la Ec. (4.1) obtenemos,

$$\ddot{\mathbf{X}}_i + (\dot{\mathbf{X}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{X}}_i) \mathbf{N}_i = -\zeta \frac{\dot{\mathbf{X}}_i}{M} + \frac{1}{M} \mathbb{P} \left(\tilde{\mathbf{f}}_i(t) + \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij} \right), \quad (4.3)$$

donde $\mathbb{P} = \mathbb{I} - \mathbf{N}_i \mathbf{N}_j$ es el operador de proyección tangente. La ecuación (4.3) describe la dinámica de la i -ésima partícula coloidal, para la descripción de N partículas coloidales, son necesarias N ecuaciones del mismo tipo.

Para continuar con el estudio es necesario expresar la ecuación anterior en coordenadas locales. En las siguientes subsecciones se presentan las expresiones explícitas para curvas planas y superficies.

4.1.1. Difusión en curvas planas

Consideremos que las N partículas están confinadas a una curva plana, parametrizada por longitud de arco, es decir $\mathbb{M} : \mathbf{X}(s)$. Entonces, la posición de cada partícula viene dada por $\mathbf{X}_i(s_i)$. Calculando las derivadas temporales, tenemos

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{X}}_i &= \frac{d\mathbf{X}_i}{ds_i} \frac{ds_i}{dt} = \mathbf{T}(s_i) \dot{s}_i, \\ \ddot{\mathbf{X}}_i &= \ddot{s}_i \dot{\mathbf{T}}(s_i) + \dot{s}_i \left(\frac{d\mathbf{T}}{ds_i} \dot{s}_i \right) = \ddot{s}_i \dot{\mathbf{T}}(s_i) + \dot{s}_i^2 \kappa(s) \mathbf{N}(s_i),\end{aligned}$$

donde hemos considerado las ecuaciones de Frenet-Serret (2.8).

Debido a que el movimiento tiene lugar sobre la curva, la única componente de interés es la tangencial, con lo cual la dinámica se describe a través de

$$\begin{aligned}\ddot{s}_i &= -\frac{\zeta}{M} \dot{s}_i + \frac{1}{M} \mathbf{T}(s_i) \cdot \left(\tilde{\mathbf{f}}_i(t) + \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij} \right) \\ &= -\frac{\zeta}{M} \dot{s}_i + j_i(s_i, t).\end{aligned}\tag{4.4}$$

Notemos que la variedad, al ser una curva, es dimensión 1, por lo cual tenemos un conjunto de $1 \times N$ ecuaciones de Langevin.

4.1.2. Difusión en superficies

Ahora consideremos que las N partículas se mueven sobre una superficie. Calculando las derivadas temporales en coordenadas locales tenemos

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{X}}_i &= (\partial_\alpha \mathbf{X}) \dot{x}_i^\alpha = \mathbf{e}_\alpha \dot{x}_i^\alpha, \\ \ddot{\mathbf{X}}_i &= \partial_\beta \mathbf{e}_\alpha \dot{x}_i^\beta \dot{x}_i^\alpha + \mathbf{e}_\alpha \ddot{x}_i^\alpha = (\Gamma_{\alpha\beta}^\mu \mathbf{e}_\mu - K_{\alpha\beta} \mathbf{N}) \dot{x}_i^\alpha \dot{x}_i^\beta + \mathbf{e}_\alpha \ddot{x}_i^\alpha,\end{aligned}$$

en donde hemos empleado las ecuaciones de estructura de Weingarten-Gauss (2.27).

Nuevamente, nos enfocamos en la componente tangencial, la cual resulta

$$\begin{aligned}\ddot{x}_i^\alpha + \Gamma_{\beta\mu}^\alpha \dot{x}_i^\beta \dot{x}_i^\mu &= -\frac{\zeta}{M} \dot{x}_i^\alpha + \frac{1}{M} \mathbf{e}^\alpha(x_i) \cdot \left[\hat{\mathbf{f}}_i + \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij} \right] \\ &= -\frac{\zeta}{M} \dot{x}_i^\alpha + j_i(x_i, t).\end{aligned}\tag{4.5}$$

Teniendo en cuenta que una superficie es una variedad de dimensión 2, entonces, tendríamos que el sistema está descrito por $2 \times N$ ecuaciones.

4.2. Reducción a la escala temporal difusiva

Para estudiar la dependencia temporal del desplazamiento es necesario integrar las ecuaciones de movimiento. Notamos que (4.4) y (4.5) tienen una estructura idéntica salvo el término $\Gamma_{\beta\mu}^{\alpha} \dot{x}_i^{\beta} \dot{x}_i^{\mu}$, por lo cual el siguiente análisis es válido para ambos casos. Para realizar la integración, consideramos [20]

$$e^{-\frac{\zeta}{M}t} \frac{d}{dt} \left(e^{\frac{\zeta}{M}t} \dot{x}_i^{\alpha} \right) = \ddot{x}_i^{\alpha} + \frac{\zeta}{M} \dot{x}_i^{\alpha}.$$

Además, debemos considerar las coordenadas normales de Riemann (CNR), introducidas en el capítulo 2, con las cuales los símbolos de Christoffel (2.22) pueden aproximarse alrededor de un punto $x^{\mu}(0)$ en términos de Δx^{μ} de la siguiente forma

$$\Gamma_{\beta\mu}^{\alpha} = \frac{1}{3} R_{(\beta\mu\mu)}^{\alpha} \Delta x^{\mu},$$

con $R_{(\beta\mu\mu)}^{\alpha} = R_{\beta\mu\mu}^{\alpha} + R_{\mu\mu\beta}^{\alpha}$.

Teniendo esto en cuenta, la ecuación de Langevin puede expresarse como

$$\frac{d}{dt} \left(e^{\frac{\zeta}{M}t} \dot{x}_i^{\alpha} \right) = \frac{1}{M} j^{\alpha}(x_i, t) e^{\frac{\zeta}{M}t} - \frac{1}{3} R_{(\beta\mu\mu)}^{\alpha} \Delta x^{\mu} \dot{x}_i^{\beta} \dot{x}_i^{\mu} e^{\frac{\zeta}{M}t},$$

integrando obtenemos

$$\Delta x_i^{\alpha} = \beta D_0 \int_0^t d\tau j^{\alpha}(x_i, t) \left[1 - e^{-\frac{\zeta}{M}(t-\tau)} \right] - \frac{M}{3\zeta} R_{(\beta\mu\mu)}^{\alpha} \int_0^t d\tau \Delta x^{\mu} \dot{x}_i^{\beta} \dot{x}_i^{\mu} \left[1 - e^{-\frac{\zeta}{M}(t-\tau)} \right]. \quad (4.6)$$

Denotaremos a la integral del segundo término del lado derecho de la última ecuación como $I(t, \Delta x^{\mu}, x_i^{\beta, \mu})$. Ahora consideremos tiempos mucho mayores al tiempo Browniano, $t \gg \tau_B \equiv M/\zeta$, entonces podemos aproximar $1 - e^{-\frac{\zeta}{M}(t-\tau)} \approx 1$ y la integral toma la forma

$$I(t, \Delta x^{\mu}, x_i^{\beta, \mu}) \approx \int_0^t d\tau \Delta x^{\mu} \dot{x}_i^{\beta} \dot{x}_i^{\mu}.$$

Si además consideramos $\tau' \in [0, t]$, entonces por el teorema del valor medio tenemos

$$\begin{aligned} I(t, \Delta x^{\mu}, x_i^{\beta, \mu}) &\approx t \Delta x^{\mu}(\tau') \dot{x}_i^{\beta}(\tau') \dot{x}_i^{\mu}(\tau') \\ &\approx t (D_0 t)^{1/2} (k_B T / M). \end{aligned}$$

En donde valiéndonos del desplazamiento cuadrático medio para una partícula libre y el teorema de equipartición de la energía, realizamos las siguientes aproximaciones $\Delta x^{\mu}(\tau') \approx (D_0 t)^{1/2}$ y $\dot{x}_i^{\beta}(\tau') \approx (k_B T / M)^{1/2}$.

Notamos entonces que la dependencia temporal de $I(t, \Delta x^{\mu}, x_i^{\beta, \mu})$ es de orden mayor al lineal, por lo cual en la escala temporal difusiva, la dinámica es descrita a través de,

$$\frac{\zeta}{M} \dot{x}_i^{\alpha} = \frac{1}{M} e^{\alpha} \cdot \left[\hat{f}_i + \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij} \right] = j_i(x_i, t), \quad (4.7)$$

convirtiéndose así en una ecuación diferencial de primer orden.

4.3. Dinámica Browniana en variedades curvas

En esta sección se expone una generalización del algoritmo de Ermak-McCammon [20] para variedades con curvatura distinta de cero. Debido a la naturaleza de este algoritmo únicamente estaremos interesados en cantidades de orden lineal en el tiempo, despreciando todas aquellas contribuciones de orden mayor. El desarrollo de este algoritmo fue presentado por Pavel Castro y colaboradores [19]. Posteriormente, fue usado para modelar la difusión de partículas paramagnéticas confinadas a un canal circular, obteniendo un alto grado de coincidencia con los experimentos [6]. Por otro lado, un estudio meramente computacional mostró que partículas coloidales sobre elipsoides se concentraban en las regiones de mayor curvatura [21].

Retomando el análisis de la sección anterior, tenemos que la solución de la ecuación de Langevin en un régimen lineal en el tiempo es

$$\Delta x_i^\alpha(t) = \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij}^0 \cdot \mathbf{e}_i^\alpha(0) \Delta t + \frac{1}{\zeta} \int_0^t d\tau \left(1 - e^{-\frac{\zeta}{M}\tau}\right) \hat{\mathbf{f}}_i(\tau) \cdot \mathbf{e}_i^\alpha(0). \quad (4.8)$$

Es necesario aclarar que la integral presente en la expresión anterior no puede ser calculada a través del cálculo integral debido a la naturaleza estocástica de $\hat{\mathbf{f}}_i$. Sin embargo, sabemos que dicha fuerza estocástica está sujeta al teorema de fluctuación disipación, por lo cual al calcular el promedio del desplazamiento de una partícula tenemos,

$$\langle \Delta x_i^\alpha(t) \rangle = \beta D_0 \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{e}_i^\alpha(0) \Delta t. \quad (4.9)$$

Mientras que para la correlación entre el movimiento de dos partículas obtenemos,

$$\langle \Delta x_i^\alpha(t) \Delta x_j^\beta(t) \rangle = 2D_0 \delta_{ij} g^{\alpha\beta}(0) \Delta t, \quad (4.10)$$

en donde se han omitido aquellos términos de orden cuadrático en el tiempo.

Teniendo en cuenta lo anterior, la Ec. (4.8) puede reescribirse como

$$\Delta x_i^\alpha(t) = \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij}^0 \cdot \mathbf{e}_i^\alpha(0) \Delta t + \delta \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{e}_i^\alpha(0), \quad (4.11)$$

donde $\delta \mathbf{R}_i$ es un desplazamiento aleatorio con distribución Gaussiana, media cero y varianza $\langle \delta \mathbf{R}_i(\Delta t) \delta \mathbf{R}_j(\Delta t) \rangle = 2\hat{I} D_0 \delta_{ij} \Delta t$, con \hat{I} siendo la matriz identidad. Tenemos que $\delta \mathbf{R}_i$ es una cantidad definida en el espacio Euclidiano \mathbb{R}^{d+1} que contiene a la variedad \mathbb{M} de dimensión d sobre la cual la dinámica tiene lugar. Entonces, la cantidad que es relevante en este caso es la proyección de $\delta \mathbf{R}_i$ sobre el espacio tangente de \mathbb{M} , la cual definimos como $\delta X_i^\alpha(\Delta t) = \delta \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{e}_i^\alpha(0)$, la cual cumple con tener media zero y varianza $\langle \delta X_i^\alpha(\Delta t) \delta X_i^\alpha(\Delta t) \rangle = 2D_0 \delta_{ij} \delta^{\alpha\beta}$.

La Ec. (4.10) en conjunto con el teorema de fluctuación disipación constituyen la generalización del algoritmo de Ermak-McCammon. Una ilustración de su implementación se puede ver en la Fig. 4.1.

