



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICA), PLAN 4078

DINÁMICA DE FLUCTUACIONES HIDRODINÁMICAS Y DISPERSIÓN
DE LUZ EN FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:
CRESCENCIO PRIEGO GARCÍA

TUTOR PRINCIPAL:
DR. ROSALÍO FERNANDO RODRÍGUEZ ZEPEDA (IF, UNAM)

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DR. FRANCISCO JAVIER SEVILLA PÉREZ (IF, UNAM)
DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA (IIM, UNAM)

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

NOVIEMBRE 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

*-¡Pronto! ¡Pronto!- gritó la turba afligida;
-no perdamos tiempo en la indolencia,
para alcanzar de gracia nueva vida.-*

Dante Alighieri, La Divina Comedia

Quiero agradecer a todas las personas que siempre me estuvieron apoyando y que seguirán apoyándome de manera incondicional, me refiero a mi padre, mi madre y mi hermana. También quiero agradecer a todos mis profesores que desde la primaria, secundaria, preparatoria y por supuesto en la UNAM, se esforzaron por enseñar y transmitir sus conocimientos, que han sido tan valiosos en mi vida personal y que me permitieron alcanzar poco a poco mis metas.

Introducción

Crear un trabajo original es realmente complicado sobre todo cuando se trata de una disciplina tan estudiada como es la mecánica estadística fuera de equilibrio y la mecánica de fluidos newtonianos y no newtonianos, y aún así siempre hay ideas que aún no han sido exploradas y resultados que se desconocen.

En la presente tesis partimos una teoría mesoscópica de medio continuo para describir las fluctuaciones de las variables termodinámicas de un fluido o un sólido viscoelástico, así como diversas propiedades de transporte. La teoría consiste en tres ecuaciones fundamentales, la ecuación de continuidad, la ecuación de movimiento de un fluido viscoelástico y la ecuación de la energía o en su defecto, una ecuación para la anisotropía de la polarizabilidad llamada ecuación cinética. Dicha teoría fue desarrollada inicialmente por C. H. Wang y sus colaboradores y nuestro punto de partida son precisamente sus formulaciones y sus resultados experimentales. Siguiendo las pautas que nos da en varios de sus artículos sobre fluidos viscoelásticos y líquidos super-enfriados, resolvemos las ecuaciones mencionadas anteriormente en un espacio dual dado por la transformada de Fourier-Laplace. El propósito es conocer el factor de estructura y en última instancia el espectro de dispersión de luz de un fluido viscoelástico para así compararlo con los resultados experimentales que él mide para sustancias como el salol u el o-terfenil. Además presentamos una reformulación de su teoría en términos de una ecuación estocástica, a saber, la ecuación de Langevin generalizada. Mostramos que esta reformulación da, por una parte, los mismos resultados teóricos obtenidos siguiendo la formulación no estocástica de Wang; por otra parte, nuestro método permite el cálculo de otras cantidades esenciales, como la función de correlación de densidades o velocidades para dos tiempos distintos y sus desviaciones estándar.

El análisis detallado del método de Wang nos permitió, entre otras cosas:

- Constatar que el factor de estructura de un fluido viscoelástico tiene una forma funcional que se repite en varios límites termodinámicos.
- Encontrar una forma para construir el espectro de dispersión de luz de un fluido viscoelástico a partir del factor de estructura de un fluido puramente viscoso.
- Construir el espectro de un fluido viscoelástico con acoplamiento rotación- traslación (acoplamiento R-T) a partir del factor de estructura de un fluido puramente viscoelástico.

- Comprobar que nuestra generalización estocástica conduce al mismo espectro para un fluido viscoelástico sin acoplamiento R-T.
- Comparar de manera cualitativa y cuantitativa los espectros de dispersión de luz teóricos con los resultados experimentales para el caso viscoelástico con acoplamiento R-T.

Podemos decir que la concordancia entre la teoría y el experimento es muy buena. De manera cualitativa, las funciones que expresan el espectro de dispersión de luz exhiben el mismo comportamiento que se encuentra en el experimento. De manera cuantitativa, dichas funciones se usan para ajustar los datos experimentales y se puede comprobar minimizan drásticamente el error de la regresión. Cabe mencionar que los datos experimentales de C. H. Wang son cruciales para poder verificar su formalismo y el nuestro.

En resumen, nuestra teoría nos ha permitido calcular el espectro de luz de un fluido viscoelástico de manera estocástica, en un experimento de dispersión de luz. Las ecuaciones son contrastadas con los datos experimentales y se elaboran las conclusiones pertinentes. Se verifica la teoría de Wang y se proponen modelos teóricos más sofisticados que permiten encontrar formas funcionales del espectro de luz más generales.

Para exponer las ideas anteriores de manera detallada se dedican varios capítulos para construir y entender todo el aparato teórico que nos permite calcular el espectro de un fluido viscoelástico. La estructura general de la tesis es la siguiente:

- Capítulo 1: Viscoelasticidad. Pretende dar una breve introducción a la naturaleza del comportamiento viscoelástico, aquí se plantean las ecuaciones fundamentales de la teoría viscoelástica lineal.
- Capítulo 2: Dispersión de luz. Se discute, a partir de la teoría electromagnética, la teoría de dispersión de luz y se deducen las ecuaciones que son el puente entre la ecuaciones hidrodinámicas y las cantidades medibles en el laboratorio; además se describe a grandes rasgos como se lleva a cabo un experimento de dispersión de luz en el laboratorio.
- Capítulo 3: Teoría de Wang y Fisher. Este capítulo es fundamental ya que se discute el artículo de Wang y Fisher, ver [35], en el cuál se expone el método seguido por los autores para dar solución a las ecuaciones de la teoría viscoelástica lineal. Dicho método se aplica para encontrar el factor de estructura de un fluido puramente viscoso y luego se muestra como se puede generalizar al caso viscoelástico.
- Capítulo 4: Teoría estocástica. Se da una breve introducción a la naturaleza estocástica de los fluidos, se explica el movimiento browniano y la ecuación de Langevin. Se demuestra que el factor de estructura puede ser obtenido de las ecuación de Langevin y se compara con el resultado obtenido en capítulo anterior.

- Capítulo 5: Acoplamiento Rotación-Traslación. Cuando se estudia un fluido cuyo movimiento intramolecular involucra la traslación o la torsión de grupos grandes de moléculas anisotrópicas, su espectro de dispersión de luz difiere al calculado para un fluido viscoelástico. Una de las generalizaciones que hace C. H. Wang es introducir en las ecuaciones hidrodinámicas módulos que consideran el acoplamiento rotación-traslación de las moléculas en el fluido, para predecir de manera correcta su espectro de luz. Se da una muy breve justificación de tales ecuaciones y se usa el método de Wang y Fisher para resolver el nuevo sistema de ecuaciones.
- Capítulo 6: Datos experimentales. Se usan los datos experimentales que mide Wang para sustancias como el salol y el o-terphenyl, se comparan con las fórmulas teóricas obtenidas para distintos modelos viscoelásticos. Dichas sustancias son líquidos sobre-enfriados y en ellas el acoplamiento R-T es esencial, porque sus moléculas no son isotrópicas.
- Conclusiones y apéndices.

Índice general

Agradecimientos	I
Introducción	III
1. Viscoelasticidad	5
1.1. Introducción	5
1.2. Ecuaciones de conservación	6
1.3. Ecuación constitutiva	9
1.4. Módulo de relajación de corte	10
1.5. Módulo de relajación de compresión	12
1.6. Módulo de compresión longitudinal	14
1.7. Módulos complejos	16
2. Dispersión de luz	19
2.1. Introducción	19
2.2. Teoría de dispersión	20
2.3. Funciones de correlación	23
2.4. El experimento de dispersión de luz	26
3. Teoría de Wang y Fischer	29
3.1. Introducción	29
3.2. Espectro de luz de un fluido viscoso	31
3.3. Espectro de luz de un fluido viscoelástico	36
3.4. Efectos de la temperatura	39
4. Teoría estocástica	41
4.1. Introducción	41
4.2. Ecuación de Langevin	42
4.3. Ecuación de Langevin Generalizada	44
4.4. Análisis general	45
4.5. Relación con la teoría de Wang	47
4.6. Teorema de fluctuación-disipación	49
5. Acoplamiento R-T	51
5.1. Introducción	51
5.2. Configuraciones de dispersión	52
5.3. Espectro isotrópico de un fluido con acoplamiento	54
5.4. Espectro anisotrópico de un fluido con acoplamiento	58

6. Análisis de resultados	61
6.1. Introducción	61
6.2. Modelo de Voigt	62
6.3. Modelo de Maxwell	65
6.4. Modelo Ley de Potencias	66
6.5. Modelos modificados	68
6.6. Análisis preliminar	71
6.7. Análisis del modulo longitudinal	78
6.8. Análisis del espectro anisotrópico	83
A. Relación entre la transformada de Fourier y Laplace	91
B. Casos límite	93
B.1. Límite $\tau_M \rightarrow 0$	93
B.2. Límite $\tau_c \rightarrow 0$	94
B.3. Límite $b \rightarrow 1$	97

Índice de figuras

1.1.	Componentes del tensor de esfuerzos.	6
1.2.	Ilustración de un corte simple en un elemento cúbico.	10
1.3.	Ilustración de una compresión uniforme de un elemento cúbico.	12
1.4.	Comportamiento de los módulos $G(t)$ y $K(t)$ para distintas sustancias.	13
1.5.	Ilustración de una compresión longitudinal de una sustancia confinada.	14
1.6.	Experimento en donde se aplica un corte simple que varía de manera sinusoidal.	17
2.1.	Diagrama de bloques de un experimento de dispersión de luz	26
2.2.	Representación de un experimento de dispersión dinámica de luz.	27
2.3.	Representación de un experimento de dispersión de luz, imagen editada de [3].	28
3.1.	Gráfica del espectro de dispersión de luz para el agua a temperatura ambiente.	36
5.1.	Geometría de dispersión.	52
6.1.	Espectro anisotrópico del salol a una temperatura de 254.65 K y un ángulo de dispersión $\theta = 60^\circ$. La baja resolución de la imagen, la ausencia de una escala vertical y la escala horizontal del pico central 100 veces más grande que las bandas laterales, dificulta la obtención de los datos experimentales a partir de la gráfica.	62
6.2.	Representación esquemática del resorte Hookeano (arriba) y del elemento resistivo Newtoniano (abajo).	63
6.3.	Representación esquemática del modelo de Voigt.	63
6.4.	Representación esquemática del modelo de Maxwell.	65
6.5.	Gráficas de los módulos primados $M'(\omega)$ y $M''(\omega)$	73
6.6.	Espectro de dispersión de un fluido superenfriado (o-therphenyl) para tres temperaturas distintas. La escala del pico central es 50 veces la de las bandas laterales.	75
6.7.	Gráficas del espectro depolarizado $I_{ani}(\omega)$	76
6.8.	Mediciones de $M''(\omega)$ para el salol a temperaturas entre 210 K y 380 K.	80

6.9. Mediciones de $M''(\omega)$ para el salol a temperaturas $T = 320, 330, 340, 350, 360, 370$ y 380 K (de izquierda a derecha).	80
6.10. Curvas de ajuste dadas por el modelo de Maxwell, a cuatro temperaturas distintas.	82
6.11. Curvas de ajuste dadas por el modelo híbrido, a cuatro temperaturas distintas.	82
6.12. Espectro anisotrópico del salol a -18.5 °C para cuatro ángulos de dispersión distintos.	84
6.13. Espectro anisotrópico del o-terphenyl a 0.9 °C para cuatro ángulos de dispersión distintos.	85
6.14. Cociente entre las áreas de la componente central y las bandas laterales, como función del ángulo.	86

Lista de símbolos

Capítulo 1

t	Tiempo	s
ρ	Densidad	kg/m ³
\vec{r}, x_i	Vector posición, componente i-ésima	m
\vec{v}, v_i	Vector velocidad, componente i-ésima	m/s
δ_{ij}	Delta de Kronecker	Adimensional
$\vec{\sigma}, \sigma_{ij}$	Tensor de esfuerzos, elemento (i, j)	Pa
p	Presión	Pa
V	Volumen	m ³
η	Viscosidad de corte	Pa · s
ζ	Viscosidad de compresión o volumétrica	Pa · s
ϵ	Energía interna por unidad de masa	J/kg
e	Energía interna y cinética por unidad de volumen	J/m ³
T	Temperatura absoluta	K
λ	Conductividad térmica	W/(m · K)
\vec{u}, u_i	Vector de desplazamiento, componente i-ésima	m
\vec{u}, u_{ij}	Tensor de deformación, elemento (i, j)	Adimensional
ω	Frecuencia angular	Hz
$\theta(X)$	Función de Heaviside	Adimensional
$\delta(X)$	Delta de Dirac	1/unidad[X]
$G(t)$	Módulo de relajación de corte	Pa
$K(t)$	Módulo de relajación de compresión	Pa
$M(t)$	Módulo de compresión longitudinal	Pa
$G'(\omega)$	Módulo de almacenamiento de corte	Pa
$G''(\omega)$	Módulo de pérdida de corte	Pa
$K'(\omega)$	Módulo de almacenamiento de compresión	Pa
$K''(\omega)$	Módulo de pérdida de compresión	Pa
$M'(\omega)$	Módulo de almacenamiento de compresión long.	Pa
$M''(\omega)$	Módulo de pérdida de compresión longitudinal	Pa

Capítulo 2

\vec{k}	Vector de onda	1/m
\hbar	Constante de Planck	J · s
\vec{E}	Campo eléctrico	N/C

\vec{D}	Campo de desplazamiento eléctrico	C/m ²
\vec{H}	Campo magnético	A/m
\vec{B}	Campo de inducción magnética	T
ϵ_0	Permitividad del vacío	C ² /(N · m ²)
μ_0	Permeabilidad del vacío	C/(m · s)
\vec{P}	Polarizabilidad molecular	C/m ²
$\overset{\leftrightarrow}{\alpha}, \alpha_{ij}$	Tensor de densidad de polarizabilidad	C ² /(N · m ²)
$I(t)$	Irradiancia	W/m ²
$I(\omega)$	Irradiancia espectral	W/(m ² · Hz ²)
M_0	Masa molecular	g/mol
n	Índice de refracción	Adimensional
λ_i, λ_s	Longitud de onda incidente, dispersada	m
$S(\vec{q})$	Factor de estructura estático	kg ²
$S(\vec{q}, t)$	Factor de estructura dinámico	kg ²

Capítulo 3

\vec{v}_T	Velocidad transversal	m/s
\vec{v}_L	Velocidad longitudinal	m/s
s	Entropía por unidad de volumen	J/(K · m ³)
χ_T	Compresibilidad isotérmica	1/Pa
α_p	Coefficiente de expansión isobárica	1/K
C_V	Capacidad calorífica a volumen constante	J/K
v_s	Velocidad del sonido isotérmica	m/s
ω_T	“Frecuencia del sonido isotérmica”	Hz
D_T	Coefficiente de difusión térmica	m ² /s

Capítulo 4

$X(t)$	Proceso estocástico	unidad[X]
$p(x, t)$	Función de densidad de probabilidad de $X(t)$	1/unidad[X]
$F_{total}(t)$	Fuerza total instantánea	N
γ	Coefficiente de disipación	1/s
k	Constante de Boltzman	J/K
$F(t)$	Fuerza fluctuante por unidad de masa	N/kg
$\gamma(t)$	Kernel de memoria disipativo	1/s ²

Capítulo 5

$I_{iso}(\omega)$	Espectro isotrópico	W/(m ² · Hz ²)
$I_{ani}(\omega)$	Espectro anisotrópico	W/(m ² · Hz ²)
$I_{VV}(\omega)$	Espectro polarizado	W/(m ² · Hz ²)
$I_{VH}(\omega)$	Espectro depolarizado	W/(m ² · Hz ²)
ρ_{ratio}	Radio de depolarización	Adimensional
$\overset{\leftrightarrow}{\beta}, \beta_{ij}$	Tensor de anisotropía de la polarizabilidad	C ² /(N · m ²)
$\mu(t)$	Módulo de acoplamiento R-T	N ² /C ²

$\mu'(t)$	Módulo de acoplamiento R-T primado	$\text{C}^2/(\text{N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s})$
$\Gamma(t)$	Módulo de relajación de la anisotropía	$1/\text{s}^2$
Γ_0	Constante asociada al módulo $\hat{\Gamma}(s)$	$1/\text{s}$
δ	Constante asociada al producto $\hat{\mu}(s)\hat{\mu}'(s)$	$1/\text{s}^2$

Capítulo 6

Ω_V	Constante aditiva del modelo de Voigt	Hz
ω_V	Constante multiplicativa del modelo de Voigt	Hz
Ω_M	Constante aditiva del modelo de Maxwell	Hz
ω_M	Constante multiplicativa del modelo de Maxwell	Hz
a	Constante de relajación del modelo de Maxwell	Hz
Ω_R	Constante aditiva del modelo de potencias	Hz
ω_R	Constante multiplicativa del modelo de potencias	Hz
b	Constante de relajación del modelo de potencias	Adimensional
ω_-	Frecuencia del pico lateral izquierdo	Hz
ω_+	Frecuencia del pico lateral derecho	Hz
o_r	Cociente entre alturas del pico central y lateral	Adimensional
ω_c	Frecuencia de corte	Hz
p_r	Cociente entre áreas del pico central y laterales	Adimensional

Capítulo 1

Viscoelasticidad

*Las lenguas mueren,
pero las ideas matemáticas no.*

G. H. Hardy

1.1. Introducción

El estudio que se lleva a cabo en el presente trabajo tiene que ver con el comportamiento viscoelástico de los fluidos. Entender que es la viscoelasticidad es intuitivamente sencillo, la misma palabra nos dice de manera inmediata: es la propiedad de un material que exhibe tanto viscosidad como elasticidad. Un sustancia viscosa, como la miel, opone cierta resistencia a un flujo de corte cuando un esfuerzo (fuerza por unidad de área) es aplicado. Un material elástico, como el caucho, se deforma cuando es estirado y casi inmediatamente regresa a su forma original cuando el esfuerzo es removido. Una sustancia viscoelástica es aquella que exhibe un comportamiento intermedio entre un material puramente viscoso y uno completamente elástico. Para estudiar la viscoelasticidad es necesario conjugar dos ramas de la física, la teoría clásica de la elasticidad, que estudia las propiedades de los sólidos elásticos; y la teoría clásica de la hidrodinámica, que estudia las propiedades de los fluidos viscosos. Mientras que la elasticidad establece que la tensión en un cuerpo es proporcional a la deformación (en la aproximación de deformaciones pequeñas); la hidrodinámica nos dice que la tensión es directamente proporcional a la tasa temporal de cambio en la deformación, pero independiente de la deformación en sí misma. Es decir, el comportamiento de muchos sólidos se aproxima muy bien por la ley de Hooke, y para la mayoría de los líquidos se aproxima muy bien por la ley de Navier-Newton. La cuestión es si podemos encontrar relaciones entre la tensión y la deformación que nos permitan modelar casos intermedios. En el libro de Ferry, [15], se deducen y discuten tales relaciones y muchas otras que permiten describir las propiedades físicas de un fluido o sólido viscoelástico.

1.2. Ecuaciones de conservación

Para entender la teoría de la viscoelasticidad primero es necesario hacer un repaso sobre las ecuaciones de conservación de masa, de momento y de energía, las cuales son fundamentales en la teoría de la hidrodinámica. Comencemos con la ecuación de continuidad que expresa la conservación de masa,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0, \quad (1.1)$$

donde $\rho(\vec{r}, t)$ es la densidad local de masa y $\vec{v}(\vec{r}, t)$ es la velocidad local de una partícula material del fluido. También tenemos la ecuación de movimiento, que expresa la conservación del momento en ausencia de un campo gravitacional,

$$\rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}. \quad (1.2)$$

Notemos que se usa el convenio de suma de Einstein sobre índices repetidos, además, dado que estamos en coordenadas cartesianas entonces $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$. Aquí σ_{ij} es un tensor de rango dos conocido como tensor de esfuerzos, el cuál suele representarse en forma matricial:

$$\overleftrightarrow{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}. \quad (1.3)$$

Los elementos de la matriz anterior tienen un significado muy preciso, σ_{ij} es la componente de la tensión (fuerza) por unidad de área, paralela al eje i -ésimo, que actúa sobre la cara de un elemento cúbico perpendicular al eje j -ésimo, tal como se muestra en la Figura (1.1). El tensor de esfuerzos para

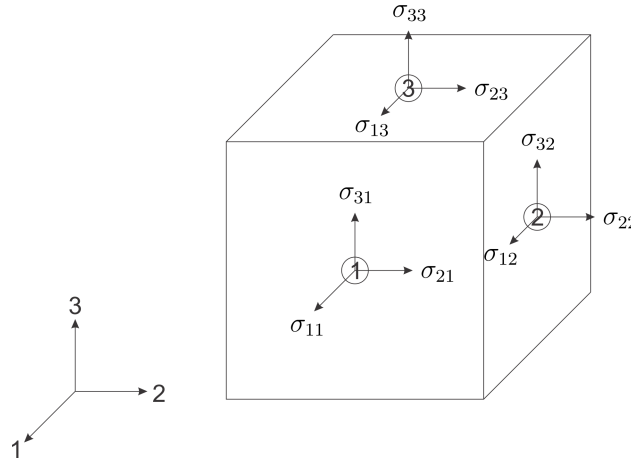


Figura 1.1: Componentes del tensor de esfuerzos.

un fluido newtoniano ideal es simplemente $\sigma_{ij} = -p \delta_{ij}$, donde p es la presión externa que se ejerce sobre el fluido. Por otro lado, el tensor de esfuerzos de un fluido newtoniano viscoso es

$$\sigma_{ij} = -p \delta_{ij} + \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \right) + \zeta \delta_{ij} \frac{\partial v_k}{\partial x_k}, \quad (1.4)$$

donde η es el coeficiente de viscosidad de corte y ζ es el coeficiente de viscosidad volumétrico o de compresión, ambos son positivos

$$\eta > 0, \quad \zeta > 0. \quad (1.5)$$

La ecuación (1.4) recibe el nombre de ecuación constitutiva, al sustituirla en la ecuación de Euler, ecuación (1.2), se obtiene la ecuación de Navier-Stokes que se escribe por comodidad en forma vectorial

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right) = -\vec{\nabla} p + \eta \nabla^2 \vec{v} + \left(\zeta + \frac{1}{3} \eta \right) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}). \quad (1.6)$$

Finalmente tenemos la ecuación de la energía,

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_j} (e v_j + p v_j - v_i \sigma'_{ij} + Q_j) - \sigma'_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \quad (1.7)$$

donde se ha definido

$$e = \frac{1}{2} \rho v^2 + \rho \epsilon, \quad (1.8)$$

$$\sigma'_{ij} = \sigma_{ij} + p \delta_{ij}. \quad (1.9)$$

El término $\rho v^2/2$ es la energía cinética y $\rho \epsilon$ es la energía interna, ambas por unidad de volumen. La cantidad Q_j representa una fuente de energía externa, es el flujo de calor por unidad de área y de tiempo. Consideremos el caso en el cual el fluido está en contacto térmico con una fuente de calor, entonces por la ley de conducción de calor de Fourier, ver [10], se tiene que

$$Q_j = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \quad (1.10)$$

donde λ es una constante característica del material denominada conductividad térmica y T es la temperatura absoluta del sistema. Usando la ley de Fourier, la ecuación de la energía, ecuación (1.7), toma la siguiente forma vectorial

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -\nabla \cdot (e \vec{v} + p \vec{v} - \overset{\leftrightarrow}{\sigma}' \cdot \vec{v}) + \lambda \nabla^2 T - \overset{\leftrightarrow}{\sigma}' : \vec{\nabla} \vec{v}. \quad (1.11)$$

Notemos que para un fluido newtoniano ideal el tensor σ'_{ij} es idénticamente cero y la ecuación anterior se simplifica de tal manera que adquiere la misma forma que la ecuación de continuidad. Para un fluido newtoniano viscoso, la ecuaciones (1.4) y (1.5) implican que σ'_{ij} es no nulo y por lo tanto el término

$$\overset{\leftrightarrow}{\sigma}' : \vec{\nabla} \vec{v} = \sigma'_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j}$$

debe representar la disipación de energía debido al rozamiento interno entre las partes del fluido, ya que dicho término no se puede escribir como la divergencia de un vector.

Para hacer la conexión con la teoría de la elasticidad, hablemos ahora del tensor de deformación. De acuerdo con [23] la deformación de un sólido se describe de la siguiente manera. La posición de cualquier punto del sólido

esta dada por un radio vector con componentes cartesianas $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$. En general cuando el cuerpo se deforma cada punto se desplaza. Consideremos un punto en particular localizado por \vec{r} antes de la deformación y por \vec{r}' después de la misma. El desplazamiento de éste punto después de la deformación es el vector de desplazamiento:

$$\vec{u} = \vec{r} - \vec{r}' \text{ o bien } u_i = x_i - x'_i. \quad (1.12)$$

Si se da el vector de desplazamiento en cada punto del espacio entonces la deformación queda totalmente determinada. En la teoría de las deformaciones pequeñas se introduce el tensor de deformación, el cual se define como

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad (1.13)$$

este tensor aparece de manera natural en el cálculo de distancias entre dos puntos infinitesimalmente cercanos después de que el cuerpo se deforma. Por definición el tensor de deformación es simétrico y entonces puede ser diagonalizado. Esto significa que en cualquier punto del sólido, pueden elegirse un sistema de ejes coordenados (los ejes principales) de tal manera que solo las componentes diagonales del tensor $u_{11} = \tau_1$, $u_{22} = \tau_2$, $u_{33} = \tau_3$ sean diferentes de cero, estas componentes son llamadas los valores principales del tensor de deformación. Se puede demostrar que τ_i es una medida de las dilataciones (contracciones) relativas, a lo largo del i -ésimo eje principal; usando este hecho, el cambio relativo en un volumen V_0 después de una deformación pequeña es

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 \quad (1.14)$$

donde V es el volumen después de la deformación. Todas las variables termo-hidrodinámicas de estado, $\Psi(\vec{r}, t) = (\rho, p, T, \vec{v}, \vec{u})$ son variables locales, es decir

$$\begin{aligned} \rho &= \rho(\vec{r}, t) \\ p &= p(\vec{r}, t) \\ T &= T(\vec{r}, t) \\ \vec{v} &= \vec{v}(\vec{r}, t) \\ \vec{u} &= \vec{u}(\vec{r}, t). \end{aligned}$$

Nuestro propósito es conocer su evolución espacio-temporal, ya que las variables anteriores describen de manera completa el estado Ψ del sistema.

Bruscamente hemos pasado de hablar de fluidos a sólidos, tal como hemos dicho, ambas categorías son idealizaciones, lo que se observa en la naturaleza es un comportamiento intermedio. En la siguiente sección se generaliza la ecuación constitutiva (1.4) para que nos permita describir los fluidos (o sólidos) viscoelásticos.

1.3. Ecuación constitutiva

Una ecuación constitutiva es una relación entre variables termodinámicas o mecánicas de un sistema físico, ver [26]. En particular, para la teoría de la viscoelasticidad, una ecuación constitutiva relaciona las tensiones con las deformaciones. Si definimos

$$v_i = \frac{\partial u_i}{\partial t} = \dot{u}_i \quad (1.15)$$

y sustituimos v_i en la ecuación (1.4) se tiene que

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + 2\eta(\dot{u}_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij}\dot{u}_{kk}) + \zeta\delta_{ij}\dot{u}_{kk} \quad (1.16)$$

y por lo tanto tal ecuación es efectivamente una ecuación constitutiva al relacionar el tensor de esfuerzos con el tensor de deformación. Además v_i pasa a ser la velocidad de la deformación. La ecuación anterior es adecuada para describir un fluido viscoso, pero no incorpora la ley de Hooke que es necesaria para describir un sólido. La ecuación constitutiva más general encontrada en la literatura, ver [35], es

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \int_{-\infty}^t \Gamma_{ijkl}(t-t')\dot{u}_{kl}(t') dt' \quad (1.17)$$

donde $\Gamma_{ijkl}(\vec{r}, t)$ es una función conocida como módulo del tensor de esfuerzos. La ecuación anterior no es de utilidad pues es muy general, pero cuando se trata de un fluido viscoelástico espacialmente homogéneo, Γ_{ijkl} no depende de la posición y se puede descomponer en componentes escalares, es cuando resulta “manejable”. En principio se suponen dos componentes independientes, el módulo $G(t)$ conocido como módulo de corte y el módulo $K(t)$ conocido como módulo de compresión, de tal manera que la ecuación general pasa a ser

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \int_{-\infty}^t \{2G(t-t')[\dot{u}_{ij}(t') - \frac{1}{3}\delta_{ij}\dot{u}_{kk}(t')] + K(t-t')\delta_{ij}\dot{u}_{kk}(t')\} dt'. \quad (1.18)$$

Al igual que la ecuación constitutiva para un fluido newtoniano viscoso, podemos sustituir la ecuación anterior en la ecuación de Euler para obtener una ecuación análoga a la ecuación de Navier-Stokes,

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right) = -\vec{\nabla} p + \int_{-\infty}^t \{G(t-t')\nabla^2 \vec{v} + [K(t-t') + \frac{1}{3}G(t-t')]\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{v})\} dt'. \quad (1.19)$$

Se puede ver que la ecuación (1.18) y la ecuación constitutiva de un fluido viscoso son similares, es más, si hacemos que los módulos viscoelásticos sean

$$G(t) \rightarrow \eta \delta(t)$$

$$K(t) \rightarrow \zeta \delta(t)$$

entonces la ecuación (1.18) se reduce exactamente a la ecuación (1.16). Lo anterior no es ninguna coincidencia, se requiere de una ecuación que en ciertos límites nos permita reproducir las ecuaciones de Navier-Stokes las cuales son consecuencia de la segunda ley de Newton. Para ver que la ley de Hooke también está implícita en la ecuación constitutiva (1.18) basta hacer

$$G(t) \rightarrow \eta_0$$

$$K(t) \rightarrow \zeta_0$$

donde η_0 y ζ_0 son dos constantes para todo $t' \in (-\infty, t]$. De esta manera se obtiene que

$$\sigma'_{ij} = 2\eta_0(u_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij}u_{kk}) + \zeta_0 \delta_{ij}u_{kk}, \quad (1.20)$$

es decir, la tensión es proporcional a la deformación. Los módulos $G(t)$ y $K(t)$ están relacionados con la viscosidad de corte y de compresión, respectivamente; son fundamentales ya que nos permiten modelar con mucha precisión el comportamiento viscoelástico. Para entender su significado físico, dedicamos las siguientes secciones.