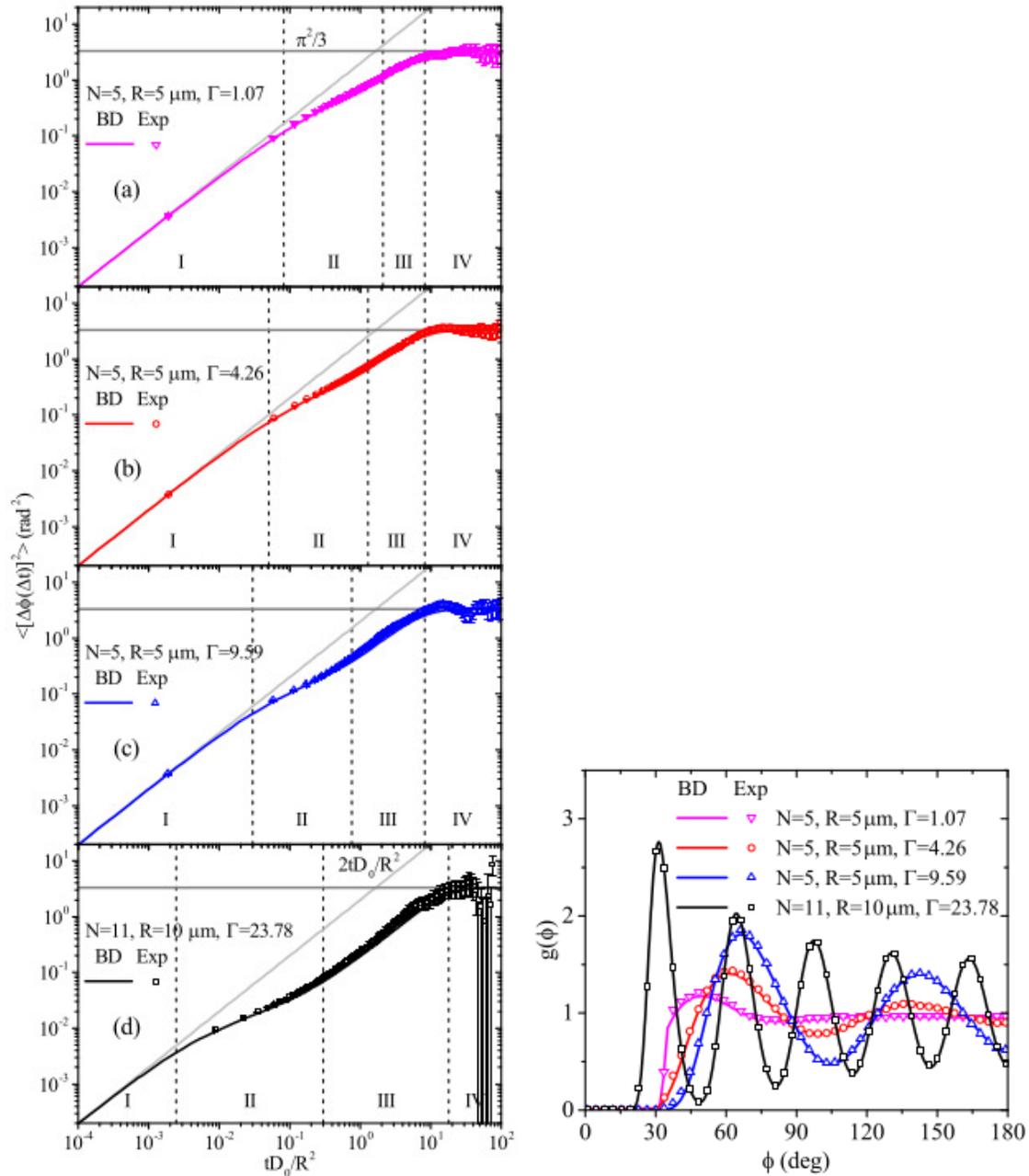


Figura 4.1: Datos de simulación (líneas) y experimentos (símbolos) de difusión de partículas paramagnéticas en un canal circular. **Izquierda:** Desplazamiento angular cuadrático medio, se identificaron 4 regímenes temporales distintos delimitados por las líneas verticales. Los datos fueron generados empleando la Ec. (4.10). **Derecha:** Función de distribución angular. En ambos casos se obtuvo un alto grado de coincidencia entre simulaciones y experimentos. Figura tomada prestada de Villada-Balbuena et al. *Phys. Rev. Research* **3**, 033246 (2021) [6].

Capítulo 5

Movimiento Browniano en espacios curvos: Descripción de Smoluchowski

En la sección final del Capítulo 2 se discutió la equivalencia entre un sistema de ecuaciones diferenciales estocásticas y una ecuación para la densidad de probabilidad de un sistema de muchos cuerpos. En el contexto de la Mecánica Estadística, la descripción de Langevin se da a través de un conjunto de ecuaciones diferenciales estocásticas, mientras que la descripción de Fokker-Planck estudia el desarrollo de la densidad de probabilidad en el espacio fase. Si adicionalmente se considera que las observables son medidas en una escala temporal difusiva entonces las ecuaciones de Langevin y la ecuación de Smoluchowski deben de brindar una descripción equivalente.

A lo largo de este Capítulo se presentan los resultados principales de este trabajo de investigación. Primero se deriva una formulación covariante de la ecuación de Smoluchowski a partir de las ecuaciones de Langevin discutidas en el Capítulo anterior. Posteriormente, se discute una aplicación de dicha formulación para el estudio general de la dinámica a tiempos cortos, luego se obtiene una ecuación para la densidad de probabilidad de una sola partícula y finalmente, se estudia el caso de difusión sobre superficies a partir de la ecuación de Smoluchowski, obteniendo una expresión que relaciona la presión con observables microscópicas de carácter estadístico.

5.1. Ecuación de Smoluchowski covariante

Un estudio detallado de la ecuación de Smoluchowski covariante para un partícula en una variedad Riemanniana fue presentado en la referencia [4]. En dicha descripción se presentó un método para el cálculo de los valores de expectación de las observables, prestando especial interés en el desplazamiento geodésico cuadrático medio y los efectos de la curvatura sobre este. Posteriormente, Castro-Villarreal presentó un estudio en el que se encontró que el desplazamiento geodésico de una partícula en un variedad es descrito a partir de propiedades intrínsecas de la superficie, mientras que el desplazamiento Euclidiano puede ser descrito a

través de propiedades extrínsecas [17]. Basados en estos precedentes del estudio del movimiento Browniano en variedades curvas a través de la ecuación de Smoluchowski y en el alto grado de precisión obtenido a partir del algoritmo basado en (4.7) [6], en esta sección se obtiene una formulación covariante de la ecuación de Smoluchowski para un sistema de partículas interactuantes en una variedad Riemanniana.

Para el desarrollo de una formulación covariante de la ecuación de Smoluchowski, comencemos considerando un conjunto de N partículas coloidales confinadas a una variedad de dimensión d . Además, consideremos que únicamente estamos interesados en el estudio de fenómenos en la escala temporal difusiva. Entonces, el sistema puede ser descrito por un conjunto de $d \times N$ ecuaciones diferenciales de Langevin con la siguiente forma

$$\frac{\zeta}{M} \dot{x}_i^\alpha = \frac{1}{M} e^\alpha \cdot \left[\hat{\mathbf{f}}_i + \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij} \right].$$

Sin embargo, consideremos que desde un punto de vista formal una ecuación de Langevin no es una ecuación diferencial ordinaria, debido a la fuerza estocástica que interviene en ella. Teniendo esto en cuenta, el conjunto anterior puede escribirse formalmente a través de un conjunto de $d \times N$ ecuaciones diferenciales estocásticas de Stratonovich (2.81), esto es

$$dx_i^\alpha = \frac{1}{\zeta} \sum_{j \neq i} F_{ij}^\alpha dt + \sqrt{2D_0} e_{i,A}^\alpha dW_{i,A}(t), \quad (5.1)$$

donde hay una suma implícita sobre los índices $A = 1, \dots, d+1$, correspondientes al espacio Euclidiano en el cual la variedad está embebida. Antes de continuar, es necesario aclarar que la elección del cálculo de Stratonovich permite la obtención de una ecuación covariante cuya equivalencia con el caso Euclidiano es más clara; adicionalmente el Dr. Pavel Castro, asesor de este trabajo, ha empleado esta forma previamente [4, 17]. Sin embargo, la obtención de una ecuación covariante empleando el cálculo de Itô también es posible [38] y debe de ser equivalente a la ecuación obtenida de con el cálculo de Stratonovich como se mostró en el Capítulo 2.

Notemos, además, que la fuerza estocástica ha sido reemplazada por un proceso de Wiener para cada partícula $d\mathbf{W}_i(t) = (d\mathbf{W}_{i,1}(t), d\mathbf{W}_{i,2}(t), \dots, d\mathbf{W}_{i,d+1}(t))$, de modo que el proceso de Wiener del sistema es tal que $\dim[\mathbf{W}(t)] = (d+1) \times N$. Debido a que la dinámica tiene lugar sobre la variedad, es necesario proyectar la contribución del proceso de Wiener sobre esta. Para ello, introducimos un operador de proyección diagonal por bloques $\hat{\mathbf{P}} = \text{diag}(e_{1,A}^\alpha, e_{2,A}^\alpha, \dots, e_{N,A}^\alpha)$, en donde los bloques vienen dados por el producto tensorial entre la base del espacio tangente de la variedad y la base del espacio Euclidiano en donde la variedad está embebida. Por otro lado, el término $\mathbf{F}_{ij}^\alpha = \mathbf{F}_{ij}^\alpha(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)$, es la proyección sobre el espacio tangente de la fuerza determinista sobre la i -ésima partícula situada en \mathbf{x}_i , ejercida por la j -ésima partícula situada en \mathbf{x}_j .

Procedemos a identificar las componentes del vector de frenado y la matriz de difusión como

$$A_i^\alpha = 1/\zeta \sum_{j \neq i}^N F_{ij}^\alpha \quad B_{A,i}^\alpha = \sqrt{2D_0} e_{A,i}^\alpha,$$

con lo cual obtenemos la Ecuación de Smoluchowski asociada a (5.1)

$$\partial_t P = -\frac{1}{\zeta} \sum_{i=1}^N \partial_{\alpha,i} \left[\sum_{j \neq i}^N F_{ij}^{\alpha} P \right] + D_0 \sum_{i=1}^N \partial_{\alpha} \left[e_{A,i}^{\alpha} \partial_{\beta} \left(e_{A,i}^{\beta} P \right) \right] \quad (5.2)$$

donde la $P = P(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t)$ es la densidad de probabilidad conjunta para todas las partículas del sistema.

Si bien la expresión anterior contiene la información de la geometría de la variedad aún no se encuentra escrita en una forma covariante. Para este fin, la densidad de probabilidad debe expresarse de modo que esta esté normalizada respecto al volumen Riemanniano hiperdimensional de las N partículas, $dV = \prod_{i=1}^N dv_g^i$, en donde dv_g^i es el elemento de volumen $dv_g^i \equiv d^d x_i \sqrt{g(x_i)}$. Entonces, introducimos la probabilidad

$$P(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; t) = \left(\prod_{i=1}^N \sqrt{g_i} \right) p(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; t),$$

con $g_i = \det[g_{\alpha\beta}(x_i)]$.

Realizando el cambio de densidad de probabilidad tenemos

$$\begin{aligned} \partial_t p &= -\frac{1}{\zeta} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{g_i}} \partial_{\alpha,i} \left[\sqrt{g_i} \sum_{j \neq i}^N F_{ij}^{\alpha} p \right] + D_0 \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{g_i}} \partial_{\alpha} \left[e_{A,i}^{\alpha} \partial_{\beta} (e_{A,i}^{\beta} \sqrt{g_i} p) \right] \\ &= -\frac{1}{\zeta} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \nabla_{\alpha,i} (F_{ij}^{\alpha} p) + D_0 \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{g_i}} \partial_{\alpha} \left[g_i^{\alpha\beta} \sqrt{g} \partial_{\beta} p + g_i^{\alpha\beta} p (\partial_{\beta} \sqrt{g_i} - \sqrt{g_i} \Gamma_{\nu\beta}^{\nu}) \right], \end{aligned}$$

donde tras identificar el operador de Laplace-Beltrami $\Delta_g = \frac{1}{\sqrt{g}} \partial_{\alpha} (g^{\alpha\beta} \sqrt{g} \partial_{\beta})$ y la derivada covariante $\nabla_{\alpha} v^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{g}} \partial_{\alpha} (\sqrt{g} v^{\alpha})$, y hacer uso de la identidad tensorial $\Gamma_{\nu\beta}^{\nu} = \frac{1}{\sqrt{g}} \partial_{\beta} \sqrt{g}$, obtenemos la forma covariante de la ecuación de Smoluchowski para partículas interactuantes, Fig. 5.1,

$$\partial_t p = D_0 \sum_{i=1}^N \Delta_{g,i} p - \frac{1}{\zeta} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \nabla_{\alpha,i} (F_{ij}^{\alpha} p). \quad (5.3)$$

Recapitulando, la ecuación de Smoluchowski es una ecuación determinista para la densidad de probabilidad conjunta de un sistema de partículas interactuantes, cambiando el enfoque estocástico, a través de un sistema de ecuaciones, el de la descripción de Langevin, empleado en la sección anterior. La interacción entre las partículas viene dada a través de la proyección sobre el espacio tangente de la fuerza determinista F_{ij}^{α} . El cambio en la densidad de probabilidad permite la obtención de una expresión covariante, en la cual el operador de Laplace-Beltrami $\Delta_g = \frac{1}{\sqrt{g}} \partial_{\alpha} (g^{\alpha\beta} \sqrt{g} \partial_{\beta})$ y la derivada covariante $\nabla_{\alpha} v^{\beta} = \partial_{\alpha} v^{\beta} + \Gamma_{\alpha\mu}^{\beta} v^{\mu}$ contienen los efectos de la geometría de la variedad en la dinámica.

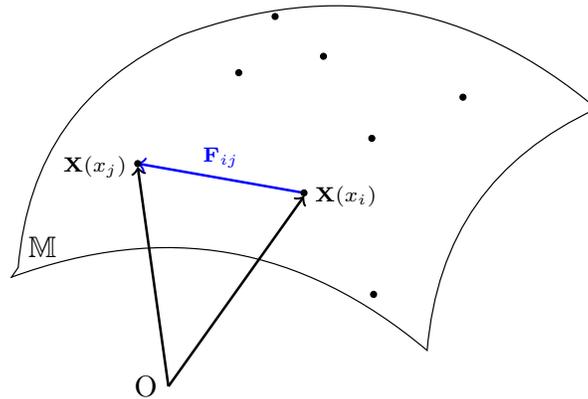


Figura 5.1: Representación esquemática de un sistema de partículas coloidales sobre la variedad \mathbb{M} . Las partículas interactúan a través de la fuerza F_{ij} . La ilustración corresponde a la Ec. (5.3).