1.4. Módulo de relajación de corte

Consideremos un flujo de corte simple sobre un elemento cúbico de un material viscoelástico, (un esfuerzo de corte, como se diría en el caso de un sólido). En un corte simple dos caras opuestas del elemento cúbico son desplazadas por deslizamiento tal como se muestra en la Figura (1.2). De manera convencional el plano 1-3 se desliza en la dirección 1, hasta que las aristas del cubo formen un ángulo α con la vertical. En este caso la

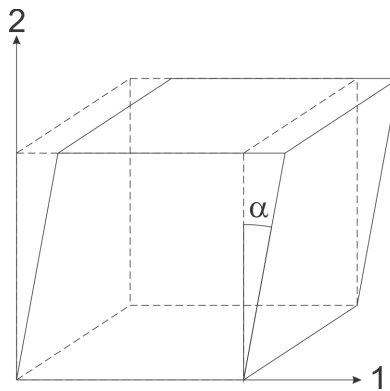


Figura 1.2: Ilustración de un corte simple en un elemento cúbico.

deformación queda descrita por el siguiente tensor de deformación

$$\overleftrightarrow{u} = \begin{pmatrix} 0 & u_{12} & 0 \\ u_{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.21)$$

La mayoría de las componentes son cero, esto es porque el vector de desplazamiento es un vector constante, excepto la componente u_1 que cambia a lo largo del eje 2 y por lo tanto

$$u_{12} = u_{21} = \frac{1}{2} \frac{\partial u_1}{\partial x_2} = \frac{1}{2} \tan \alpha. \quad (1.22)$$

Podemos usar la ecuación (1.18) que nos permite conocer el comportamiento de la tensión para la deformación aplicada, como se trata de un corte puro, la traza del tensor de deformación es cero y el módulo $K(t)$ ya no interviene en la ecuación constitutiva la cual queda de la siguiente forma (con $p = 0$)

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.23)$$

donde

$$\sigma_{12}(t) = \sigma_{21}(t) = 2 \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{u}_{12}(t') dt'. \quad (1.24)$$

Supongamos que se aplica un corte simple instantáneo a un tiempo t_0 , es decir, un corte que produce una deformación en un tiempo infinitesimalmente pequeño. Tal deformación se puede expresar como

$$u_{12}(t) = u_{21}(t) = U_0 \theta(t - t_0), \quad t_0 \in (-\infty, t] \quad (1.25)$$

donde $\theta(t)$ es la función escalón de Heaviside. De esta manera la ecuación (1.24) se convierte en

$$\sigma_{21}(t) = 2U_0 G(t - t_0). \quad (1.26)$$

Para llegar a lo anterior se usó que $\dot{\theta}(t) = \delta(t)$, en donde $\delta(t)$ es la delta de Dirac. Podemos pensar que el sistema está en equilibrio termodinámico y al tiempo t_0 se aplica bruscamente una corte simple sobre el sistema, la ecuación anterior nos dice que la tensión del sistema relaja de manera proporcional al módulo de corte; es decir, el módulo de corte modela la relajación de la tensión ante un corte puro. Para que el módulo $G(t)$ represente una cantidad física consistente con las observaciones experimentales, debe cumplir varias condiciones, debe ser una función continua y diferenciable, y tiene que satisfacer

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G(t) = G_e, \quad (1.27)$$

$$G(t - t_0) \geq 0 \quad \forall t > t_0. \quad (1.28)$$

Cuando la constante de equilibrio G_e es igual a cero, se dice que el sistema se comporta como un fluido viscoelástico; mientras que cuando es distinta de cero, el sistema se comporta como un sólido viscoelástico. Dado que nos concentraremos en el estudio de fluidos viscoelásticos en estados de equilibrio entonces la siguiente desigualdad es válida:

$$G(t - t_0) = 0 \quad \forall t \leq t_0. \quad (1.29)$$

La desigualdad anterior se entiende de la siguiente manera: el fluido viscoelástico ha alcanzado el equilibrio antes de que se aplique una perturbación en $t = t_0$. Para terminar esta sección, reescribiremos la ecuación (1.24) suponiendo la ecuación (1.29) y usando una integración por partes

$$\sigma_{21}(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t') u_{21}(t') dt' \quad (1.30)$$

donde $m(t) = -dG(t)/dt$ y es conocida como la función de memoria. Para hacer la in El módulo $G(t)$ es una cantidad medible experimentalmente, se pueden consultar la referencia [15] en donde se explica a detalle como se mide dicha cantidad y en donde se exploran numerosos resultados experimentales.

1.5. Módulo de relajación de compresión

Consideremos nuevamente un elemento cúbico de un material viscoelástico, pero esta vez aplicaremos una presión externa uniforme sobre las caras del cuerpo, tal como se muestra en la Figura (1.3). Se tiene que para una

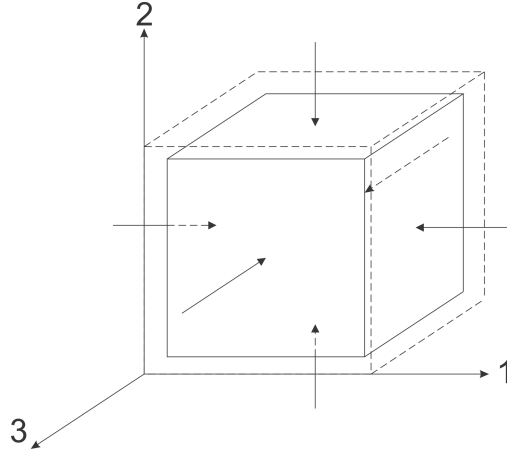


Figura 1.3: Ilustración de una compresión uniforme de un elemento cúbico.

compresión hidrostática uniforme, el tensor de deformación satisface que

$$u_{ij} - \frac{1}{3} u_{kk} \delta_{ij} = 0 \quad \forall i = j. \quad (1.31)$$

El resultado anterior se deduce fácilmente, primero nos situamos en el sistema de ejes principales del cuerpo y de la ecuación (1.14) se sigue que

$$\text{Tr}(\overset{\leftrightarrow}{u}) = u_{kk} = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (1.32)$$

dado que la compresión es uniforme entonces $u_{11} = u_{22} = u_{33}$ y por lo tanto se cumple la igualdad. Sustituyendo el resultado anterior en la ecuación (1.18) se encuentra que el comportamiento de la diagonal del tensor de esfuerzos para una compresión uniforme es

$$\sigma_{11}(t) = \sigma_{22}(t) = \sigma_{33}(t) = \int_{-\infty}^t K(t-t') \dot{u}_{kk}(t') dt', \quad (1.33)$$

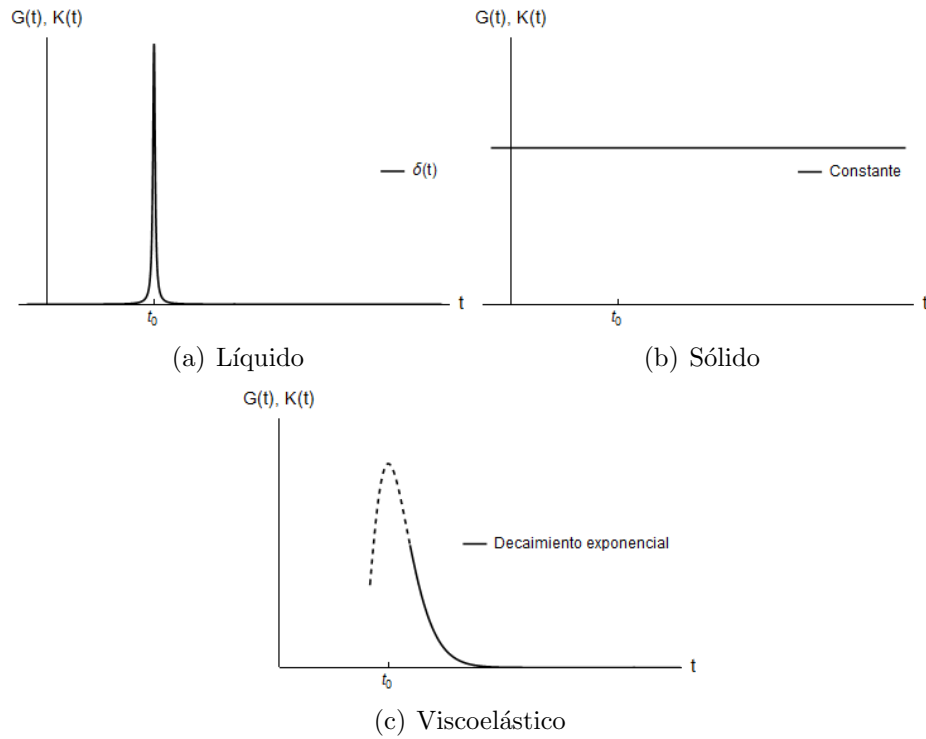


Figura 1.4: Comportamiento de los módulos $G(t)$ y $K(t)$ para distintas sustancias.

esta vez, no interviene el módulo $G(t)$. De manera análoga, vamos a suponer que la compresión hidrostática es súbita, es decir, comprimimos el cuerpo para que pase de un volumen V_0 a un volumen V de manera instantánea al tiempo t_0 . En este caso, la deformación se puede expresar como

$$u_{11}(t) = u_{22}(t) = u_{33}(t) = \frac{\Delta V}{V_0} \theta(t - t_0) \quad (1.34)$$

Y así se obtiene que

$$\sigma_{11}(t) = \frac{\Delta V}{V_0} K(t - t_0). \quad (1.35)$$

El significado físico de $K(t)$ se encuentra en la ecuación anterior, al despejar el módulo, se encuentra que es el cociente entre la tensión aplicada y los cambios relativos en el volumen. En otras palabras, el módulo de compresión modela la relajación de la tensión ante una compresión pura. Para que $K(t)$ tenga un significado físico debe cumplir condiciones análogas a $G(t)$. Por otro lado, sabemos que cualquier deformación se puede modelar mediante la superposición de un corte puro y de un compresión pura, es por eso que la ecuación constitutiva (1.18) es general ya que involucra dos funciones independientes que modelan las relajaciones en cada caso. Pero, ¿qué pasa si el sistema tiene más grados de libertad internos?, en esta situación es posible introducir más módulos viscoelásticos que nos permitan modelar otras propiedades del sistema, tal como el acoplamiento rotación-traslación que veremos en capítulos posteriores. Hasta este punto hemos

visto que dos módulos son suficientes para modelar líquidos, sólidos y sustancias viscoelásticas (lineales, homogéneas e isotrópicas), dependiendo de la forma funcional de los módulos $G(t)$ y $K(t)$, tal como se muestra en la Figura (1.4). Se puede observar en dicha figura que para un fluido viscoelástico los módulos muestran un decaimiento exponencial para tiempos posteriores a t_0 . En esta región temporal, llamada zona terminal, el módulo $G(t)$ (y posiblemente el módulo $K(t)$) son proporcionales a

$$e^{-t/\tau} \quad (1.36)$$

donde τ se conoce como tiempo de relajación terminal.

En la siguiente sección hablaremos sobre un módulo que aparece como una combinación lineal de $G(t)$ y $K(t)$, pero que tiene importancia por si mismo.

1.6. Módulo de compresión longitudinal

Una versión alternativa de la compresión descrita anteriormente ocurre cuando las dimensiones cambian en una dirección y se mantienen constantes en la direcciones mutuamente perpendiculares. Dicha situación se puede

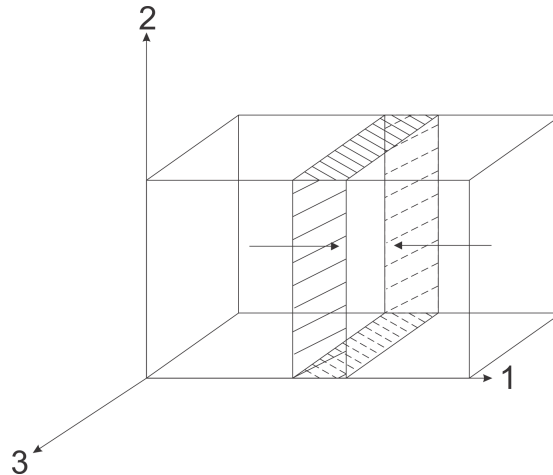


Figura 1.5: Ilustración de una compresión longitudinal de una sustancia confinada.

lograr sujetando las caras laterales del cuerpo por las paredes rígidas de un recipiente, como se muestra en la Figura (1.5), es decir, por la compresión axial de la sustancia confinada en un recipiente rígido. Bajo estas condiciones una compresión (o extensión) de las caras libres del cuerpo conllevan a una deformación, pero a diferencia del caso anterior, el tensor de esfuerzos toma la forma

$$\overset{\leftrightarrow}{u} = \begin{pmatrix} u_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.37)$$

Efectivamente, las componentes u_{22} y u_{33} se anulan debido a las constricciones del sistema. Para $p = 0$ el tensor de esfuerzos se puede escribir de la forma

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_T(t) & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22}(t) & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33}(t) \end{pmatrix}. \quad (1.38)$$

Las componentes $\sigma_{22}(t)$ y $\sigma_{33}(t)$ no se conocen *a priori* ya que dependen de los procesos de relajación internos del cuerpo que actúan sobre las paredes rígidas del recipiente; la pared no ejerce una fuerza constante sobre las caras laterales, ejerce una fuerza dada por la tercera ley de Newton, de tal manera que la sustancia siempre se mantenga confinada. Para evitar este problema, podemos suponer que la longitud del cuerpo en las direcciones perpendiculares a la dirección de compresión es infinitamente grande. En este caso límite, cualquier proceso de relajación interno tardaría un tiempo infinitamente grande en alcanzar las paredes rígidas. Así podemos considerar que $\sigma_{22}(t) = \sigma_{33}(t) = 0$ y la única componente de la ecuación (1.18) que nos ofrece información no trivial es $\sigma_{11}(t)$:

$$\sigma_T(t) = \int_{-\infty}^t \left[\frac{4}{3}G(t-t') + K(t-t') \right] \dot{u}_{11}(t') dt'. \quad (1.39)$$

Tal como lo hemos hecho anteriormente, consideramos un compresión súbita del cuerpo

$$\dot{u}_{11}(t) = \frac{\Delta L}{L_0} \delta(t-t_0) \quad (1.40)$$

donde $\Delta L/L_0$ es el cambio en la longitud relativa del cuerpo debido a la compresión axial en la dirección 1. De esta manera

$$\sigma_T(t) = \frac{\Delta L}{L_0} M(t-t_0) \quad (1.41)$$

donde

$$M(t-t_0) = \frac{4}{3}G(t-t_0) + K(t-t_0). \quad (1.42)$$

La función $M(t)$ escrita anteriormente recibe el nombre de módulo de compresión longitudinal y se interpreta como el cociente entre la tensión y los cambios relativos en la longitud cuando dos dimensiones del cuerpo son grandes comparadas con la tercera. Existe un módulo conocido como el módulo de Young, $E(t)$, el cuál se define como el cociente entre la tensión y los cambios relativos en la longitud. La diferencia con el módulo $M(t)$ es que el módulo de Young se mide cuando el cuerpo esta libre de constricciones perpendiculares en la dirección a la que aplica la fuerza. Además, se puede demostrar que no depende del módulo de relajación de compresión:

$$E(t-t_0) = G(t-t_0) + \int_{t_0}^t G(t-t') \dot{D}(t') dt' \quad (1.43)$$

donde $D(t)$ es el conocido como el cociente de Poisson:

$$D(t) = -\frac{u_{22}(t)}{u_{11}(t)}. \quad (1.44)$$

El módulo $M(t)$ nos permite modelar la relajación de la tensión cuando en el cuerpo se propaga una onda elástica longitudinal cuya longitud de onda sea despreciable comparada con las dimensiones del medio. En algunos materiales se encuentra que $K \gg G$ entonces el módulo de compresión longitudinal y el módulo de compresión son casi idénticos. $M(t)$ es de especial importancia, la mayor parte de nuestra teoría se basa en modelarlo adecuadamente para hacer predicciones sobre el espectro de luz que se deduce del módulo.

1.7. Módulos complejos

Para terminar con la introducción a la viscoelasticidad es necesario tratar con experimentos dinámicos, es decir, experimentos en donde se consideren deformaciones arbitrarias en el tiempo, no deformaciones instantáneas del tipo $\dot{u}_{ij}(t) = \hat{u}_{ij} \delta(t - t_0)$ tratadas en el capítulo anterior. Para ser más precisos, definiremos un experimento dinámico como aquel que involucre deformaciones periódicas en el tiempo. En este caso, gracias a las aportaciones de Fourier (el mismo personaje de la ecuación de calor), podemos escribir la deformación como una superposición de funciones senoidales:

$$\begin{aligned} u_{ij}(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \hat{u}_{ij}(\omega) e^{i\omega t} d\omega \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \hat{u}_{ij}(\omega) [\cos(\omega t) + i \sin(\omega t)] d\omega. \end{aligned} \quad (1.45)$$

Por lo tanto basta ver cuál es el comportamiento de la tensión cuando se aplica una deformación proporcional a $e^{i\omega t}$. Empecemos considerando una deformación de corte en un elemento cúbico, como hemos visto, el tensor de esfuerzos tiene componentes

$$\sigma_{12}(t) = \sigma_{21}(t) = 2 \int_{-\infty}^t G(t - t') \dot{u}_{12}(t') dt', \quad (1.46)$$

pero esta vez la deformación está dada por

$$u_{12}(t) = u_{21}(t) = u^0 e^{i\omega t}. \quad (1.47)$$

Siempre es posible tomar la parte real o la parte imaginaria de la función anterior para obtener un resultado real, sin embargo, introducir funciones complejas facilita los cálculos. Al sustituir $u_{12}(t)$ y hacer el cambio de variable $s = t - t'$ se obtiene que

$$\sigma_{12}(t) = 2u_{12}(t)i\omega \int_0^{\infty} G(s) e^{-i\omega s} ds. \quad (1.48)$$

Definimos el módulo de corte complejo como

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} G(s) e^{-i\omega s} ds, \quad (1.49)$$

más adelante mostraremos que el módulo $G^*(\omega)$ está dado por la transformada de Laplace de $G(t)$. Usando las dos ecuaciones anteriores se tiene que

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma_{12}(t)}{2u_{12}(t)}. \quad (1.50)$$

Por la naturaleza del comportamiento viscoelástico, la tensión va a cambiar de manera periódica al igual que la deformación, pero existirá un desfaseamiento entre ambas cantidades tal como se muestra en la Figura (1.6), entonces

$$\sigma_{12}(t) = 2\sigma^0 e^{-i(\omega t + \delta)}, \quad (1.51)$$

por lo tanto, se sigue que el módulo complejo se puede expresar como

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^0}{u^0} e^{-i\delta}.$$

Definimos el módulo de almacenamiento de corte $G'(\omega)$ y el módulo de pérdida de corte $G''(\omega)$ como:

$$G'(\omega) = \text{Re}[G^*(\omega)] = \omega \int_0^\infty G(s) \sin(\omega s) ds = \frac{\sigma^0}{u^0} \cos \delta \quad (1.52)$$

$$G''(\omega) = \text{Im}[G^*(\omega)] = \omega \int_0^\infty G(s) \cos(\omega s) ds = -\frac{\sigma^0}{u^0} \sin \delta, \quad (1.53)$$

de esta manera

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \text{ y } \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = -\tan \delta. \quad (1.54)$$

Los módulos $K(t)$ y $M(t)$ también tienen su contraparte compleja y se

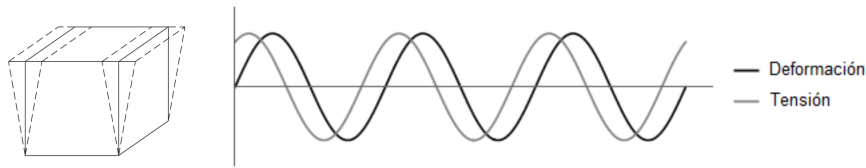


Figura 1.6: Experimento en donde se aplica un corte simple que varía de manera sinusoidal.

llaman módulo complejo de compresión $K^*(\omega)$ y módulo complejo de compresión longitudinal $M^*(\omega)$, basta reemplazar G por K ó M en las ecuaciones (1.49), (1.52) y (1.53) para obtener las definiciones pertinentes. Los módulos complejos son de gran utilidad porque se pueden medir con mayor facilidad.

Capítulo 2

Dispersión de luz

*Si quieres encontrar los secretos
del universo, piensa en
términos de energía,
frecuencia y vibración.*

Nikola Tesla

2.1. Introducción

En este capítulo introduciremos varios conceptos, tanto teóricos como experimentales, que están relacionados con la dispersión dinámica de la luz. Entender un experimento de dispersión dinámica de luz es fundamental, ya que nuestra teoría trata de predecir el comportamiento de las cantidades físicas que se miden en el laboratorio, en nuestro caso, el espectro de dispersión de luz de un fluido viscoelástico, su constante de difusión traslacional o rotacional, su campo de velocidades longitudinal, entre otras variables.

Primero plantearemos la teoría de la dispersión de luz haciendo uso de la teoría electromagnética, esto a fin de que sirva como un repaso para el autor (no para el lector). También describiremos como se lleva a cabo un experimento de dispersión de luz en el laboratorio; para un tratamiento mucho más detallado sobre las técnicas experimentales se puede consultar en [29].

Las técnicas de dispersión dinámica de luz están, por lo general, divididas en dos grandes clases, aquellas que usan correlación fotón-fotón también conocidas como técnicas “en el dominio temporal” y aquellas que miden directamente la distribución de frecuencias en el espectro de luz conocidas como técnicas “en el dominio de frecuencia”. Existe un espacio recíproco, para una variable temporal t , su espacio recíproco corresponde a la frecuencia ω , mientras que para una variable espacial \vec{r} su espacio recíproco corresponde a los vectores de onda \vec{k} . En nuestro contexto, los espacios (t, ω) están relacionados por la transformada de Fourier temporal y la transformada de Laplace, mientras que los espacios (\vec{r}, \vec{k}) están relacionados por la transformada de Fourier espacial. Para terminar esta introducción, se especifica la notación que usará para denotar las transformadas anteriores, además en el

Apéndice (A) se explica cual es la relación entre la transformada de Fourier temporal y la transformada de Laplace.

Consideremos una función compleja $f(\vec{r}, t)$, denotamos la transformada de Fourier espacial de f como sigue

$$\mathcal{F}[f(\vec{r}, t)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{r}, t) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3r = f(\vec{q}, t). \quad (2.1)$$

Notemos el abuso de la notación en la igualdad anterior, estamos designando por $f(\vec{r}, t)$ como la función original y $f(\vec{q}, t)$ como su transformada de Fourier, es decir, los argumentos de la función definen si estamos o no en el espacio recíproco. La transformada de Fourier temporal se define forma análoga,

$$\mathcal{F}_\omega[f(\vec{r}, t)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{r}, t) e^{-i\omega t} dt. \quad (2.2)$$

Para distinguir la transformada de Fourier temporal de la espacial hemos agregado el subíndice ω . Finalmente definimos la transformada de Laplace,

$$\mathcal{L}[f(\vec{r}, t)] = \int_0^{\infty} f(\vec{r}, t) e^{-st} dt = f(\vec{r}, s) \quad (2.3)$$

Notemos que nuevamente se está abusando de la notación, el parámetro s en la función $f(\vec{r}, s)$ nos indica que estamos en el espacio recíproco del tiempo. Entonces en los cálculos se debe de ser muy cuidadoso y poner siempre que sea necesario los argumentos de la función. Si la función se escribe sin argumentos se entenderá que $f = f(\vec{r}, t)$, a menos que se diga otra cosa.

2.2. Teoría de dispersión

La dispersión de la luz es un fenómeno muy estudiado que nos permite, por ejemplo, explicar porque el cielo es azul o entender la opalescencia crítica. La dispersión de la luz puede ser entendida como la emisión de radiación por los momentos dipolares inducidos por una onda electromagnética incidente. La oscilación de los momentos dipolares genera radiación de baja intensidad que tiene frecuencias y direcciones diferentes a las de la onda incidente. Considerando la teoría corpuscular de la luz, tenemos un fotón incidente con una frecuencia ω_i y un fotón dispersado con una frecuencia ω_s . Para $\omega_s < \omega_i$ el medio gana energía del campo incidente en la cantidad $\hbar(\omega_i - \omega_s)$. Este proceso es llamado dispersión Stokes. De otra manera, si $\omega_s > \omega_i$ el medio pierde energía en la cantidad $\hbar(\omega_s - \omega_i)$, y el proceso se llama dispersión anti-Stokes. En el caso en el que el fotón dispersado tiene aproximadamente la misma frecuencia que el fotón incidente, tenemos la dispersión de Rayleigh.

Si el medio por el cual se propaga la onda electromagnética es uniforme en sus propiedades, la onda se propaga sin perturbaciones ni deflexiones. Si, sin embargo, existen variaciones espaciales o temporales en las propiedades electromagnéticas del medio entonces la onda es dispersada, y parte de la energía es desviada de su curso original. Si las variaciones en la magnitud

de las propiedades del medio son pequeñas, entonces la teoría de perturbaciones puede ser usada. Es decir, estamos asumiendo que el medio presenta pequeños cambios en su respuesta a los campos aplicados, y, por lo tanto, $\vec{D} \neq \epsilon_0 \vec{E}$ y $\vec{B} \neq \mu_0 \vec{H}$ en ciertas regiones del espacio. Desarrollemos la teoría de dispersión empezando con las ecuaciones de Maxwell en ausencia de fuentes y escritas en unidades del SI (este desarrollo es obtenido de [19] y [37]),

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (2.4)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.5)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.6)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.7)$$

donde \vec{D} y \vec{B} son el campo de desplazamiento y la inducción magnética, respectivamente. Mediante un procedimiento usual, es posible partir de las ecuaciones de Maxwell para encontrar una ecuación de onda no homogénea para \vec{D} ,

$$\nabla^2 \vec{D} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = -\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times (\vec{D} - \epsilon_0 \vec{E}) + \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \times (\vec{B} - \mu_0 \vec{H}). \quad (2.8)$$

El lado derecho de la ecuación anterior debe ser pequeño en cierto sentido, ya que $\vec{D} - \epsilon_0 \vec{E} \approx 0$ y $\vec{B} - \mu_0 \vec{H} \approx 0$ en nuestra aproximación de perturbaciones pequeñas. Si suponemos que las ondas electromagnéticas involucradas tienen una dependencia temporal de la forma $e^{-i\omega t}$, entonces la ecuación (2.8) pasa a ser

$$(\nabla^2 + k^2) \vec{D} = -\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times (\vec{D} - \epsilon_0 \vec{E}) - i\epsilon_0 \omega \vec{\nabla} \times (\vec{B} - \mu_0 \vec{H}) \quad (2.9)$$

donde $k^2 = \epsilon_0 \mu_0 \omega^2$, y ϵ_0 y μ_0 pueden tomar valores específicos para la frecuencia ω . Una solución particular de la ecuación (2.9) puede ser obtenida usando las funciones de Green de la ecuación de Helmholtz, cuando el lado derecho es conocido, entonces

$$\vec{D} = \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} [\vec{\nabla}' \times \vec{\nabla}' \times (\vec{D} - \epsilon_0 \vec{E}) + i\epsilon_0 \omega \vec{\nabla}' \times (\vec{B} - \mu_0 \vec{H})] d\vec{r}'. \quad (2.10)$$

En general el lado derecho de la ecuación (2.9) es desconocido ya que aparece el campo de desplazamiento \vec{D} que precisamente queremos conocer. Así que la ecuación (2.10) debe ser relegada a una relación integral más que una solución de la ecuación (2.9). Para obtener información de la relación integral podemos hacer aproximaciones, primero supongamos que el medio en el que incide la onda es no magnético y se cumple que $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$. Segundo, supongamos que el campo de desplazamiento tiene dos contribuciones, el campo eléctrico de la onda dispersada aproximado por $\epsilon_0 \vec{E}$ y el campo producido por la polarización de las moléculas del medio $4\pi \vec{P}$, entonces

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + 4\pi \vec{P}. \quad (2.11)$$

El vector \vec{P} da cuenta de la polarización inducida y esto implica que es función de los campos incidente y dispersado. En la teoría lineal, el vector \vec{P} depende únicamente y de manera lineal del campo incidente \vec{E}_i , mediante la siguiente relación

$$\vec{P} = \overset{\leftrightarrow}{\alpha} \cdot \vec{E}_i, \quad (2.12)$$

el tensor $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}$ se conoce como tensor de densidad de polarizabilidad, sus componentes dependen de la posición y del tiempo. Usando las aproximaciones descritas, tenemos a partir de la ecuación (2.10) que

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}'} \vec{k} \times (\overset{\leftrightarrow}{\alpha} \cdot \vec{E}_i) \times \vec{k} d\vec{r}'. \quad (2.13)$$

Para llegar a la ecuación anterior, hemos hecho varias integraciones por partes y se ha supuesto que el vector \vec{r} es un punto de observación alejado del sistema (límite de radiación) y entonces

$$|\vec{r} - \vec{r}'| = (r^2 + r'^2 - 2\vec{r} \cdot \vec{r}')^{1/2} \approx r - \hat{r} \cdot \vec{r}'.$$

Si la onda electromagnética incidente es una onda plana

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{E}_{0i} e^{-i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} + \omega_i t)}, \quad (2.14)$$

entonces la ecuación (2.13) se puede escribir de una manera más compacta,

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \frac{e^{i(kr + \omega_i t)}}{r} \vec{k}_s \times (\vec{E}_{0i} \cdot \overset{\leftrightarrow}{\alpha}(\vec{q}, t)) \times \vec{k}_s \quad (2.15)$$

donde $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}(\vec{q}, t)$ es la transformada de Fourier espacial del tensor de densidad de polarizabilidad, pero en este caso el \vec{q} está dado por

$$\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i. \quad (2.16)$$

Tenemos que \vec{k}_s es el vector de onda dispersado y es el mismo que aparece en la ecuación (2.13), es decir, $\vec{k}_s = \vec{k}$. Agregar el subíndice s hace más sugestivas la ecuaciones anteriores, nos dicen que el campo de desplazamiento dispersado \vec{D} , depende explícitamente de la diferencia de los vectores de onda dispersada e incidente. Resumiendo, la ecuación (2.11) es una primera aproximación al campo de desplazamiento dispersado, cuando sustituimos tal aproximación, llamémosla de orden cero, en la relación integral (2.10) obtenemos una nueva forma para el campo de desplazamiento dispersado, ecuación (2.15) que llamaremos aproximación de primer orden. Por supuesto, podemos sustituir la aproximación de primer orden en la ecuación (2.10) y seguir el procedimiento de manera iterativa, sin embargo, el resultado ya no sería consistente con la teoría de respuesta lineal. Para manipular con mayor facilidad nuestra aproximación a primer orden, obtengamos la transformada de Fourier temporal del campo de desplazamiento

$$\vec{D}(\vec{r}, \omega_s) = \frac{e^{ik_s r}}{r} \vec{k}_s \times (\vec{E}_{0i} \cdot \overset{\leftrightarrow}{\alpha}(\vec{q}, \Omega)) \times \vec{k}_s \quad (2.17)$$

donde

$$\vec{D}(\vec{r}, \omega_s) = \mathcal{F}_{\omega_s}[\vec{D}(\vec{r}, t)] \quad (2.18)$$

$$\overleftrightarrow{\alpha}(\vec{q}, \Omega) = \mathcal{F}_{\Omega}[\overleftrightarrow{\alpha}(\vec{q}, t)] = \mathcal{F}_{\Omega}[\mathcal{F}[\overleftrightarrow{\alpha}(\vec{r}, t)]] \quad (2.19)$$

$$\Omega = \omega_s - \omega_i. \quad (2.20)$$

Cabe mencionar que el vector $\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$ esta relacionado con la frecuencia $\Omega = \omega_s - \omega_i$. En la siguiente sección usaremos la ecuación (2.17) para conectar el campo de desplazamiento con cantidades medibles en el laboratorio.

2.3. Funciones de correlación

La teoría electromagnética nos ha permitido conocer el campo de desplazamiento \vec{D} para una onda dispersada por un medio con permitividad ϵ_0 (distinta a la del vacío) y permeabilidad μ_0 (igual a la del vacío), el campo eléctrico dispersado asociado a \vec{D} es

$$\vec{E}_s(\vec{r}, \omega_s) = \frac{e^{ik_s r}}{r\epsilon_0} \vec{k}_s \times (\vec{E}_{0i} \cdot \overleftrightarrow{\alpha}(\vec{q}, \Omega)) \times \vec{k}_s. \quad (2.21)$$

Lo que se mide en un laboratorio no es el campo eléctrico, sino la energía que deposita en una superficie. La radiación electromagnética en la que estamos interesados es la luz visible, y queremos saber cuanta energía deposita en la superficie de un detector de luz. La energía que transporta un haz de luz y que interactúa con un área de un metro cuadrado durante un segundo es conocida como la intensidad de la luz o irradiancia, I , y se mide en watts por metro cuadrado, W/m^2 , en el sistema internacional de unidades (SI). La intensidad de la luz instantánea esta relacionada con la magnitud del campo eléctrico al tiempo t de la siguiente forma

$$I(\vec{r}, t) = \frac{1}{c\mu_0} |\vec{E}(\vec{r}, t)|^2 \quad (2.22)$$

donde c y μ_0 son la velocidad de la luz y la permeabilidad del vacío, respectivamente. Los experimentos de dispersión de luz que consideramos más adelante están en el dominio de la frecuencia, entonces es necesario introducir la definición de intensidad de potencia espectral

$$I(\vec{r}, \omega) = \frac{1}{c\mu_0} |\vec{E}(\vec{r}, \omega)|^2 \quad (2.23)$$

donde $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$ es la transformada de Fourier temporal del campo eléctrico. Notemos que las unidades de la intensidad espectral son iguales a las de la intensidad de luz por unidad de cuadrado de frecuencia, $\text{W}/(\text{m}^2\text{Hz}^2)$. Ambas cantidades están relacionadas entre sí por la relación de Parseval, [2], la cual nos permite escribir

$$\int_{-\infty}^{\infty} I(\vec{r}, t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} I(\vec{r}, \omega) d\omega. \quad (2.24)$$

Para calcular la irradiancia espectral necesitamos calcular la magnitud del campo eléctrico, y para hacerlo, basta multiplicar la ecuación (2.21) por un vector unitario \hat{n}_s perpendicular dirección del campo eléctrico dispersado, ver Figura (5.1) en el Capítulo 5, entonces

$$E_s(\vec{r}, \omega) = \vec{E}_s(\vec{r}, \omega) \cdot \hat{n}_s = \frac{e^{ik_s r}}{\epsilon_0 r} k_s^2 E_0 \hat{n}_s \cdot \overleftrightarrow{\alpha}(\vec{q}, \Omega) \cdot \hat{n}_i \quad (2.25)$$

donde \hat{n}_i es un vector unitario perpendicular a la dirección de campo eléctrico incidente, tal que $\vec{E}_{0i} = E_0 \hat{n}_i$. Definimos el escalar

$$\alpha_{si}(\vec{q}, \Omega) = \hat{n}_s \cdot \overleftrightarrow{\alpha}(\vec{q}, \Omega) \cdot \hat{n}_i, \quad (2.26)$$

cuando los vectores unitarios \hat{n}_s y \hat{n}_i coinciden con los vectores unitarios \hat{x}_1, \hat{x}_2 o \hat{x}_3 del sistema de coordenadas cartesianas, entonces el escalar $\alpha_{si}(\vec{q}, \Omega)$ es precisamente una de las componentes $\alpha_{ij}(\vec{q}, \Omega)$ del tensor de polarizabilidad. Sustituyendo la magnitud del campo eléctrico en la ecuación de la irradiancia espectral, obtenemos que

$$I(\vec{r}, \omega) = \frac{ck_s^4}{\epsilon_0 r^2} E_0^2 |\alpha_{si}(\vec{q}, \Omega)|^2. \quad (2.27)$$

Analizando la ecuación anterior nos damos cuenta de que la intensidad de la luz dispersada depende de k_s^4 (o ω_s^4), tal dependencia implica que la luz azul es dispersada más que la luz roja. También tenemos que la ecuación relaciona la irradiancia espectral, que es medible en el laboratorio, con las propiedades moleculares del medio que se encuentran codificadas en la densidad de polarizabilidad α_{si} . Para hacer la conexión con nuestra teoría nos auxiliamos del teorema de Wiener-Kinchin, [11], el cual nos permite escribir que

$$\frac{I(\vec{r}, \omega)}{I_0} = |\alpha_{si}(\vec{q}, \Omega)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \alpha_{si}(\vec{q}, t) \alpha_{si}^*(\vec{q}, 0) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.28)$$

El lado derecho de la ecuación anterior involucra la transformada de Fourier temporal de una función de correlación y en el lado izquierdo tenemos la irradiancia espectral $I(\vec{r}, \omega)$ normalizada por el factor

$$I_0 = \frac{ck_s^4}{\epsilon_0 r^2} E_0^2. \quad (2.29)$$

La ecuación (2.28) es fundamental ya que relaciona la teoría con el experimento, las funciones de correlación puede ser calculadas de nuestro análisis teórico y la irradiancia espectral (o espectro de dispersión de luz, como lo hemos llamado anteriormente) puede ser obtenida directamente de las mediciones experimentales. Básicamente, todos los cálculos posteriores están dedicados a conocer las funciones de correlación del fluido a partir de la teoría viscoelástica y el espectro resultante puede ser comparado con el medido en el laboratorio. A partir de la ecuación (2.28) también se puede demostrar que la irradiancia espectral es proporcional al factor de estructura dinámico del medio que dispersa la luz. El factor de estructura dinámico $S(\vec{q}, t)$ es una

función que aparece de manera natural en la física de materia condensada y cristalografía, describe la dispersión por la materia de una haz incidente de radiación. La definición del factor de estructura¹ es

$$S(\vec{q}, t) = \langle \delta\rho(\vec{q}, t) \delta\rho^*(\vec{q}, 0) \rangle \quad (2.30)$$

donde $\delta\rho$ es la fluctuación de la densidad a partir de un valor promedio ρ_0 , es decir, $\delta\rho(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) - \rho_0$. Demostremos que el factor de estructura es proporcional a la irradiancia espectral para un medio localmente homogéneo. Para hacerlo desarrollemos un caso considerado por Wang en [37] en el que el tensor de polarizabilidad puede ser escrito en la forma

$$\overset{\leftrightarrow}{\alpha}(\vec{r}, t) = \sum_m \alpha \overset{\leftrightarrow}{I} \delta(\vec{r} - \vec{r}_m(t)) \quad (2.31)$$

donde $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}I$ es el tensor de polarizabilidad de la molécula m en la posición \vec{r}_m . Para que el medio sea localmente homogéneo entonces α no depende de la posición, solo del tiempo e $\overset{\leftrightarrow}{I}$ es el tensor identidad. Usando la simplificación anterior se obtiene que

$$\langle \alpha_{si}(\vec{q}, t) \alpha_{si}^*(\vec{q}, 0) \rangle = \alpha^2 (\hat{n}_s \cdot \hat{n}_i)^2 \sum_{m,n} \langle e^{-i\vec{q} \cdot [\vec{r}_m(t) - \vec{r}_n(0)]} \rangle \quad (2.32)$$

Por otro lado se tiene que

$$\sum_m e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_m(t)} = \int e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \sum_m \delta(\vec{r} - \vec{r}_m(t)) d\vec{r} = \frac{1}{M_0} \int e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \rho(\vec{r}, t) d\vec{r} \quad (2.33)$$

donde M_0 es la masa molecular. De las ecuaciones (2.28), (2.30), (2.32) y (2.33) se sigue que

$$I(\vec{r}, \omega) = \frac{I_0 \alpha^2 (\hat{n}_s \cdot \hat{n}_i)^2}{M_0^2} \mathcal{F}_\omega[S(\vec{q}, t)]. \quad (2.34)$$

Como se verá en el próximo capítulo, es más conveniente escribir la transformada de Fourier temporal como la transformada de Laplace evaluada $s = i\omega$, de esta manera

$$I(\vec{r}, \omega) = \frac{I_0 \alpha^2 (\hat{n}_s \cdot \hat{n}_i)^2}{M_0^2} \hat{S}(\vec{q}, s)|_{s=i\omega}. \quad (2.35)$$

Para una función $f(t)$ arbitraria no siempre se cumple que $\mathcal{F}_\omega[f(t)] = \mathcal{L}[f(t)]|_{s=i\omega}$, pero para el factor de estructura el cual se supone cero en $t < 0$, la igualdad es válida. Para completar nuestro esquema nos permitiremos discutir en la siguiente sección como se elabora un experimento de dispersión dinámica de luz.

¹El factor de estructura dinámico tiene una definición más general, sea $\phi(\vec{r}, t)$ una función escalar que representa la distribución espacial de una propiedad física del medio al tiempo t , entonces el factor de estructura asociado a dicha cantidad es $S(\vec{q}, t) = \mathcal{F}[\phi(\vec{r}, t)]$.

2.4. El experimento de dispersión de luz

Hasta ahora hemos hablado de los aspectos teóricos de la dispersión de la luz, falta decir cómo se lleva a cabo un experimento de dispersión. Los principales componentes del experimento, ilustrados en la Figura (2.1), son la fuente de luz (la mayoría de las veces un láser, pero no es necesario que lo sea); el espectrómetro, el cuál contiene un sistema óptico que define el ángulo de dispersión y también limita el número de áreas coherentes; el detector, tal como un fotomultiplicador; y el analizador de señal, el cuál puede ser un analizador espectral o un correlador. Es usual que una computadora sea usada para abstraer la información del espectro o de la función de correlación obtenida por el analizador de frecuencias. A grandes rasgos el procedimiento, descrito en [29], consiste en hacer pasar un haz de luz monocromático a través de un polarizador y luego a través de una solución altamente concentrada. Por ejemplo, un fluido complejo de polímeros. La luz dispersada pasa por un segundo polarizador (analizador) y es colectada por un fotomultiplicador. La posición del detector define el ángulo de dispersión θ con respecto al haz incidente. En adición, la intersección entre el haz incidente y el haz captado por el detector define el volumen de dispersión. Ésto se ilustra en la Figura (2.2). En seguida describimos algunos detalles de los componentes usados en el experimento de dispersión de luz.

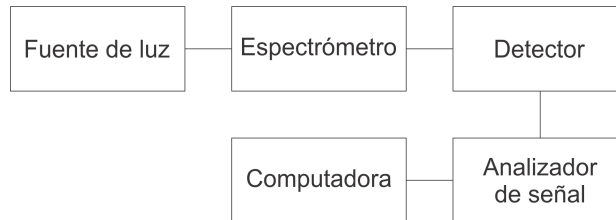


Figura 2.1: Diagrama de bloques de un experimento de dispersión de luz

- **Fuente de luz.** La fuente de luz usada en un experimento de correlación fotónica puede ser una láser o una lámpara de arco voltaico que emite luz producida por un arco eléctrico. Las líneas espectrales de los elementos puros son por lo general más estrechas y por esta razón las lámparas de arco cumplen con el requerimiento de pureza espectral, por ejemplo, se han hecho experimentos en donde se usan lámparas de arco de mercurio para medir las fluctuaciones. En el caso de elegir un láser para el experimento es necesario tomar en cuenta ciertos aspectos como su longitud de onda, potencia, polarización y fluctuaciones intrínsecas al láser.
- **Espectrómetro.** Un espectrómetro también llamado espectroscopio o espectrógrafo es un instrumento óptico que se usa para medir las propiedades de la luz sobre una porción específica del espectro electromagnético. La variable medida es generalmente la intensidad de la luz, pero también podría ser, por ejemplo, el estado de polarización.

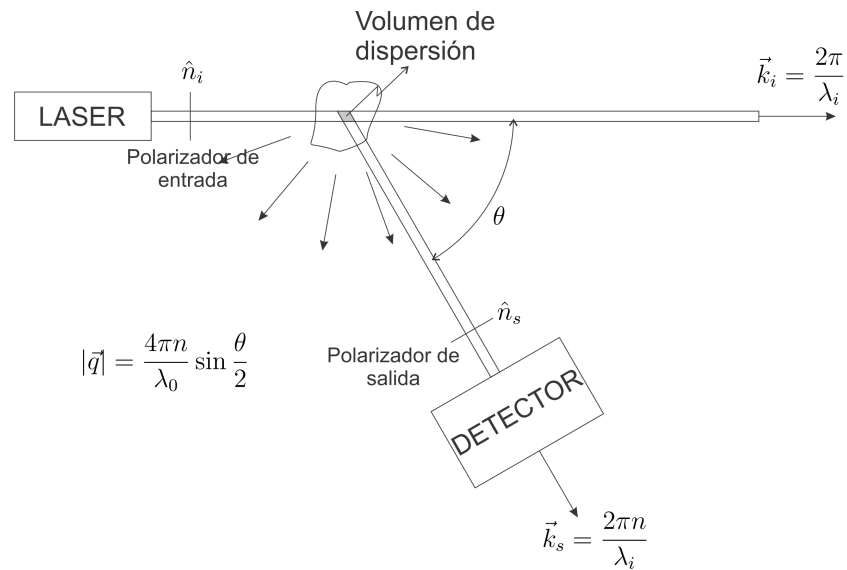


Figura 2.2: Representación de un experimento de dispersión dinámica de luz.

- **Polarizador lineal.** Un polarizador lineal es un material que transmite de forma selectiva una determinada dirección de oscilación del campo eléctrico de una onda electromagnética como la luz, bloqueando el resto de los planos de polarización. Por lo general se trata de una película polimérica a base de yodo estirada y emparedada entre dos vidrios, [4]. En la Figura (2.2) se muestra un polarizador de entrada que define el plano de polarización del haz de luz incidente, dado por \hat{n}_i ; y también está el polarizador de salida que define el plano de polarización de la luz dispersada, dado por \hat{n}_s .
- **Detector** El fotomultiplicador es un tipo de detector óptico de vacío que aprovecha el efecto de emisión secundaria de electrones para responder a niveles muy bajos de iluminación, manteniendo un nivel de ruido aceptable, [21]. En la actualidad estos dispositivos han sido reemplazado por circuitos más modernos de estado sólido tal como los CCD (en inglés charge-coupled device), los fotodiodos de avalancha (el equivalente semiconductor de los fotomultiplicadores) y los dispositivos CMOS (del inglés complementary metal oxide semiconductor); la mayoría de éstas nuevas tecnologías tienen mayor eficiencia cuántica
- **Analizadores de señal.** Para analizar la señal que proviene del detector se tienen disponibles dos aparatos en el mercado, los analizadores de espectro y los correladores. Un analizador de espectro es básicamente un dispositivo analógico-digital que calcula en tiempo real la transformada de Fourier de la señal de entrada, es decir, nos muestra el espectro de potencias de la señal. Un correlador es un aparato que permite el cómputo en tiempo real de autocorrelaciones y correlaciones cruzadas de la señal de entrada.

En la Figura (2.2) también se escribe una ecuación muy importante, la magnitud de \vec{q} esta dada por

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (2.36)$$

La relación se obtiene tomando el cuadrado de la ecuación (2.16),

$$q^2 = k_s^2 + k_i^2 - 2k_s k_i \cos \theta, \quad (2.37)$$

dado que el cambio en la frecuencia de la luz dispersada es pequeño, se cumple en buena aproximación que

$$\frac{2\pi n}{\lambda_i} = k_s \approx k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i} \quad (2.38)$$

donde n es el índice de refracción del medio dispersor. La dos ecuaciones anteriores, junto con la identidad trigonométrica $\sin^2 \theta = (1 - \cos(2\theta))/2$ nos conducen a la forma dada para q .

En la Figura (2.3) se muestra una imagen de como se ve montado un experimento de dispersión (dinámica) de la luz. Notemos que en la figura, por simplicidad, no se muestra el espectrómetro el cuál nos permite fijar la posición angular del detector y seleccionar una banda precisa del espectro del láser. Los polarizadores de entrada y de salida se colocarían exactamente en las posiciones de las lentes.

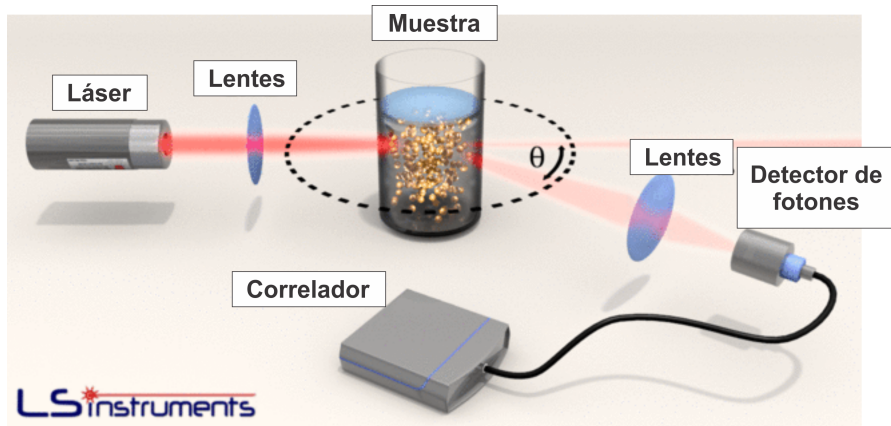


Figura 2.3: Representación de un experimento de dispersión de luz, imagen editada de [3].

Capítulo 3

Teoría de Wang y Fischer

*Si un hombre nunca se contradice,
será porque nunca dice nada.*

Miguel de Unamuno

3.1. Introducción

En el primer capítulo del presente trabajo se han formulado las ecuaciones hidrodinámicas que describen un fluido viscoelástico lineal. Resolver las ecuaciones integro-diferenciales así obtenidas bajo ciertas condiciones iniciales nos permitiría conocer toda la dinámica del fluido y en consecuencia cualquiera de sus propiedades físicas, en particular su espectro de dispersión de luz. Sin embargo, las ecuaciones hidrodinámicas planteadas hasta el momento son ecuaciones deterministas, es decir, para una misma condición inicial la evolución del sistema es siempre la misma. Sabemos que los sistemas físicos no son deterministas, son aleatorios, estocásticos. Por ejemplo, imaginemos el lanzamiento de una partícula muy pequeña y poco masiva, cualquier leve fluctuación en el medio cambiará el momento de la partícula y se desviará de la trayectoria predicha por la segunda ley de Newton. Si repetimos el lanzamiento de la pequeña partícula bajo las mismas condiciones iniciales, la trayectoria siempre será distinta, y será tan aleatoria como las fluctuaciones del medio que atraviesa el proyectil. Si tales fluctuaciones son pequeñas podremos realizar el experimento varias veces con las mismas condiciones iniciales y podremos encontrar que en promedio la trayectorias se acercan a la trayectoria ideal, dada por Newton.

Las ideas anteriores son esenciales para entender el método que emplearemos en este trabajo, un método estocástico que nos permita describir la dinámica de las fluctuaciones de las cantidades ρ , \vec{v} y p . Existen varios métodos que nos conducen a los mismos resultados, tales métodos difieren entre sí por la manera en como se calcula el promedio de una cantidad física. Dada una cantidad física descrita por una variable aleatoria $X(t)$, podemos calcular su promedio en dos formas distintas. Primero consideremos el promedio

sobre las realizaciones de $X(t)$, dada una condición inicial x_0 ,

$$\langle X(t) \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i(t). \quad (3.1)$$

En matemáticas, la definición anterior es llamada promedio temporal, en física se denomina promedio sobre ensemble, ya que cada valor del índice i implica un realización de $X(t)$ diferente. Por otro lado, si conocemos la función de densidad de probabilidad $p(x, t)$, es decir, la probabilidad de que $X(t)$ tome un valor en el intervalo $(x, x + dx)$ al tiempo t , podemos definir su promedio como

$$\langle X(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x p(x, t) dx, \quad (3.2)$$

tal definición, es conocida en las matemáticas como promedio sobre el conjunto de realizaciones. Cuando consideramos un sistema en equilibrio termodinámico se espera que el promedio en el tiempo sea igual al promedio sobre el conjunto de realizaciones. Una versión matemática que muestra la igualdad de ambos promedios es el teorema ergódico de George David Birkhoff, [8], sin embargo, no se ha conseguido hallar una prueba para un sistema físico arbitrario en equilibrio termodinámico.

Si la variable $X(t)$ es determinista en lugar de aleatoria, para una misma condición inicial, se tiene que todas sus realizaciones son idénticas: $x_i(t) = X(t) \forall i$. Por lo tanto, de la definición de promedio sobre ensemble, se sigue que

$$\langle X(t) \rangle = X(t), \quad (3.3)$$

si además el sistema cumple con el teorema ergódico, se sigue de la definición de promedio sobre el conjunto de realizaciones que la función de distribución de probabilidad de la variable determinista $X(t)$ es

$$p(x, t) = \delta(x - X(t)). \quad (3.4)$$

Básicamente, la teoría de Wang y Fisher (W-F) es una teoría determinista y por lo tanto las funciones de distribución de las variables hidrodinámicas son deltas de Dirac. Sin embargo, en su teoría, el cálculo de los promedios y funciones de correlación asociadas al espectro de dispersión de luz se realiza sobre un ensemble de condiciones iniciales x_0 tomadas en estados de equilibrio termodinámico. Apelando al teorema ergódico podemos decir que el promedio temporal sobre las realizaciones de $X(t)$, ecuación (3.1), es igual al promedio sobre todas las condiciones iniciales en equilibrio termodinámico, y que, estadísticamente hablando, el sistema que evoluciona durante un largo tiempo “olvida” su estado inicial. Entonces, esencialmente, la teoría de Wang y Fisher está basada en el cálculo de promedios sobre ensembles de condiciones iniciales en estados de equilibrio. Uno de los propósitos del presente trabajo es plantear un marco teórico más adecuado física y matemáticamente para modelar el sistema “determinista” como uno estocástico, y así obtener –en principio– nuevas funciones de distribución de probabilidad, como $p(x_1, t_1, x_2, t_2)$ y otras propiedades de las variables hidrodinámicas.

3.2. Espectro de luz de un fluido viscoso

El método desarrollado por Wang y Fischer en su artículo [35] nos permite calcular el espectro de luz de un fluido viscoelástico, resolviendo las ecuaciones hidrodinámicas que lo describen. Para ilustrar el método de solución que siguen dichos autores, consideraremos en detalle la aplicación del método para calcular el espectro de dispersión de luz en el caso más sencillo, a saber, el de un fluido newtoniano viscoso y denso, cuya dinámica queda dada por la ecuaciones (1.1), (1.6) y (1.11). Para que el método quede claro seremos lo más explícitos al realizar los cálculos. Posteriormente usaremos el mismo método para conocer el espectro en dos sistemas más complejos: i) el de un fluido viscoelástico y ii) el de un fluido viscoelástico cuando existe acoplamiento en los grados de libertad rotacional y traslacional (acoplamiento R-T). Para mantener el formalismo matemático lo más sencillo posible, en estos casos sólo se escribirán explícitamente los resultados importantes.

Dado que el espectro de luz está relacionado con la dinámica de las fluctuaciones de la densidad de masa del fluido, escribiremos las variables hidrodinámicas como sigue

$$\begin{aligned}
 \rho(\vec{r}, t) &= \rho_0 + \delta\rho(\vec{r}, t) \\
 p(\vec{r}, t) &= p_0 + \delta p(\vec{r}, t) \\
 \vec{v}(\vec{r}, t) &= \vec{v}_0 + \delta\vec{v}(\vec{r}, t) = \delta\vec{v}(\vec{r}, t) \\
 T(\vec{r}, t) &= T_0 + \delta T(\vec{r}, t) \\
 e(\vec{r}, t) &= e_0 + \delta e(\vec{r}, t),
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

en donde se ha utilizado la invarianza de Galileo para identificar $\vec{v}(\vec{r}, t)$ con $\delta\vec{v}(\vec{r}, t)$. Las δ representan las desviaciones aleatorias respecto a un estado de equilibrio termodinámico denotado por el subíndice cero. Tales desviaciones se pueden identificar con las fluctuaciones si y solo si son variables aleatorias. Sin embargo, en la formulación esencialmente determinista de la teoría W-F, es inconsistente llamarlas así. No obstante, es posible transformar las ecuaciones integro-diferenciales en ecuaciones integro-diferenciales estocásticas, y dicha generalización será discutida en un capítulo posterior en la presente tesis. Por el momento mostraremos el método de solución tal como lo presentaron Wang y Fisher. Para empezar, escribimos todas las variables que aparecen en la ecuaciones (1.1), (1.6) y (1.11) en la forma $X_0 + \delta X$ y suponemos que las fluctuaciones δX son pequeñas comparadas con el valor en equilibrio, $|\delta X| \ll |X_0|$. Es decir, sólo consideramos estados cercanos al equilibrio, en el sentido que la dinámica de las fluctuaciones se puede describir en el régimen de respuesta lineal. Para ser consistentes con la teoría de respuesta lineal debemos eliminar términos de orden superior en las ecuaciones hidrodinámicas, por ejemplo, $\delta\rho\delta\vec{v}$ y $\delta e\delta\vec{v}$. Al linealizar las ecuaciones respecto a las fluctuaciones, obtenemos un sistema lineal de ecuaciones diferenciales acopladas:

$$\frac{\partial(\delta\rho)}{\partial t} + \rho_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \tag{3.6}$$

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\vec{\nabla}(\delta p) + \eta \nabla^2 \vec{v} + \left(\zeta + \frac{1}{3}\eta\right) \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial(\delta e)}{\partial t} + (e_0 + p_0) \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \lambda \nabla^2(\delta T). \quad (3.8)$$

Para resolver este sistema, primero se descompone el campo vectorial de velocidades en sus componentes transversal y longitudinal,

$$\vec{v} = \vec{v}_T + \vec{v}_L \quad (3.9)$$

en donde, por definición

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v}_T = 0 \quad (3.10)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{v}_L = 0. \quad (3.11)$$

Entonces se pueden escribir tres ecuaciones que sólo contienen la parte longitudinal de la velocidad,

$$\frac{\partial(\delta \rho)}{\partial t} + \rho_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_L = 0 \quad (3.12)$$

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{v}_L}{\partial t} = -\vec{\nabla}(\delta p) + \left(\zeta + \frac{4}{3}\eta\right) \nabla^2 \vec{v}_L \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial(\delta e)}{\partial t} + (e_0 + p_0) \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_L = \lambda \nabla^2(\delta T) \quad (3.14)$$

y una ecuación que sólo contiene la parte transversal,

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{v}_T}{\partial t} = \eta \nabla^2 \vec{v}_T. \quad (3.15)$$

Lo ingenioso de la sustitución $\vec{v} = \vec{v}_L + \vec{v}_T$ es que la ecuación resultante para la parte transversal no está acoplada y se puede resolver directamente aplicando la transformada de Fourier-Laplace. Primero apliquemos la transformada de Fourier en la variable \vec{r} ,

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{v}_T(\vec{q}, t)}{\partial t} = -q^2 \eta \vec{v}_T(\vec{q}, t) \quad (3.16)$$

y tras aplicar la transformada de Laplace en la variable t ,

$$s \rho_0 \hat{\vec{v}}_T(\vec{q}, s) - \rho_0 \vec{v}_T(\vec{q}, 0) = -q^2 \eta \hat{\vec{v}}_T(\vec{q}, s), \quad (3.17)$$

donde $s = i\omega$ es la variable de Laplace. La ecuación anterior es una ecuación algebraica para $\hat{\vec{v}}_T$, y despejándola se obtiene

$$\hat{\vec{v}}_T = \frac{\vec{v}_T(\vec{q})}{s + \eta \frac{q^2}{\rho_0}}. \quad (3.18)$$

Para conocer la velocidad transversal en las variables (\vec{r}, t) basta aplicar la transformada de Fourier-Laplace inversa a la ecuación anterior. Para nuestros propósitos no es necesario hacerlo ya que las variables naturales para

describir la dispersión de la luz son los vectores de onda \vec{q} y las frecuencias s . Para obtener información de la parte longitudinal podemos aplicar la transformada de Fourier-Laplace a las ecuaciones (3.12), (3.13) y (3.14); transformando el sistema en uno algebraico. Antes de hacerlo, modificaremos la ecuación de Navier-Stokes linealizada y la ecuación de la energía linealizada, ecuaciones (3.13) y (3.14), reemplazando las variables e y p en favor de las variables ρ y T . Para reescribir la ecuación (3.13) definiremos la constante

$$M_L = \zeta + \frac{4}{3}\eta \quad (3.19)$$

y ciertos coeficientes, a saber, χ_T la compresibilidad isotérmica, α_p el coeficiente de expansión isobárica y c_V la capacidad calorífica a volumen constante por unidad de volumen, definidos como sigue

$$\begin{aligned} \chi_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \\ \alpha_p &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ c_V &= \frac{C_V}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V. \end{aligned} \quad (3.20)$$

También usaremos la siguiente igualdad, obtenida de las relaciones termodinámicas usuales

$$dp = \frac{1}{\rho_0 \chi_T} d\rho - \frac{\alpha_p}{\chi_T} dT. \quad (3.21)$$

De lo anterior se sigue que la ecuación de Navier-Stokes linealizada es

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{M_L}{\rho_0} \nabla^2 \right) \vec{v}_L + \frac{1}{\rho_0^2 \chi_T} \vec{\nabla}(\delta\rho) - \frac{\alpha_p}{\rho_0 \chi_T} \vec{\nabla}(\delta T) = 0. \quad (3.22)$$

Para reescribir la ecuación (3.14), el camino es más tortuoso. Nos auxiliaremos de la ecuación de continuidad linealizada, ecuación (3.12), con la cual podemos escribir la divergencia de la velocidad longitudinal en términos de las fluctuaciones de la densidad,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v}_L = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial(\delta\rho)}{\partial t}. \quad (3.23)$$

Usando la primera ley de la termodinámica se encuentra que

$$T ds = de - \left(\frac{e+p}{\rho} \right) d\rho \quad (3.24)$$

donde ds es la entropía por unidad de volumen. De las dos igualdades anteriores se sigue que la ecuación de la energía toma una forma muy sencilla

$$T_0 \frac{\partial(\delta s)}{\partial t} = \lambda \nabla^2(\delta T). \quad (3.25)$$

Pero la entropía *per se* no es una cantidad medible en el laboratorio, por lo cual usamos las relaciones de Maxwell para llegar a la identidad

$$ds = -\frac{\alpha_p}{\rho_0 \chi_T} d\rho + \frac{c_V}{T_0} dT \quad (3.26)$$

y así poder escribir la ecuación de la energía linealizada como

$$-\frac{\alpha_p T_0}{\rho_0 \chi_T} \frac{\partial(\delta\rho)}{\partial t} + c_V \frac{\partial(\delta T)}{\partial t} - \lambda \nabla^2(\delta T) = 0. \quad (3.27)$$

De esta manera las ecuaciones (3.12), (3.22) y (3.27) quedan expresadas en términos de ρ , \vec{v}_L , T y otras cantidades susceptibles de ser medidas. Ahora ya podemos proceder a aplicar la transformada de Fourier-Laplace al sistema de ecuaciones; el resultado se puede expresar en forma matricial:

$$\begin{bmatrix} s & iq\rho_0 & 0 \\ \frac{iq}{\rho_0^2 \chi_T} & s + \frac{q^2}{\rho_0} M_L & -\frac{iq\alpha_p}{\rho_0 \chi_T} \\ -\frac{\alpha_p T_0}{\rho_0 c_V \chi_T} s & 0 & s + \frac{q^2}{c_V} \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta\hat{\rho} \\ \hat{v}_{Lz} \\ \delta\hat{T} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \delta\rho(\vec{q}) \\ v_{Lz}(\vec{q}) \\ -\frac{\alpha_p T_0}{\rho_0 c_V \chi_T} \delta\rho(\vec{q}) + \delta T(\vec{q}) \end{bmatrix}. \quad (3.28)$$

Para llegar a lo anterior se hicieron dos suposiciones importantes. Primero que el vector \vec{q} solo tiene una componente en la dirección z , es decir, $\vec{q} = (0, 0, q)$; segundo, que solo se considera la componente z de la ecuación de Navier-Stokes linealizada, en su forma dada por la ecuación (3.22). De no hacerlo así se tendría que resolver un sistema algebraico de cinco ecuaciones. La solución de un sistema algebraico como el anterior es fácil de obtener mediante el método del determinante, el cual nos da como soluciones

$$\delta\hat{\rho}(\vec{q}, s) = \frac{1}{\Delta} \left\{ \left[\left(s + \frac{q^2}{\rho_0} M_L \right) (s + q^2 D_T) - \frac{q^2 \alpha_p^2 T_0}{\rho_0 \chi_T^2 c_V} \right] \delta\rho(\vec{q}) - iq\rho_0 (s + q^2 D_T) v_{Lz}(\vec{q}) + \frac{q^2 \alpha_p}{\chi_T} \delta T(\vec{q}) \right\} \quad (3.29)$$

$$\hat{v}_{Lz}(\vec{q}, s) = \frac{1}{\Delta} \left\{ -\frac{iqv_s^2}{\rho_0} (s + q^2 D_T) \delta\rho(\vec{q}) + s(s + q^2 D_T) v_{Lz}(\vec{q}) + iq\alpha_p v_s^2 s \delta T(\vec{q}) \right\} \quad (3.30)$$

$$\delta\hat{T}(\vec{q}, s) = \frac{1}{\Delta} \left\{ -\frac{q^2 \alpha_p T_0}{\rho_0^2 \chi_T^2 c_V} \delta\rho(\vec{q}) - \frac{iq\alpha_p T_0}{c_V \chi_T} s v_{Lz}(\vec{q}) + \left[s(s + \frac{q^2}{\rho_0} M_L) + q^2 v_s^2 \right] \delta T(\vec{q}) \right\} \quad (3.31)$$

donde $v_s = 1/\sqrt{\rho_0 \chi_T}$ es la velocidad del sonido isotérmica y $D_T = \lambda/c_V$ es el coeficiente de difusión térmica. La cantidad Δ es el determinante de la matriz cuadrada del lado izquierdo de la ecuación (3.28), dado por

$$\Delta = (s + q^2 D_T) \left[s(s + \frac{q^2}{\rho_0} M_L) + q^2 v_s^2 \right] - \frac{q^2 \alpha_p^2 T_0}{\rho_0 \chi_T^2 c_V} s \quad (3.32)$$

Ahora que tenemos una expresión analítica para las fluctuaciones de la densidad, en seguida podemos calcular la transformada de Laplace del factor de estructura dinámico, cuya definición dada en la ecuación (2.30) nos dice que hay que calcular la transformada de Laplace de la función de correlación de densidad,

$$\begin{aligned}\hat{S}(\vec{q}, s) &= \mathcal{L}[S(\vec{q}, t)] \\ &= \langle \delta\hat{\rho}(\vec{q}, s) \delta\rho^*(\vec{q}) \rangle \\ &= S(\vec{q}) \frac{s + \frac{q^2}{\rho_0} \mathcal{M}_L(s)}{s \left(s + \frac{q^2}{\rho_0} \mathcal{M}_L(s) \right) + q^2 v_s^2}\end{aligned}\quad (3.33)$$

en donde hemos definido la función

$$\mathcal{M}_L(s) = M_L - \frac{f}{s + q^2 D_T}; \quad f \equiv \frac{\alpha_p^2 T_0}{\chi_T^2 c_V}. \quad (3.34)$$

De acuerdo con la teoría de W-F, es razonable suponer que $\langle v_{Lz}(\vec{q}) \delta\rho^*(\vec{q}) \rangle = 0$ y $\langle \delta T(\vec{q}) \delta\rho^*(\vec{q}) \rangle = 0$, es decir, la correlación inicial entre la densidad y la velocidad longitudinal es nula; y que lo mismo ocurre para la densidad y la temperatura iniciales, pues siempre se puede preparar experimentalmente al sistema de manera que esto ocurra. La única correlación inicial no nula es $\langle \delta\rho(\vec{q}) \delta\rho^*(\vec{q}) \rangle = S(\vec{q})$ y es conocida como el factor de estructura estático.