5.2. Comportamiento general de la dinámica de un sistema coloidal diluido a tiempos cortos

La expresión (5.3) representa un sistema de N partículas coloidales moviéndose sobre una variedad \mathbb{M} de dimensión d , embebida en \mathbb{R}^{d+1} , este sistema puede ser descrito de una manera más compacta, en la cual las N partículas coloidales son descritas a través de una sola partícula en una variedad \mathcal{M} de dimensión \mathcal{D} . Esto último, se entiende de la siguiente forma. Comencemos considerando una variedad Riemanniana resultante de llevar a cabo N productos cartesianos de la variedad \mathbb{M} , es decir, $\mathbb{M} \times \mathbb{M} \times \dots \times \mathbb{M} = \mathbb{M}^N$, entonces \mathcal{M} tiene dimensión $\mathcal{D} = dN$ y está parametrizada a través de las coordenadas locales $\xi^A = \{x_i^\alpha\}$, en donde α son los índices de las coordenadas locales de \mathbb{M} , i es el índice para las N partículas coloidales y $A = 1, \dots, \mathcal{D}$. El tensor métrico para \mathcal{M} está dado por el elemento de línea [39]:

$$ds^2 = \sum_{i=1}^N g_{\alpha\beta}(x_i) dx_i^\alpha dx_i^\beta, \quad (5.4)$$

el cual está en términos de los tensores métrico para las coordenadas de cada partícula. Entonces, el tensor métrico asociado con el elemento de línea (5.4) para \mathcal{M} es una matriz diagonal por bloques $G_{AB} = \text{diag}(g_{\alpha\beta}(x_1), \dots, g_{\mu\nu}(x_N))$. Adicionalmente, tenemos que la derivada covariante en \mathcal{M} viene dada por [39]:

$$\nabla_A = (\nabla_{\alpha,1}, \nabla_{\beta,2}, \dots, \nabla_{\mu,N}), \quad (5.5)$$

mientras que el operador de Laplace-Beltrami consiste únicamente en la suma de cada operador de $\Delta_{g,i}$ en (5.3), esto es,

$$\Delta_G = \nabla_A \nabla^A = \sum_{i=1}^N \Delta_{g,i}. \quad (5.6)$$

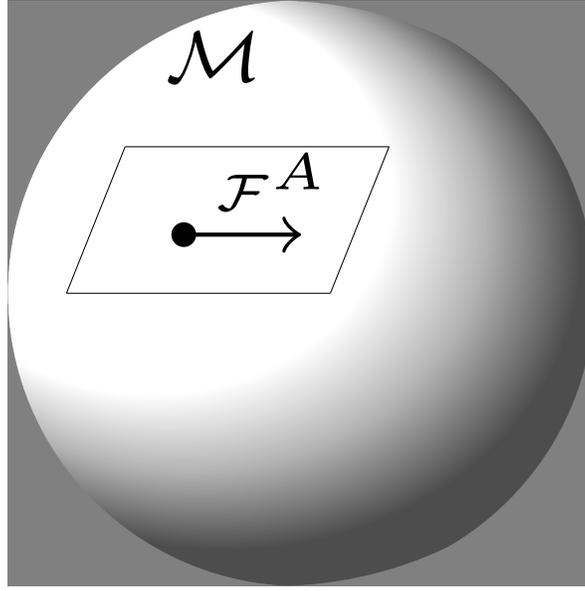


Figura 5.2: Representación esquemática del movimiento de una partícula sobre la variedad \mathcal{M} bajo la influencia del campo externo \mathcal{F}^A . La ilustración corresponde a la Ec. (5.7).

Adicionalmente, definimos $\mathcal{F}^A = (\mathcal{F}_1^\alpha, \mathcal{F}_2^\beta, \dots, \mathcal{F}_N^\mu)$, con $\mathcal{F}_i^\alpha \equiv \sum_{j \neq i} F_{ij}^\alpha$, como las componentes de una fuerza generalizada actuando en $\xi \in \mathcal{M}$. De modo que (5.3) puede reescribirse como

$$\partial_t p = D_0 \Delta_G p - \frac{1}{\zeta} \nabla_A (\mathcal{F}^A p), \quad (5.7)$$

en donde resulta claro que el sistema de N partículas interactuantes en \mathbb{M} puede estudiarse como una partícula bajo la influencia de un campo externo \mathcal{F} en la variedad \mathcal{M} , ver Fig. 5.2.

La forma compacta de la ecuación de Smoluchowski (5.7) permite estudiar el comportamiento general de la densidad de probabilidad $p(\xi, \xi', t)$ a tiempos cortos o bien en una vecindad alrededor de un punto en \mathcal{M} . Para esto recurriremos a las coordenadas normales de Riemann, en una vecindad alrededor de $p \in \mathcal{M}$. Además, necesitamos la ecuación de Smoluchowski como la ecuación para el kernel del calor, esto es,

$$\left(\partial_t + \hat{\mathcal{O}} \right) p(\xi, \xi', t) = \frac{1}{\sqrt{G}} \delta(\xi - \xi') \delta(t), \quad (5.8)$$

en donde hemos introducido el operador $\hat{\mathcal{O}} = -D_0 \Delta_G + \frac{1}{\zeta} \nabla_A (\mathcal{F}^A \cdot)$. En la expresión anterior tenemos de manera implícita la condición inicial, puesto que cuando $t \rightarrow 0$ la densidad de probabilidad se reduce a $p(\xi, \xi', t \rightarrow 0) = \frac{1}{\sqrt{G}} \delta(\xi - \xi')$, indicando que en un inicio el sistema se encontraba en ξ' . Aplicando una transformada de Fourier al parámetro temporal en la Ec. (5.8) tenemos

$$\left(iE + \hat{\mathcal{O}} \right) p(\xi, \xi', E) = \frac{1}{\sqrt{G}} \delta(\xi - \xi'). \quad (5.9)$$

A continuación, aplicamos la metodología descrita por De Witt para estudio de campos escalares [40]. Primero, reescribiremos al término \sqrt{G} que acompaña a la delta de Dirac como $\sqrt{G} \rightarrow G^{\frac{1}{4}}(\boldsymbol{\xi})G^{\frac{1}{4}}(\boldsymbol{\xi}')$. Adicionalmente, introducimos la densidad de probabilidad

$$\bar{p}(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\xi}', t) = G^{\frac{1}{4}}(\boldsymbol{\xi}) p(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\xi}', t) G^{\frac{1}{4}}(\boldsymbol{\xi}'), \quad (5.10)$$

con lo cual la ecuación de Smoluchowski puede expresarse como

$$\left(iE + \hat{H}\right) \bar{p}(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\xi}', E) = \delta(\boldsymbol{\xi} - \boldsymbol{\xi}'), \quad (5.11)$$

en donde se ha introducido el operador $\hat{H} = G^{\frac{1}{4}}\hat{O}G^{-\frac{1}{4}}$, cuya expresión explícita es,

$$\hat{H} = -D_0 \left[\partial_A G^{AB} \partial_B + G^{-\frac{1}{4}} \partial_A \left(G^{\frac{1}{2}} G^{AB} \partial_B G^{-\frac{1}{4}} \right) - \beta \left(\partial_A (\mathcal{F}^A) + \frac{1}{4} G^{-1} (\partial_A G) \mathcal{F}^A \right) \right]. \quad (5.12)$$

Para continuar nuestro análisis, consideraremos una vecindad $N_{\boldsymbol{\xi}'} \in \mathcal{M}$ centrada en $\boldsymbol{\xi}'$, de modo que es posible elegir un conjunto de coordenadas normales de Riemann y^A tales que $\boldsymbol{\xi}'$ coincide con el origen del espacio Euclidiano. Entonces, podemos realizar las aproximaciones

$$\begin{aligned} G_{AB}(\boldsymbol{\xi}) &= \delta_{AB} + \frac{1}{3} \mathcal{R}_{ACDB}(\boldsymbol{\xi}') y^C y^D + \dots \\ G^{\frac{1}{2}}(\boldsymbol{\xi}) &= 1 - \frac{1}{6} \mathcal{R}_{AB}(\boldsymbol{\xi}') y^A y^B + \dots \\ G^{\frac{1}{4}}(\boldsymbol{\xi}) &= 1 - \frac{1}{12} \mathcal{R}_{AB}(\boldsymbol{\xi}') y^A y^B + \dots, \end{aligned} \quad (5.13)$$

en donde \mathcal{R}_{ACDB} y \mathcal{R}_{AB} son los tensores de Riemann y Ricci asociados a \mathcal{M} , respectivamente. Adicionalmente, aprovechamos las coordenadas normales para realizar una expansión de Taylor sobre la fuerza generalizada, con lo cual tenemos,

$$\mathcal{F}^A(\boldsymbol{\xi}) = (\mathcal{F}^A)(\boldsymbol{\xi}') + (\nabla_B \mathcal{F}^A)(\boldsymbol{\xi}') y^B + \frac{1}{2} (\nabla_B \nabla_C \mathcal{F}^A)(\boldsymbol{\xi}') y^B y^C + \dots \quad (5.14)$$

Considerando las aproximaciones anteriores, es posible separar al operador en dos contribuciones $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I$, en donde

$$\hat{H}_0 = D_0 \hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{D_0}{6} \mathcal{R} + D_0 \beta \nabla_A \mathcal{F}^A, \quad (5.15)$$

y puede interpretarse como un “Hamiltoniano libre”, mientras que,

$$\begin{aligned} \hat{H}_I &= D_0 \beta \left(\nabla_B \nabla_A \mathcal{F}^A - \frac{1}{6} \mathcal{R}_{BA} \mathcal{F}^A \right) y^B - \frac{D_0 \beta}{6} (\mathcal{R}_{BA} \nabla_C \mathcal{F}^A) y^B y^C + i D_0 \beta \mathcal{F}^A \hat{p}_A \\ &\quad + i D_0 \beta (\nabla_B \mathcal{F}^A) y^B \hat{p}_A + i \frac{D_0 \beta}{2} (\nabla_B \nabla_C \mathcal{F}^A) y^B y^C \hat{p}_A - \frac{D_0}{3} \mathcal{R}_{CABD} \hat{p}^A y^C y^D \hat{p}^B, \end{aligned} \quad (5.16)$$

correspondería con un “Hamiltoniano de interacción”. En las expresiones anteriores se ha introducido el “operador momento” $\hat{p}_A = -i\partial_A$ en analogía con la mecánica cuántica.

Ahora, para hallar la solución para la densidad de probabilidad es necesario identificar $\delta(\boldsymbol{\xi} - \boldsymbol{\xi}') = \langle \boldsymbol{\xi} | \boldsymbol{\xi}' \rangle$ y resolver la ecuación (5.11) a través de $\bar{p}(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\xi}', E) = \langle \boldsymbol{\xi} | \hat{K} | \boldsymbol{\xi}' \rangle$, en donde $\hat{K} = 1/(iE + \hat{H})$. Ahora, recurriremos a la teoría de perturbaciones a primer orden, con la cual aproximamos $\hat{K} = \hat{K}_0 + \hat{K}_0 \hat{H}_I \hat{K}_0 + \dots$, en donde el primer término corresponde con el Hamiltoniano libre y el segundo con el Hamiltoniano de interacción. Considerando que $\boldsymbol{\xi}' = 0$, la evaluación del primer término resulta

$$\begin{aligned} I_0(\boldsymbol{\xi}, 0) &= \langle \boldsymbol{\xi} | \hat{K}_0 | 0 \rangle = \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} \int d^D q \langle \boldsymbol{\xi} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \hat{H}_0 | \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{q} | \boldsymbol{\xi}' \rangle \\ &= \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} K_0(p, \alpha_*) e^{i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{p}} \equiv \mathcal{J}_1(\boldsymbol{\xi}), \end{aligned} \quad (5.17)$$

donde $\alpha_* = -\frac{D_0}{6} \mathcal{R} + D_0 \beta \nabla_A \mathcal{F}^A$ y $K_0(p, \alpha) = 1/(iE + D_0 p^2 + \alpha)$, siendo esta última una función de energía E y momento p . Mientras que para el término correspondiente a la primera corrección, se deben evaluar seis cantidades de la forma $I_i = \langle \boldsymbol{\xi} | \hat{K}_0 \hat{O}_i \hat{K}_0 | \boldsymbol{\xi}' \rangle$, con $i = 1, \dots, 6$, en donde los operadores \hat{O}_i son

$$\begin{aligned} \hat{O}_1 &= D_0 \beta \left(\nabla_B \nabla_A \mathcal{F}^A - \frac{1}{6} \mathcal{R}_{BA} \mathcal{F}^A \right) y^B, \\ \hat{O}_2 &= \frac{D_0 \beta}{6} (\mathcal{R}_{BA} \nabla_C \mathcal{F}^A) y^B y^C, \\ \hat{O}_3 &= i D_0 \beta \mathcal{F}^A \hat{p}_A, \\ \hat{O}_4 &= i D_0 \beta (\nabla_B \mathcal{F}^A) y^B \hat{p}_A, \\ \hat{O}_5 &= i \frac{D_0 \beta}{2} (\nabla_B \nabla_C \mathcal{F}^A) y^B y^C \hat{p}_A, \\ \hat{O}_6 &= \frac{D_0}{3} \mathcal{R}_{CABD} \hat{p}^A y^C y^D \hat{p}^B, \end{aligned} \quad (5.18)$$

y la integral a evaluar es

$$I_i(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\xi}') = \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} \int d^D q K_0(p, \alpha_*) e^{i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{p}} \langle \mathbf{p} | \hat{O}_i | \mathbf{q} \rangle K_0(q, \alpha_*) e^{-i\boldsymbol{\xi}' \cdot \mathbf{q}}. \quad (5.19)$$

La evaluación de las integrales anteriores no supone un reto (Apéndice A.1), los resultados obtenidos son,

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_1(\boldsymbol{\xi}, 0) &= -\frac{1}{2} \xi^B \mathcal{J}_2(\boldsymbol{\xi}), \\ \mathcal{I}_2(\boldsymbol{\xi}, 0) &= 8D^2 \partial^B \partial^C \mathcal{J}_4(\boldsymbol{\xi}) + 2D \delta^{BC} \mathcal{J}_3(\boldsymbol{\xi}), \\ \mathcal{I}_3(\boldsymbol{\xi}, 0) &= -i \partial_A \mathcal{J}_2(\boldsymbol{\xi}), \\ \mathcal{I}_4(\boldsymbol{\xi}, 0) &= \frac{i}{2} \xi^B \partial_A \mathcal{J}_2(\boldsymbol{\xi}) - \frac{i}{2} \delta_A^B \mathcal{J}_2(\boldsymbol{\xi}), \\ \mathcal{I}_5(\boldsymbol{\xi}, 0) &= \frac{i}{2} [\xi^C \delta_A^B + \xi^B \delta_A^C] \mathcal{J}_2(\boldsymbol{\xi}) + i \partial_A \mathcal{I}_2(\boldsymbol{\xi}, 0), \end{aligned} \quad (5.20)$$

donde $\mathcal{J}_n = \frac{(-1)^{n-1}}{(n-1)!} \frac{\partial^{n-1}}{\partial \alpha^{n-1}} \mathcal{J}_1 \Big|_{\alpha=\alpha^*}$. El término $I_6(\boldsymbol{\xi}, 0)$ se ha omitido, debido a que éste es nulo [41].