Tal como hemos demostrado el factor de estructura dinámico y el espectro de dispersión de luz son cantidades proporcionales entre sí para una sustancia espacialmente homogénea. La hipótesis de homogeneidad local es muy restrictiva, ningún fluido es estrictamente homogéneo; sin embargo, cuando las moléculas del fluido tienen simetría esférica se sigue cumpliendo que el espectro y el factor de estructura son cantidades proporcionales:

$$I(\vec{r}, \vec{q}, \omega) \sim \hat{S}(\vec{q}, s)|_{s=i\omega} \quad (3.35)$$

La constante de proporcionalidad, tal como se muestra en uno de los artículos de Wang, [38], es kT/π donde k es la constante de Boltzman y de esta manera:

$$I(\vec{q}, \omega) = \frac{kT}{\pi} \text{Re}[\hat{S}(\vec{q}, s)|_{s=i\omega}]. \quad (3.36)$$

Es necesario tomar la parte real, $\text{Re}[\dots]$, del factor de estructura para que el espectro de dispersión de luz sea una función real. Por supuesto, si se toma la parte imaginaria, $\text{Im}[\dots]$, el resultado tendría la misma información física en virtud de las relaciones de Kramers-Kronig, [12]. Al evaluar $s = i\omega$ y tomar la parte real de la ecuación (3.33) obtenemos que el espectro de dispersión de luz de un fluido newtoniano, viscoso y denso es

$$I(\vec{q}, \omega) = \frac{kTS(\vec{q})}{\pi} \frac{\frac{q^2}{\rho_0} \omega_T^2 \left(M_L - \frac{q^2 D_T f}{(q^2 D_T)^2 + \omega^2} \right)}{\left(\omega_T^2 - \omega^2 - \frac{q^2}{\rho_0} \frac{f \omega^2}{(q^2 D_T)^2 + \omega^2} \right)^2 + \left(\frac{q^2}{\rho_0} \omega \right)^2 \left(M_L - \frac{q^2 D_T f}{(q^2 D_T)^2 + \omega^2} \right)^2} \quad (3.37)$$

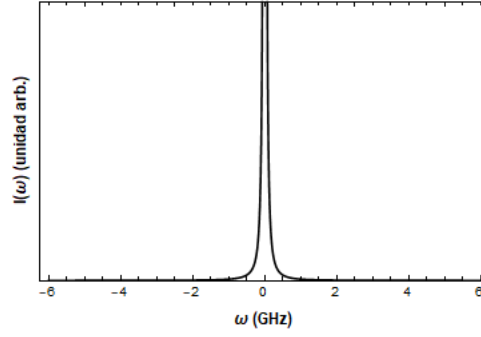


Figura 3.1: Gráfica del espectro de dispersión de luz para el agua a temperatura ambiente.

donde $\omega_T^2 \equiv q^2 v_s^2$. Con el resultado anterior se concluye el método planteado por Wang y Fisher. Si uno conoce los valores experimentales de los parámetros que aparecen en la expresión anterior se puede graficar I como función de ω para algún \vec{q} fijo. Dado que el agua es una sustancia muy estudiada fácilmente se pueden consultar, por ejemplo en [18], su densidad, su capacidad calorífica, su coeficiente de difusión térmica, etc. Introduciendo los parámetros experimentales para el agua en la ecuación (3.37) se obtiene la gráfica de la Figura (3.1), notemos que la forma del espectro consiste en un solo pico central el cuál esta centrado justo en la frecuencia del láser. En la sección de análisis de resultados experimentales se observará como el pico central tiene una estructura más complicada para líquidos altamente viscoelásticos.

3.3. Espectro de luz de un fluido viscoelástico

Ahora, aplicaremos la teoría W-F para un fluido con propiedades viscoelásticas y solo será necesario reproducir las fórmulas más importantes. Debido al teorema de convolución para la transformada de Laplace, el factor de estructura de un fluido viscoelástico tiene la misma forma funcional que el de uno puramente viscoso, por lo tanto, bastaría hacer la siguiente sustitución en la ecuación (3.33):

$$M_L \rightarrow \hat{M}(s) = \mathcal{L}[M(t)] \quad (3.38)$$

donde $M(t)$ es el módulo de compresión longitudinal ya introducido en el primer capítulo. Lo que debíamos esperar es que el espectro de luz de un fluido viscoelástico se reduzca al de uno viscoso, al hacer las sustituciones

$$\hat{G}(s) \rightarrow \eta \quad (3.39)$$

$$\hat{K}(s) \rightarrow \zeta \quad (3.40)$$

$$\hat{M}(s) \rightarrow \zeta + \frac{4}{3}\eta = M_L. \quad (3.41)$$

Veamos por qué basta hacer las sustituciones $M_L \longleftrightarrow \hat{M}(s)$ para pasar de un factor de estructura a otro. Apliquemos el método de W-F y resolvamos las ecuaciones (1.1), (1.2) y (1.11) que describen a un fluido viscoelástico. La versión linealizada de dichas ecuaciones es

$$\frac{\partial(\delta\rho)}{\partial t} + \rho_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (3.42)$$

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_0^2 \chi_T} \vec{\nabla}(\delta\rho) - \frac{\alpha_p}{\rho_0 \chi_T} \vec{\nabla}(\delta T) + \frac{1}{\rho_0} \int_{-\infty}^t M(t-t') \nabla^2 \vec{v}(t') dt' \quad (3.43)$$

$$-\frac{\alpha_p T_0}{\rho_0 \chi_T} \frac{\partial(\delta\rho)}{\partial t} + c_V \frac{\partial(\delta T)}{\partial t} - \lambda \nabla^2(\delta T) = 0. \quad (3.44)$$

Cabe mencionar que las ecuación de continuidad y la ecuación de la energía no sufren ningún cambio, las hemos escrito tal como aparecen en la sección anterior, sólo la ecuación de Navier-Stokes es reemplazada por la ecuación de movimiento para un fluido viscoelástico. En esta sección y en los desarrollos siguientes \vec{v} representa la componente longitudinal de la velocidad (es más cómodo omitir el subíndice L), descartamos la componente transversal ya que no acopla con ninguna de las fluctuaciones y por lo tanto carece de relevancia para nuestro estudio. Siguiendo con el método, debemos aplicar la transformada de Fourier-Laplace a las ecuaciones (3.42), (3.43) y (3.44), el único término que no se ha calculado previamente es

$$\frac{1}{\rho_0} \int_{-\infty}^t M(t-t') \nabla^2 \vec{v}(t') dt'. \quad (3.45)$$

Al aplicar la transformada de Fourier se obtiene

$$-\frac{q^2}{\rho_0} \int_{-\infty}^t M(t-t') \vec{v}(\vec{q}, t') dt', \quad (3.46)$$

la dificultad aparece cuando se trata de obtener la transformada de Laplace. Tal dificultad aparece porque el límite inferior de la integral es $-\infty$ en lugar de 0. Si el límite inferior fuera cero obtenemos directamente la definición de convolución, [1], y por lo tanto el cálculo sería directo. Sin embargo, debido a las propiedades físicas que cumplen $M(t)$ y $\vec{v}(\vec{q}, t)$ el teorema de convolución sigue siendo válido y la transformada de Laplace de la ecuación anterior da como resultado

$$-\frac{q^2}{\rho_0} \hat{M}(s) \hat{\vec{v}}(\vec{q}, s). \quad (3.47)$$

En todos los artículos de C. H. Wang el límite inferior de las ecuaciones constitutivas es idénticamente cero, nosotros hemos elegido cambiar el límite a $-\infty$ para que las definiciones de los módulos complejos sean consistentes con las dadas por Ferry, [15, pág. 12–31], tomando en cuenta que desde el punto de vista físico, siempre podemos preparar experimentalmente al fluido de modo que esté en equilibrio termodinámico a un tiempo inicial igual a cero, sin pérdida de generalidad.

De lo anterior se sigue que el sistema algebraico a resolver es

$$\begin{bmatrix} s & iq\rho_0 & 0 \\ \frac{iq}{\rho_0^2\chi_T} & s + \frac{q^2}{\rho_0}\hat{M}(s) & -\frac{iq\alpha_p}{\rho_0\chi_T} \\ -\frac{\alpha_p T_0}{\rho_0 c_V \chi_T} s & 0 & s + \frac{q^2}{c_V}\lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta\hat{\rho} \\ \hat{v}_z \\ \delta\hat{T} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \delta\rho(\vec{q}) \\ v_z(\vec{q}) \\ -\frac{\alpha_p T_0}{\rho_0 c_V \chi_T}\delta\rho(\vec{q}) + \delta T(\vec{q}) \end{bmatrix} \quad (3.48)$$

y es casi idéntico al que se muestra en la ecuación (3.28). Por lo tanto, en las fluctuaciones de la densidad y en la ecuación para el factor de estructura basta cambiar M_L por la transformada de Laplace de $M(t)$, para obtener

$$\hat{S}(\vec{q}, s) = S(\vec{q}) \frac{s + \frac{q^2}{\rho_0}\hat{\mathcal{M}}(s)}{s \left(s + \frac{q^2}{\rho_0}\hat{\mathcal{M}}(s) \right) + q^2 v_s^2} \quad (3.49)$$

donde

$$\hat{\mathcal{M}}(s) = \hat{M}(s) - \frac{f}{s + q^2 D_T}. \quad (3.50)$$

Encontrar el espectro de dispersión de luz es más complicado, ya que al hacer la evaluación $s = i\omega$ se tiene que

$$i\omega\hat{M}(i\omega) = i\omega \int_0^\infty M(t)e^{-i\omega t} dt = M'(\omega) + iM''(\omega). \quad (3.51)$$

Recordemos que $i\omega\hat{M}(i\omega)$ define, como se vió en el primer capítulo, el módulo de compresión longitudinal complejo $M^*(\omega)$; donde $M'(\omega)$ y $M''(\omega)$ son su parte real y su parte imaginaria, respectivamente. Así, el espectro de dispersión de luz para un fluido viscoelástico y denso, debe quedar en términos de los módulos primados:

$$I(\vec{q}, \omega) = \frac{kTS(\vec{q})}{\pi} \times \frac{\frac{q^2}{\rho_0}\omega_T^2 \left(\frac{M''(\omega)}{\omega} - \frac{q^2 D_T f}{(q^2 D_T)^2 + \omega^2} \right)}{\left(\omega_T^2 - \omega^2 + \frac{q^2}{\rho_0}M'(\omega) - \frac{q^2}{\rho_0} \frac{f\omega^2}{(q^2 D_T)^2 + \omega^2} \right)^2 + \left(\frac{q^2}{\rho_0}\omega \right)^2 \left(\frac{M''(\omega)}{\omega} - \frac{q^2 D_T f}{(q^2 D_T)^2 + \omega^2} \right)^2} \quad (3.52)$$

Deducir el espectro de un fluido puramente viscoso, ecuación (3.37) a partir de la ecuación (3.52) es sencillo, solo necesitamos hacer las sustituciones

$$M'(\omega) \rightarrow 0 \quad (3.53)$$

$$M''(\omega) \rightarrow \omega M_L, \quad (3.54)$$

las cuales son consecuencia de (3.41). En la siguiente sección se discutirá a grandes rasgos por qué no es necesario considerar la ecuación de la energía para encontrar el espectro de luz de un fluido.

3.4. Efectos de la temperatura

De acuerdo a un estudio realizado por K. F. Herzfeld, [14], el término de difusión térmica contribuye a la fluctuaciones de la densidad, y por lo tanto al espectro de dispersión de luz, sólo en el intervalo de frecuencias de 10 a 100 MHz. Esto es fuera del rango dinámico que puede monitorearse por la técnica correlación fotón-fotón, la cual es usada por C. H. Wang para obtener sus resultados experimentales. En otras palabras los efectos de la temperatura no son apreciables en el espectro de dispersión de luz, excepto en un rango muy estrecho de frecuencias en los cuales las técnicas experimentales proporcionan información con mucha incertidumbre. Por esta razón, se omite la ecuación de la energía para encontrar el efecto de las fluctuaciones de la temperatura en el espectro de dispersión de luz. No es necesario repetir los cálculos, basta anular las constantes α_p , λ y hacer la condición inicial $\delta T(\vec{q}) = 0$ en el sistema de ecuaciones (3.48), de esta manera la ecuación de la energía nos dice que las fluctuaciones de la temperatura son nulas: $\delta \hat{T}(\vec{q}, s) = 0$. Hacer cero el coeficiente de expansión isobárica α_p y la conductividad térmica λ implica que las constantes f y D_T también son nulas y, por lo tanto, el factor de estructura de un fluido viscoelástico, ecuación (3.49), se reduce a

$$\hat{S}(\vec{q}, s) = S(\vec{q}) \frac{s + \frac{q^2}{\rho_0} \hat{M}(s)}{s \left(s + \frac{q^2}{\rho_0} \hat{M}(s) \right) + q^2 v_s^2}, \quad (3.55)$$

mientras que su espectro de dispersión de luz toma la forma

$$I(\vec{q}, \omega) = \frac{kT S(\vec{q})}{\pi} \frac{\frac{q^2}{\rho_0} \omega_T^2 \frac{M''(\omega)}{\omega}}{\left(\omega_T^2 - \omega^2 + \frac{q^2}{\rho_0} M'(\omega) \right)^2 + \left(\frac{q^2}{\rho_0} M''(\omega) \right)^2}. \quad (3.56)$$

La diferencia entre considerar las fluctuaciones de la temperatura y no considerarlas se encuentra en el término

$$\frac{f}{s + q^2 D_T}. \quad (3.57)$$

De hecho la función $\hat{\mathcal{M}}(s)$ se define como la diferencia entre el módulo de compresión longitudinal $\hat{M}(s)$ y el término anterior, ver ecuación (3.50). Podemos llamar a $\hat{\mathcal{M}}(s)$ módulo de compresión longitudinal efectivo, pues incorpora los efectos de las fluctuaciones en la temperatura en los parámetros f y D_T . Entonces el efecto de las fluctuaciones de la temperatura es reducir los módulos $M'(\omega)$ y $M''(\omega)$.

Capítulo 4

Teoría estocástica

*Intenta hasta el final,
y no te detengas ante la duda.
Nada es tan difícil,
la búsqueda lo demostrará.*

Robert Herrick

4.1. Introducción

Como se decía en la introducción del capítulo anterior, la teoría de Wang y Fischer es una teoría determinista, pero para hacer una descripción más cercana al comportamiento aleatorio de la naturaleza es necesario replantear las ecuaciones hidrodinámicas en términos de una teoría estocástica. En este capítulo se explica lo que es un proceso estocástico y se describe una de las formas más usuales para transformar una ecuación integro-diferencial determinista con memoria, en una ecuación diferencial no local en el tiempo y estocástica: la ecuación de Langevin Generalizada.

Para definir lo que es un proceso estocástico primero se debe entender el concepto de variable aleatoria. Recordemos que una variable aleatoria es un objeto Y definido por

- Un conjunto de posibles valores, llamado “rango” o “espacio muestral”, denotado usualmente por Ω .
- Una función de distribución de probabilidad sobre este conjunto, denotada por $p(Y = y)$ que se lee como “la probabilidad de que la variable aleatoria Y tome el valor de $y \in \Omega$ ”.

Una vez que una variable aleatoria Y ha sido definida, una infinidad de variables aleatorias derivan de ella, llamemos a todas estas cantidades X . Estas cantidades X pueden ser función de un parámetro t , entonces

$$X_Y(t) = f(Y, t). \quad (4.1)$$

La cantidad $X(t)$ es llamada función aleatoria, pero dado que en la mayoría de los casos t se reserva para el tiempo, $X(t)$ se conoce como proceso estocástico. Entonces un proceso estocástico es simplemente una función de

dos variables, una que es el tiempo t y otra que es la variable aleatoria Y . Sea y uno de los posibles valores que puede tomar Y entonces la función

$$X_y(t) = f(y, t) \quad (4.2)$$

se denomina una realización del proceso estocástico. En el lenguaje de la física un proceso estocástico es un ensemble de realizaciones de la variable aleatoria. El propósito de la siguiente sección es ver como una ecuación diferencial de variables reales puede ser transformada a una ecuación diferencial de variables aleatorias (procesos estocásticos mejor dicho), dentro del contexto de la ecuación de Langevin. Las definiciones de variable aleatoria y proceso estocástico son obtenidas del libro de van Kampen, ver [34], el cual es un tratado sumamente completo sobre la teoría de procesos estocásticos en física y química. En dicho libro se describen muchas formas de plantear una ecuación diferencial estocástica y de resolverla, por ejemplo, se describe el enfoque general dado por la ecuación de Chapman-Kolomogorov, la ecuación Maestra, la ecuación de Fokker-Planck, por supuesto el enfoque de Langevin e incluso se discute el formalismo de Íto y Stratonovich. Se ha elegido el enfoque de Langevin ya que es ampliamente usado cuando el propósito es encontrar el efecto de las fluctuaciones en sistemas macroscópicos conocidos, lo cual es nuestro caso. Nuestro sistema físico macroscópico es un fluido viscoelástico y gracias a la teoría de Wang y Fishcer conocemos su dinámica, sin embargo, las ecuaciones estudiadas no incorporan el efecto de las fluctuaciones intrínsecas de las variables termo-hidrodinámicas. El enfoque de Langevin es muy popular porque da un esquema más concreto que la ecuación de Fokker-Planck, pero matemáticamente son equivalentes.

4.2. Ecuación de Langevin

Históricamente, la ecuación de Langevin surge de manera natural al describir la velocidad de una partícula browniana. El movimiento browniano recibe su nombre en honor al escocés Robert Brown, biólogo y botánico que descubrió este fenómeno en 1827 y observó que partículas pequeñas de polen se desplazaban en la superficie del agua con movimientos aleatorios y sin dejar de moverse, ver [24]. Ahora sabemos que el movimiento browniano es una consecuencia de la teoría atómica de la materia. Cuando una partícula es sumergida en cualquier medio fluido, los átomos o las moléculas que componen el fluido golpean a la partícula desde diferentes direcciones y en números desiguales, durante un intervalo de tiempo. El ojo humano no puede distinguir el efecto de impactos moleculares individuales pero puede observar el movimiento neto resultante de muchos impactos sobre un periodo de tiempo. Intentemos describir el movimiento de la partícula usando la segunda ley de Newton. Sea $v(t)$ la velocidad de una partícula, por la segunda ley de Newton se tiene que

$$\frac{dv(t)}{dt} = \frac{F_{total}(t)}{m} \quad (4.3)$$

donde $F_{total}(t)$ es la fuerza total instantánea que actúa sobre la partícula al tiempo t y m es su masa considerada constante. Supongamos que la fuerza total se puede escribir de la siguiente manera

$$\frac{F_{total}(t)}{m} = -\gamma v(t). \quad (4.4)$$

El término $-\gamma v(t)$ nos resulta familiar, ya que si $\gamma > 0$ entonces la razón de cambio en la velocidad va decreciendo con el tiempo, es decir, es un término de disipación que representa la fuerza de arrastre que siente la partícula al desplazarse en el fluido. La ecuación de movimiento de la partícula browniana es

$$\frac{dv}{dt} = -\gamma v, \quad (4.5)$$

cuya solución es

$$v(t) = v(0)e^{-\gamma t}. \quad (4.6)$$

De acuerdo a la solución, la velocidad de la partícula decae a cero para tiempos largos, sin embargo, se puede encontrar el promedio del cuadrado de la velocidad de la partícula en equilibrio térmico es

$$\langle v^2(t) \rangle_{eq} = \frac{kT}{m}, \quad (4.7)$$

donde k es la constante de Boltzman. La modificación apropiada, sugerida por la aleatoriedad de la trayectoria de la partícula, es añadir una fuerza fluctuante $F(t)$, así la ecuación de movimiento es

$$\frac{dv(t)}{dt} = -\gamma v(t) + F(t). \quad (4.8)$$

La ecuación anterior se llama ecuación de Langevin para una partícula browniana. La fuerza total ha sido dividida en dos partes, una parte sistemática (la fricción) y una parte fluctuante (el ruido). Decimos que la fricción es sistemática porque actúa de manera regular sobre la partícula en cada intervalo de tiempo. El origen de la fricción y el ruido es el mismo, los incesantes impactos moleculares sobre la partícula browniana que ocurren de manera aleatoria. Por esta razón, uno no debe sorprenderse al encontrar que existe una relación fundamental entre la fricción y el ruido, tal como se demuestra en el libro de Zwanzig, [41]. La fuerza fluctuante $F(t)$ es un proceso estocástico llamado ruido blanco, el cual queda definido dando su primer y su segundo momento

$$\langle F(t) \rangle = 0 \quad (4.9)$$

$$\langle F(t)F(t') \rangle = \delta(t - t'). \quad (4.10)$$

Para resolver la ecuación de Langevin, ecuación (4.8), en el libro de van Kampen (y también en el de Zwanzig) se encuentra un método muy ingenioso que nos permite conocer el valor medio y la varianza del proceso estocástico $v(t)$ cuando una condición inicial es dada, digamos $v(0) = v_0$. El método involucra varios pasos, ver [34, pág. 219-221], pero la idea del método es

sencilla. Consiste en obtener una solución explícita de la ecuación (4.8) como si se tratara de una ecuación diferencial ordinaria y luego tomar el promedio de la solución encontrada sobre un sub-ensemble de partículas brownianas todas ellas con la misma condición inicial v_0 . El método nos da como solución lo siguiente

$$\langle v(t) \rangle_{v_0} = v_0 e^{-\gamma t} \quad (4.11)$$

$$\langle v^2(t) \rangle_{v_0} = v_0^2 e^{-2\gamma t} + \frac{\sigma^2}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}). \quad (4.12)$$

El método anterior es muy útil y también se puede aplicar para encontrar una solución de la ecuación de Langevin Generalizada que discutiremos en la siguiente sección.

4.3. Ecuación de Langevin Generalizada

Con los desarrollos anteriores estamos en condiciones de construir la ecuación de Langevin en el contexto de las ecuaciones hidrodinámicas que modelan a un fluido viscoelástico. Como ya hemos visto, podemos ignorar las fluctuaciones de la temperatura ya que su efecto es despreciable en el espectro de dispersión de luz. Así que partimos de la ecuación de continuidad y la ecuación de Euler sin fluctuaciones de la temperatura (ecuación de movimiento) en su versión lineal y tras aplicar sólo la transformada de Fourier,

$$\frac{\partial(\delta\rho(\vec{q}, t))}{\partial t} + iq\rho_0 v_z(\vec{q}, t) = 0 \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial v_z(\vec{q}, t)}{\partial t} + \frac{q^2}{\rho_0} \int_{-\infty}^t M(t-t') v_z(\vec{q}, t') dt' + \frac{iq}{\rho_0 \chi_T} \delta\rho(\vec{q}, t) = 0. \quad (4.14)$$

De la ecuación de continuidad se sigue que la componente z de la velocidad longitudinal está dada por

$$v_z(\vec{q}, t) = -\frac{1}{iq\rho_0} \frac{\partial(\delta\rho(\vec{q}, t))}{\partial t} \quad (4.15)$$

y al sustituir la velocidad en términos de las fluctuaciones de la densidad, la ecuación de movimiento toma la forma

$$\frac{\partial^2(\delta\rho(\vec{q}, t))}{\partial t^2} + \frac{q^2}{\rho_0} \int_{-\infty}^t M(t-t') \frac{\partial(\delta\rho(\vec{q}, t'))}{\partial t} dt' + \frac{q^2}{\rho_0 \chi_T} \delta\rho(\vec{q}, t) = 0. \quad (4.16)$$

Introduciendo las abreviaturas

$$\begin{aligned} X(t) &= \delta\rho(\vec{q}, t) \\ \gamma(t-t') &= \frac{q^2}{\rho_0} M(t-t') \\ \omega_T^2 &= \frac{q^2}{\rho_0 \chi_T} \end{aligned} \quad (4.17)$$

la ecuación (4.16) se puede reescribir como

$$\ddot{X}(t) + \int_{-\infty}^t \gamma(t-t') \dot{X}(t') dt' + \omega_T^2 X(t) = 0. \quad (4.18)$$

Así como la ecuación que describe la velocidad de una partícula se convierte en la ecuación de Langevin al agregar un término fluctuante, de la misma manera al agregar un término fluctuante a la ecuación anterior:

$$\ddot{X}(t) + \int_{-\infty}^t \gamma(t-t') \dot{X}(t') dt' + \omega_T^2 X(t) = F(t), \quad (4.19)$$

la ecuación se convierte en la ecuación de Langevin Generalizada, en donde $\gamma(t)$ es el término de memoria disipativo, es decir, el kernel de memoria, y la fuerza fluctuante $F(t)$ la supondremos como un proceso estocástico Gaussiano, estacionario, con promedio nulo, $\langle f(t) \rangle = 0$, y correlación finita pero arbitraria¹,

$$\langle f(t)f(t') \rangle = C(t-t'). \quad (4.20)$$

Cuando el sistema descrito por la ecuación (4.19) esta en estado de equilibrio, las funciones $\gamma(t)$ y $C(t)$ están relacionadas entre si por medio del teorema de fluctuación-disipación, que abreviamos como TFD, [22],

$$C(t-t') = kT\gamma(t-t'), \quad (4.21)$$

en donde k es la constante de Boltzman y T es la temperatura absoluta del fluido. En este caso la fuerza fluctuante $F(t)$ se denomina “ruido interno”. Notemos que desde el punto de vista físico, uno de los efectos del ruido interno es que el tiempo de relajación del sistema es –esencialmente– el mismo que el tiempo de correlación del ruido. Sin embargo, para estados fuera de equilibrio el ruido, la disipación pueden tener orígenes físicos diferentes y entonces no existe un TFD. En este caso $F(t)$ se denomina “ruido externo”.

4.4. Análisis general

Para obtener la solución de la ecuación de Langevin Generalizada se usará el método de solución explícita que se vió anteriormente. Para obtener la solución formal de la ecuación (4.19) le aplicamos la transformada de Laplace y despejamos $\hat{X}(s) = \mathcal{L}[X(t)]$, obteniendo

$$\hat{X}(s) = \frac{\hat{F}(s) + (s + \hat{\gamma}(s))X_0 + V_0}{s^2 + s\hat{\gamma}(s) + \omega_T^2}, \quad (4.22)$$

donde se han usado las condiciones iniciales $X(0) = X_0$ y $\dot{X}(0) = V_0$. Enfatizamos el hecho de que X_0 y V_0 no son constantes sino variables aleatorias, cada una definida por un rango y una distribución de probabilidad, la ecuación anterior es la solución formal de la ecuación de Langevin Generalizada,

¹La función de correlación que estamos considerando también debe ser una función par, es decir, $C(t-t') = C(t'-t)$.

en el espacio recíproco s . Existe un problema con la solución anterior, ya que estamos considerando la transformada de Laplace de una variable aleatoria $\hat{F}(s) = \mathcal{L}[F(t)]$. La solución del problema consiste en considerar que $F(t)$ es una realización de la variable aleatoria F y luego tomar un ensemble de realizaciones de $F(t)$. Además para cada realización se debe de cumplir que

$$\int_{-\infty}^{\infty} |F(t)| dt < \infty,$$

lo cual es una condición suficiente para exista la transformada de Laplace. Dado que las relaciones que definen F están en el espacio t entonces es necesario aplicar la transformada de Laplace inversa a la ecuación (4.22). Primero definimos la función de relajación $H(t)$ que es la transformada de Laplace inversa de

$$\hat{H}(s) = \frac{1}{s^2 + s\hat{\gamma}(s) + \omega_T^2} \quad (4.23)$$

y la función $g(t)$ dada por la transformada de Laplace inversa de

$$\hat{g}(s) = \frac{1}{s + \hat{\gamma}(s)}. \quad (4.24)$$

Es fácil verificar que la ecuación (4.22) se puede reescribir como

$$\hat{X}(s) = \hat{H}(s)\hat{F}(s) + \frac{\hat{H}(s)}{\hat{g}(s)}X_0 + \hat{H}(s)V_0. \quad (4.25)$$

Pero de las ecuaciones (4.23) y (4.24) se sigue que

$$\frac{\hat{H}(s)}{\hat{g}(s)} = \frac{1}{s} \left(1 - \omega_T^2 \hat{H}(s) \right), \quad (4.26)$$

por lo tanto

$$\hat{X}(s) = \hat{H}(s)\hat{F}(s) + \left(\frac{1}{s} - \frac{\omega_T^2}{s} \hat{H}(s) \right) X_0 + \hat{H}(s)V_0. \quad (4.27)$$

El propósito de introducir la funciones $H(t)$ y $g(t)$ es facilitar el cálculo de la transformada de Laplace inversa, lo cual nos da como resultado

$$X(t) = \int_0^t H(t-t')F(t') dt' + X_0 \left(1 - \omega_T^2 \int_0^t H(t') dt' \right) + V_0 H(t) \quad (4.28)$$

Tomando el promedio de la ecuación anterior se obtiene que

$$\langle X(t) \rangle_{X_0, V_0} = X_0 \left(1 - \omega_T^2 \int_0^t H(t') dt' \right) + V_0 H(t). \quad (4.29)$$

Por lo tanto la solución formal de la ecuación de Langevin Generalizada se puede escribir de una manera muy compacta como:

$$X(t) = \langle X(t) \rangle_{X_0, V_0} + \int_0^t H(t-t')F(t') dt'. \quad (4.30)$$

De la solución dada también se puede obtener de manera inmediata la dinámica del proceso estocástico $V(t) = \dot{X}(t)$,

$$\langle V(t) \rangle_{X_0, V_0} = -\omega_T^2 X_0 \int_0^t h(t') dt' + V_0 h(t), \quad (4.31)$$

$$V(t) = \langle V(t) \rangle_{X_0, V_0} + \int_0^t h(t-t') F(t') dt', \quad (4.32)$$

donde

$$h(t) = \frac{dH(t)}{dt}. \quad (4.33)$$

Usando las ecuaciones (4.30), (4.32) y la simetría de la función $C(t-t') = C(t'-t)$, se encuentra que las varianzas de los proceso estocásticos X y V son

$$\begin{aligned} \sigma_{xx}^2 &= \langle [X(t) - \langle X(t) \rangle_{X_0, V_0}]^2 \rangle_{X_0, V_0} \\ &= 2 \int_0^t H(t_1) \left[\int_0^{t_1} H(t_2) C(t_1 - t_2) dt_2 \right] dt_1 \end{aligned} \quad (4.34)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{vv}^2 &= \langle [V(t) - \langle V(t) \rangle_{X_0, V_0}]^2 \rangle_{X_0, V_0} \\ &= 2 \int_0^t h(t_1) \left[\int_0^{t_1} h(t_2) C(t_1 - t_2) dt_2 \right] dt_1 \end{aligned} \quad (4.35)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{xv}^2 &= \langle [X(t) - \langle X(t) \rangle_{X_0, V_0}] [V(t) - \langle V(t) \rangle_{X_0, V_0}] \rangle_{X_0, V_0} \\ &= 2 \int_0^t H(t_1) \left[\int_0^{t_1} h(t_2) C(t_1 - t_2) dt_2 \right] dt_1 \end{aligned} \quad (4.36)$$

De hecho, esta expresión es válida tanto para ruido interno como para ruido externo, pero en el caso de ruido interno se reduce a (ver [20])

$$\sigma_{xx}^2(t) = kT \left\{ 2 \int_0^t H(t') dt' - H^2(t) - \omega_T^2 \left[\int_0^t H(t') dt' \right]^2 \right\} \quad (4.37)$$

En seguida discutiremos cuál es la relación entre los resultados que aquí obtuvimos y la teoría W-F.