En este punto se ha obtenido la solución $\bar{p}(\boldsymbol{\xi}, 0, E) = \sum_{i=0}^5 I_i(\boldsymbol{\xi}, 0)$ en el espacio de Fourier. Sin embargo, estamos interesados en conocer una solución en el dominio temporal, para ello debemos realizar la transformada inversa,

$$\bar{p}(\boldsymbol{\xi}, 0, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi} e^{iEt} \left(\sum_{i=0}^5 I_i(\boldsymbol{\xi}, 0) \right), \quad (5.21)$$

la cual puede ser evaluada construyendo un problema de contorno y aplicando la fórmula integral de Cauchy (Apéndice A.2). Considerando además $\bar{p}(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\xi}', t) = G^{\frac{1}{4}}(\boldsymbol{\xi}) p(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\xi}', t) G^{\frac{1}{4}}(\boldsymbol{\xi}')$ obtenemos la solución

$$\sqrt{G}p(\boldsymbol{\xi}, 0, t) = \frac{1}{(4\pi D_0 t)^{D/2}} e^{-\frac{\xi^2}{4D_0 t}} \left\{ 1 + \tau^{(0)} + \tau_B^{(1)} \xi^B + \tau_{BC}^{(2)} \xi^B \xi^C + \dots \right\}, \quad (5.22)$$

en donde

$$\begin{aligned} \tau^{(0)} &= (D_0 t) \left[\frac{1}{6} \mathcal{R} - \frac{1}{2} \beta \nabla_A \mathcal{F}^A \right], \\ \tau_B^{(1)} &= \frac{\beta}{2} \left[G_{BA} \left(1 + D_0 t \left(\frac{\mathcal{R}}{6} - \beta \nabla_C \mathcal{F}^C \right) \right) + \frac{D_0 t}{6} (\mathcal{R}_{BA} + G_{BA} \nabla_G - 16 \nabla_B \nabla_A) \right] \mathcal{F}^A, \\ \tau_{BC}^{(2)} &= \frac{\beta}{4} \left[\left(1 + D_0 t \left(\frac{\mathcal{R}}{6} - \beta \nabla_A \mathcal{F}^A \right) \right) \nabla_B \mathcal{F}_C - \frac{2D_0 t}{9} \mathcal{R}_{BA} \nabla_C \mathcal{F}^A \right] \\ &\quad - \frac{1}{12} \left(1 + D_0 t \left(\frac{\mathcal{R}}{6} - \frac{1}{2} \beta \nabla_C \mathcal{F}^C \right) \right) \mathcal{R}_{BC}. \end{aligned}$$

Un rápido análisis muestra que $\tau^{(0)}$, $\tau_B^{(1)} \xi^B$ y $\tau_{BC}^{(2)} \xi^B \xi^C$ son cantidades adimensionales.

La ecuación (5.22) describe la evolución de la densidad de probabilidad de un sistema de partículas interactuantes. El primer término corresponde con un sistema muy diluido, en el cual las interacciones de las partículas resultan despreciables, mientras que los términos siguientes contienen información referente a las interacciones entre las partículas coloidales y la curvatura de la variedad en la que éstas se encuentran constreñidas.

Una vez conocida la densidad de probabilidad del sistema, es posible calcular los valores de expectación para las observables físicas. Consideremos una observable $O(\boldsymbol{\xi})$, entonces su valor de expectación viene dado por [4]

$$\langle O(\boldsymbol{\xi}) \rangle = \int_{\mathcal{M}} d^D \xi \sqrt{G} p(\boldsymbol{\xi}, 0, t) O(\boldsymbol{\xi}). \quad (5.23)$$

Si consideramos que la fenomenología se estudia en ventanas temporales cortas, es posible aproximar el valor de la observable a través de [39]

$$\langle O(\boldsymbol{\xi}) \rangle = \langle O(\boldsymbol{\xi}) \rangle_0 (1 + \tau^{(0)}) + \tau_B^{(1)} \langle \xi^B O(\boldsymbol{\xi}) \rangle_0 + \tau_{BC}^{(2)} \langle \xi^B \xi^C O(\boldsymbol{\xi}) \rangle_0 + \dots \quad (5.24)$$

Consideremos ahora el desplazamiento geodésico cuadrático medio $\langle s^2 \rangle$, con $s = \sqrt{\delta_{AB} \xi^A \xi^B}$ al considerar coordenadas normales, así como el valor de expectación para la coordenada $\langle \xi^B \rangle$. Notemos que debido a la forma Gaussiana del primer término de la distribución, se cumple para los productos impares que $\langle \xi^{A_1} \xi^{A_2} \dots \xi^{A_{2k+1}} \rangle_0 = 0$, mientras que para los productos pares se tiene $\langle \xi^B \rangle_0 = \langle \xi^B \xi^2 \rangle_0 = \langle \xi^B \xi^C \xi^A \rangle_0 = 0$, $\langle \xi^A \xi^B \rangle_0 = 2D_0 t G^{AB}$, y $\langle \xi^A \xi^B \xi^2 \rangle_0 = 4(\mathcal{D} + 2)(D_0 t)^2 G^{AB}$, con G^{AB} evaluado en el punto inicial ξ^l . De modo que para una aproximación de orden $(D_0 t)^2$ se tiene

$$\langle s^2 \rangle = 2\mathcal{D}D_0 t - \left[\frac{2}{3} \mathcal{R} - 2\beta \nabla_A \mathcal{F}^A \right] (D_0 t)^2 + \dots, \quad (5.25)$$

en donde al considerar la ausencia de fuerzas, es decir $\mathcal{F}^A = 0$, se recupera el resultado para el desplazamiento cuadrático medio de una partícula libre [4]. Por otro, al considerar que no hay curvatura $\mathcal{R} = 0$ y $\nabla_A = \partial_A$ con lo que se recupera el resultado para un sistema coloidal interactuante en el espacio Euclidiano.

Adicionalmente, tenemos

$$\langle \xi_B \rangle = \beta D_0 t \mathcal{F}_B + \beta (D_0 t)^2 \left[G_{BA} \left(\frac{\mathcal{R}}{6} - \beta \nabla_C \mathcal{F}^C \right) + \frac{1}{6} (\mathcal{R}_{BA} + G_{BA} \nabla_G - 16 \nabla_B \nabla_A) \right] \mathcal{F}^A \quad (5.26)$$

en donde en ausencia de contribuciones geométricas se recupera el resultado bien conocido $\langle \xi_B \rangle = \beta D_0 t \mathcal{F}_B$; adicionalmente tenemos que la expresión (5.26) es exactamente la misma que la ecuación (4.9), la cual fue hallada usando la ecuación de Langevin. Finalmente, notemos que si se elige una partícula arbitraria en \mathbb{M} entonces podemos describir su desplazamiento geodésico cuadrático medio individual a través de $\text{MSD}(t) = \frac{1}{N} \langle \xi^2 \rangle$.

5.3. Reducción de grados de libertad

Alternativamente al estudio de la dinámica general de la ecuación de Smoluchowski, es posible obtener una ecuación de movimiento para la densidad de probabilidad de una sola partícula a partir de una jerarquía de ecuaciones basándonos en las ideas de Dhont [2] que se desarrollaron para un conjunto de partículas en \mathbb{R}^3 .

La expresión (5.3) depende de los grados de libertad de todas las partículas y el tiempo, sin embargo, es deseable obtener una expresión que sólo dependa de los grados de libertad de una partícula y el tiempo, para ello consideraremos que la fuerza es derivable de un potencial de interacción a pares a través de,

$$F_{ij}^\alpha = F^\alpha(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = -g_i^{\alpha\beta} \partial_{\beta,i} \Phi(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j). \quad (5.27)$$

Adicionalmente, consideramos que el potencial es simétrico, esto es $\Phi(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = \Phi(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_i)$. El origen de esta consideración es que el potencial depende de la distancia extrínseca, es decir de la distancia en el espacio Euclidiano en el cual la variedad está embebida, esto es,

$\Phi(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = \Phi(|\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_j|)$, en donde \mathbf{X}_i y \mathbf{X}_j son las funciones de encajamiento para las posiciones de las i -ésima y j -ésima partículas, respectivamente.

En este punto es necesario introducir las densidades de probabilidad reducidas, las cuales para un variedad Riemanniana vienen dadas por la generalización de la Ec. (2.38),

$$p_m(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_m, t) = \int \sqrt{g_{N-m}} d\mathbf{x}_{N-m} \cdots \int \sqrt{g_N} d\mathbf{x}_N p(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_m, \dots, \mathbf{x}_N, t). \quad (5.28)$$

Para el caso específico de una partícula tenemos

$$p_1(\mathbf{x}_1, t) = \int \sqrt{g_2} d\mathbf{x}_2 \cdots \int \sqrt{g_N} d\mathbf{x}_N p(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) = \frac{1}{N} \rho(\mathbf{x}_1, t), \quad (5.29)$$

mientras que para dos partículas tenemos

$$\begin{aligned} p_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) &= \int \sqrt{g_3} d\mathbf{x}_3 \cdots \int \sqrt{g_N} d\mathbf{x}_N p(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) \\ &= p_1(\mathbf{x}_1, t) p_1(\mathbf{x}_2, t) g(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t), \end{aligned} \quad (5.30)$$

en donde $g(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$ es la función de Van Hove sobre el espacio curvo, la cual contiene la información de la evolución temporal de la correlación entre las partículas.

Haciendo uso de las ecuaciones (5.29) y (5.30), procedemos a integrar la expresión (5.3). La integración del lado izquierdo resulta trivial,

$$\int \sqrt{g_2} d\mathbf{x}_2 \cdots \int \sqrt{g_N} d\mathbf{x}_N \partial_t p(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) = \partial_t p_1(\mathbf{x}_1, t) = \frac{1}{N} \partial_t \rho(\mathbf{x}_1, t). \quad (5.31)$$

Para el primer término del lado derecho tenemos

$$\int \sqrt{g_2} d\mathbf{x}_2 \cdots \int \sqrt{g_N} d\mathbf{x}_N \left[D_0 \sum_{i=1}^N \Delta_{g,i} p(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) \right].$$

Si tomamos al n -ésimo término de la expresión con la n -ésima integral de la ecuación anterior, y expresamos de manera explícita el operador de Laplace-Beltrami, tenemos,

$$\int_{\Omega} \sqrt{g_N} d\mathbf{x}_N \left[\frac{1}{\sqrt{g_N}} \partial_{\alpha} (\sqrt{g_N} g_N^{\alpha\beta} \partial_{\beta} p) \right] = \int_{\Omega} \sqrt{g_N} d\mathbf{x}_N \nabla_{\alpha, N} \partial^{\alpha} p = \oint_{\partial\Omega} ds_N \partial_N^{\alpha} p = 0,$$

en donde hemos hecho uso del teorema de Stokes y considerado la conservación de la probabilidad, esto se traduce en que no hay partículas abandonando la región de interés. Teniendo en cuenta que existen $N - 1$ términos idénticos al anterior y todos ellos son nulos, obtenemos

$$\begin{aligned} \int \sqrt{g_2} d\mathbf{x}_2 \cdots \int \sqrt{g_N} d\mathbf{x}_N \left[D_0 \sum_{i=1}^N \Delta_{g,i} p \right] &= \int \sqrt{g_2} d\mathbf{x}_2 \cdots \int \sqrt{g_N} d\mathbf{x}_N D_0 \Delta_{g,1} p_1(\mathbf{x}_1, t) \\ &= D_0 \Delta_{g,1} p_1(\mathbf{x}_1, t) = \frac{D_0}{N} \Delta_{g,1} \rho(\mathbf{x}_1, t). \end{aligned} \quad (5.32)$$

Solo nos resta integrar el segundo término en el lado derecho de (5.3), para el cual tenemos

$$\begin{aligned}
I &= \frac{1}{\zeta} \int \sqrt{g_2} d\mathbf{x}_2 \cdots \int \sqrt{g_N} d\mathbf{x}_N \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \nabla_{\alpha,i} [g^{\alpha\beta} \partial_{\beta,i} \Phi(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) p] \\
&= \frac{1}{\zeta} \int \sqrt{g_2} d\mathbf{x}_2 \cdots \int \sqrt{g_N} d\mathbf{x}_N \left\{ \sum_{j=2}^N \nabla_{\alpha,1} [g^{\alpha\beta} \partial_{\beta,1} \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j) p] \right. \\
&\quad \left. + \sum_{i=2}^N \sum_{j \neq i}^N \nabla_{\alpha,i} [g^{\alpha\beta} \partial_{\beta,i} \Phi(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) p] \right\}.
\end{aligned}$$

Si para el segundo término en la integral consideramos la corriente

$$j_i^\alpha = \sum_{j \neq i}^N \partial_i^\alpha \Phi(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) p,$$

como el flujo de partículas debido a las interacciones, la aplicación del teorema de Stokes y la conservación de la probabilidad conducen a que este término es nulo de modo que sólo tenemos

$$I = \frac{1}{\zeta} \int \sqrt{g_2} d\mathbf{x}_2 \cdots \int \sqrt{g_N} d\mathbf{x}_N \sum_{j=2}^N \nabla_{\alpha,1} [g^{\alpha\beta} \partial_{\beta,1} \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_j) p].$$

Si tomamos el k -ésimo término en la expresión anterior, tenemos

$$\begin{aligned}
I_k &= \frac{1}{\zeta} \nabla_{\alpha,1} \int \sqrt{g_2} d\mathbf{x}_2 \cdots \int \sqrt{g_k} d\mathbf{x}_k \cdots \int \sqrt{g_N} d\mathbf{x}_N g^{\alpha\beta} \partial_{\beta,1} \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_k) p \\
&= \frac{1}{\zeta} \nabla_{\alpha,1} \int \sqrt{g_k} d\mathbf{x}_k g^{\alpha\beta} \partial_{\beta,1} \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_k) p_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_k, t) \\
&= \frac{1}{\zeta} \nabla_{\alpha,1} \left[p_1(\mathbf{x}_1, t) \int \sqrt{g_k} d\mathbf{x}_k g^{\alpha\beta} \partial_{\beta,1} \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_k) p_1(\mathbf{x}_k, t) g(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_k, t) \right].
\end{aligned}$$