4.5. Relación con la teoría de Wang

La solución de la ecuación de Langevin Generalizada, ecuación (4.16), ha sido estudiada en la literatura, [16], [17]. Es una ecuación en donde $X(t)$ es un proceso estocástico abstracto que puede tener relación o no con un proceso físico. Por ejemplo, con ella se puede modelar el ruido electrónico en un circuito o las fluctuaciones en el mercado del precio de una divisa. En nuestro caso, la ecuación de Langevin surge al encontrar una ecuación de cerrada para las fluctuaciones de la densidad, $\delta\rho(\vec{q}, t)$. El propósito de los siguientes párrafos es mostrar al lector que la solución encontrada, $X(t)$, nos permite encontrar el mismo factor de estructura que el encontrado para un

fluido viscoelástico. Primero recordemos las abreviaturas introducidas en la ecuación (4.17), la primera abreviatura nos dice que

$$X(t) = \delta\rho(\vec{q}, t). \quad (4.38)$$

Debemos de tener mucho cuidado con la abreviatura anterior, ya que queda implícito que $\delta\rho(\vec{q}, t)$ es ahora un proceso estocástico. En la teoría W-F $\delta\rho(\vec{q}, t)$ tiene una significado diferente, se trata de una función (no aleatoria) de valores complejos. Para remarcar dicha diferencia escribiremos en este capítulo $\delta\rho_W(\vec{q}, t)$ para hacer referencia a la función determinista que aparece en la teoría de Wang. Nuestro propósito es demostrar que

$$\langle X(t) \rangle_{x_0, v_0} = \langle \delta\rho(\vec{q}, t) \rangle_{\rho_0} = \delta\rho_W(\vec{q}, t), \quad (4.39)$$

es decir, el promedio del proceso estocástico $\delta\rho$ coincide con el valor de $\delta\rho_W$ de la teoría de Wang. De la ecuación para el promedio de $X(t)$, ecuación (4.29), e invirtiendo las abreviaturas, ecuación (4.17), se tiene que

$$\langle \delta\rho(\vec{q}, t) \rangle_{\rho_0} = \delta\rho(\vec{q}, 0) \left(1 - \omega_T^2 \int_0^t H(t') dt' \right) + \delta\dot{\rho}(\vec{q}, 0)H(t) \quad (4.40)$$

donde el módulo de relajación $H(t)$ ahora es la transformada inversa de

$$\hat{H}(s) = \frac{1}{s^2 + s \frac{q^2}{\rho_0} \hat{M}(s) + \omega_T^2}. \quad (4.41)$$

Es importante mencionar que el módulo de relajación $H(t)$, desde el punto de vista de la ecuación de Langevin, está relacionado con el kernel de memoria disipativo $\gamma(t)$; pero desde el punto de vista de las ecuaciones viscoelásticas, $H(t)$ está relacionado con el módulo de compresión longitudinal $M(t)$ tal como se ve en la ecuación anterior. Como es más fácil comparar los resultados en el espacio recíproco, tomaremos la transformada de Laplace de la ecuación (4.40), obtenemos

$$\langle \delta\hat{\rho}(\vec{q}, s) \rangle_{\rho_0} = \frac{(s + \frac{q^2}{\rho_0} \hat{M}(s))\delta\rho(\vec{q}) + \delta\dot{\rho}(\vec{q})}{s \left(s + \frac{q^2}{\rho_0} \hat{M}(s) \right) + \omega_T^2} \quad (4.42)$$

De la ecuación de continuidad se tiene que $\delta\dot{\rho}(\vec{q}) = -iq\rho_0 v_z(\vec{q})$, por lo tanto

$$\langle \delta\hat{\rho}(\vec{q}, s) \rangle_{\rho_0} = \frac{(s + \frac{q^2}{\rho_0} \hat{M}(s))\delta\rho(\vec{q}) - iq\rho_0 v_z(\vec{q})}{s \left(s + \frac{q^2}{\rho_0} \hat{M}(s) \right) + \omega_T^2}. \quad (4.43)$$

Comparando la ecuación anterior con la ecuación (3.29) del capítulo anterior (haciendo nulos los efectos de la temperatura) podemos observar que la ecuaciones ¡son exactamente iguales!. Este hecho implica de manera inmediata que el factor de estructura calculado con la teoría de W-F o por la

teoría estocástica es el mismo:

$$\begin{aligned}
S(\vec{q}, s) &= \langle \delta \hat{\rho}_W(\vec{q}, s) \delta \rho_W^*(\vec{q}) \rangle \\
&= \langle \langle \delta \hat{\rho}(\vec{q}, s) \rangle_{\rho_0} \langle \delta \hat{\rho}(\vec{q}) \rangle_{\rho_0}^* \rangle \\
&= S(\vec{q}) \frac{s + \frac{q^2}{\rho_0} \hat{M}(s)}{s \left(s + \frac{q^2}{\rho_0} \hat{M}(s) \right) + \omega_T^2}.
\end{aligned} \tag{4.44}$$

En la ecuación anterior queda clara la diferencia entre el promedio $\langle \cdot \rangle_{\rho_0}$ y $\langle \cdot \rangle$. El primero se refiere a un promedio sobre un ensemble de realizaciones de la variable estocástica, cada realización sujeta a la condición inicial ρ_0 . El segundo se refiere a un promedio sobre un ensemble de condiciones iniciales ρ_0 tomadas en estados de equilibrio del fluido.

Para concluir esta sección, enfatizamos el hecho de que hemos generalizado la teoría de W-F al considerar las fluctuaciones de la densidad del fluido como una función estocástica, tal como lo demanda su naturaleza aleatoria.

4.6. Teorema de fluctuación-disipación

Otra razón para considerar una teoría estocástica es que nos proporciona más información sobre el sistema cuando las características del ruido son conocidas. Por ejemplo, nos permite calcular la función de densidad de probabilidad (de primer orden), f.d.p., del proceso estocástico $X(t)$. La f.d.p. se puede encontrar “transformando” la ecuación de Langevin Generalizada en una ecuación de Fokker-Planck y por supuesto resolviéndola para las condiciones iniciales dadas. En la presente sección indicamos como llegar a la ecuación de Fokker-Planck pero no damos una solución de la misma, más bien, usamos los resultados que existen en la literatura para deducir el TFD a partir de la ecuación de Fokker-Planck. Partimos de la ecuación de Langevin Generalizada escrita en la forma abstracta, ecuación (4.19), donde $X(t)$ representa un proceso estocástico cualquiera; posteriormente usaremos la ecuación (4.38) para regresar a nuestro caso de estudio. Como se puede ver en [31], debido a que el ruido $F(t)$ es gaussiano y por la linealidad de la ecuación (4.19), la función característica conjunta asociada con la densidad de probabilidad $p(x, v, t)$ es también gaussiana,

$$\begin{aligned}
\phi(q_x, q_v, t) &= \exp\{i\langle X(t) \rangle q_x + i\langle V(t) \rangle q_v \\
&\quad - \frac{1}{2}(\sigma_{xx}(t)^2 q_x^2 + 2\sigma_{xv}(t)^2 q_x q_v + \sigma_{vv}(t)^2 q_v^2)\}.
\end{aligned} \tag{4.45}$$

Como sólo estamos interesados en la función de densidad marginal $p(v, t)$, hacemos $q_x = 0$ en la ecuación anterior

$$\phi(q_v, t) = \exp\{i\langle V(t) \rangle + \frac{1}{2}\sigma_{vv}^2(t)q_v^2\}. \tag{4.46}$$

Después de varios pasos algebraicos, como se pueden ver en [27], la ecuación anterior nos conduce a la ecuación de Fokker-Planck

$$\frac{\partial p(v, t)}{\partial t} = -\xi(t) \frac{\partial}{\partial v} (vp(v, t)) + D_v(t) \frac{\partial^2 p(v, t)}{\partial v^2} \tag{4.47}$$

donde

$$\xi(t) = \frac{d \ln \langle V(t) \rangle}{dt} \quad (4.48)$$

$$D_v(t) = \sigma_{vv}(t) \dot{\sigma}_{vv}(t) - \xi(t) \sigma_{vv}^2(t). \quad (4.49)$$

La ecuación (4.47) es de la forma general

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\chi, t) = -\phi_1(t) \frac{\partial}{\partial \chi} [f(\chi, t) P(\chi, t)] + \phi_2(t) \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} P(\chi, t). \quad (4.50)$$

En la referencia [32] se muestra que si un sistema cuya f.d.p. es descrita por la ecuación diferencial (4.50) y además su comportamiento típico cerca de equilibrio está dado por ruido Gaussiano, entonces la funciones ϕ_1 y ϕ_2 se relacionan mediante el TFD de la forma

$$\phi_2(t) = kT \phi_1(t). \quad (4.51)$$

En nuestro caso identificamos $\phi_1(t) = \xi(t)$ y $\phi_2(t) = D_v(t)$ y por lo tanto el TFD nos permite escribir la siguiente ecuación para la el promedio de $\dot{X}(t)$,

$$\langle V(t) \rangle = \exp \left\{ \int_0^t \frac{d}{dt'} [\ln(\sigma_{vv}^2(t'))] dt' \right\}. \quad (4.52)$$

Finalmente, de la ecuación de continuidad y la ecuación (4.38) se sigue que

$$\langle v_z(\vec{q}, t) \rangle = -\frac{1}{q\rho_0} \exp \left\{ \int_0^t \frac{d}{dt'} [\ln(\sigma_{vv}^2(t'))] dt' \right\}. \quad (4.53)$$

Capítulo 5

Acoplamiento R-T

*El mundo no fue hecho en el tiempo,
sino con el tiempo.*

San Agustín de Hipona

5.1. Introducción

En el tercer capítulo de la presente tesis se encontró el espectro de dispersión de luz tanto de un fluido viscoso como de un fluido viscoelástico. En tal capítulo siempre se tuvo en mente un hecho importante, las partículas del fluido tienen simetría esférica, lo cual implica que la dispersión de la luz por el fluido es una dispersión isotrópica. También está la hipótesis implícita de que todas las partículas que conforman el fluido son del mismo tamaño, es decir, se trata de una muestra monodispersa. Aquí iremos más lejos y con el apoyo de la teoría W-F encontraremos el espectro de dispersión de luz de un fluido cuyas partículas son macromoléculas rígidas alargadas y cuya muestra es polidispersa, es decir, la muestra del fluido incluye moléculas alargadas de diversos tamaños. Tal como se anticipa, la ecuación (3.35) deja de ser válida, la irradiancia espectral ya no es proporcional al factor de estructura. Sin embargo, por la ecuación (2.27), que es más general, sabemos que la irradiancia espectral se obtiene a partir del promedio de las fluctuaciones del tensor dieléctrico del medio. Utilizando los desarrollos teóricos de Berne y Pecora en su libro [7], sabemos que la irradiancia espectral tiene dos componentes, una isotrópica y una anisotrópica. Llegar a dicha conclusión involucra cálculos más sofisticados con base en la teoría electromagnética, análogos a los realizados en el segundo capítulo. La componente isotrópica tiene un comportamiento similar al espectro de un fluido con partículas simétricamente esféricas y monodispersas, mientras que la componente anisotrópica contiene información dinámica sobre la rotación y la traslación de las moléculas. En la siguiente sección decimos cómo calcular teóricamente la componente isotrópica y anisotrópica del espectro de luz y además el lector notará por qué el uso de polarizadores es estrictamente necesario en un experimento de dispersión de luz para conocer la componente anisotrópica en un fluido polidisperso de partículas asimétricas.

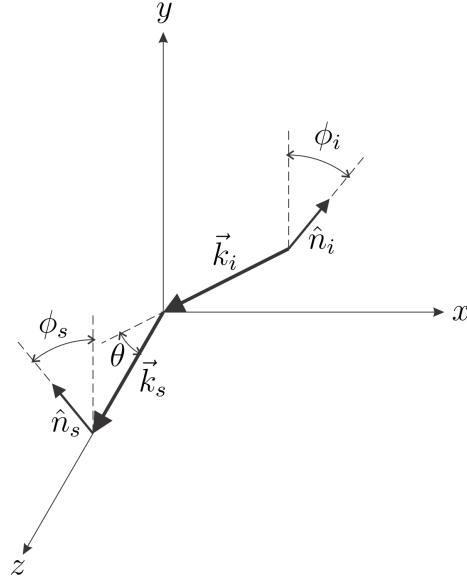


Figura 5.1: Geometría de dispersión.

5.2. Configuraciones de dispersión

En un experimento de dispersión dinámica de luz se definen geometrías de dispersión, las cuales están relacionadas con las direcciones de polarización inicial y final del haz de luz proveniente de la fuente. Para definir las geometrías de dispersión consideremos un sistema de referencia ortogonal y supongamos que la dirección de propagación del haz incidente, dada por \vec{k}_i , se encuentra en el plano xz (el plano de dispersión); y la dirección de propagación de la radiación dispersada, dada por \vec{k}_s , se encuentra sobre el eje z . Los estados de polarización de los haces incidente y dispersado se denotan por \hat{n}_i y \hat{n}_s respectivamente. En la Figura (5.1) se muestra el sistema de referencia usado, cuyo origen coincide con el centro geométrico del volumen de dispersión. Experimentalmente, los estados de polarización quedan definidos por los ejes de los filtros polarizadores que además atenúan la intensidad de los haces incidente y dispersado. Los ángulos ϕ_i y ϕ_s que se muestran en la Figura (5.1) denotan el ángulo mínimo entre los vectores unitarios \hat{n}_i y \hat{n}_s con respecto al eje y , respectivamente, y por lo tanto se cumple que

$$\hat{n}_i \cdot \hat{y} = \cos \phi_i \quad (5.1)$$

$$\hat{n}_s \cdot \hat{y} = \cos \phi_s. \quad (5.2)$$

Las geometrías de dispersión más comunes para realizar observaciones son:

- *Dispersión polarizada.* Los ejes de los filtros polarizadores se fijan de tal manera que $\phi_i = 0$ y $\phi_s = 0$. El espectro de luz obtenido en esta configuración es denotado por el símbolo I_{VV} (para polarización vertical-vertical del haz de luz incidente y dispersado).
- *Dispersión depolarizada.* Los ejes de los filtros polarizadores se fijan de tal manera que $\phi_i = 0$ y $\phi_s = 90^\circ$. El espectro de luz en esta configuración es denotado usualmente como I_{VH} , este espectro depende

solamente de la anisotropía óptica de los centros dispersores (partículas, moléculas o partes de moléculas) del medio dispersor y no de la polarizabilidad molecular promedio.

- *Dispersión horizontal-horizontal.* Los ejes de los filtros polarizadores se fijan de tal manera que $\phi_i = 90^\circ$ y $\phi_s = 90^\circ$. El espectro asociado a esta configuración se denota por I_{HH} . Es útil cuando se trata de estructuras muy largas y en la medición de radios de depolarización. Aunque en esta tesis no será usado, el radio de depolarización se define como

$$\rho_{ratio} = \frac{I_{VH}}{I_{VV}} \quad \text{ó} \quad \frac{I_{VH}}{I_{HH}}. \quad (5.3)$$

En la mayoría de los experimentos de dispersión de luz que *no* usan polarizadores los resultados deben de ser interpretados en términos de dispersión isótrópica, que corresponde a I_{VV} , pues la dispersión polarizada depende de manera fundamental de la polarizabilidad promedio de los centros dispersores del medio. Es más, cuando se trata de estructuras que no son más grandes que q^{-1} , la contribución de las anisotropías ópticas son despreciables en el espectro I_{VV} . Sin embargo, la componente I_{VH} “aisla” de manera efectiva las anisotropías de la polarizabilidad, es decir, da cuenta de la anisotropía óptica de los centros dispersores. En nuestro caso, tenemos a la mano resultados experimentales que se llevan a cabo con moléculas alargadas cuyos tamaños son tales que el espectro I_{VV} tiene esencialmente las componentes isótrópica I_{iso} y anisotrópica I_{ani} en las siguientes proporciones,

$$I_{VV}(\vec{q}, \omega) = I_{iso}(\vec{q}, \omega) + \frac{4}{3}I_{ani}(\vec{q}, \omega), \quad (5.4)$$

y como ya dijimos, el espectro I_{VH} contiene solo la parte anisotrópica,

$$I_{VH}(\vec{q}, \omega) = I_{ani}(\vec{q}, \omega). \quad (5.5)$$

Usando los resultados en [29], se encuentra que

$$I_{VV}(\vec{q}, t) = I_0 \sum_{m,n} \langle \alpha_{yy}^{(m)} \alpha_{yy}^{(n)} e^{-i\vec{q} \cdot [\vec{r}_m(t) - \vec{r}_n(0)]} \rangle \quad (5.6)$$

$$I_{VH}(\vec{q}, t) = I_0 \sum_{m,n} \left(\langle \alpha_{yz}^{(m)} \alpha_{yz}^{(n)} e^{-i\vec{q} \cdot [\vec{r}_m(t) - \vec{r}_n(0)]} \rangle \cos^2 \frac{\theta}{2} + \langle \alpha_{yx}^{(m)} \alpha_{yx}^{(n)} e^{-i\vec{q} \cdot [\vec{r}_m(t) - \vec{r}_n(0)]} \rangle \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \quad (5.7)$$

donde I_0 es una constante de proporcionalidad y $\alpha_{ij}^{(m)}$ es la componente i, j del tensor de densidad de polarizabilidad de la molécula en la posición \vec{r}_m , en el sistema de referencia mostrado en la Figura (5.1). Se puede verificar fácilmente que las ecuaciones anteriores son similares a la ecuación (2.32) del segundo capítulo. Tras una serie de aproximaciones, de las cuales, la

más relevante es que la moléculas observan simetría cilíndrica y por lo tanto existe un sistema de referencia molecular para el cual

$$\vec{\alpha}^{(m)} = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp}^{(m)} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp}^{(m)} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel}^{(m)} \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

se llega a las ecuaciones (5.4) y (5.5), y se encuentra que

$$I_{iso}(\vec{q}, \omega) = \frac{kT}{\pi} \text{Re}[\hat{S}(\vec{q}, s)|_{s=i\omega}] \quad (5.9)$$

$$I_{ani}(\vec{q}, \omega) = I_{yz}(\vec{q}, \omega) \cos^2 \frac{\theta}{2} + I_{yx}(\vec{q}, \omega) \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (5.10)$$

en donde

$$I_{ij}(\vec{q}, \omega) = \frac{kT}{\pi} \text{Re}[\langle \alpha_{ij}(\vec{q}, s) \alpha_{ij}^*(\vec{q}) \rangle |_{s=i\omega}]. \quad (5.11)$$

Notemos que la ecuación (5.9) es exactamente igual a (3.36) discutida en el tercer capítulo. Con esto se pone en manifiesto que los espectros obtenidos en los capítulos anteriores corresponden a la parte isotrópica, las anisotropías ópticas son nulas en moléculas simétricamente esféricas. En las siguientes secciones usaremos las ecuaciones (5.9) y (5.10) para encontrar el espectro isotrópico y anisotrópico en un fluido que exhibe acoplamiento rotacional y traslacional entre las partículas que lo componen.

5.3. Espectro isotrópico de un fluido con acoplamiento

Por el simple hecho de que las moléculas dentro de un fluido interactúan térmicamente entre sí, la nube electrónica que rodea a las moléculas no puede tener simetría esférica y por lo tanto siempre existe una anisotropía óptica cuando se mide el espectro de dispersión de luz de una sustancia. La anisotropía se puede cuantificar a partir del tensor de densidad de polarizabilidad de la siguiente manera

$$\beta_{ij}(\vec{r}, t) = \alpha_{ij}(\vec{r}, t) - \frac{1}{3} \alpha_{kk}(\vec{r}, t). \quad (5.12)$$

El tensor β_{ij} es llamado simplemente la anisotropía de la polarizabilidad. Las componentes de la anisotropía son más grandes entre mayor asimetría presente la molécula. En nuestro caso, estudiaremos moléculas alargadas, pequeños cilindros polidispersos dentro de una solución. La forma de las moléculas afecta la descripción dinámica que hemos hecho hasta el momento. Para una molécula esférica, una rotación la deja invariante. Una rotación en una molécula cilíndrica no implica invariancia, a menos que el eje de la rotación coincida con el eje axial de simetría de la molécula. De hecho existe un acoplamiento entre los grados de libertad rotacional y traslacional de la

molécula. Cuando una molécula cilíndrica se traslada de un punto a otro, las interacciones adyacentes son distintas en cada extremo de la molécula, eventualmente se imprime una torca y la molécula tiende a rotar. Por otro lado, si una molécula rota, ésta mueve a las moléculas vecinas y tienden a trasladarse o rotar. Es decir, existe un acoplamiento intrínseco entre la rotación y la traslación de las partículas dentro del fluido. Introducir en la descripción hidrodinámica el acoplamiento rotación-traslación (R-T) no es una tarea sencilla. Wang desarrolló el conjunto mínimo de ecuaciones que permiten modelar el acoplamiento R-T en un medio continuo, [38]. Las ecuaciones son la ecuación de continuidad (1.1), que siempre ha estado presente; la ecuación de movimiento, pero la ecuación constitutiva se ve modificada de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}(t) = -p\delta_{ij} + \int_{-\infty}^t \{2G(t-t')[\dot{u}_{ij}(t') - \frac{1}{3}\delta_{ij}\dot{u}_{kk}(t')] + \\ K(t-t')\delta_{ij}\dot{u}_{kk}(t')\} dt' + \int_{-\infty}^t \mu(t-t')\dot{\beta}_{ij}(t') dt', \end{aligned} \quad (5.13)$$

y por lo tanto la ecuación de movimiento toma la forma

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \int_{-\infty}^t \{ [K(t-t') + \frac{1}{3}G(t-t')] \frac{\partial}{\partial x_i} (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) + \\ G(t-t')\nabla^2 v_i \} dt' + \int_{-\infty}^t \mu(t-t') \frac{\partial}{\partial x_j} \dot{\beta}_{ij}(t') dt'. \end{aligned} \quad (5.14)$$

La ecuación constitutiva viscoelástica no sufre grandes cambios, salvo que se ha añadido el término

$$\int_{-\infty}^t \mu(t-t')\dot{\beta}_{ij}(t') dt' \quad (5.15)$$

donde $\mu(t)$ es conocido como módulo de acoplamiento R-T cuya interpretación física se ve de la ecuación anterior: $\mu(t)$ modela la relajación de la tensión ante un cambio en la anisotropía de la polarizabilidad. Cuando una onda electromagnética incide sobre una parte del fluido el efecto es que se modifica la polarizabilidad por la reconfiguración de la nube electrónica de las moléculas. La anisotropía de la polarizabilidad cambia en el tiempo y en el espacio, y la relación constitutiva modificada da cuenta de las pequeñas deformaciones en el medio. La última ecuación que se usa para modelar el acoplamiento R-T se denomina ecuación cinética para la anisotropía de la polarizabilidad y es

$$\begin{aligned} \dot{\beta}_{ij}(t) = - \int_{-\infty}^t \Gamma(t-t')\beta_{ij}(t') dt' \\ + \int_{-\infty}^t 2\mu'(t-t')[\dot{u}_{ij}(t') - \frac{1}{3}\dot{u}_{kk}(t')\delta_{ij}] dt'. \end{aligned} \quad (5.16)$$

La función escalar $\Gamma(t)$ se denomina módulo de relajación de la anisotropía y el nombre da indicios de su papel en la ecuación. La función $\mu'(t)$ también recibe el nombre de módulo de acoplamiento R-T y está relacionado con el módulo $\mu(t)$ tal como lo establece formalmente Wang, [37]. Uno podría incluso considerar la ecuación de la energía, pero en el caso del acoplamiento R-T también se espera que los efectos de las fluctuaciones de la temperatura sean pequeños para ser despreciados en el espectro. De esta manera la ecuación de continuidad (1.1), la ecuación de movimiento modificada (5.14) y la ecuación cinética (5.16) forman nuestro nuevo conjunto completo de ecuaciones a resolver. Siguiendo el procedimiento del tercer capítulo primero tenemos que linealizar dichas ecuaciones. La ecuación de continuidad y la ecuación de movimiento aparecen de manera reiterada en su forma lineal y es más, el término extra que hemos añadido, ecuación (5.15), es lineal, por lo tanto la forma lineal de las ecuaciones es fácil de obtener del tercer capítulo. Incluso la ecuación cinética para la anisotropía también es lineal y no hay que modificarla en lo absoluto. En seguida escribimos la ecuaciones linealizadas, considerando solo la parte longitudinal de la velocidad y sin fluctuaciones de la temperatura:

$$\frac{\partial(\delta\rho)}{\partial t} + \rho_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (5.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_i}{\partial t} = & -\frac{1}{\rho_0^2 \chi_T} \frac{\partial(\delta\rho)}{\partial x_i} + \frac{1}{\rho_0} \int_{-\infty}^t M(t-t') \nabla^2 v_i(t') dt' + \\ & \frac{1}{\rho_0} \int_{-\infty}^t \mu(t-t') \frac{\partial}{\partial x_j} \dot{\beta}_{ij}(t') dt' \end{aligned} \quad (5.18)$$

$$\begin{aligned} \dot{\beta}_{ij}(t) = & -\int_{-\infty}^t \Gamma(t-t') \beta_{ij}(t') dt' \\ & + \int_{-\infty}^t 2\mu'(t-t') [\dot{u}_{ij}(t') - \frac{1}{3} \dot{u}_{kk}(t') \delta_{ij}] dt'. \end{aligned} \quad (5.19)$$

De acuerdo con el procedimiento planteado en el capítulo 3, el siguiente paso es aplicar la transformada de Fourier-Laplace para transformar el sistema de ecuaciones en uno algebraico. Dado que la ecuación de movimiento es vectorial y la ecuación cinética es tensorial, es muy difícil resolver de manera general el sistema anterior, pero podemos seleccionar las componentes apropiadas para resolver de manera parcial el sistema. Al fin de cuentas solo necesitamos conocer $\delta\rho$ para encontrar el espectro isotrópico. Las componentes que escogemos es la componente v_z en la ecuación de movimiento ($i = z$) y la componente β_{zz} de la ecuación de cinética ($i = z, j = z$). De esta manera el sistema algebraico es una matriz de 3×3 :

$$\begin{bmatrix} s & iq\rho_0 & 0 \\ \frac{iq}{\rho_0^2 \chi_T} & s + \frac{q^2}{\rho_0} \hat{M}(s) & -\frac{iq}{\rho_0} s \hat{\mu}(s) \\ 0 & -\frac{4}{3} iq \hat{\mu}'(s) & s + \hat{\Gamma}(s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta \hat{\rho} \\ \hat{v}_z \\ \hat{\beta}_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \delta\rho(\vec{q}) \\ v_z(\vec{q}) - \frac{iq}{\rho_0} \hat{\mu}(s) \beta_{zz}(\vec{q}) \\ \beta_{zz}(\vec{q}) \end{bmatrix}. \quad (5.20)$$

Si comparamos el sistema algebraico anterior con el que se obtiene en el caso de un fluido viscoelástico sin acoplamiento RT, ecuación (3.48), se pueden notar que varias componentes son iguales ya que básicamente hemos reemplazado la ecuación de la energía por la ecuación cinética. La solución para $\delta\rho$ que encontramos con el método del determinante es

$$\delta\rho(\vec{q}, s) = \frac{1}{\Delta} \left\{ \left[(s + \hat{\Gamma}(s)) \left(s + \frac{q^2}{\rho_0} \hat{M}(s) \right) + \frac{4}{3} \frac{q^2}{\rho_0} s \hat{\mu}(s) \hat{\mu}'(s) \right] \delta\rho(\vec{q}) + iq\rho_0 (s + \hat{\Gamma}(s)) v_z(\vec{q}) - q^2 \hat{\Gamma}(s) \hat{\mu}(s) \beta_{zz}(\vec{q}) \right\} \quad (5.21)$$

donde

$$\Delta = s \left[(s + \hat{\Gamma}(s)) \left(s + \frac{q^2}{\rho_0} \hat{M}(s) \right) + \frac{4}{3} \frac{q^2}{\rho_0} s \hat{\mu}(s) \hat{\mu}'(s) \right] + \frac{q^2}{\rho_0 \chi_T} (s + \hat{\Gamma}(s)). \quad (5.22)$$

Con lo anterior podemos calcular el factor de estructura de un fluido viscoelástico con acoplamiento RT, tiene exactamente la misma forma funcional que el de un fluido viscoelástico sin acoplamiento:

$$\hat{S}(\vec{q}, s) = S(\vec{q}) \frac{s + \frac{q^2}{\rho_0} \bar{\mathcal{M}}(s)}{s \left(s + \frac{q^2}{\rho_0} \bar{\mathcal{M}}(s) \right) + q^2 v_s^2} \quad (5.23)$$

donde

$$\bar{\mathcal{M}}(s) = \hat{M}(s) + \frac{4}{3} s \frac{\hat{\mu}(s) \hat{\mu}'(s)}{s + \hat{\Gamma}(s)}. \quad (5.24)$$

Notemos que el módulo longitudinal efectivo es el módulo $\hat{M}(s)$ más una contribución adicional, esta vez la contribución no proviene de la fluctuaciones en la temperatura, sino del hecho de que existe un acoplamiento rotacional y traslacional entre las partes del fluido. El acoplamiento RT es modelado mediante el producto de los módulos $\hat{\mu}(s)$ y $\hat{\mu}'(s)$, mientras que el módulo $\hat{\Gamma}(s)$ por lo general se considera como un módulo que regula la velocidad de relajación del tensor de esfuerzos. Con el resultado anterior solo apliquemos la ecuación (5.9) para conocer el espectro isotrópico. El resultado nuevamente tiene un parecido al de un fluido viscoelástico sin acoplamiento:

$$I_{iso}(\vec{q}, \omega) = \frac{kTS(\vec{q})}{\pi} \times \frac{\omega_T^2 \left(\frac{q^2}{\rho_0} \frac{M''(\omega)}{\omega} - \frac{4}{3} \frac{\delta\omega^2}{\Gamma_0(\omega^2 + \Gamma_0^2)} \right)}{\left(\omega_T^2 - \omega^2 + \frac{q^2}{\rho_0} M'(\omega) + \frac{4}{3} \frac{\delta\omega^2}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \right)^2 + \omega^2 \left(\frac{q^2}{\rho_0} \frac{M''(\omega)}{\omega} - \frac{4}{3} \frac{\delta\omega^2}{\Gamma_0(\omega^2 + \Gamma_0^2)} \right)^2} \quad (5.25)$$

Para llegar al resultado anterior se han introducido dos constantes experimentales, a saber, δ y Γ_0 . En el laboratorio se encuentra que los módulos $\hat{\mu}$, $\hat{\mu}'$ y $\hat{\Gamma}$ no cambian mucho pese a grandes cambios en la frecuencia, son aproximadamente constantes:

$$\hat{\Gamma}(s) = \Gamma_0 \geq 0 \quad (5.26)$$

$$\hat{\mu}(s)\hat{\mu}'(s) = \begin{cases} -\frac{\rho_0}{q^2}\frac{\delta}{\Gamma_0} & \text{si } \Gamma_0 > 0 \\ 0 & \text{si } \Gamma_0 = 0 \end{cases} \quad (5.27)$$

donde $\delta \geq 0$. Las ecuaciones anteriores definen a las constantes experimentales δ y Γ_0 . Para verificar que la ecuación (5.25) es correcta podemos intentar ver si reduce a la ecuación (3.56) del capítulo 3, cuando quitamos el acoplamiento R-T. Quitar el acoplamiento R-T significa hacer

$$\hat{\mu}(s) \rightarrow 0 \quad (5.28)$$

$$\hat{\mu}'(s) \rightarrow 0 \quad (5.29)$$

$$\hat{\Gamma}(s) \rightarrow 0 \quad (5.30)$$

y considerar la condición inicial $\beta_{ij}(0) = 0 \forall i, j$. Las condiciones anteriores implican que los parámetros δ y Γ_0 son idénticamente cero y por lo tanto el espectro isotrópico efectivamente se reduce al espectro viscoelástico sin fluctuaciones de la temperatura. De hecho basta hacer $\delta = 0$ para lograr tal reducción, por lo tanto δ es un parámetro especial llamado parámetro de acoplamiento R-T.

5.4. Espectro anisotrópico de un fluido con acoplamiento

Calcular el espectro anisotrópico de un fluido con acoplamiento R-T es relativamente más sencillo (aunque en un principio se esperaba todo lo contrario) ya que al aplicar ciertas propiedades de simetría el trabajo se reduce enormemente. Partimos de la ecuación (5.10), la fórmula nos dice que es necesario conocer I_{yz} e I_{yx} , entonces necesitamos α_{yz} y α_{yx} . Primero hagamos el cálculo de α_{yz} que es el más complicado. En la ecuación de movimiento (5.18) hacemos $i = y$ y en la ecuación cinética (5.19) hacemos $i = y, j = z$ y tomamos la transformada de Fourier con $\vec{q} = (0, 0, q)$, de esta manera obtenemos las siguientes ecuaciones

$$\frac{\partial v_y(\vec{q}, t)}{\partial t} = -\frac{q^2}{\rho_0} \int_0^t M(t-t')v_y(\vec{q}, t') dt' + \frac{iq}{\rho_0} \int_0^t \mu(t-t')\dot{\alpha}_{yz}(\vec{q}, t') dt' \quad (5.31)$$

$$\dot{\alpha}_{yz}(\vec{q}, t) = -\int_0^t \Gamma(t-t')\alpha_{yz}(\vec{q}, t') dt' + iq \int_0^t \mu'(t-t')v_y(\vec{q}, t') dt' \quad (5.32)$$

Las ecuaciones anteriores pueden desacoplarse, una de las razones por la que esto sucede es porque el sistema es lineal y porque se considera un sistema de referencia adecuado, ver Figura (5.1). El resultado de aplicar la transformada de Laplace a las dos ecuaciones anteriores se escribe como el siguiente sistema algebraico

$$\begin{bmatrix} s + \frac{q^2}{\rho_0}\hat{M}(s) & -\frac{iq}{\rho_0}s\hat{\mu}(s) \\ -iq\hat{\mu}'(s) & s + \hat{\Gamma}(s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{v}_y(\vec{q}, s) \\ \hat{\alpha}_{yz}(\vec{q}, s) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v_y(\vec{q}) - \frac{iq}{\rho_0}\hat{\mu}(s)\alpha_{yz}(\vec{q}) \\ \alpha_{yz}(\vec{q}) \end{bmatrix} \quad (5.33)$$

Al resolver el sistema anterior se obtiene $\hat{v}_y(\vec{q}, t)$ y $\hat{\alpha}_{yz}(\vec{q}, t)$ con lo cual se encuentran de manera inmediata las siguientes funciones de correlación

$$\langle \hat{v}_y(\vec{q}, s) v_y^*(\vec{q}) \rangle = \frac{\langle |v_y(\vec{q})|^2 \rangle}{s + \frac{q^2}{\rho_0} \left(\hat{M}(s) + s \frac{\hat{\mu}(s)\hat{\mu}'(s)}{s+\hat{\Gamma}(s)} \right)} \quad (5.34)$$

$$\langle \hat{\alpha}_{yz}(\vec{q}, s) \alpha_{yz}^*(\vec{q}) \rangle = \frac{s + \frac{q^2}{\rho_0} \hat{M}(s) + \frac{q^2}{\rho_0} \hat{\mu}(s)\hat{\mu}'(s)}{(s + \hat{\Gamma}(s)) \left(s + \frac{q^2}{\rho_0} \hat{M}(s) \right) + \frac{q^2}{\rho_0} s \hat{\mu}(s)\hat{\mu}'(s)} \quad (5.35)$$

Observamos que en la ecuación (5.34), en el denominador aparece una función similar a $\bar{M}(s)$, sin embargo, falta el factor $4/3$. Por otro lado de la ecuación (5.35) se tiene que

$$\begin{aligned} I_{yz}(\vec{q}, \omega) &= \frac{kT}{\pi} \text{Re}[\langle \hat{\alpha}_{yz}(\vec{q}, s) \alpha_{yz}^*(\vec{q}) \rangle |_{s=i\omega}] \\ &= \frac{kT \chi_\alpha(\vec{q})}{\pi \Delta} \left\{ \left(\frac{q^2}{\rho_0} M'(\omega) - \omega^2 \right) \left[\Gamma_0 \left(\frac{q^2}{\rho_0} M'(\omega) - \omega^2 \right) - \frac{q^2}{\rho_0} \omega M''(\omega) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\delta \omega^2}{\Gamma_0} \right] + \left(\frac{q^2}{\rho_0} M''(\omega) - \frac{\delta \omega}{\Gamma_0} \right) \left[\omega \left(\frac{q^2}{\rho_0} M'(\omega) - \omega^2 \right) + \frac{q^2}{\rho_0} \Gamma_0 M''(\omega) \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.36)$$

donde

$$\chi_\alpha(\vec{q}) = \langle |\alpha_{yz}(\vec{q})|^2 \rangle, \quad (5.37)$$

$$\begin{aligned} \Delta &= \left[\Gamma_0 \left(\frac{q^2}{\rho_0} M'(\omega) - \omega^2 \right) - \frac{q^2}{\rho_0} \omega M''(\omega) + \frac{\delta \omega^2}{\Gamma_0} \right]^2 + \\ &\quad \left[\omega \left(\frac{q^2}{\rho_0} M'(\omega) - \omega^2 \right) + \frac{q^2}{\rho_0} \Gamma_0 M''(\omega) \right]^2. \end{aligned} \quad (5.38)$$

Al deducir la ecuación para I_{yz} también se han usado los parámetros experimentales Γ_0 y δ definidos en las ecuaciones (5.26) y (5.27), respectivamente. Para que el cálculo esté completo necesitamos conocer I_{yx} , pero de la ecuación (5.19) y reconociendo que α_{yx} no acopla con ninguna componente de la velocidad, se obtiene

$$\langle \hat{\alpha}_{yx}(\vec{q}, s) \alpha_{yx}^*(\vec{q}) \rangle = \frac{kT \chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \frac{1}{s + \Gamma_0}. \quad (5.39)$$

Directamente de la ecuación dada se obtiene

$$I_{yx}(\vec{q}, \omega) = \frac{kT}{\pi} \text{Re}[\langle \hat{\alpha}_{yx}(\vec{q}, s) \alpha_{yx}^*(\vec{q}) \rangle |_{s=i\omega}] = \frac{kT \chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2}. \quad (5.40)$$

Por lo tanto el espectro anisotrópico de de un fluido viscoelástico con acoplamiento R-T es

$$\begin{aligned} I_{ani}(\vec{q}, \omega) &= \frac{kT \chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \left\{ \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right. \\ &\quad + \frac{1}{\Delta} \left[\left(\frac{q^2}{\rho_0} M'(\omega) - \omega^2 \right) \left(\Gamma_0 \left(\frac{q^2}{\rho_0} M'(\omega) - \omega^2 \right) - \frac{q^2}{\rho_0} \omega M''(\omega) + \frac{\delta \omega^2}{\Gamma_0} \right) \right. \\ &\quad \left. \left. + \left(\frac{q^2}{\rho_0} M''(\omega) - \frac{\delta \omega}{\Gamma_0} \right) \left(\omega \left(\frac{q^2}{\rho_0} M'(\omega) - \omega^2 \right) + \frac{q^2}{\rho_0} \Gamma_0 M''(\omega) \right) \right] \cos^2 \frac{\theta}{2} \right\} \end{aligned} \quad (5.41)$$

Las expresiones para el espectro isotrópico, ecuación (5.25), y el espectro anisotrópico, ecuación (5.41), son bastantes generales ya que aparecen los módulos de almacenamiento y de pérdida de compresión longitudinal en la forma $M'(\omega)$ y $M''(\omega)$, no hemos especificado ninguna forma funcional de los módulos. En el próximo capítulo daremos expresiones explícitas para dichos módulos con el fin de que las ecuaciones encontradas sirvan para ajustar los datos experimentales de los espectros isotrópicos y anisotrópicos de distintas sustancias.

Capítulo 6

Análisis de resultados

*Lo que experimentamos de la naturaleza es
con modelos, y todos los modelos de la
naturaleza son muy hermosos.*

Richard Buckminster Fuller

6.1. Introducción

En un principio se pensaba hacer una comparación teórico-experimental a través de los espectros de dispersión de luz I_{iso} e I_{ani} basándonos en los resultados experimentales de Wang para dos sustancias, salol (phenyl salicylate) y o-therphenyl. Es decir, se pensaba que las expresiones teóricas calculadas para el espectro permitieran reproducir los resultados experimentales. Sin embargo, dicha comparación no se llevó cabo por varias razones: las gráficas de los espectros mostradas por Wang carecen de una escala vertical, la escala horizontal no es una escala convencional, ver Figura (6.1), el espectro presenta dos picos laterales muy pequeños¹ que son difíciles de ajustar usando una regresión no lineal aplicada a los datos en bruto y además la resolución de sus gráficas no permite obtener con una incertidumbre aceptable los datos experimentales. Por lo tanto se optó por analizar en primera instancia el módulo de compresión longitudinal (y posteriormete el espectro de dispersión de luz). Afortunadamente se encontró un artículo en donde se mide para el salol (la misma sustancia caracterizada por Wang a través del espectro depolarizado) el módulo $M''(\omega)$ para distintas temperaturas, en una configuración de dispersión depolarizada (VH) a un ángulo de dispersión fijo de 90° . Dichos resultados experimentales fueron encontrados en el artículo [40]. Recordemos que el módulo de almacenamiento de corte $M'(\omega)$ está relacionado con el módulo de pérdida $M''(\omega)$ a través del módulo de compresión longitudinal complejo $M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega)$, donde $M^*(\omega) = i\omega\hat{M}(i\omega)$.

El siguiente paso es modelar de manera adecuada el módulo $M(t)$ para reproducir las mediciones para $M''(\omega)$. Por supuesto, al modelar $M(t)$ podemos introducir tantos parámetros como uno desee, con una cantidad

¹En la sección 6.8 se cuantifica que tan pequeñas son las componentes laterales del espectro comparadas con la componente central.

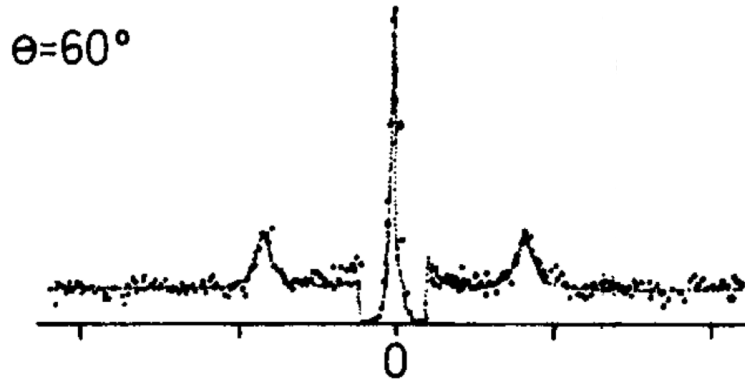


Figura 6.1: Espectro anisotrópico del salol a una temperatura de 254.65 K y un ángulo de dispersión $\theta = 60^\circ$. La baja resolución de la imagen, la ausencia de una escala vertical y la escala horizontal del pico central 100 veces más grande que las bandas laterales, dificulta la obtención de los datos experimentales a partir de la gráfica.

suficiente de ellos es muy fácil hacer que cualquier función $M(t)$ ajuste los datos experimentales. Por lo tanto, los modelos que analizamos a continuación contienen a lo mucho 4 parámetros libres, lo cual es una cantidad razonable. Además, el éxito de la teoría recae en el significado físico y en el comportamiento de los parámetros.

6.2. Modelo de Voigt

Tal como se puede leer en [6], el comportamiento viscoelástico lineal puede ser concebido como una combinación de resortes (la componente elástica) y amortiguadores (la componente viscosa), ver Figura (6.2). La componente elástica es descrita por la ley de Hooke

$$\sigma = \kappa u \quad (6.1)$$

o bien

$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{\kappa} \frac{d\sigma}{dt} \quad (6.2)$$

donde σ es la tensión, u es la deformación y κ es la constante elástica del material con unidades N/m^2 . La componente viscosa es modelada por

$$\sigma = \eta \frac{du}{dt} \quad (6.3)$$

donde η es la viscosidad dinámica del material con unidades de $\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$. El modelo de Kelvin-Voigt, también conocido como el modelo de Voigt, consiste en un amortiguador viscoso Newtoniano y un resorte Hookeano conectados en paralelo, como se muestra en la Figura (6.3).

Dado que los dos elementos están sujetos a la misma deformación, el modelo es también conocido como modelo de iso-deformación. La tensión

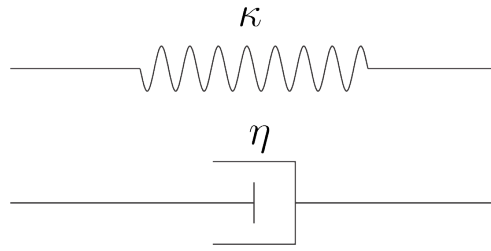


Figura 6.2: Representación esquemática del resorte Hookeano (arriba) y del elemento resistivo Newtoniano (abajo).

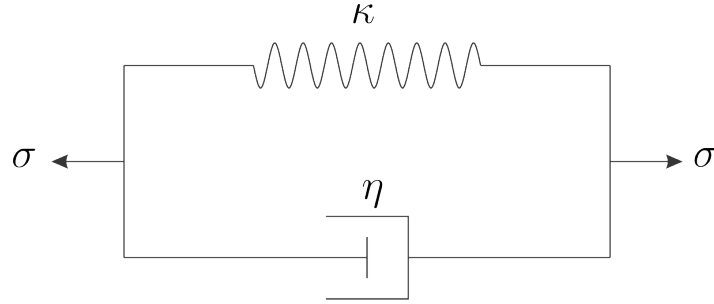


Figura 6.3: Representación esquemática del modelo de Voigt.

total es la suma de la tensión en el resorte y la tensión en el amortiguador viscoso, así que

$$\sigma(t) = \kappa u(t) + \eta \frac{du(t)}{dt}. \quad (6.4)$$

Transformemos la ecuación anterior en una ecuación integral con la ayuda de la delta de Dirac,

$$\sigma(t) = \int_0^t (\kappa + \eta \delta(t - t')) \dot{u}(t') dt'. \quad (6.5)$$

Por comparación directa entre la ecuación anterior y la ecuación (1.39) del primer capítulo, se sigue que el módulo de compresión longitudinal es

$$M(t) = \kappa + \eta \delta(t). \quad (6.6)$$

Sin duda alguna el modelo de Voigt es muy sencillo y es el que usa Wang para derivar sus expresiones para el espectro isotrópico y anisotrópico. En el formalismo de Wang, el modelo de Voigt se reescribe como

$$M(t) = \frac{\rho_0}{q^2} \left(\Omega_V^2 + \frac{\omega_V^2}{\Gamma_0} \delta(t) \right) \quad (6.7)$$

donde Ω_V y ω_V son las constantes del modelo (el subíndice V hace referencia al nombre de Voigt) y sus unidades son de frecuencia. Notemos que para pasar de la ecuación (6.6) a la ecuación (6.7) básicamente se hacen la sustituciones

$$\kappa \rightarrow \frac{\rho_0}{q^2} \Omega_V^2$$

$$\eta \rightarrow \frac{\rho_0}{q^2} \frac{\omega_V^2}{\Gamma_0}$$

donde Γ_0 es un parámetro introducido en el capítulo anterior. A partir de la ecuación (6.7) podemos obtener los módulos primados y las ecuaciones de los espectros isotrópico y anisotrópico. Primero apliquemos la transformada de Laplace al modelo de Voigt,

$$\hat{M}(s) = \frac{\rho_0}{q^2} \left(\frac{\Omega_V^2}{s} + \frac{\omega_V^2}{\Gamma_0} \right), \quad (6.8)$$

entonces el módulo de compresión longitudinal complejo es

$$M^*(\omega) = \frac{\rho_0}{q^2} \left(\Omega_V^2 + \frac{\omega_V^2}{\Gamma_0} i\omega \right). \quad (6.9)$$

Dado que $M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega)$, se obtiene sin mucho esfuerzo que

$$\frac{q^2}{\rho_0} M'(\omega) = \Omega_V^2, \quad (6.10)$$

$$\frac{q^2}{\rho_0} \Gamma_0 M''(\omega) = \omega_V^2 \omega. \quad (6.11)$$

Sustituyendo las dos ecuaciones anteriores en la ecuación para el espectro isotrópico, ecuación (5.25), se tiene que

$$I_{iso}(\vec{q}, \omega) = \frac{c_0 S(\vec{q})}{\pi} \times \frac{\omega_T^2 \left(\omega_V^2 - \frac{4}{3} \frac{\delta \omega^2}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \right)}{\Gamma_0 \left(\omega_T^2 + \Omega_V^2 - \omega^2 + \frac{4}{3} \frac{\delta \omega^2}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \right)^2 + \frac{\omega^2}{\Gamma_0} \left(\omega_V^2 - \frac{4}{3} \frac{\delta \omega^2}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \right)^2}, \quad (6.12)$$

mientras que para el espectro anisotrópico, ecuación (5.41), se tiene

$$I_{ani}(\vec{q}, \omega) = \frac{c_0 \chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \left[\frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{\Gamma_0 (\Omega_V^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \omega_V^2 \omega_r}{[\Gamma_0 (\Omega_V^2 - \omega^2) - \omega^2 \omega_r]^2 + \omega^2 [\Omega_V^2 - \omega^2 + \omega_V^2]^2} \cos^2 \frac{\theta}{2} \right] \quad (6.13)$$

donde

$$\omega_r = \frac{\omega_V^2 - \delta}{\Gamma_0}. \quad (6.14)$$

Las ecuaciones (6.12) y (6.13) son exactamente iguales a las que aparecen en el artículo [38] de Wang. De acuerdo con Wang la ecuación (6.13) permite ajustar las mediciones experimentales para el salol a distintas temperaturas. La pregunta es, ¿cómo es posible es una módulo de memoria de ultra-corto alcance, dado por la ecuación (6.27), permite reproducir de manera satisfactoria los resultados experimentales. En la sección de análisis de resultados intentaremos dar respuesta a dicha cuestión. Por el momento hemos logrado reproducir las fórmulas de Wang, lo cual indica que nuestras ecuaciones generales (5.25) y (5.41) son correctas.

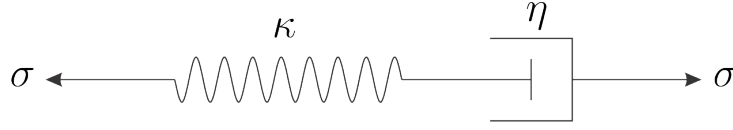


Figura 6.4: Representación esquemática del modelo de Maxwell.

6.3. Modelo de Maxwell

El modelo de Maxwell es representado por un amortiguador viscoso puro y un resorte elástico puro conectados en serie como se ilustra en la Figura (6.4). Como el resorte y el amortiguador viscoso están sujetos a la misma tensión, el modelo es también conocido como iso-tensión. La velocidad de deformación es la suma de las velocidad de de deformación elástica y la viscosa, así que

$$\frac{du}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} + \frac{1}{\kappa} \frac{d\sigma}{dt}. \quad (6.15)$$

Queremos transformar la ecuación diferencial anterior en una ecuación integral. Si suponemos que la velocidad de deformación $\dot{u}(t)$ es conocida, entonces la ecuación anterior es una ecuación diferencial de primer orden en $\sigma(t)$, cuya solución se conoce

$$\sigma(t) = \int_0^t \kappa e^{-\frac{\kappa}{\eta}(t-t')} \dot{u}(t') dt', \quad (6.16)$$

considerando $\sigma(0) = 0$. Nuevamente, por comparación directa con la ecuación (1.39) se sigue que

$$M(t) = \kappa e^{-\frac{\kappa}{\eta}t}. \quad (6.17)$$

Por lo general la ecuación anterior se reescribe considerando el tiempo de relajación de Maxwell, $\tau_M = \eta/\kappa$, entonces

$$M(t) = \frac{\eta}{\tau_M} e^{-\frac{t}{\tau_M}}. \quad (6.18)$$

Dentro del formalismo de Wang, el modelo de Maxwell se plantea como:

$$M(t) = \frac{\rho_0}{q^2} \left(\Omega_M^2 + \frac{\omega_M^2}{\Gamma_0 \tau_M} e^{-\frac{t}{\tau_M}} \right) \quad (6.19)$$

donde Ω_M , ω_M , τ_M y Γ_0 son los parámetros libres del modelo (notemos la clara analogía con el modelo de Voigt). Es de esperarse que este modelo ajuste mejor los datos experimentales, por tener cuatro parámetros de ajuste, en lugar de tres como en el modelo anterior, y ser consistente con el decaimiento exponencial que se observa en la zona terminal (ver Capítulo 1, Figura 1.4). Sin embargo, el modelo de Maxwell nos conduce a expresiones más complicadas para el espectro isotrópico y anisotrópico, como veremos a continuación. Primero tomemos la transformada de Laplace de la ecuación (6.19), obtenemos

$$\hat{M}(s) = \frac{\rho_0}{q^2} \left(\frac{\Omega_M^2}{s} + \frac{\omega_M^2}{\Gamma_0 (s + \frac{1}{\tau_M}) \tau_M} \right), \quad (6.20)$$

entonces el módulo longitudinal complejo es

$$M^*(\omega) = \frac{\rho_0 \Gamma_0 \Omega_M^2 + i\omega(\Gamma_0 \tau_M \Omega_M^2 + \omega_M^2)}{q^2 \Gamma_0 (1 + i\tau_M \omega)}. \quad (6.21)$$

Tomando la parte real y la parte imaginaria se tiene que

$$\frac{q^2}{\rho_0} M'(\omega) = \frac{\Gamma_0 \Omega_M^2 + \omega^2 (\Gamma_0 \tau_M^2 \Omega_M^2 + \tau_M \omega_M^2)}{\Gamma_0 (1 + \tau_M^2 \omega^2)}, \quad (6.22)$$

$$\frac{q^2}{\rho_0} M''(\omega) = \frac{\omega \omega_M^2}{\Gamma_0 (1 + \tau_M^2 \omega^2)}. \quad (6.23)$$

Sustituyendo los módulos primados en la ecuación general (5.25) se llega a que

$$I_{iso}(\vec{q}, \omega) = \frac{kTS(\vec{q})}{\pi} \times \frac{\frac{\omega_T^2}{\Gamma_0} \left(\frac{\omega_M^2}{1 + \tau_M^2 \omega^2} - \frac{4}{3} \frac{\delta \omega^2}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \right)}{\left(\omega_T^2 + \frac{\Gamma_0 \Omega_M^2 + \omega^2 (\Gamma_0 \tau_M^2 \Omega_M^2 + \tau_M \omega_M^2)}{\Gamma_0 (1 + \tau_M^2 \omega^2)} - \omega^2 + \frac{4}{3} \frac{\delta \omega^2}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \right)^2 + \frac{\omega^2}{\Gamma_0^2} \left(\frac{\omega_M^2}{1 + \tau_M^2 \omega^2} - \frac{4}{3} \frac{\delta \omega^2}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \right)^2}, \quad (6.24)$$

y cuando sustituimos los módulos primados en la ecuación general (5.41) obtenemos

$$I_{ani}(\vec{q}, \omega) = \frac{kT\chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \left\{ \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{-\delta \omega^2 \omega_M^2 + \Gamma_0^2 \tau_M^2 \omega^2 \left(\Omega_M^2 + \frac{\omega_M^2}{\Gamma_0 \tau_M} - \omega^2 \right)^2 + \Gamma_0^2 (\Omega_M^2 - \omega^2)^2}{\Gamma_0 (1 + \tau_M^2 \omega^2) \Delta_M(\omega)} \cos^2 \frac{\theta}{2} \right\} \quad (6.25)$$

donde

$$\begin{aligned} \Gamma_0^2 (1 + \tau_M^2 \omega^2)^2 \Delta_M(\omega) = & \\ & (\Gamma_0 \tau_M \omega^2 \omega_M^2 + \omega^2 (\delta + \delta \tau_M^2 \omega^2 - \omega_M^2) + \Gamma_0^2 (1 + \tau_M^2 \omega^2) (\Omega_M^2 - \omega^2))^2 \\ & + (\tau_M \omega^3 \omega_M^2 + \Gamma_0 \omega (\Omega_M^2 + \omega_M^2 - \tau_M^2 \omega^4 - \omega^2 (1 - \tau_M^2 \Omega_M^2)))^2. \end{aligned} \quad (6.26)$$

Efectivamente, las ecuaciones resultantes para el espectro isotrópico y anisotrópico resultan bastante complicadas. Es fácil demostrar que cuando se toma el límite $\tau_M \rightarrow 0$ las ecuaciones anteriores se reducen al caso de Voigt. Es decir, si el tiempo de relajación de Maxwell es muy pequeño entonces nos aproximamos al modelo de memoria ultra-corta dado por Voigt. Dicho límite se calcula en el Apéndice (B) para el caso anisotrópico.

6.4. Modelo Ley de Potencias

En muchas publicaciones recientes se han usando modelos de funciones de memoria que consisten un término de ley de potencias de la forma t^{-b} el

cuál representa un proceso de relajación rápido, pero más lento comparado con el modelo de Maxwell (ver, por ejemplo, [9] y [33]). El modelo ley de potencias se usa principalmente para modelar cadenas grandes de polímeros, partículas esféricas disueltas en suspensiones coloidales e incluso se ha usado para analizar la dinámica de los fluidos asociada al flujo de sangre, [30]. El modelo ley de potencias para el módulo longitudinal se escribe en nuestro contexto como,

$$M(t) = \frac{\rho_0}{q^2} (\Omega_R^2 + \omega_R^2 (\Gamma_0 t)^{-b}) \quad (6.27)$$

donde Ω_R , ω_R y b son las constantes del modelo. El parámetro b es adimensional y $b > 0$. Como en las secciones anteriores, tomemos la transformada de Laplace de la ecuación (6.27), obtenemos

$$\hat{M}(s) = \frac{\rho_0}{q^2} \left(\frac{\Omega_R^2}{s} + s^{b-1} \Gamma_0^{-b} \omega_R^2 \Gamma(1-b) \right). \quad (6.28)$$

En la ecuación anterior Γ representa la función gamma, no confundir con la función de relajación que aparece en la ecuación cinética. Dado que la función $\Gamma(1-b)$ tiene discontinuidades asintóticas para valores de b enteros positivos, entonces debemos considerar valores de b en el conjunto semiabierto $[0, 1)$. Tomar valores de b en conjuntos abiertos de la forma $(1, 2)$, $(2, 3)$, $(3, 4)$..., $(n, n+1)$, ... conduce a comportamientos similares de los módulos primados. El módulo complejo se obtiene fácilmente de la ecuación anterior

$$M^*(\omega) = \frac{\rho_0}{q^2} (\Omega_R^2 + \Gamma_0^{-b} (i\omega)^b \omega_R^2 \Gamma(1-b)). \quad (6.29)$$

Al tomar la parte real e imaginaria se tiene

$$\frac{q^2}{\rho_0} M'(\omega) = \Omega_R^2 + \left(\frac{\omega}{\Gamma_0} \right)^b \omega_R^2 \cos\left(\frac{b\pi}{2}\right) \Gamma(1-b), \quad (6.30)$$

$$\frac{q^2}{\rho_0} M''(\omega) = \left(\frac{\omega}{\Gamma_0} \right)^b \omega_R^2 \sin\left(\frac{b\pi}{2}\right) \Gamma(1-b). \quad (6.31)$$

Después de sustituir los módulos primados en la ecuación general para el espectro isotrópico (5.25) se llega a

$$I_{iso}(\vec{q}, \omega) = \frac{c_0 S(\vec{q})}{\pi} \times \frac{\omega_T^2 \left(\frac{A_2(\omega)}{\omega} - \frac{4}{3} \frac{\delta\omega^2}{\Gamma_0(\omega^2 + \Gamma_0^2)} \right)}{\left(\omega_T^2 + \Omega_R^2 + A_1(\omega) - \omega^2 + \frac{4}{3} \frac{\delta\omega^2}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \right)^2 + \omega^2 \left(\frac{A_2(\omega)}{\omega} - \frac{4}{3} \frac{\delta\omega^2}{\Gamma_0(\omega^2 + \Gamma_0^2)} \right)^2}, \quad (6.32)$$

donde

$$A_1(\omega) = \left(\frac{\omega}{\Gamma_0} \right)^b \omega_R^2 \cos\left(\frac{b\pi}{2}\right) \Gamma(1-b), \quad (6.33)$$

$$A_2(\omega) = \left(\frac{\omega}{\Gamma_0} \right)^b \omega_R^2 \sin\left(\frac{b\pi}{2}\right) \Gamma(1-b). \quad (6.34)$$

Y al sustituir los módulos primados en la ecuación general para el espectro anisotrópico (5.41) se llega a

$$\begin{aligned}
I_{ani}(\vec{q}, \omega) = & \frac{c_0 \chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \left\{ \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right. \\
& + \frac{1}{\Delta_R(\omega)} \left[\Gamma_0(\Omega_R^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_0 \left(\frac{\omega}{\Gamma_0} \right)^{2b} \omega_R^4 \Gamma^2(1-b) \right. \\
& \left. \left. + \left(\frac{\omega}{\Gamma_0} \right)^b \omega_R^2 \Gamma(1-b) \left(2\Gamma_0(\Omega_R^2 - \omega^2) \cos \frac{b\pi}{2} - \delta\omega \sin \frac{b\pi}{2} \right) \right] \cos^2 \frac{\theta}{2} \right\}
\end{aligned} \tag{6.35}$$

donde

$$\begin{aligned}
\Delta_R(\omega) = & \left[\omega(\Omega_R^2 - \omega^2) + \left(\frac{\omega}{\Gamma_0} \right)^b \omega_R^2 \Gamma(1-b) \left(\omega \cos \frac{b\pi}{2} + \Gamma_0 \sin \frac{b\pi}{2} \right) \right]^2 \\
& + \left[\frac{\delta\omega^2}{\Gamma_0} + \Gamma_0(\Omega_R^2 - \omega^2) + \left(\frac{\omega}{\Gamma_0} \right)^b \omega_R^2 \Gamma(1-b) \left(\Gamma_0 \cos \frac{b\pi}{2} - \omega \sin \frac{b\pi}{2} \right) \right]^2.
\end{aligned} \tag{6.36}$$

Los módulos primados $M'(\omega)$ y $M''(\omega)$ que surgen modelo de ley de potencias exhiben un comportamiento proporcional ω^b , tal como se observa en las ecuaciones (6.30) y (6.31). Este comportamiento es quizás adecuado para modelar polímeros alargados como se discute en [28], sin embargo, como veremos en el análisis de resultados experimentales, no es el comportamiento que se observa en el salol. Además, el modelo de ley de potencias no exhibe un comportamiento como el de Maxwell, en el cuál al considerar tiempos de relajación pequeños, el espectro se reduce al de Voigt. En éste caso podemos tomar el límite $b \rightarrow 1$ y después de algunas simplificaciones algebraicas en donde se considera que

$$\lim_{b \rightarrow 1} \Gamma(1-b) = \infty \tag{6.37}$$

se tiene que el espectro anisotrópico se reduce a una Lorentziana centrada en el origen

$$I_{ani}(\omega) = \frac{\Gamma_0}{\Gamma_0^2 + \omega^2}. \tag{6.38}$$

6.5. Modelos modificados

En la literatura existen una gran cantidad de modelos viscoelásticos que se plantean a través de analogías mecánicas (como los modelos de Voigt y Maxwell), a través del principio de superposición de Boltzman o partir de principios semi-empíricos. En esta sección analizaremos dos modelos que se derivan del modelo ley de potencias. El problema con el modelo de ley de potencias es que muchas sustancias no exhiben comportamientos proporcionales a ω^b en los módulos primados, entonces para evitar dicho término se usan varias aproximaciones.