Debido a que la expresión anterior integra sobre todos los posibles valores de \mathbf{x}_k , tenemos $N - 1$ términos idénticos, por lo cual si renombramos como \mathbf{x}' a las variables de integración tenemos

$$I = \frac{(N-1)}{N^2 \zeta} \nabla_{\alpha,1} \left[p_1(\mathbf{x}_1, t) \int \sqrt{g_k} d\mathbf{x}_k g^{\alpha\beta} \partial_{\beta,1} \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}') p_1(\mathbf{x}', t) g(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}', t) \right]. \quad (5.33)$$

Considerando los resultados de (5.31), (5.32) y (5.33), y renombrando la variable \mathbf{x}_1 como \mathbf{x} , tenemos que la ecuación de Smoluchowski (5.3) queda expresada en términos de los grados de libertad de sólo una partícula y el tiempo,

$$\partial_t \rho(\mathbf{x}, t) = D_0 \Delta_g \rho(\mathbf{x}, t) + \frac{(N-1)}{N \zeta} \nabla_\alpha \left[\rho(\mathbf{x}, t) \int \sqrt{g'} d\mathbf{x}' g^{\alpha\beta} \partial_\beta \Phi(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \rho(\mathbf{x}', t) g(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) \right]. \quad (5.34)$$

En la expresión anterior podemos identificar fácilmente al primer término del lado derecho como una contribución entrópica al movimiento de las partículas coloidales, esto es, una contribución emergente del comportamiento colectivo del solvente sobre la variedad; si consideramos que no hay potencial de interacción entre las partículas, se obtiene la expresión para la difusión de una partícula libre, la cual fue ampliamente estudiada en la referencia [4]. El segundo término del lado derecho en (5.34) puede identificarse como una contribución energética a la dinámica de las partículas coloidales, debido a su dependencia con el potencial de interacción. Sumadas a las contribuciones entrópicas y energéticas, los operadores diferenciales e integrales involucrados contienen los efectos de la geometría en la dinámica. Notemos, además, que si existe modo de conocer a priori la función de Van Hove $g(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t)$ a través de experimentos o simulaciones moleculares, entonces la integral que la contiene puede calcularse fácilmente con ayuda de métodos numéricos. Debido a la gran posibilidad de aplicaciones y la clara identificación de sus términos, la Ec. 5.34 constituye uno de los resultados más importantes de este trabajo de tesis.

5.4. Difusión en superficies

Si nos restringimos al estudio de sistemas confinados a superficies, entonces tendremos un conjunto de $2 \times N$ ecuaciones diferenciales estocásticas de Stratonovich,

$$dx_i^\alpha = \frac{1}{\zeta} \sum_{j \neq i} F_{ij}^\alpha dt + \sqrt{2D_0} e_{i,A}^\alpha dW_{i,A}(t),$$

en donde el proceso de Wiener para cada partícula $d\mathbf{W}_i(t)$ tiene tres componentes

$$d\mathbf{W}_i(t) = (dW_{i,1}(t), dW_{i,2}(t), dW_{i,3}(t))$$

de modo que el proceso de Wiener del sistema cumple que $\dim[d\mathbf{W}(t)] = 3N \times 1$. Mientras que los elementos del operador de proyección, $\hat{\mathbf{P}} = \text{diag}(e_{A,1}^\alpha, e_{A,2}^\alpha, \dots, e_{A,N}^\alpha)$, tienen la forma

$$e_A^\alpha = \begin{bmatrix} e^1 \\ e^2 \end{bmatrix} [e_1 \quad e_2 \quad e_3] = \begin{bmatrix} e_1^1 & e_2^1 & e_3^1 \\ e_1^2 & e_2^2 & e_3^2 \end{bmatrix}.$$

Dado que la expresión covariante de la ecuación de Smoluchowski no depende de la dimensión del sistema, en este caso sería igual a la Ec. (5.3), esto es,

$$\partial_t p = D_0 \sum_{i=1}^N \Delta_{g,i} p - \frac{1}{\zeta} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \nabla_{\alpha,i} (F_{ij}^\alpha p).$$

Lo mismo sucede para la ecuación de una partícula, por la cual tenemos

$$\partial_t \rho(\mathbf{x}, t) = D_0 \Delta_g \rho(\mathbf{x}, t) + \frac{(N-1)}{N\zeta} \nabla_\alpha \left[\rho(\mathbf{x}, t) \int \sqrt{g'} d\mathbf{x}' g^{\alpha\beta} \partial_\beta \Phi(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \rho(\mathbf{x}', t) g(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) \right] \quad (5.35)$$

La situación descrita en las líneas anteriores es representada en la Fig. 5.3.

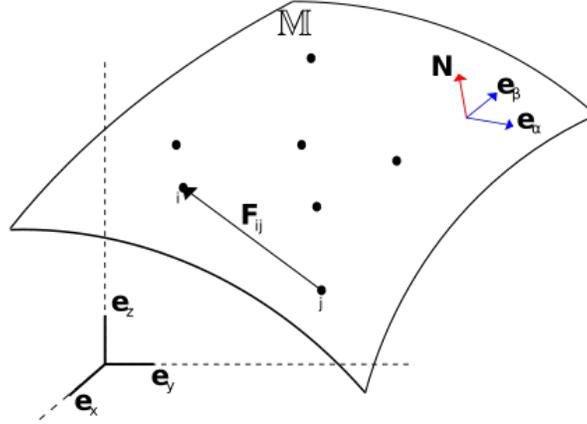


Figura 5.3: Partículas coloidales sobre una superficie \mathbb{M} de dimensión 2 embebida en \mathbb{R}^3 . La base del espacio tangente de \mathbb{M} consta de dos vectores, las partículas interactúan entre sí a través de la fuerza F_{ij} . La ilustración corresponde con la Ec. (5.35)

5.4.1. Presión en un sistema bidimensional Euclidiano

A continuación, deduciremos una expresión para relacionar la presión de un sistema coloidal en \mathbb{R}^2 con su función de distribución radial $g(r)$ basados en el texto de McQuarrie [30]. De la teoría de ensambles, sabemos que para un sistema la presión puede expresarse como

$$P = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q(N, A, T)}{\partial A} \right)_{N, T} \quad (5.36)$$

donde $Q(N, A, T)$ es la función de partición para el ensamble canónico y A es el área del sistema.

Ahora, la función de partición se relaciona la integral configuracional,

$$Z_N = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(r)}, \quad (5.37)$$

donde $U(r)$ es el potencial de interacción, a través de

$$Q = \frac{Z_N}{N \Lambda^{2N}}, \quad (5.38)$$

donde $\Lambda = \sqrt{\hbar^2 / m k_B T}$ es la longitud de onda térmica.

Entonces la presión puede expresarse como

$$\frac{P}{k_B T} = \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial A} \right)_{N, T} = \frac{1}{Z_N} \left(\frac{\partial Z_N}{\partial A} \right)_{N, T} \quad (5.39)$$

Podemos expresar la integral configuracional como

$$Z_N = \int_0^{A^{1/2}} \cdots \int_0^{A^{1/2}} e^{-\beta U} dx_1 dy_1 \cdots dx_N dy_N \quad (5.40)$$

si hacemos el cambio de variable $x_i = A^{1/2}x'_i$ y derivamos respecto al área tenemos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z_N}{\partial A} \right)_{N,T} &= N A^{N-1} \int_0^1 dx'_1 dy'_1 \cdots \int_0^1 dx'_N dy'_N e^{-\beta U} \\ &+ A^N \int_0^1 dx'_1 dy'_1 \cdots \int_0^1 dx'_N dy'_N \frac{\partial e^{-\beta U}}{\partial A}. \end{aligned} \quad (5.41)$$

Considerando que se trata de un potencial de interacción a pares tenemos

$$U = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \phi(r_{ij}), \quad (5.42)$$

con $r_{ij} = [(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2]^{1/2} = A^{1/2}[(x'_i - x'_j)^2 + (y'_i - y'_j)^2]^{1/2}$. Así

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z_N}{\partial A} \right)_{N,T} &= N A^{N-1} \int_0^1 dx'_1 dy'_1 \cdots \int_0^1 dx'_N dy'_N e^{-\beta U} \\ &- \frac{\beta A^N}{2A} \int_0^1 dx'_1 dy'_1 \cdots \int_0^1 dx'_N dy'_N \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} e^{-\beta U}. \end{aligned} \quad (5.43)$$

Cambiando a las variables originales e identificando a la densidad de partículas como $\rho = N/A$, tenemos

$$\left(\frac{\partial Z_N}{\partial A} \right)_{N,T} = \rho Z_N - \frac{1}{2A k_B T} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} e^{-\beta U}. \quad (5.44)$$

Ahora consideremos que una densidad de probabilidad reducida puede expresarse como

$$P_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{Z_N} \int d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U} \quad (5.45)$$

las cuales a su vez pueden relacionarse con la densidad de partículas a través de

$$\rho_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{N!}{(N-n)!} P_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (5.46)$$

Finalmente, recordemos que la densidad de n partículas puede expresarse como el producto de n densidades para una partícula y una función de correlación de g_n de orden n , es decir

$$\rho_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \rho^n g_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (5.47)$$

Considerando lo anterior, tenemos

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial A}\right)_{N,T} &= \rho - \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{2Ak_B T} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{d\phi(r_{12})}{dr_{12}} e^{-\beta U} \left[\frac{1}{Z_N} \int d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U} \right] \\
&= \rho - \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{2Ak_B T} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{d\phi(r_{12})}{dr_{12}} e^{-\beta U} P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\
&= \rho - \frac{\rho^2}{4Ak_B T} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{d\phi(r_{12})}{dr_{12}} g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).
\end{aligned} \tag{5.48}$$

Cambiando la variable de integración por el vector distancia e integrando la variable libre restante finalmente obtenemos que la presión viene dada por

$$P = k_B T \rho - \frac{1}{4} \rho^2 \int d\mathbf{r} r \frac{d\phi(r)}{dr} g(r). \tag{5.49}$$

La relación obtenida en la Ec. (5.49) será usada más adelante para generalizar el concepto de presión sobre una variedad.

5.4.2. Aproximaciones para potenciales de corto alcance

Una de las principales motivaciones para la obtención de la Ec. (5.35) es que su análoga en el caso Euclidiano permite expresar observable macroscópicas en términos de la densidad de una partícula [42]. Siguiendo estas ideas, definimos

$$\delta^\alpha(\mathbf{x}, t) = \frac{(N-1)}{Nk_B T} \rho(\mathbf{x}, t) \int \sqrt{g'} d\mathbf{x}' g^{\alpha\beta} \partial_\beta \Phi(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \rho(\mathbf{x}', t) g(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t), \tag{5.50}$$

con lo cual la ecuación de Smoluchowski puede escribirse como

$$\partial_t \rho(\mathbf{x}, t) = D_0 \nabla_\alpha [g^{\alpha\beta} \partial_\beta \rho(\mathbf{x}, t) + \delta^\alpha(\mathbf{x}, t)]. \tag{5.51}$$

Para continuar con el desarrollo, consideraremos que estamos trabajando con sistemas de partículas cuyo potencial de interacción es de corto alcance, es decir, que existe un radio de corte R_c después del cual el valor del potencial es prácticamente nulo. Esta consideración a su vez nos permite tomar una región en la superficie, $U \subset \mathbb{M}$, alrededor del punto \mathbf{x} , en la cual es posible unir a cualquier punto $\mathbf{x}' \in U$ con \mathbf{x} a través de una sola geodésica.

Si ahora consideramos $\mathbf{x}' = \mathbf{x}(\tau)$ y $\mathbf{x} = \mathbf{x}'(\tau = 0)$, en donde τ es un parámetro afín, entonces es posible expandir a la densidad $\rho(\mathbf{x}', t)$ a través de una serie de Taylor covariante [27]. Así

$$\rho(\mathbf{x}'(\tau), t) = \rho(\mathbf{x}'(0), t) + \tau \left[\frac{d}{d\tau} \rho(\mathbf{x}'(\tau), t) \right]_{\tau=0} = \rho(\mathbf{x}, t) + \tau \left[\frac{d}{d\tau} \rho(\mathbf{x}'(\tau), t) \right]_{\tau=0}.$$

Para la expresión en coordenadas de la derivada respecto a τ tenemos,

$$\frac{d}{d\tau}[\] = \frac{dx'^{\alpha}}{d\tau} \Big|_{\tau=0} \nabla_{\alpha'}[\] = \dot{x}'^{\alpha} \nabla_{\alpha'}[\],$$

mientras que la derivada de la función de Synge [28] puede expresarse como

$$\sigma^{\alpha'}(\mathbf{x}', \mathbf{x}) = \tau \frac{dx'^{\alpha}}{d\tau} \Big|_{\tau=0}.$$

Con lo cual obtenemos

$$\rho(\mathbf{x}'(\tau), t) = \rho(\mathbf{x}, t) + \sigma^{\alpha'}(\mathbf{x}', \mathbf{x}) \partial_{\alpha} \rho(\mathbf{x}, t), \quad (5.52)$$

en donde hemos considerado $\nabla_{\alpha} \phi = \partial_{\alpha} \phi$.

Ahora, tenemos que la densidad evoluciona más lento que la parte correspondiente a distancias pequeñas en la función de Van Hove, ésta última puede ser tomada como su valor de equilibrio para regiones entre \mathbf{x} y \mathbf{x}' [42], es decir

$$g(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) = g^{eq}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = g^{eq}(\mathbf{x}', \mathbf{x}), \quad \text{a la concentración } \rho = \rho\left(\frac{1}{2}(\mathbf{x} + \mathbf{x}'), t\right)$$

donde hemos aproximado a la densidad intermedia entre \mathbf{x} y \mathbf{x}' como la densidad en el punto intermedio de la distancia extrínseca entre ambos puntos. Consideramos que esta es una buena aproximación, ya que el desarrollo en serie del resto de los términos se está truncando a primer orden. Adicionalmente, al trabajar en $U \subset \mathbb{M}$ podemos considerar que la curvatura no es muy grande por lo cual la diferencia entre el punto intermedio de la geodésica que une \mathbf{x} y \mathbf{x}' y el punto intermedio entre su distancia extrínseca no será muy grande.