La primera aproximación nos conduce a un modelo simple llamado modelo lineal, el cuál es muy poco usado debido a que no permite reproducir los resultados experimentales para $M'(\omega)$ y $M''(\omega)$, pero permite obtener expresiones quasi-rationales² para los espectros isotrópico y anisotrópico (no más sencillas que las del modelo de Voigt). El modelo se plantea de la siguiente forma, en el contexto de la teoría de Wang

$$M(t) = \frac{\rho_0}{q^2} \left(\Omega_L^2 + \frac{2\omega_L^2}{\Gamma_0 \tau_c^2} (\tau_c - t) \theta(\tau_c - t) \right) \quad (6.39)$$

donde $\theta(t)$ es la función escalón de Heaviside introducida en el primer capítulo, definida por

$$\theta(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < 0 \\ 1 & \text{si } t \geq 0 \end{cases} . \quad (6.40)$$

La ecuación (6.39) se puede considerar como un caso particular del modelo Ley de potencias, dado que cuando $b = -1$ entonces $M(t) \sim t$. Para ser precisos, la ecuación (6.39) proviene de la siguiente expresión

$$M(t) = \frac{b+1}{\tau_c^{b+1}} (\tau_c - t)^b \theta(\tau_c - t). \quad (6.41)$$

La ecuación anterior es un intento de generalizar el modelo de Ley de potencias al caso de potencias positivas, ver [9]. Nosotros por simplicidad consideramos el caso en el que $b = 1$ y por lo tanto tenemos una función lineal. Precisamente, la función lineal que aparece en la ecuación (6.39) toma valores negativos para tiempos t mayores al tiempo de corte τ_c , sin embargo, la función escalón de Heaviside se anula cuando esto sucede. La transformada de Laplace de la ecuación (6.39) es

$$\hat{M}(s) = \frac{\rho_0}{q^2} \left(\frac{\Omega_L^2}{s} + \frac{2\omega_L^2}{s\tau_c\Gamma_0} \left(1 + \frac{e^{-s\tau_c} - 1}{s\tau_c} \right) \right) \quad (6.42)$$

Lo anterior nos permite obtener el modulo longitudinal complejo

$$M^*(\omega) = \frac{\rho_0}{q^2} \left(\Omega_L^2 + \frac{2i\omega_L^2(1 - e^{-i\omega\tau_c} + \tau_c\omega)}{\tau_c^2\Gamma_0\omega} \right). \quad (6.43)$$

Al tomar la parte real e imaginaria se llega a

$$\frac{q^2}{\rho_0} M'(\omega) = \frac{\tau_c\omega(2\omega_L^2 + \tau_c\Gamma_0\Omega_L^2) - 2\omega_L^2 \sin(\tau_c\omega)}{\tau_c^2\Gamma_0\omega}, \quad (6.44)$$

$$\frac{q^2}{\rho_0} M''(\omega) = \frac{2\omega_L^2(1 - \cos(\tau_c\omega))}{\tau_c^2\Gamma_0\omega}. \quad (6.45)$$

²Una función racional es una función que se puede expresar de la forma $\frac{Q(\omega)}{P(\omega)}$ donde P y Q son polinomios.

Introduciendo la expresiones anteriores en las ecuación general (5.41) obtenemos

$$\begin{aligned}
I_{ani}(\vec{q}, \omega) &= \frac{kT\chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \left\{ \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right. \\
&+ \frac{1}{\tau_c^4 \Gamma_0 \omega^2 \Delta_L(\omega)} [(8\omega_L^4 - 2\omega_L^2 \tau_c^2 \delta \omega^2)(1 - \cos(\tau_c \omega)) \\
&+ \tau_c^2 \omega^2 (2\omega_L^2 + \tau_c \Gamma_0 (\Omega_L^2 - \omega^2))^2 \\
&\left. - 4\omega_L^2 \tau_c \omega (2\omega_L^2 + \tau_c \Gamma_0 (\Omega_L^2 - \omega^2)) \sin(\tau_c \omega)] \cos^2 \frac{\theta}{2} \right\} \quad (6.46)
\end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned}
\tau_c^4 \Gamma_0^2 \omega^2 \Delta_L(\omega) &= \\
&[\tau_c^2 \Gamma_0 \omega^4 - \tau_c \omega^2 (2\omega_L^2 + \tau_c \Gamma_0 \Omega_L^2) - 2\Gamma_0 \omega_L^2 (1 - \cos(\tau_c \omega)) + \\
&2\omega \omega_L^2 \sin(\tau_c \omega)]^2 + \\
&[\tau_c^2 \delta \omega^3 - 2\omega \omega_L^2 (1 - \cos(\tau_c \omega)) + \Gamma_0 \tau_c \omega (2\omega_L^2 + \tau_c \Gamma_0 (\Omega_L^2 - \omega^2)) \\
&- 2\Gamma_0 \omega_L^2 \sin(\tau_c \omega)]^2. \quad (6.47)
\end{aligned}$$

La mayoría de los términos de la ecuación (6.46) son potencias en ω excepto por la presencia de la funciones $\cos(\tau_c \omega)$ y $\sin(\tau_c \omega)$. Al tomar el límite $\tau_c \rightarrow 0$, la ecuación (6.46) se reduce al modelo de Voigt!, tal como se demuestra en el Apéndice (B). Ahora tenemos dos modelos cuyos casos límite se reducen al modelo de Voigt. Tal comportamiento es inesperado pero a la vez conveniente ya que permite verificar que nuestros cálculos son correctos.

Otra forma de evitar que en el modelo Ley de potencias aparezcan términos de la forma ω^b es introducir un término de “amortiguamiento exponencial”, de tal manera que el decaimiento lento representado por t^{-b} sea modulado por un decaimiento más rápido dado por e^{-t} . De esta manera se propone una función de memoria híbrida dada por $M(t) \sim t^{-b} e^{-t}$. En el contexto de la teoría de Wang, el modelo híbrido se plantea de la siguiente forma

$$M(t) = \frac{\rho_0}{q^2} \left(\Omega_H^2 + \frac{\omega_H^2}{\Gamma(1-b)} (\Gamma_0 t)^{-b} e^{-\Gamma_0 t} \right) \quad (6.48)$$

Notemos que nuestro modelo híbrido se reduce al modelo de Maxwell cuando $b = 0$. Los parámetros libres del modelo son Ω_H , ω_H , Γ_0 y b . Tal como en el modelo Ley de potencias, b es adimensional y se considera que toma valores en el intervalo $[0, 1)$. La transformada de Laplace del modelo híbrido es

$$\hat{M}(s) = \frac{\rho_0}{q^2} \left(\frac{\Omega_H^2}{s} + \Gamma_0^{-b} (s + \Gamma_0)^{b-1} \omega_H^2 \right), \quad (6.49)$$

por lo que el módulo longitudinal complejo es

$$M^*(\omega) = \frac{\rho_0}{q^2} (\Omega_H^2 + i\omega \Gamma_0^{-b} (i\omega + \Gamma_0)^{b-1} \omega_H^2). \quad (6.50)$$

Los módulos primados que se deducen de la ecuación anterior son

$$\frac{q^2}{\rho_0} M'(\omega) = \Omega_H^2 - \Gamma_0^{-b} \omega (\Gamma_0^2 + \omega^2)^{\frac{1}{2}(b-1)} \omega_H^2 \sin \left[(b-1) \arctan \frac{\omega}{\Gamma_0} \right], \quad (6.51)$$

$$\frac{q^2}{\rho_0} M''(\omega) = \Gamma_0^{-b} \omega (\Gamma_0^2 + \omega^2)^{\frac{1}{2}(b-1)} \omega_H^2 \cos \left[(b-1) \arctan \frac{\omega}{\Gamma_0} \right]. \quad (6.52)$$

Al sustituir los módulos primados en la ecuación general (5.41) se llega a una expresión relativamente compacta

$$\begin{aligned} I_{ani}(\vec{q}, \omega) = & \frac{kT \chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \left\{ \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right. \\ & + \frac{\Gamma_0^{-b}}{(\Gamma_0^2 + \omega^2) \Delta_H(\omega)} \left[-\omega \omega_P^2 (\Gamma_0^2 + \omega^2)^{\frac{b+1}{2}} (\delta\omega A_H(\omega) + 2\Gamma_0(\Omega_P^2 - \omega^2) B_H(\omega)) \right. \\ & \left. \left. + \Gamma_0^{-b+1} \omega^2 (\Gamma_0^2 + \omega^2)^b \omega_P^4 + \Gamma_0^{b+1} (\Gamma_0^2 + \omega^2) (\Omega_P^2 - \omega^2)^2 \right] \cos^2 \frac{\theta}{2} \right\} \end{aligned} \quad (6.53)$$

donde

$$A_H(\omega) = \cos \left((b-1) \arctan \frac{\omega}{\Gamma_0} \right), \quad (6.54)$$

$$B_H(\omega) = \sin \left((b-1) \arctan \frac{\omega}{\Gamma_0} \right), \quad (6.55)$$

$$\begin{aligned} \Delta_H(\omega) = & \left(\frac{\delta\omega^2}{\Gamma_0} - \Gamma_0^{-b} \omega \omega_P^2 (\Gamma_0^2 + \omega^2)^{\frac{b-1}{2}} (\omega A_H(\omega) + \Gamma_0 B_H(\omega)) + \Gamma_0 (\Omega_P^2 - \omega^2) \right)^2 + \\ & \left(\Gamma_0^{-b} \omega \omega_P^2 (\Gamma_0^2 + \omega^2)^{\frac{b-1}{2}} (\Gamma_0 A_H(\omega) - \omega B_H(\omega)) + \omega (\Omega_P^2 - \omega^2) \right)^2. \end{aligned} \quad (6.56)$$

Las expresiones para el espectro isotrópico no se obtienen en esta sección puesto que solo analizaremos el caso anisotrópico en las siguientes secciones. En el modelo Ley de potencias al tomar el límite $b \rightarrow 1$ se obtiene una distribución de Cauchy o Lorentziana. En nuestro modelo híbrido también podemos tomar dicho límite y se encuentra una reducción al modelo de Voigt!, tal como se demuestra en el Apéndice (B). Además, al principio se observó que para $b = 0$ nos encontramos en el régimen de Maxwell. Entonces el parámetro b nos permite situarnos decaimientos de memoria intermedios entre el caso abrupto ($b = 1$, modelo de Voigt) y el caso lento ($b = 0$, modelo de Maxwell).

6.6. Análisis preliminar

En esta sección analizaremos de manera cualitativa los modelos que hemos planteado en las secciones anteriores. Hemos graficado los módulos primados para cada modelo, considerando parámetros representativos, así obtendremos una representación visual de cada uno y sus diferencias serán

evidentes. En la Figura (6.5) se pueden observar las gráficas que se obtienen con el conjunto de parámetros mostrados en la Tabla (6.1).

Al inspeccionar las gráficas es posible ver que el modelo de Voigt y el modelo ley de potencias predicen que el módulo primado $M''(\omega)$ es una función monótona creciente. De hecho se tiene que en el modelo de Voigt $M''(\omega) \sim \omega$ y en el modelo ley de potencias $M''(\omega) \sim \omega^b$. En cuanto al módulo al módulo primado $M'(\omega)$ en el modelo de Voigt es constante y en el modelo de ley de potencias sigue teniendo una dependencia ω^b .

El modelo de Maxwell no predice un comportamiento monótono creciente para el módulo $M''(\omega)$, todo lo contrario, se observa que decae a cero, tal como lo demuestra el límite

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{q^2}{\rho_0} M''(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\omega \omega_M^2}{\Gamma_0(1 + \tau_M^2 \omega^2)} = 0. \quad (6.57)$$

Además $M''(\omega)$ alcanza su valor máximo en $\omega = 1/\tau_M$. Por otro lado, el módulo primado $M'(\omega)$ tiende a una constante para frecuencias grandes, tal como se demuestra al tomar el límite

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{q^2}{\rho_0} M'(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\Gamma_0 \Omega_M^2 + \omega^2 (\Gamma_0 \tau_M^2 \Omega_M^2 + \tau_M \omega_M^2)}{\Gamma_0 (1 + \tau_M^2 \omega^2)} = \Omega_M^2 + \frac{\omega_M^2}{\Gamma_0 \tau_M}. \quad (6.58)$$

El modelo lineal predice oscilaciones en los módulos primados ya que $M'(\omega) \sim (1 - \cos(\omega))/\omega$ y $M''(\omega) \sim \sin(\omega)/\omega$, sin embargo, no existe evidencia experimental de que los módulos primados presenten oscilaciones periódicas, por lo tanto el modelo lineal no es usado en la práctica. Aún así, presenta límites parecidos al modelo de Maxwell:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{q^2}{\rho_0} M''(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{2\omega_L^2 (1 - \cos(\tau_c \omega))}{\tau_c^2 \Gamma_0 \omega} = 0, \quad (6.59)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{q^2}{\rho_0} M'(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\tau_c \omega (2\omega_L^2 + \tau_c \Gamma_0 \Omega_L^2) - 2\omega_L^2 \sin(\tau_c \omega)}{\tau_c^2 \Gamma_0 \omega} = \Omega_L^2 + \frac{2\omega_L^2}{\Gamma_0 \tau_c}. \quad (6.60)$$

Las similitudes que existen entre el modelo de Maxwell y el modelo lineal no deben sorprendernos, el modelo lineal es una aproximación a primer orden

Etiqueta	Ω_X	ω_X	Γ_0	τ_X
V00	$\Omega_V = 5$	$\omega_V = 0.25$	$\Gamma_0 = 0.006$	
M00	$\Omega_M = 5$	$\omega_M = 0.25$	$\Gamma_0 = 0.001$	$\tau_M = 1.125$
P00	$\Omega_P = 5$	$\omega_P = 0.25$	$\Gamma_0 = 0.001$	$b = 0.695$
L00	$\Omega_L = 5$	$\omega_L = 0.25$	$\Gamma_0 = 0.001$	$\tau_c = 2.615$
H00	$\Omega_H = 5$	$\omega_H = 6.43$	$\Gamma_0 = 0.590$	$b = 0.019$
H01	$\Omega_H = 5$	$\omega_H = 6.43$	$\Gamma_0 = 1.170$	$b = 0.376$

Tabla 6.1: Parámetros usados para graficar los módulos primados $M'(\omega)$ y $M''(\omega)$.

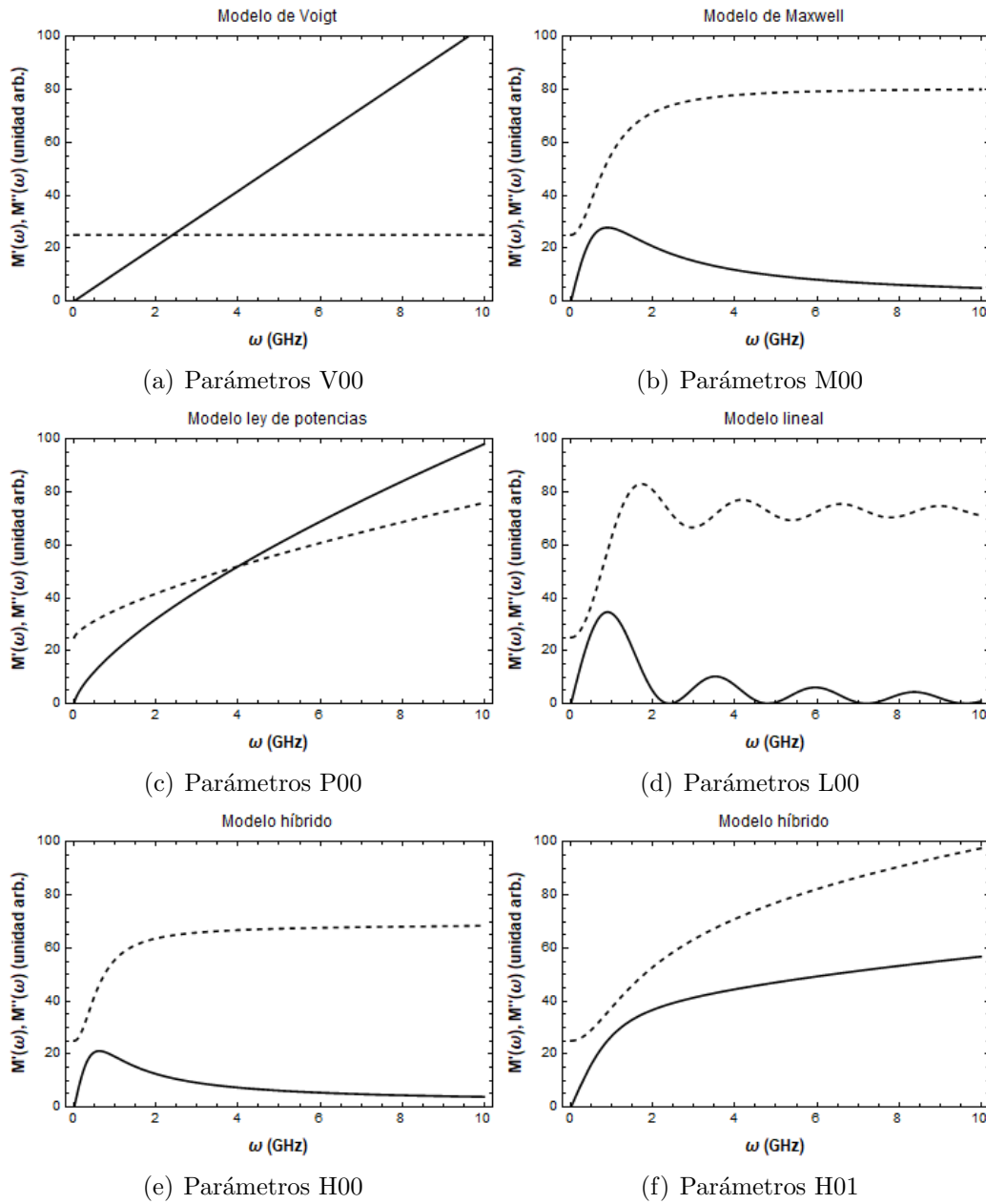


Figura 6.5: Gráficas de los módulos primados $M'(\omega)$ y $M''(\omega)$.

del modelo de Maxwell, ya que la aproximación a primer orden de e^{-t} es $1 - t$.

Finalmente tenemos al modelo de híbrido, el cuál será nuestro modelo “estrella”. En la Figura (6.5) se puede observar que el modelo híbrido exhibe dos clases de comportamientos, dependiendo si se toma el conjunto de parámetros H00 ó H01 de la Tabla (6.1). Para los parámetros H00 la gráfica exhibe un comportamiento similar al modelo de Maxwell, mientras que para los parámetros H01 se observa un comportamiento más parecido al de ley de potencias. Al calcular el límite para frecuencias grandes, se obtiene lo siguiente

$$\begin{aligned} \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{q^2}{\rho_0} M''(\omega) &= \lim_{\omega \rightarrow \infty} \Gamma_0^{-b} \omega (\Gamma_0^2 + \omega^2)^{\frac{1}{2}(b-1)} \omega_H^2 \cos \left[(b-1) \arctan \frac{\omega}{\Gamma_0} \right] \\ &= \begin{cases} 0 & \text{si } b = 0 \\ \infty & \text{si } 0 < b < 1 \end{cases} , \end{aligned} \quad (6.61)$$

$$\begin{aligned} \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{q^2}{\rho_0} M'(\omega) &= \lim_{\omega \rightarrow \infty} \Omega_H^2 - \Gamma_0^{-b} \omega (\Gamma_0^2 + \omega^2)^{\frac{1}{2}(b-1)} \omega_H^2 \sin \left[(b-1) \arctan \frac{\omega}{\Gamma_0} \right] \\ &= \begin{cases} \omega_H^2 + \Omega_H^2 & \text{si } b = 0 \\ \infty & \text{si } 0 < b < 1 \end{cases} . \end{aligned} \quad (6.62)$$

El límite $\omega \rightarrow \infty$ para $b = 0$ es consistente con el límite encontrado para el modelo de Maxwell. De hecho, basta hacer $\tau_M = 1/\Gamma_0$ para obtener el mismo resultado. El límite $\omega \rightarrow \infty$ para $0 < b < 1$ es divergente tal como en el modelo ley de potencias, sin embargo, se puede demostrar que la divergencia del módulo $M''(\omega)$ es muy lenta con respecto al modelo ley de potencias.

Para finalizar esta sección analicemos de manera cualitativa los espectros que mide C. H. Wang y veamos con se comparan sus resultados experimentales con las ecuaciones del espectro anisotrópico obtenidas. De acuerdo con Wang en [39], el espectro anisotrópico exhibe tres clases de comportamiento de acuerdo con la temperatura del fluido, tal como se muestra en la Figura (6.6). Para temperaturas menores a una temperatura crítica T_C el espectro anisotrópico exhibe un pico central y dos picos laterales “pequeños” (más adelante cuantificamos que tan pequeños son los picos laterales). Alrededor de la temperatura T_C los picos laterales empiezan a desaparecer, se vuelven tan pequeños que solo es posible apreciar un pico central. Finalmente, a una temperatura mayor a T_C , el pico central se ensancha y aparece una depresión (deep) central, es decir, una pequeña concavidad en el centro del espectro. Nuestra pregunta es ¿existen parámetros para el modelo de Voigt, de Maxwell, ley de potencias, lineal y el modelo híbrido que nos permitan reproducir (cualitativamente) las gráficas de la Figura (6.6)?. La respuesta es si. En la Tabla (6.2) se han encontrado parámetros que nos permiten reproducir el comportamiento de picos laterales, pico central único y deep en el espectro depolarizado para cada modelo. Las gráficas de los espectros se muestran en las Figura (6.7), usando sus parámetros respectivos. Para todas las gráficas

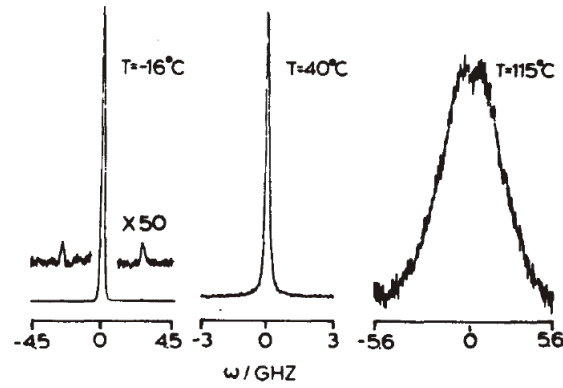


Figura 6.6: Espectro de dispersión de un fluido superenfriado (o-therphenyl) para tres temperaturas distintas. La escala del pico central es 50 veces la de las bandas laterales.

mostradas se usó $\theta = 90^\circ$. Al revisar las gráficas para los diferentes modelos, podemos notar que cada uno de ellos reproduce de manera cualitativa el comportamiento del espectro anisotrópico observado experimentalmente. En la Tabla (6.2) podemos ver que se han elegido valores de parámetros parecidos y las gráficas resultantes también son muy parecidas entre sí.

Etiqueta	Ω_X	ω_X	Γ_0	τ_X	δ
V01	$\Omega_V = 1.53$	$\omega_V = 0.69$	$\Gamma_0 = 0.5$	-	$\delta = 0.355$
V02	$\Omega_V = 1.53$	$\omega_V = 0.69$	$\Gamma_0 = 0.5$	-	$\delta = 0$
V03	$\Omega_V = 0$	$\omega_V = 0.69$	$\Gamma_0 = 0.5$	-	$\delta = 0.355$
M01	$\Omega_M = 1.53$	$\omega_M = 0.69$	$\Gamma_0 = 0.5$	$\tau_M = 0.275$	$\delta = 0.355$
M02	$\Omega_M = 1.53$	$\omega_M = 0.69$	$\Gamma_0 = 0.5$	$\tau_M = 0.275$	$\delta = 0$
M03	$\Omega_M = 0$	$\omega_M = 0.69$	$\Gamma_0 = 0.8$	$\tau_M = 0.275$	$\delta = 0.355$
P01	$\Omega_P = 1.53$	$\omega_P = 0.69$	$\Gamma_0 = 0.5$	$b = 0.554$	$\delta = 0.355$
P02	$\Omega_P = 1.53$	$\omega_P = 0.69$	$\Gamma_0 = 0.5$	$b = 0.554$	$\delta = 0$
P03	$\Omega_P = 0$	$\omega_P = 0.2$	$\Gamma_0 = 1.12$	$b = 0.67$	$\delta = 0.174$
L01	$\Omega_L = 1.53$	$\omega_L = 0.69$	$\Gamma_0 = 0.5$	$\tau_c = 0.275$	$\delta = 0.355$
L02	$\Omega_L = 1.53$	$\omega_L = 0.69$	$\Gamma_0 = 0.5$	$\tau_c = 0.275$	$\delta = 0$
L03	$\Omega_L = 0$	$\omega_L = 0.69$	$\Gamma_0 = 0.8$	$\tau_c = 0.275$	$\delta = 0.355$
H01	$\Omega_H = 1.53$	$\omega_H = 0.69$	$\Gamma_0 = 0.5$	$b = 0.811$	$\delta = 0.355$
H02	$\Omega_H = 1.53$	$\omega_H = 0.69$	$\Gamma_0 = 0.5$	$b = 0.811$	$\delta = 0$
H03	$\Omega_H = 0$	$\omega_H = 0.69$	$\Gamma_0 = 0.8$	$b = 0.434$	$\delta = 0.355$

Tabla 6.2: Parámetros usados para graficar el espectro depolarizado I_{VH} .

Después de varios experimentos numéricos, en los que se fueron cambiando los valores de los parámetros, llegamos a las siguientes conclusiones:

- El parámetro de relajación de la anisotropía de la polarizabilidad, Γ_0 , controla la altura del pico central, lo cual puede ser demostrado haciendo $\omega = 0$. Para los cinco modelos el pico central tiene una altura

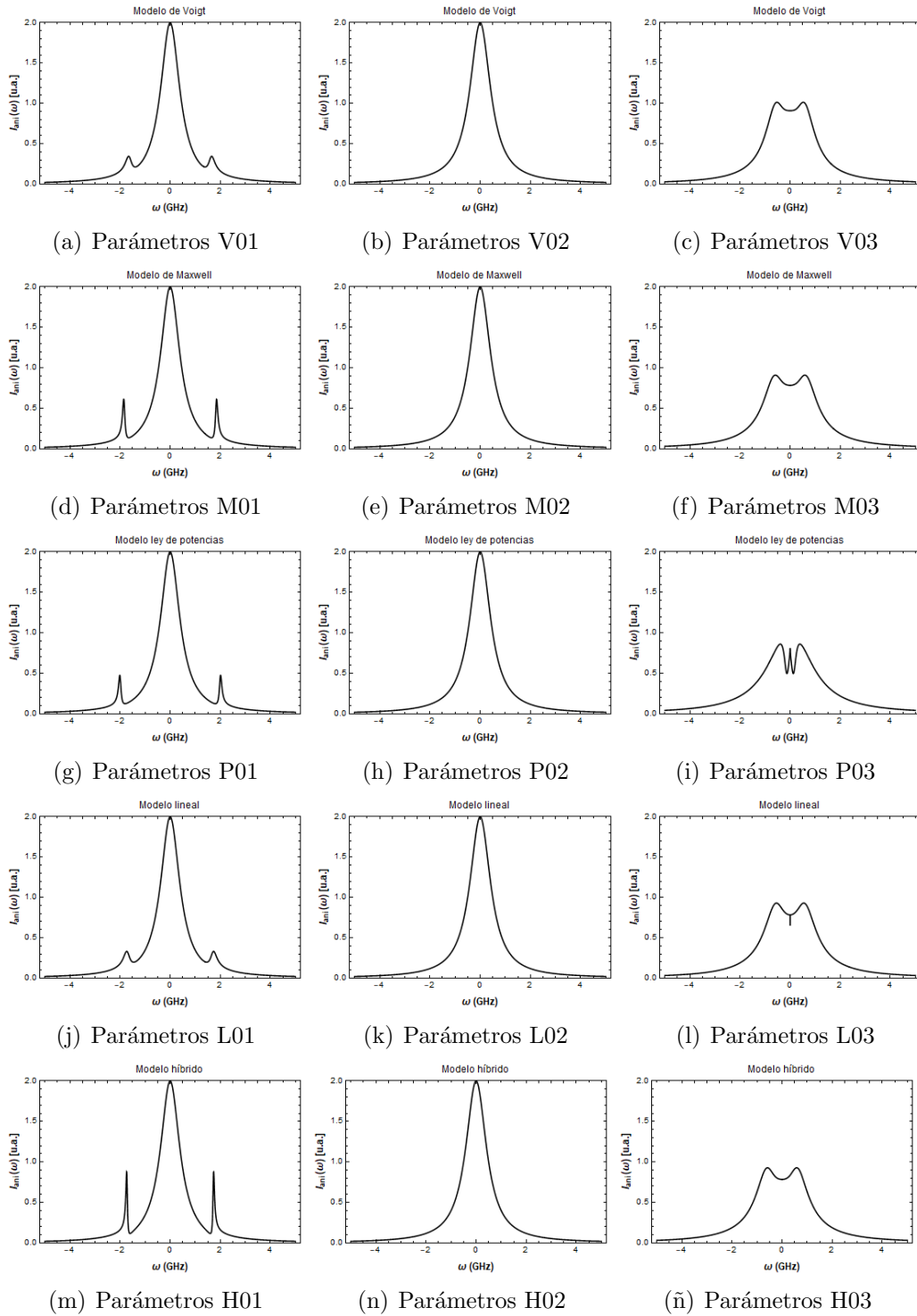


Figura 6.7: Gráficas del espectro depolarizado $I_{ani}(\omega)$.

dada por

$$I_{ani}(\vec{q}, 0) = \frac{kT\chi_\alpha(\vec{q})}{\Gamma_0}. \quad (6.63)$$

Únicamente el modelo lineal presenta una divergencia de la forma $1/\omega$ cuando $\omega = 0$, sin embargo, al tomar el límite $\omega \rightarrow 0$ se recupera la igualdad anterior.