Si consideramos que estamos trabajando en una vecindad tal que las distancias geodésicas no exceden el radio de corte R_c se tiene que a esta escala de longitud el sistema no es totalmente homogéneo, por lo que deben existir diferencias entre las densidades $\rho\left(\frac{1}{2}(\mathbf{x} + \mathbf{x}'), t\right)$ y $\rho(\mathbf{x}, t)$, las cuales serán lo suficientemente pequeñas para poder aproximar a la función de distribución a pares a través de una serie de Taylor en términos de la densidad,

$$g^{eq}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \Big|_{\rho=\rho\left(\frac{1}{2}(\mathbf{x}+\mathbf{x}'), t\right)} = g^{eq}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{x}, t)} + \frac{\partial}{\partial \rho} g^{eq}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{x}, t)} \left[\rho\left(\frac{1}{2}(\mathbf{x} + \mathbf{x}'), t\right) - \rho(\mathbf{x}, t) \right]$$

Para expresar la densidad intermedia entre \mathbf{x} y \mathbf{x}' en términos de $\rho(\mathbf{x}, t)$ recurrimos a una expansión de Taylor covariante,

$$\rho\left(\frac{1}{2}(\mathbf{x} + \mathbf{x}'), t\right) = \rho(\mathbf{x}, t) + \sigma^{\alpha'}\left(\frac{1}{2}(\mathbf{x} + \mathbf{x}'), \mathbf{x}\right) \partial_{\alpha} \rho(\mathbf{x}, t).$$

Para la derivada de la función de Synge tenemos

$$\sigma^{\alpha'}\left(\frac{1}{2}(\mathbf{x} + \mathbf{x}'), \mathbf{x}\right) = \frac{1}{2}(0 + \tau) \frac{dx'^{\alpha}}{d\tau} \Big|_{\tau=0} = \frac{1}{2}\tau \frac{dx'^{\alpha}}{d\tau} \Big|_{\tau=0} = \frac{1}{2}\sigma^{\alpha'}(\mathbf{x}', \mathbf{x})$$

$$\implies \rho\left(\frac{1}{2}(\mathbf{x} + \mathbf{x}'), t\right) - \rho(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{2}\sigma^{\alpha'}(\mathbf{x}', \mathbf{x})\partial_{\alpha}\rho(\mathbf{x}, t).$$

De donde finalmente tenemos

$$g(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) = g^{eq}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') + \frac{1}{2} \frac{\partial g^{eq}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')}{\partial \rho(\mathbf{x}, t)} \sigma^{\alpha'}(\mathbf{x}', \mathbf{x}) \partial_{\alpha} \rho(\mathbf{x}, t) \quad (5.53)$$

Retomando la expresión (5.50) y sustituyendo en ella las expansiones (5.52) y (5.53) obtenemos,

$$\begin{aligned} \delta^{\alpha}(\mathbf{x}, t) = & \frac{1}{k_B T} \rho(\mathbf{x}, t) \int \sqrt{g'} d\mathbf{x}' g^{\alpha\beta} \partial_{\beta} \Phi(\mathbf{x}, \mathbf{x}') [\rho(\mathbf{x}, t) + \partial_{\mu} \rho(\mathbf{x}, t)] \\ & \times \left[g^{eq}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') + \frac{1}{2} \frac{\partial g^{eq}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')}{\partial \rho(\mathbf{x}, t)} \sigma^{\nu'}(\mathbf{x}', \mathbf{x}) \partial_{\nu} \rho(\mathbf{x}, t) \right]. \end{aligned}$$

En donde, tras realizar los productos y considerar que las primeras derivadas de las funciones de Syngge, $\sigma^{\mu'}(\mathbf{x}', \mathbf{x})$ y $\sigma^{\mu}(\mathbf{x}', \mathbf{x})$, son proporcionales a los vectores tangentes a la geodésica en los puntos \mathbf{x}' y \mathbf{x} , obtenemos,

$$\begin{aligned} \delta^{\alpha}(\mathbf{x}, t) = & -\frac{(N-1)}{Nk_B T} \partial_{\mu} \rho(\mathbf{x}, t) \frac{d}{d\rho(\mathbf{x}, t)} \left[\frac{1}{2} \rho^2(\mathbf{x}, t) \int \sqrt{g'} d\mathbf{x}' g^{\alpha\beta} \partial_{\beta} \Phi(\mathbf{x}, \mathbf{x}') g^{eq}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \sigma^{\mu}(\mathbf{x}', \mathbf{x}) \right] \\ & + \frac{(N-1)}{Nk_B T} [C^{(1)}(\mathbf{x}, t) + C^{(2)}(\mathbf{x}, t)], \end{aligned} \quad (5.54)$$

donde

$$C^{(1)}(\mathbf{x}, t) = \rho^2(\mathbf{x}, t) \int \sqrt{g'} d\mathbf{x}' g^{\alpha\beta} \partial_{\beta} \Phi(\mathbf{x}, \mathbf{x}') g^{eq}(\mathbf{x}, \mathbf{x}'),$$

$$C^{(2)}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{2} \rho(\mathbf{x}, t) \partial_{\mu} \rho(\mathbf{x}, t) \partial_{\nu} \rho(\mathbf{x}, t) \int \sqrt{g'} d\mathbf{x}' g^{\alpha\beta} \partial_{\beta} \Phi(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \frac{\partial g^{eq}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')}{\partial \rho(\mathbf{x}, t)} \sigma^{\mu'}(\mathbf{x}', \mathbf{x}) \sigma^{\nu'}(\mathbf{x}', \mathbf{x}),$$

son contribuciones adicionales que no aparecen en el caso Euclidiano [42] y son resultado de las características geométricas de la variedad.

Retomando el resultado anterior tenemos que la presión de un sistema termodinámico bidimensional se relaciona con observables estadísticas a través de

$$P = k_B T \rho - \frac{1}{4} \rho^2 \int d\mathbf{r} r \frac{d\Phi(r)}{dr} g(r).$$

Entonces, por analogía tenemos que al introducir un tensor de presión $P^{\alpha\mu}$ y considerar que la suma de los elementos de su traza deben coincidir con el valor escalar de la presión, tenemos que la ecuación (5.54) puede reescribirse como

$$\begin{aligned} \delta^{\alpha}(\mathbf{x}, t) = & -\frac{(N-1)}{N} g^{\alpha\beta} \partial_{\beta} \rho(\mathbf{x}, t) \\ & + \frac{(N-1)\beta}{N} \left[\frac{dP^{\alpha\mu}(\rho(\mathbf{x}, t))}{d\rho(\mathbf{x}, t)} \partial_{\mu} \rho(\mathbf{x}, t) + C^{(1)}(\mathbf{x}, t) + C^{(2)}(\mathbf{x}, t) \right] \end{aligned}$$

Con lo cual la ecuación de Smoluchowski resultante es

$$\begin{aligned} \partial_t \rho(\mathbf{x}, t) = D_0 \nabla_\alpha \left\{ \frac{1}{N} g^{\alpha\beta} \partial_\beta \rho(\mathbf{x}, t) \right. \\ \left. + \frac{(N-1)\beta}{N} \left[\frac{dP^{\alpha\mu}(\rho(\mathbf{x}, t))}{d\rho(\mathbf{x}, t)} \partial_\mu \rho(\mathbf{x}, t) + C^{(1)}(\mathbf{x}, t) + C^{(2)}(\mathbf{x}, t) \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.55)$$

En esta última expresión el número de partículas juega un papel importante, debido a que al trabajar con variedades cerradas sólo es posible colocar un número finito de partículas coloidales en ella. Sin embargo, si se considera que se pudieran tener $N \gg 1$ se tendría $1/N \rightarrow 0$, mientras que $(N-1)/N \rightarrow 1$ tal y como ocurre para suspensiones de muchas partículas en el caso abierto. Si adicionalmente consideramos que el espacio es plano, el tensor métrico resultaría en una delta de Kronecker y la derivada covariante ∇_α sería reemplazada por una derivada parcial, debido a que los símbolos de Christoffel para el espacio Euclidiano son nulos. Entonces, bajo estas consideraciones, los términos $C^{(1)}(\mathbf{x}, t)$ y $C^{(2)}(\mathbf{x}, t)$ resultan nulos gracias a la simetría del sistema, con lo que se recupera el resultado para el caso Euclidiano [42].

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

Las expresiones presentadas en el Capítulo 5 de este trabajo constituyen el punto de partida para una nueva metodología en la descripción de procesos difusivos de partículas interactuantes en variedades con curvatura. Podemos destacar los siguientes puntos:

- Las expresiones obtenidas hacen evidentes los efectos de la curvatura en la dinámica de los sistemas coloidales y su acoplamiento con las interacciones.
- Para sistemas a muy baja concentración se recuperan los resultados conocidos para difusión de partículas libres.
- Las expresiones covariantes son válidas en cualquier geometría, incluso para el caso plano, en este último se recuperan los resultados de la formulación clásica de la Mecánica Estadística en el caso Euclidiano.
- La ecuación (5.55) permite relacionar una observable termodinámica con el comportamiento microscópico del sistema, en el cual se incluyen las contribuciones geométricas.

Así, este trabajo de Tesis, permitió la construcción de un modelo general para la dinámica de objetos mesoscópicos constreñidos a un espacio curvo.

Entre los posibles desarrollos a futuro, se planea el desarrollo de un método de Monte Carlo extendido, basado en la función de densidad del sistema, Ec. (5.22). Los métodos de simulación basados en Monte Carlo típicamente son más rápidos que aquellos basados en dinámica Browniana, de modo que si dicho método llegara a desarrollarse este resultaría preferible a la modificación del algoritmo de Ermak-McCammon [19] para el cálculo de ciertas observables. Adicionalmente, la forma compacta de la ecuación de Smoluchowski (5.7) permite una descripción de la dinámica del sistema a partir de integrales de camino de Feynmann, como se realizó en la referencia [43]. Por otro lado, una implementación adecuada del Kernel del calor puede aprovecharse para el estudio de la dinámica a tiempo largos [27].

Si ahora consideramos la ecuación para la densidad de probabilidad de una partícula (5.34), está puede ser analizada a partir de la teoría de ecuaciones integrales. Si se conoce la función de van Hove $g(x, x', t)$ para un sistema, se espera que la ecuación en cuestión pueda

ser resuelta de un modo autoconsistente, como se ha hecho previamente para ecuaciones de Langevin generalizadas [44]. Además, también es posible realizar un análisis de casos límites en diversas geometrías gracias a la formulación covariante de las expresiones.

Además, se prevé que la ecuación (5.55) sea el punto de partida para el estudio de la separación espinodal tal y como ocurre en el caso plano [2]. Para el estudio de este fenómeno se propone el uso de las coordenadas normales de Riemann, las cuales como se mostró en el Capítulo 5 (5.22), permiten la identificación de las contribuciones de carácter geométrico a partir de desarrollos en serie.

Finalmente, la resolución de la Ec. (5.34), además de brindar la evolución de la densidad de probabilidad de un sistema coloidal en una variedad, permitiría el cálculo de observables dinámicas, entre las que podemos mencionar al desplazamiento geodésico cuadrático medio o la función de dispersión intermedia.

Apéndice A

Cálculos referentes a la dinámica a tiempos cortos

A.1. Evaluación del Hamiltoniano de interacción

La evaluación del Hamiltoniano de interacción, Ec. (5.16), se realiza empleando la teoría de perturbaciones estándar de la mecánica cuántica. Para ello es necesario la resolución de las integrales (5.19). A continuación se presentan los cálculos involucrados en este proceso.

Comencemos considerando los operadores a evaluar

$$\begin{aligned}\hat{O}_1 &= D_0\beta \left(\nabla_B \nabla_A \mathcal{F}^A - \frac{1}{6} \mathcal{R}_{BA} \mathcal{F}^A \right) y^B, \\ \hat{O}_2 &= \frac{D_0\beta}{6} (\mathcal{R}_{BA} \nabla_C \mathcal{F}^A) y^B y^C, \\ \hat{O}_3 &= iD_0\beta \mathcal{F}^A \hat{p}_A, \\ \hat{O}_4 &= iD_0\beta (\nabla_B \mathcal{F}^A) y^B \hat{p}_A, \\ \hat{O}_5 &= i\frac{D_0\beta}{2} (\nabla_B \nabla_C \mathcal{F}^A) y^B y^C \hat{p}_A, \\ \hat{O}_6 &= \frac{D_0}{3} \mathcal{R}_{CABD} \hat{p}^A y^C y^D \hat{p}^B,\end{aligned}$$

los cuales dan origen a integrales de la forma

$$I_i(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\xi}') = \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} \int d^D q K_0(p, \alpha_*) e^{i\boldsymbol{\xi}\cdot\mathbf{p}} \langle \mathbf{p} | \hat{O}_i | \mathbf{q} \rangle K_0(q, \alpha_*) e^{-i\boldsymbol{\xi}'\cdot\mathbf{q}}.$$

donde $\alpha_* = -\frac{D_0}{6} \mathcal{R} + D_0\beta \nabla_A \mathcal{F}^A$ y $K_0(p, \alpha) = 1/(iE + D_0p^2 + \alpha)$.

Ahora, recordemos que la representación del operador posición en el espacio de momentos viene dada a través de

$$\langle \mathbf{p} | y^B | \mathbf{q} \rangle = i \frac{\partial}{\partial q_B} \delta(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \quad (\text{A.1})$$

donde $\delta(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ es la delta de Dirac. Por otro lado, la representación del operador momento resulta trivial,

$$\langle \mathbf{p} | p^B | \mathbf{q} \rangle = q^B \delta(\mathbf{p}, \mathbf{q}). \quad (\text{A.2})$$

Si consideremos $\xi' = 0$, entonces la primera integral resulta

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_1(\xi, 0) &= \frac{I_1(\xi, 0)}{D_0 \beta (\nabla_B \nabla_A \mathcal{F}^A - \frac{1}{6} \mathcal{R}_{BA} \mathcal{F}^A)} \\ &= i \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} \int d^D q K_0(p, \alpha_*) e^{i\xi \cdot \mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial q_B} \delta(\mathbf{p}, \mathbf{q}) K_0(q, \alpha_*) \\ &= i \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} K_0(p, \alpha_*) e^{i\xi \cdot \mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial p_B} K_0(p, \alpha_*), \end{aligned}$$

integrando por partes y eliminando términos a la frontera, tenemos

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_1(\xi, 0) &= -i \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} K_0(p, \alpha_*) \frac{\partial}{\partial p_B} (K_0(p, \alpha_*) e^{i\xi \cdot \mathbf{p}}) \\ &= -\xi^B \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} K_0^2(p, \alpha_*) e^{i\xi \cdot \mathbf{p}} - i \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} K_0(p, \alpha_*) e^{i\xi \cdot \mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial p_B} K_0(p, \alpha_*), \end{aligned}$$

notamos que el segundo término es el negativo de \mathcal{I}_1 , de modo que

$$\mathcal{I}_1(\xi, 0) = \frac{1}{2} \xi^B \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} K_0^2(p, \alpha_*) e^{i\xi \cdot \mathbf{p}}. \quad (\text{A.3})$$

Finalmente, si retomamos la función

$$\mathcal{J}_1(\xi) = \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} K_0(p, \alpha_*) e^{\xi \cdot \mathbf{p}} = \mathcal{I}_0(\xi, 0),$$

la cual fue introducida en Capítulo 5. Y además, identificamos que

$$K_0^2(p, \alpha_*) = - \left. \frac{\partial K_0(p, \alpha)}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=\alpha_*},$$

podemos expresar a la Ec. (A.3) como

$$\mathcal{I}_1(\xi, 0) = -\frac{1}{2} \xi^B \left. \frac{\partial \mathcal{J}_1(\xi)}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=\alpha_*}. \quad (\text{A.4})$$

Para el segundo operador, se tiene

$$\mathcal{I}_2(\xi, 0) = \frac{I_2(\xi, 0)}{\frac{D_0 \beta}{6} (\mathcal{R}_{BA} \nabla_C \mathcal{F}^A)} = - \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} K_0(p, \alpha_*) e^{i\xi \cdot \mathbf{p}} \frac{\partial^2}{\partial p_B \partial p_C} K_0(p, \alpha_*), \quad (\text{A.5})$$

integrando por partes y despreciando términos no nulos,

$$\begin{aligned}\mathcal{I}_2(\boldsymbol{\xi}, 0) &= \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} \frac{\partial}{\partial p_B} (K_0(p, \alpha_*) e^{i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{p}}) \frac{\partial}{\partial p_C} K_0(p, \alpha_*) \\ &= \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} \left(e^{i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial p_B} K_0(p, \alpha_*) + K_0(p, \alpha_*) \frac{\partial}{\partial p_B} e^{i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{p}} \right) \frac{\partial}{\partial p_C} K_0(p, \alpha_*).\end{aligned}$$

Notemos que podemos expresar

$$\frac{\partial}{\partial p_\mu} K_0(p, \alpha_*) = -\frac{2D_0 p^\mu}{(iE + D_0 p^2 + \alpha_*)^2} = -2D_0 p^\mu K_0^2(p, \alpha_*)$$

con lo cual podemos expresar la Ec. (A.5) como

$$\begin{aligned}\mathcal{I}_2(\boldsymbol{\xi}, 0) &= \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} \left(4D_0^2 p^B p^C K_0^4(p, \alpha_*) e^{i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{p}} - 2D_0 p^C K_0^3(p, \alpha_*) \frac{\partial}{\partial p_B} e^{i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{p}} \right) \\ &= 8D_0 \partial^B \partial^C \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} K_0^4(p, \alpha_*) e^{i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{p}} + 2D_0 \delta^{BC} \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} K_0^3(p, \alpha_*) e^{i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{p}} \quad (\text{A.6}) \\ &= 8D_0 \partial^B \partial^C \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^3 \mathcal{J}_1(\boldsymbol{\xi})}{\partial^3 \alpha} \right]_{\alpha=\alpha_*} + 2D_0 \delta^{BC} \left[\frac{-1}{6} \frac{\partial^2 \mathcal{J}_1(\boldsymbol{\xi})}{\partial^2 \alpha} \right]_{\alpha=\alpha_*}\end{aligned}$$

Para la tercera integral, tras realizar la integral que involucra a la delta de Dirac, tenemos

$$\mathcal{I}_3(\boldsymbol{\xi}, 0) = \frac{I_3(\boldsymbol{\xi}, 0)}{iD_0 \beta \mathcal{F}^A} = \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} K_0^2(p, \alpha_*) e^{i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{p}} p_A. \quad (\text{A.7})$$

Teniendo en cuenta que

$$\partial_A e^{i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{p}} = i p_A e^{i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{p}},$$

podemos expresar la Ec. (A.7) como

$$\mathcal{I}_3(\boldsymbol{\xi}, 0) = i \partial_A \left. \frac{\partial \mathcal{J}_1(\boldsymbol{\xi})}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=\alpha_*}. \quad (\text{A.8})$$

Resolvamos ahora la integral correspondiente con $\hat{\mathcal{O}}_4$,

$$\begin{aligned}\mathcal{I}_4(\boldsymbol{\xi}, 0) &= \frac{I_4(\boldsymbol{\xi}, 0)}{iD_0 \beta (\nabla_B \mathcal{F}^A)} = i \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} K_0(p, \alpha_*) e^{i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial p_B} (p_A K_0(p, \alpha_*)) \\ &= i \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} K_0(p, \alpha_*) e^{i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{p}} \left(\delta_A^B K_0(p, \alpha_*) + p_A \frac{\partial}{\partial p_B} K_0(p, \alpha_*) \right) \\ &= i \delta_A^B \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} K_0^2(p, \alpha_*) e^{i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{p}} - i \partial_A \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} K_0(p, \alpha_*) e^{i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial p_B} K_0(p, \alpha_*) \\ &= -i \delta_A^B \left. \frac{\partial \mathcal{J}_1(\boldsymbol{\xi})}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=\alpha_*} + \frac{i}{2} \partial_A \xi^B \left. \frac{\partial \mathcal{J}_1(\boldsymbol{\xi})}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=\alpha_*} \\ &= \frac{i}{2} \xi^B \partial_A \left. \frac{\partial \mathcal{J}_1(\boldsymbol{\xi})}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=\alpha_*} - \frac{i}{2} \delta_A^B \left. \frac{\partial \mathcal{J}_1(\boldsymbol{\xi})}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=\alpha_*}.\end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Por otro lado, para la quinta integral se tiene

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_5(\boldsymbol{\xi}, 0) &= \frac{I_5(\boldsymbol{\xi}, 0)}{i \frac{D_0 \beta}{2} (\nabla_B \nabla_C \mathcal{F}^A)} = - \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} K_0(p, \alpha_*) e^{i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{p}} \frac{\partial^2}{\partial p_B \partial p_C} (p_A K_0(p, \alpha_*)) \\ &= - \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} K_0(p, \alpha_*) e^{i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{p}} \left(\delta_A^C \frac{\partial}{\partial p_B} K_0(p, \alpha_*) + \delta_A^B \frac{\partial}{\partial p_C} K_0(p, \alpha_*) \right. \\ &\quad \left. + p_A \frac{\partial^2}{\partial p_B \partial p_C} K_0(p, \alpha_*) \right), \end{aligned}$$

identificando que los términos involucrados son similares a \mathcal{I}_1 y \mathcal{I}_2 , tenemos

$$\mathcal{I}_5(\boldsymbol{\xi}, 0) = \frac{i}{2} \left(\delta_A^C \xi^B \frac{\partial \mathcal{J}_1(\boldsymbol{\xi})}{\partial \alpha} \Big|_{\alpha=\alpha_*} + \delta_A^B \xi^C \frac{\partial \mathcal{J}_1(\boldsymbol{\xi})}{\partial \alpha} \Big|_{\alpha=\alpha_*} + 2\partial_A \mathcal{I}_2(\boldsymbol{\xi}, 0) \right) \quad (\text{A.10})$$

Finalmente, para la sexta integral tenemos

$$\mathcal{I}_6(\boldsymbol{\xi}, 0) = \frac{I_6(\boldsymbol{\xi}, 0)}{\frac{D_0}{3} \mathcal{R}_{CABD}} = - \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} K_0(p, \alpha_*) e^{i\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{p}} p^A \frac{\partial^2}{\partial p_C \partial p_D} (p^B K_0(p, \alpha_*)), \quad (\text{A.11})$$

si desarrollamos el término que involucra a los operadores en el integrando, obtenemos

$$p^A \frac{\partial^2}{\partial p_C \partial p_D} (p^B K_0(p, \alpha_*)) = K_1 (\delta^{DB} p^A p^C + \delta^{BC} p^A p^D + \delta^{CD} p^A p^B) + K_2 p^A p^B p^C p^D,$$

en donde hemos utilizado las funciones $K_1 = -2D_0 K_0^2$ y $K_2 = 8D_0^2 K_0^3$. Ahora, notemos que el resultado será un tensor simétrico respecto a los índices B y D , mientras que el tensor de Riemann involucrado en $I_6(\boldsymbol{\xi}, 0)$ es antisimétrico respecto a éstos índices, de modo que la contribución de I_6 es nula.

Si introducimos las funciones

$$\mathcal{J}_n = \frac{(-1)^{n-1}}{(n-1)!} \frac{\partial^{n-1}}{\partial \alpha^{n-1}} \mathcal{J}_1 \Big|_{\alpha=\alpha_*} \quad (\text{A.12})$$

los resultados pueden expresarse como

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_0(\boldsymbol{\xi}, 0) &= \mathcal{J}_1(\boldsymbol{\xi}) \\ \mathcal{I}_1(\boldsymbol{\xi}, 0) &= -\frac{1}{2} \xi^B \mathcal{J}_2(\boldsymbol{\xi}), \\ \mathcal{I}_2(\boldsymbol{\xi}, 0) &= 8D_0^2 \partial^B \partial^C \mathcal{J}_4(\boldsymbol{\xi}) + 2D_0 \delta^{BC} \mathcal{J}_3(\boldsymbol{\xi}), \\ \mathcal{I}_3(\boldsymbol{\xi}, 0) &= -i \partial_A \mathcal{J}_2(\boldsymbol{\xi}), \\ \mathcal{I}_4(\boldsymbol{\xi}, 0) &= \frac{i}{2} \xi^B \partial_A \mathcal{J}_2(\boldsymbol{\xi}) - \frac{i}{2} \delta_A^B \mathcal{J}_2(\boldsymbol{\xi}), \\ \mathcal{I}_5(\boldsymbol{\xi}, 0) &= \frac{i}{2} [\xi^C \delta_A^B + \xi^B \delta_A^C] \mathcal{J}_2(\boldsymbol{\xi}) + i \partial_A \mathcal{I}_2(\boldsymbol{\xi}, 0), \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

A.2. Transformada de Fourier inversa de la densidad de probabilidad

La resolución de la densidad de probabilidad a través de teoría de perturbaciones conduce a la solución

$$\bar{p}(\boldsymbol{\xi}, 0, E) = \sum_{i=0}^5 I_i(\boldsymbol{\xi}, 0, E) \quad (\text{A.14})$$

en donde hemos expresado explícitamente la dependencia I_i respecto de la energía.

La solución anterior se encuentra en el espacio de Fourier, de modo que para obtener la solución en el dominio temporal es necesario realizar la transformada inversa

$$\bar{p}(\boldsymbol{\xi}, 0, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi} e^{iEt} \left(\sum_{i=0}^5 I_i(\boldsymbol{\xi}, 0, E) \right). \quad (\text{A.15})$$

Cada uno de los términos involucrados en $\bar{p}(\boldsymbol{\xi}, 0, t)$ puede ser evaluado promoviendo E a una variable compleja z , de modo que es posible emplear la fórmula integral de Cauchy [45] al identificar que las integrales son del tipo

$$\oint_{\gamma} \frac{dz}{2\pi i} \frac{e^{zt}}{z + A} = e^{-At}, \quad (\text{F.16})$$

donde γ es semicírculo orientado en sentido horario en la mitad izquierda del plano complejo encerrando al polo $z_0 = -A$ (Fig. F.1).

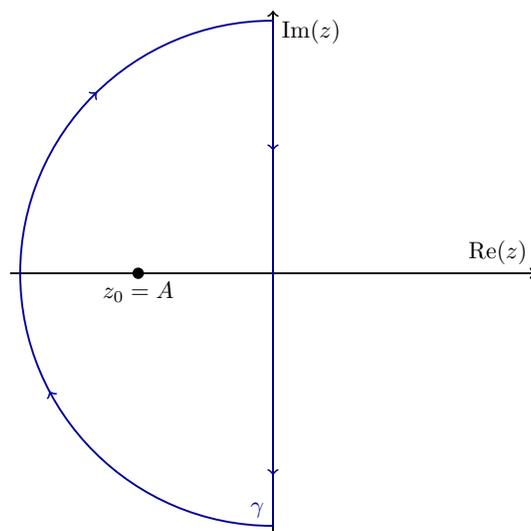


Figura F.1: Contorno de integración empleado en la Ec. (F.16).

Calculemos la contribución debida a $I_0(\boldsymbol{\xi}, 0)$,

$$\begin{aligned}\bar{p}_0(\boldsymbol{\xi}, 0, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi} e^{iEt} \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} e^{i\boldsymbol{\xi}\cdot\mathbf{p}} \frac{1}{iE + D_0 p^2 - \frac{D_0}{6} \mathcal{R} + D_0 \beta \nabla_A \mathcal{F}^A} \\ &= e^{\frac{D_0}{6} \mathcal{R} t - D_0 \beta \nabla_A \mathcal{F}^A t} \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} e^{-D_0 p^2 t + i\boldsymbol{\xi}\cdot\mathbf{p}} \\ &= \frac{1}{(4\pi D_0 t)^{D/2}} e^{-\frac{\boldsymbol{\xi}^2}{4D_0 t} + D_0 t \left(\frac{\mathcal{R}}{6} - \beta \nabla_A \mathcal{F}^A \right)}\end{aligned}$$

en donde hemos usado la expresión (2.3.1). El resto de términos en la integral se resuelven de manera análoga al caso anterior.