- El parámetro de acoplamiento R-T, δ , controla la aparición de los picos laterales. Cuando $\delta = 0$ los picos se funden con la estructura del pico central, tal como se espera físicamente, es decir, sin acoplamiento rotación-traslación se debe observar un pico central como en el espectro isotrópico.
- Las constantes Ω_V , Ω_M , Ω_P , Ω_L y Ω_H controlan la distancia entre el pico central y los picos laterales. En general se observó que entre mayor era el valor de las constantes, mayor era la separación entre los picos.
- Las constantes ω_V , ω_M , ω_P , ω_L y ω_H controlan las alturas de los picos laterales con respecto al pico central.
- La concavidad central (deep) solo ocurre cuando se anulan las constantes Ω_V , Ω_M , Ω_P , Ω_L y Ω_H . Sin embargo, en el modelo ley de potencias, a pesar de hacer $\Omega_P = 0$ queda un pequeño remanente del pico central dentro del deep, como se observa en (i) de la Figura (6.7). Algo parecido ocurre con el modelo lineal tal como se observa en (l) de la misma figura, en este caso la línea que se aprecia dentro del deep se trata de pequeñas oscilaciones alrededor de $\omega = 0$.
- La constante τ_M en el modelo de Maxwell o la constante b en el modelo ley de potencias y en el modelo híbrido, permiten obtener espectros más “afilados”, es decir, picos laterales más agudos; conforme se incrementa o disminuye su valor.
- El ángulo para el que se observan con mayor claridad los picos laterales es $\theta = 0^\circ$.

Al analizar las gráficas anteriores surgieron las siguientes preguntas ¿cómo una función de memoria de ultra-corto alcance, dada por Voigt, permite describir de manera adecuada el espectro anisotrópico de una sustancia con acoplamiento R-T?, otra pregunta con la misma intención es ¿cómo un memoria lineal, la cuál introduce oscilaciones extrañas en los módulos primados, permite describir el espectro anisotrópico tan bien como lo hace el modelo de Maxwell (excepto en $\omega = 0$) con parámetros muy parecidos entre sí? La respuesta a estas preguntas se sugiere a continuación: el espectro anisotrópico $I_{ani}(\omega) = I_{ani}(M^*(\omega), \omega)$ no es una función sensible de $M^*(\omega)$, dicho de otra forma, la forma funcional en que el espectro anisotrópico $I_{ani}(\omega)$ aparece es tal que permite reproducir los resultados experimentales para una rango amplio de funciones $M'(\omega)$ y $M''(\omega)$. Por ejemplo, podemos pensar que la forma funcional de $I_{ani}(\omega)$ compensa las oscilaciones espurias que introduce

el modelo lineal. Otra razón es porque el espectro anisotrópico tiene un grado de libertad extra, el parámetro de acoplamiento R-T, δ . Es decir, mientras el módulo $M^*(\omega)$ depende de n parámetros libres, el espectro anisotrópico depende de $n + 1$ parámetros libres.

Por otro lado, con el espectro isotrópico $I_{iso}(\omega)$, se tiene una relación directa con $M''(\omega)$ tal como lo demuestra Wang:

$$M''(\omega) = \frac{1}{\chi_T} \frac{\frac{\pi\omega}{kT} \frac{I_{iso}(\omega)}{S(\vec{q})}}{\left(1 - \frac{\pi\omega}{kT} \frac{\bar{I}_{iso}(\omega)}{S(\vec{q})}\right)^2 + \left(\frac{\pi\omega}{kT} \frac{I_{iso}(\omega)}{S(\vec{q})}\right)^2}, \quad (6.64)$$

donde

$$I_{iso}(\omega) = \frac{kT}{\pi} \text{Re} \left[\hat{S}(\vec{q}, s)|_{s=i\omega} \right] \quad (6.65)$$

$$\bar{I}_{iso}(\omega) = \frac{kT}{\pi} \text{Im} \left[\hat{S}(\vec{q}, s)|_{s=i\omega} \right], \quad (6.66)$$

una relación análoga se puede encontrar para $M'(\omega)$ e $I_{iso}(\omega)$.

Por lo tanto, se concluye que el espectro anisotrópico no contiene suficiente información sobre el módulo de compresión longitudinal, y se procede a analizar directamente $M(t)$ en la siguiente sección.

6.7. Análisis del modulo longitudinal

En la literatura existen muchas formas de encontrar una función continua que ajuste o interpole los datos experimentales. Por ejemplo, tenemos los polinomios de interpolación de Lagrange o los splines de grado m . En el caso de los módulos primados existen funciones empíricas, semi-empíricas o que surgen de la teoría molecular, que permiten ajustar los datos experimentales con el menor número de parámetros posibles, ver por ejemplo la funciones de Cole-Davidson, [13]. Con la teoría desarrollada hasta el momento hemos encontrado varias expresiones analíticas para $M''(\omega)$, las cuales tienen 3 parámetros libres (2 parámetros libres para el modelo de Voigt). El módulo primado $M'(\omega)$ tiene 4 parámetros libres (3 para el modelo de Voigt). Y el espectro anisotrópico $I_{ani}(\omega)$ depende de 5 parámetros libres (4 para el modelo de Voigt). Entonces es más fácil hacer una regresión por mínimos cuadrados usando el módulo primado $M''(\omega)$ para el cuál, además, se encontraron numerosas mediciones experimentales. En el artículo [40], proporcionado de manera gratuita por H. C. Barshilia a través de la plataforma Research Gate, se mide experimentalmente el módulo $M''(\omega)$ para el salol. Los datos que aparecen en las Figuras (6) y (9) del artículo citado se recuperaron con la ayuda del programa DataThieft III, ver [5], el cuál permite obtener las coordenadas de un punto dentro de una gráfica ya sean coordenadas cartesianas, semi-logarítmicas, logarítmicas, polares, etc. En las Figuras (6.9) y (6.8) se reproducen las gráficas usando los datos arrojados por DataThieft III. El paso siguiente es considerar las ecuaciones para

$M''(\omega)$ y determinar que modelo reproduce mejor los resultados. En esta sección no consideramos el modelo de Voigt ni el modelo ley de potencias, pues los datos experimentales no presentan un comportamiento monótono creciente. Más bien, se observa que el módulo $M''(\omega)$ crece y decrece en ciertos intervalos de frecuencias. Tampoco se considera el modelo lineal ya que en las gráficas no se observan oscilaciones periódicas.

Solo se calculan los parámetros de ajuste, dados por la regresión por mínimos cuadrados para el modelo de Maxwell y el modelo híbrido, los resultados se encuentran en las Tablas (6.3) y (6.4), respectivamente. La columna E_{rms} representa el error RMS (del inglés, root mean squared), definido como sigue

$$E_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - f(X_i))^2} \quad (6.67)$$

donde Y_i es el valor de la medición y $f(X_i)$ es la estimación dada por el modelo. Basta ver el error RMS reportado en las tablas para darnos cuenta que el modelo que mejor ajusta los datos experimentales es el modelo híbrido; cuyos errores están entre 0.0648 y 1.0313, mientras que para el modelo de Maxwell los errores se encuentran entre 0.0648 y 6.6525. Efectivamente el modelo híbrido ajusta muy bien los datos experimentales, tal como se puede observar en las Figuras (6.10) y (6.11), donde se superponen los datos experimentales con la curva de ajuste.

En las tablas de parámetros (6.3) y (6.4) podemos notar que para temperaturas bajas (inferiores a 255 K) el valor de τ_M es cercano o igual a cero, y el valor de b es cercano o igual a uno. Tal como se demostró en la sección anterior, estos son precisamente los límites en los que ambos modelos se reducen al modelo de Voigt. Entonces, estamos demostrando que para temperatura inferiores a 255 K basta usar el modelo de Voigt para reproducir los resultados experimentales, ya que, como se puede observar en la Figura (6.8) el comportamiento de $M''(\omega)$ es casi una línea recta.

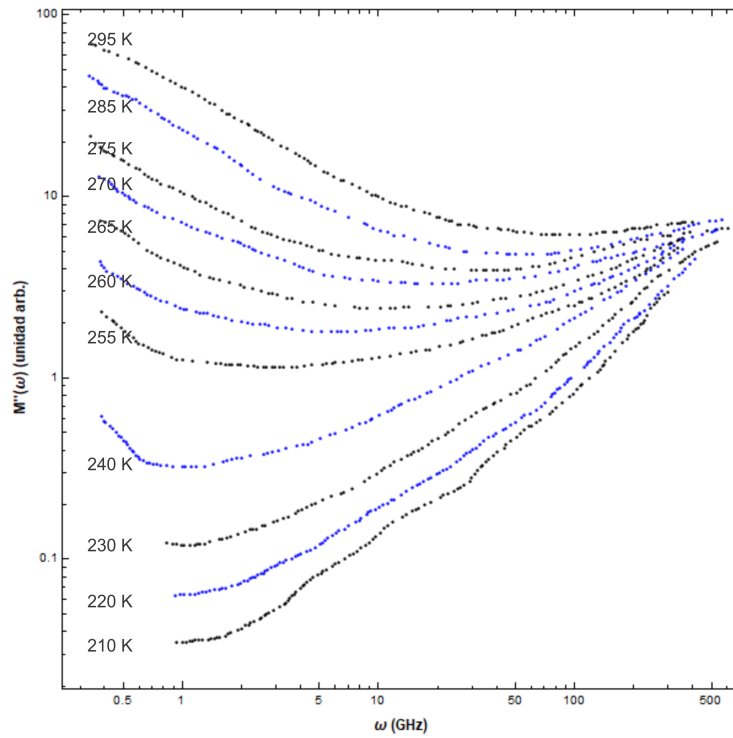


Figura 6.8: Mediciones de $M''(\omega)$ para el salol a temperaturas entre 210 K y 380 K.

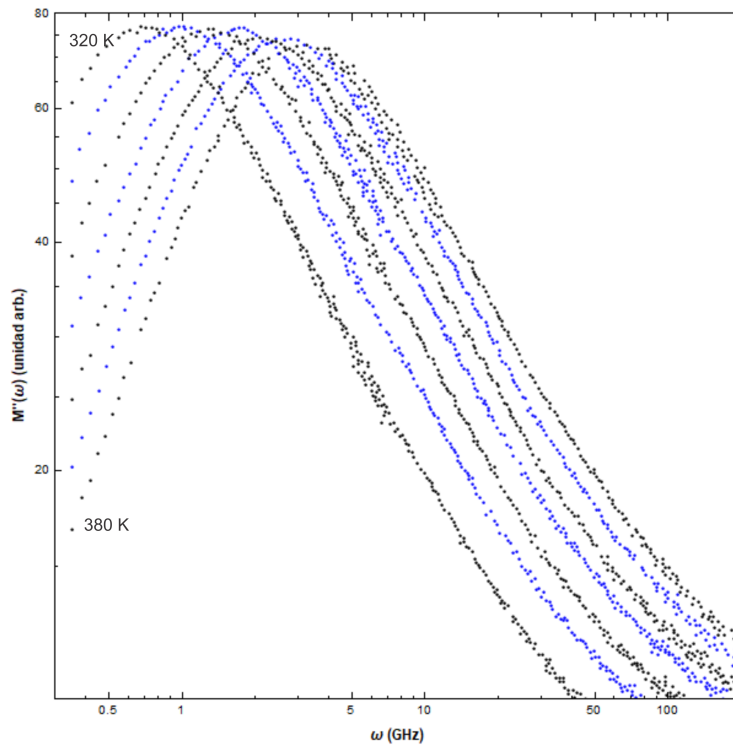


Figura 6.9: Mediciones de $M''(\omega)$ para el salol a temperaturas $T = 320, 330, 340, 350, 360, 370$ y 380 K (de izquierda a derecha).

T (K)	ω_M (GHz)	Γ_0 (GHz)	τ_M (ns)	E_{rms} (u.a.)
380	2.6024	0.1609	0.27676	6.2625
370	3.4753	0.2315	0.33556	6.1656
360	2.7391	0.1178	0.41064	6.3345
350	3.6628	0.1676	0.50942	6.2156
340	3.5859	0.1264	0.64516	5.9005
330	3.6226	0.0986	0.84607	5.8241
320	4.8447	0.1359	1.13150	5.1496
295	9.4863	0.2964	2.44421	4.9012
285	13.7588	0.7590	3.02962	3.8930
275	13.7122	2.0711	2.60964	3.3874
270	9.3561	2.0883	1.97121	3.0424
265	5.5776	1.3656	1.86729	2.6570
260	9.6255	9.8750	1.36406	2.3007
255	1.5311	69.1495	0.00399	0.8413
240	1.1248	53.6636	0.00256	0.3194
230	1.6426	181.6970	0.00121	0.1129
220	1.4978	207.9230	0.00000	0.0619
210	1.6883	305.5610	0.00000	0.0648

Tabla 6.3: Parámetros de ajuste obtenidos de una regresión no lineal, usando el modelo de Maxwell.

T (K)	ω_H (GHz)	Γ_0 (GHz)	b (adim.)	E_{rms} (u.a.)
380	11.7984	2.9557	0.0426	1.0313
370	11.9397	2.4585	0.0404	0.9521
360	11.9834	2.0167	0.0376	1.0345
350	12.1103	1.6167	0.0366	1.0460
340	12.1418	1.2642	0.0349	1.0092
330	12.1756	0.9537	0.0352	1.0205
320	12.1272	0.6795	0.0338	0.8781
295	11.3655	0.2940	0.0268	0.8623
285	9.5811	0.2092	0.0306	0.7309
275	7.1049	0.1276	0.0438	0.6243
270	5.1725	0.1540	0.0657	0.6237
265	3.4351	0.1867	0.1022	0.6953
260	2.2121	0.2283	0.1612	0.5921
255	1.0082	0.7641	0.3458	0.2941
240	0.3569	0.5892	0.6012	0.1138
230	0.1508	0.4578	0.7953	0.0880
220	0.0289	0.0690	0.9863	0.0613
210	0.0414	0.1836	1.0000	0.0648

Tabla 6.4: Parámetros de ajuste obtenidos de una regresión no lineal, usando el modelo de híbrido.

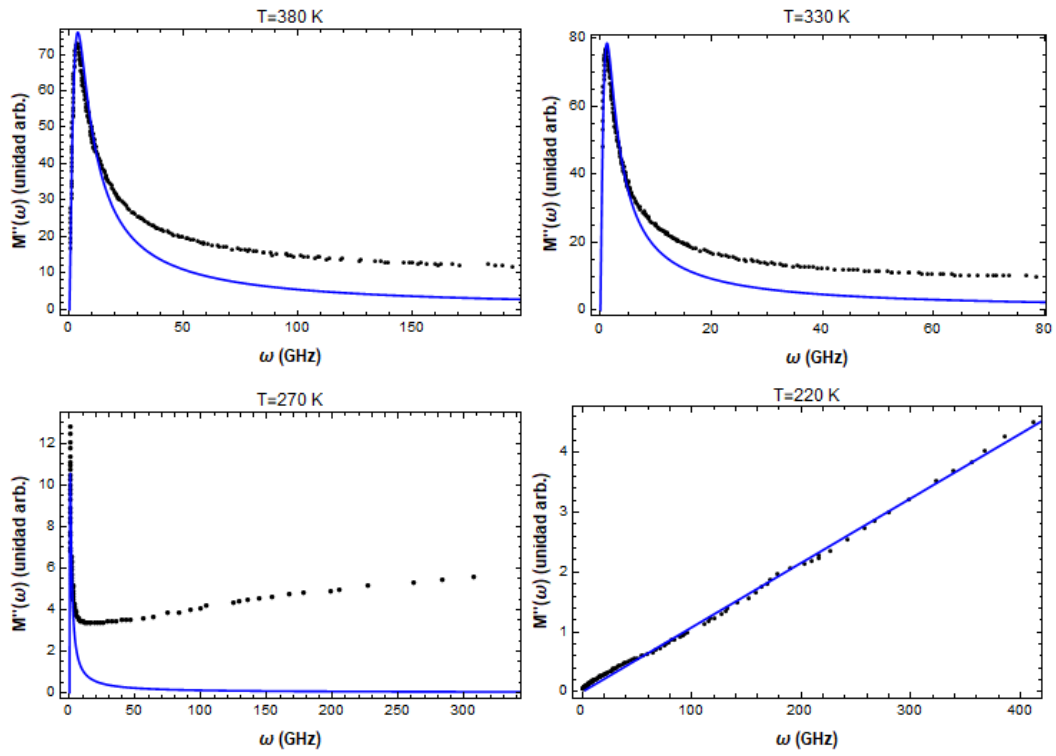


Figura 6.10: Curvas de ajuste dadas por el modelo de Maxwell, a cuatro temperaturas distintas.

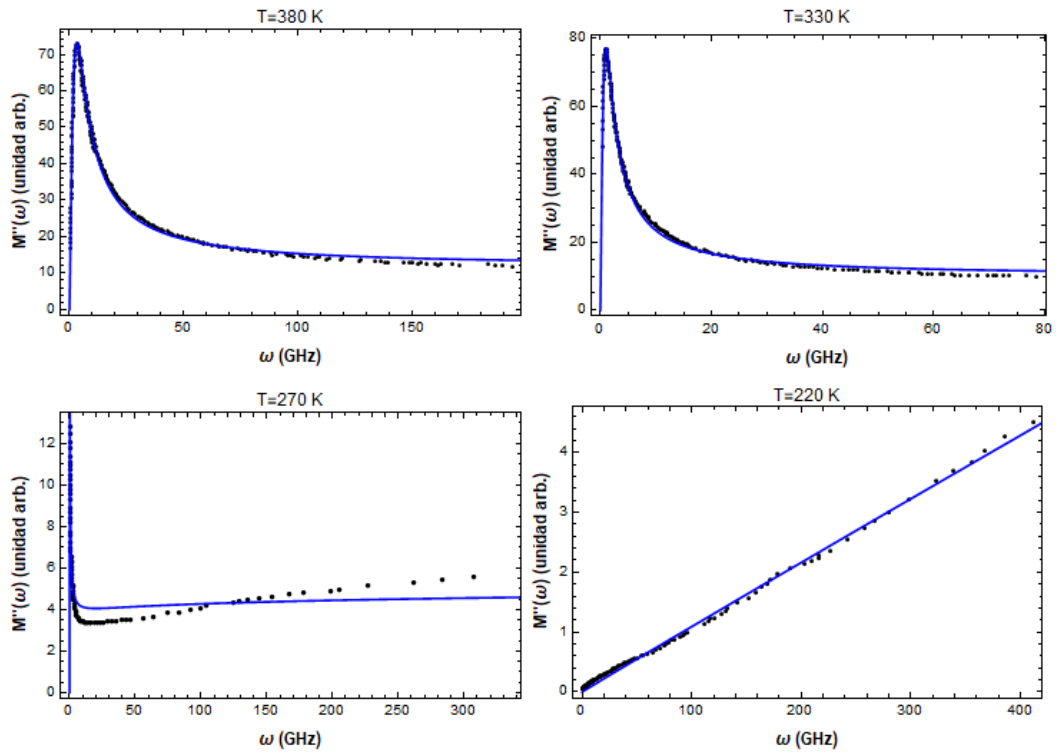


Figura 6.11: Curvas de ajuste dadas por el modelo híbrido, a cuatro temperaturas distintas.

6.8. Análisis del espectro anisotrópico

En esta sección usaremos exclusivamente la ecuación (6.13) del espectro depolarizado, que se obtuvo usando la aproximación de Voigt. La ecuación será usada para reproducir los espectros depolarizados de dos líquidos superenfriados, el salol (phenyl-salicylate) y el o-terphenyl; los resultados experimentales se encuentran en los artículos [36] y [39] de C. H. Wang y sus colaboradores. Para el caso del salol, el espectro VH fue tomado con un interferómetro de Fabry-Perot de cinco pasos marca Burleigh, la fuente de luz fue un láser de iones de argón de monomodo oscilando alrededor de 4880 Å. Los rangos espectrales libres que se usaron fueron de 15.03 y 25.19 GHz dependiendo de la situación. El espectro del salol consiste de 1000 datos cada uno, fueron obtenidos directamente del sistema contador de fotones a la memoria de la computadora y ajustados por una regresión no lineal por convolución y un algoritmo de comparación. Se usó una función de respuesta instrumental determinada por el espectro de una pieza de vidrio de matraz. Los parámetros de la regresión no lineal se resumen en la Tabla (6.5) cuando el salol alcanza una temperatura de 254.65 K (-18.5 °C), las gráficas obtenidas se muestran en la Figura (6.12).

Para el o-terphenyl se sigue un procedimiento análogo, se usa el mismo interferómetro de Fabry-Perot, pero la fuente luminosa es reemplazada por un láser monomodo de argón con una potencia de aproximadamente 300 mW a 5145 Å. El rango espectral empleado fue de 14.49 a 31.29 GHz, dependiendo de los valores de la frecuencia de los picos laterales y el ancho del pico central observados. Los datos del espectro anisotrópico consisten también de 1000 puntos cada uno, los cuales son enviados directamente del contador de fotones a la memoria de la computadora. Como se mencionó, se usa una regresión no lineal por convolución y un algoritmo de comparación, ya que se necesita un algoritmo que minimice el error en los parámetros y otro que algoritmo que compare el ajuste encontrado con los datos experimentales para asegurar que se reproduzcan correctamente los pequeños picos laterales. También se usó una respuesta instrumental determinada por el espectro de una pieza de vidrio de matraz. La función de respuesta instrumental se usa para descartar los efectos introducidos en el espectro por el contenedor del fluido (el vidrio Pyrex también dispersa la luz y deja su “huella” en el espectro medido). Los parámetros que resultan de la regresión no lineal para el o-terphenyl a una temperatura de 0.9 °C se muestran en la Tabla (6.6) y las gráficas correspondientes en la Figura (6.13). Notemos que la Tabla (6.6) tiene una columna extra en la que Wang nos proporciona el error de ajuste, el error más grande es de apenas 4.6% por lo que es de esperarse que su teoría sea consistente con las observaciones experimentales.

En el espectro depolarizado, $I_{VH} = I_{ani}$, aparece un pico central el cual aparece por la fluctuaciones de la anisotropía de la polarizabilidad asociada con los procesos de reorientación moleculares, por otro lado, los picos en las bandas laterales aparecen por la dispersión de ondas acústicas de corte, ver [25], y por el acoplamiento rotación-traslación molecular. La intensidad de los picos laterales es muy débil comparada con la componente central,

θ	δ (GHz) ²	ω_r (GHz)	Ω_V (GHz)
30°	0.04±0.01	0.55±0.01	1.27±0.06
60°	0.52±0.05	0.98±0.01	2.36±0.06
90°	1.40±0.14	2.04±0.02	3.31±0.06
120°	2.13±0.21	2.60±0.02	4.14±0.06

Tabla 6.5: Parámetros usados para ajustar los datos experimentales del espectro anisotrópico del salol a -18.5 °C.

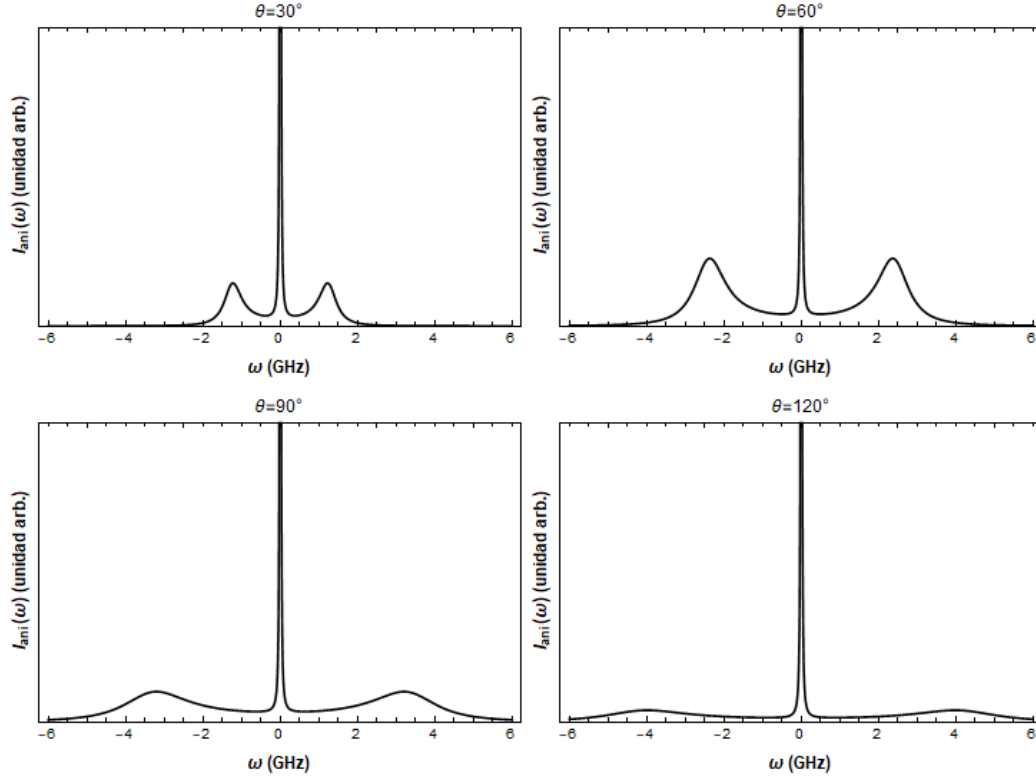


Figura 6.12: Espectro anisotrópico del salol a -18.5 °C para cuatro ángulos de dispersión distintos.

como contamos con las mediciones experimentales, podemos cuantificar el cociente entre las componentes:

$$o_r = \frac{I_{VH}(\vec{q}, 0)}{I_{VH}(\vec{q}, \omega_{\pm})} \quad (6.68)$$

donde ω_+ y ω_- es la frecuencia a la que se observa el pico lateral derecho e izquierdo, respectivamente. Por la simetría del espectro $\omega_+ = \omega_-$. En la Tabla (6.7) y (6.8) se resumen los resultados.

Finalmente podemos comparar las áreas entre los picos laterales y el pico central:

$$p_r = \frac{\int_{-\omega_c}^{\omega_c} I_{VH}(\vec{q}, \omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{-\omega_c} I_{VH}(\vec{q}, \omega) d\omega + \int_{\omega_c}^{\infty} I_{VH}(\vec{q}, \omega) d\omega} = \frac{\int_{-\omega_c}^{\omega_c} I_{VH}(\vec{q}, \omega) d\omega}{2 \int_{\omega_c}^{\infty} I_{VH}(\vec{q}, \omega) d\omega} \quad (6.69)$$

θ	δ (GHz) ²	ω_r (GHz)	Ω_V (GHz)	Error de ajuste
30°	0.15±0.01	0.10±0.01	1.61±0.05	4.6 %
60°	0.57±0.05	0.15±0.01	3.07±0.05	3.9 %
90°	0.93±0.10	0.18±0.02	4.46±0.05	2.1 %
120°	1.49±0.02	0.21±0.02	5.51±0.05	2.9 %

Tabla 6.6: Parámetros usados para ajustar los datos experimentales del espectro anisotrópico del o-terphenyl 99 % puro a 0.9 °C.

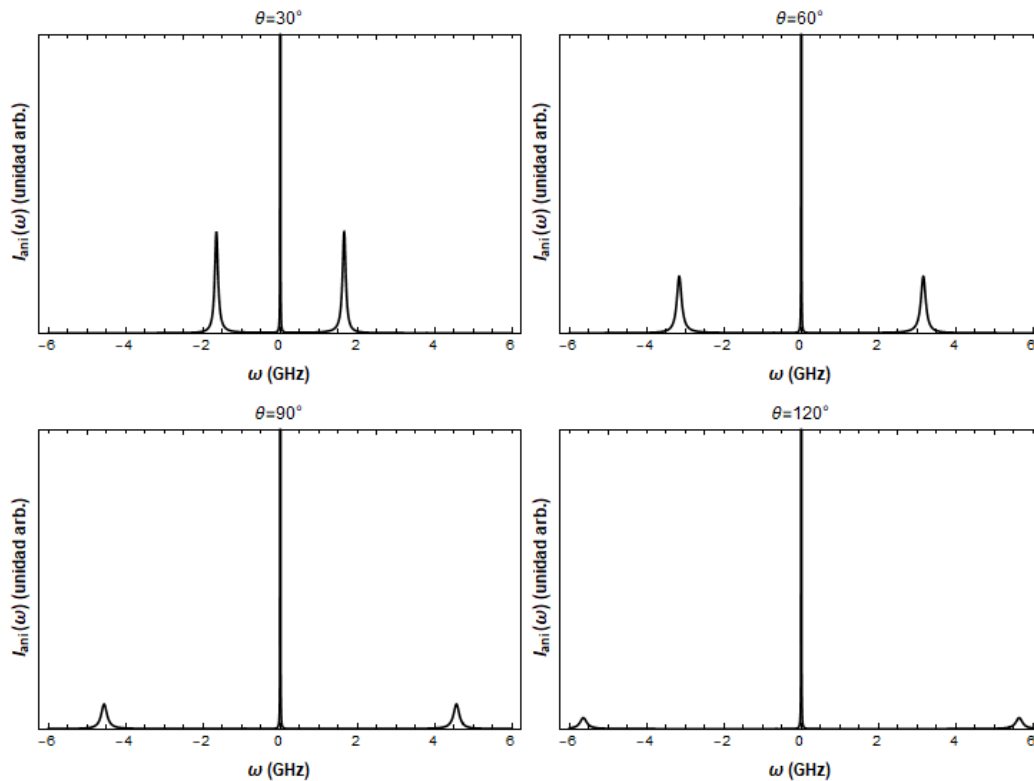


Figura 6.13: Espectro anisotrópico del o-terphenyl a 0.9 °C para cuatro ángulos de dispersión distintos.

donde ω_c (conocida como frecuencia de corte) es el semi-ancho del pico central. En la Tabla (6.9) y (6.10) se muestran los cocientes entre el área de los picos. Para obtener dicha tabla se usó un método de integración numérica llamado algoritmo adaptativo basado en las reglas de Newton-Cotes. Las gráficas que se obtienen del cociente entre las áreas están en la Figura (6.14).

Después de un análisis cuidadoso de los resultados experimentales, llegamos a las siguientes conclusiones:

- Los parámetros δ , ω_R y Ω_V tienen una fuerte dependencia angular. En particular, para el parámetro Ω_V se encontró que

$$\Omega_V \sim \sin \frac{\theta}{2}. \quad (6.70)$$

θ	ω_{\pm} (GHz)	$o_r (\times 10^4)$
30°	1.225	10.071
60°	2.368	6.387
90°	3.205	14.328
120°	3.985	37.274

Tabla 6.7: Razón entre las alturas de las componentes del espectro, (salol a 0.9 °C)

θ	ω_{\pm} (GHz)	$o_r (\times 10^4)$
30°	1.654	4.893
60°	3.160	8.762
90°	4.561	20.142
120°	5.641	44.873

Tabla 6.8: Razón entre las alturas de las componentes del espectro, (o-terphenyl a -18.5 °C).

- La intensidad de la componente central del espectro es aproximadamente 10^5 veces mayor que la intensidad de los picos laterales, por lo que es muy difícil detectarlos.
- Se encontró que tanto la cociente entre las alturas $o_r(\theta)$ y el cociente entre las áreas $p_r(\theta)$ tiene una dependencia angular de la forma

$$o_r(\theta) \sim p_r(\theta) \sim a_1 + a_2 \sin\left(\frac{\theta}{2} + \phi_1\right). \quad (6.71)$$

- El área teórica de los espectros de dispersión de luz depolarizados es

$$\int_{-\infty}^{\infty} I_{VH}(\vec{q}, \omega) = c_0 \chi_{\alpha}(\vec{q}), \quad (