Bibliografía

- [1] R.K. Pathria. *Statistical Mechanics*. International series of monographs in natural philosophy. Elsevier Science & Technology Books, 1972.
- [2] Jan K.G. Dhont. *An Introduction to Dynamics of Colloids*. ISSN. Elsevier Science, 1996.
- [3] A. Einstein. Zur theorie der brownschen bewegung. *Annalen der Physik*, 324(2):371–381, 1906.
- [4] Pavel Castro-Villarreal. Brownian motion meets riemann curvature. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2010(08):P08006, aug 2010.
- [5] Leonardo Apaza and Mario Sandoval. Active matter on riemannian manifolds. *Soft Matter*, 14:9928–9936, 2018.
- [6] Alejandro Villada-Balbuena, Antonio Ortiz-Ambriz, Pavel Castro-Villarreal, Pietro Tierno, Ramón Castañeda Priego, and José Miguel Méndez-Alcaraz. Single-file dynamics of colloids in circular channels: Time scales, scaling laws and their universality. *Phys. Rev. Res.*, 3:033246, Sep 2021.
- [7] Yariv Kafri, David K. Lubensky, and David R. Nelson. Dynamics of molecular motors with finite processivity on heterogeneous tracks. *Phys. Rev. E*, 71:041906, Apr 2005.
- [8] Sujit Basak, Sengupta Sengupta, and Krishnananda Chattopadhyay. Understanding biochemical processes in the presence of sub-diffusive behavior of biomolecules in solution and living cells. *Biophysical Reviews*, 11:851–872, 2019.
- [9] Tadashi Ando and Jeffrey Skolnick. Crowding and hydrodynamic interactions likely dominate in vivo macromolecular motion. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(43):18457–18462, 2010.
- [10] Francis J. Alenghat and David E. Golan. Chapter three - membrane protein dynamics and functional implications in mammalian cells. In Vann Bennett, editor, *Functional Organization of Vertebrate Plasma Membrane*, volume 72 of *Current Topics in Membranes*, pages 89–120. Academic Press, 2013.

- [11] Sivaramakrishnan Ramadurai, Andrea Holt, Victor Krasnikov, Geert van den Bogaart, J. Antoinette Killian, and Bert Poolman. Lateral diffusion of membrane proteins. *Journal of the American Chemical Society*, 131(35):12650–12656, 2009. PMID: 19673517.
- [12] R. Hołyst, D. Plewczyński, A. Aksimentiev, and K. Burdzy. Diffusion on curved, periodic surfaces. *Phys. Rev. E*, 60:302–307, Jul 1999.
- [13] Jordi Faraudo. Diffusion equation on curved surfaces. i. theory and application to biological membranes. *The Journal of Chemical Physics*, 116(13):5831–5841, 2002.
- [14] Yaning Zhong, Luyang Zhao, Paul M. Tyrlik, and Gufeng Wang. Investigating diffusing on highly curved water–oil interface using three-dimensional single particle tracking. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(14):8023–8032, 2017.
- [15] Abraham Montañez Rodríguez and P. González-Mozuelos. Spectral analysis of the collective diffusion of brownian particles confined to a spherical surface. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 574:126012, 04 2021.
- [16] Fabio Manca, Pierre-Michel Déjardin, and Stefano Giordano. Statistical mechanics of holonomic systems as a brownian motion on smooth manifolds. *Annalen der Physik*, 528(5):381–393, 2016.
- [17] Pavel Castro-Villarreal. Intrinsic and extrinsic measurement for brownian motion. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2014(5):P05017, may 2014.
- [18] Pavel Castro-Villarreal and Francisco J. Sevilla. Active motion on curved surfaces. *Phys. Rev. E*, 97:052605, May 2018.
- [19] Pavel Castro-Villarreal, Alejandro Villada-Balbuena, José Miguel Méndez-Alcaraz, Ramón Castañeda-Priego, and Sendic Estrada-Jiménez. A brownian dynamics algorithm for colloids in curved manifolds. *The Journal of Chemical Physics*, 140(21):214115, 2014.
- [20] Donald L. Ermak and J. A. McCammon. Brownian dynamics with hydrodynamic interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 69(4):1352–1360, 08 2008.
- [21] O. A. Ramírez-Garza, J. M. Méndez-Alcaraz, and P. González-Mozuelos. Structural and dynamic inhomogeneities induced by curvature gradients in elliptic colloidal halos of paramagnetic particles. *The Journal of Chemical Physics*, 146(19):194903, 2017.
- [22] C. Gardiner. *Stochastic Methods: A Handbook for the Natural and Social Sciences*. Springer Series in Synergetics. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [23] M.P. do Carmo. *Differential Geometry of Curves and Surfaces: Revised and Updated Second Edition*. Dover Books on Mathematics. Dover Publications, 2016.
- [24] G. Lugo. *Differential Geometry in Physics*. University of North Carolina Wilmington. William Madison Randall Library, 2021.

- [25] S. Montiel, A. Ros, and D.G. Babbitt. *Curves and Surfaces*. Graduate studies in mathematics. American Mathematical Society, 2009.
- [26] T. Frankel. *The Geometry of Physics: An Introduction*. Cambridge University Press, 2011.
- [27] Ivan Avramidi. *Heat Kernel Method and its Applications*. Birkhäuser Cham, 11 2015.
- [28] J.L. Synge. *Relativity: The General Theory*. Number v. 1 in North-Holland series in physics. North-Holland Publishing Company, 1960.
- [29] Mikio Nakahara. *Geometry, topology, and physics*. Graduate student series in physics. Institute of Physics Publishing, 2nd ed edition, 2003.
- [30] D.A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Chemistry Series. Harper & Row, 1975.
- [31] Kiyosi Itô. Stochastic integral. *Proceedings of the Imperial Academy*, 20(8):519 – 524, 1944.
- [32] Kiyosi Itô. On a stochastic integral equation. *Proceedings of the Japan Academy*, 22(2):32 – 35, 1946.
- [33] Kiyosi Itô. On a formula concerning stochastic differentials. *Nagoya Mathematical Journal*, 3:55–65, 1951.
- [34] T.T. Soong. *Random Differential Equations in Science and Engineering*. Mathematics in science and engineering. Academic Press, 1973.
- [35] N. Zettili. *Quantum Mechanics: Concepts and Applications*. Wiley, 2009.
- [36] Don S. Lemons and Anthony Gythiel. Paul Langevin’s 1908 paper “On the Theory of Brownian Motion” [“Sur la théorie du mouvement brownien,” C. R. Acad. Sci. (Paris) 146, 530–533 (1908)]. *American Journal of Physics*, 65(11):1079–1081, 11 1997.
- [37] H. Goldstein. *Classical Mechanics*. Addison-Wesley series in physics. Addison-Wesley Publishing Company, 1980.
- [38] Kiyosi Itô. Stochastic differential equations in a differentiable manifold. *Nagoya Mathematical Journal*, 1(none):35 – 47, 1950.
- [39] Pavel Castro-Villarreal, César O. Solano-Cabrera, and Ramón Castañeda-Priego. Covariant description of the colloidal dynamics on curved manifolds [submitted]. 2023.
- [40] Bryce S DeWitt. *Dynamical theory of groups and fields*. Documents on modern physics. Gordon and Breach, no earlier edition stated edition, 1965.
- [41] Pavel Castro-Villarreal and R. Ruiz-Sánchez. Pseudomagnetic field in curved graphene. *Phys. Rev. B*, 95:125432, Mar 2017.

- [42] Jan K.G. Dhont. *Dynamics of Colloids*, volume 94 of *Reihe Schlüsseltechnologien*, pages B1; 1–40. Schriften des FZ-Jülich, Jülich, Feb 2015.
- [43] Pavel Castro-Villarreal, Claudio Contreras-Aburto, Sendic Estrada-Jiménez, Idrish Huet-Hernández, and Oscar Vázquez-Rodríguez. Single file diffusion meets feynman path integral. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2021(9):093208, sep 2021.
- [44] Laura Yeomans-Reyna and Magdaleno Medina-Noyola. Self-consistent generalized langevin equation for colloid dynamics. *Phys. Rev. E*, 64:066114, Nov 2001.
- [45] J.W. Brown and R.V. Churchill. *Complex Variables and Applications*. Brown-Churchill series. McGraw-Hill Higher Education, 2004.



Universidad
de Guanajuato

León, Guanajuato, 4 de Julio de 2023.

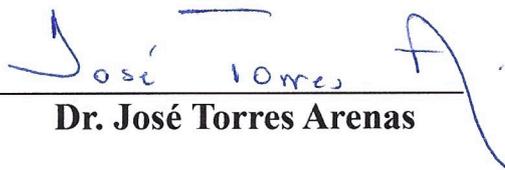
Dr. David Y. Delepine
Director
División de Ciencias e Ingenierías, CLE
PRESENTE

Por este conducto me permito comunicarle que, en relación a la tesis: **“Formalismo de Smoluchowski en espacios curvos”**, que presenta el licenciado **César Osvaldo Solano Cabrera** para obtener el grado de Maestro en Física, he leído detenidamente el documento, aportando sugerencias, correcciones, y discutido ampliamente su contenido con el alumno.

Después de lo anterior expreso mi conformidad con su contenido considerando el trabajo de un buen nivel como trabajo de maestría, no teniendo inconveniente en que el mencionado trabajo sea defendido por el interesado cuando a él convenga.

Sin otro particular, aprovecho la presente para enviarle cordiales saludos.

ATENTAMENTE
“LA VERDAD OS HARÁ LIBRES”


Dr. José Torres Arenas



Universidad
de Guanajuato

Asunto: Revisión de Tesis de maestría.

León, Gto., a 26 de Junio del 2023.

Dr. David Delepine
Director de la DCI-UG
Campus León.

Por medio de la presente quiero responder a la solicitud de revisión del trabajo de tesis titulado: "**Formalismo de Smoluchowski en espacios curvos**", realizado por César Osvaldo Solano Cabrera.

Después de leer el trabajo en cual el objetivo se central es describir la dinámica de partículas coloidales en espacios curvos. Considero que el trabajo es interesante y de relevancia en área.

Por lo mencionado anteriormente creo que el trabajo de tesis es acorde para obtener el grado de maestro en física y esta listo para defensa pública.

Sin más por el momento

Atentamente

Dr. Oscar Miguel Sabido Moreno.

C.c.p. Archivo

DIVISION DE CIENCIAS E INGENIERÍAS, CAMPUS LEÓN

Loma del Bosque 103, Fracc. Lomas del Campestre C.P. 37150 León, Gto., Ap. Postal E-143 C.P. 37000 Tel. (477) 788-5100
Fax: (477) 788-5100 ext. 8410, <http://www.fisica.ugto.mx>



Tuxtla Gutiérrez, Chiapas
4 de julio de 2023

Director Dr. David Yves Ghislain Delepine
División de Ciencias e Ingenierías
Universidad de Guanajuato

Estimado Dr. Delepine:

Por medio de este conducto le informo que he leído y discutido ampliamente el trabajo de tesis titulado **“Formalismo de Smoluchowski en espacios curvos”** desarrollado por el **L. en F. César Osvaldo Solano Cabrera** para obtener el grado de Maestro en Física y dirigido por un servidor como Director de Tesis y por el Dr. Ramón Castañeda Priego como Co-Director de Tesis. En el trabajo de tesis, César dedujo la ecuación de Smoluchowski para un sistema de partículas interactuantes en un espacio curvo y obtuvo una expresión universal para el comportamiento de la dinámica del sistema coloidal en el régimen de tiempos cortos. Este trabajo resulta de interés e impacto para la comunidad de física estadística y física de la materia condensada blanda. Finalmente, quiero comentarle que estoy satisfecho con el contenido de la tesis, los resultados obtenidos y, principalmente, por el conocimiento adquirido y generado por César, por lo que no tengo ningún inconveniente para que se lleve a cabo la defensa de la tesis.

Sin otro particular por el momento, me despido enviándole un cordial saludo.

Atentamente
“Por la conciencia de la necesidad de servir”



DR. PAVEL CASTRO VILLAREAL
Director de Tesis
Profesor de Tiempo Completo
Facultad de Ciencias en Física y Matemáticas

FCFM- UNACH – Ciudad Universitaria, Carretera Emiliano Zapata Km 8, Rancho San Francisco, Tuxtla Gutiérrez.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Área Académica de Matemáticas y Física

Department of Physics and Mathematics

Mineral de la Reforma, Hgo. a 05 de julio de 2023

Asunto: Carta de autorización para la defensa de Tesis

Director Dr. David Yves Ghislain Delepine
División de Ciencias e Ingenierías
Universidad de Guanajuato

Estimado Dr. Delepine:

Por medio de este conducto le informo que he leído y discutido ampliamente el trabajo de tesis titulado “Formalismo de Smoluchowski en espacios curvos” desarrollado por César Osvaldo Solano Cabrera para obtener el grado de Maestro en Física y dirigido por los Drs. Pavel Castro Villarreal y Ramón Castañeda Priego. En el trabajo de Tesis, César propuso un marco teórico para la descripción de la dinámica de partículas coloidales en espacios curvos a través de una formulación covariante de la ecuación de Smoluchowski. Este trabajo resulta de interés e impacto para la comunidad de física de la materia condensada suave. Estoy satisfecho con el contenido de la Tesis y la presentación final de la misma luego de atender los comentarios vertidos durante su revisión. Estoy de acuerdo en que se lleve a cabo la defensa de la Tesis.

Sin otro particular por el momento, me despido enviándole un cordial saludo.

Atentamente
“Amor, Orden y Progreso”

Dr. Fernando Donado Pérez
Profesor-Investigación

Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 6164
Fax 2109
aamyf_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx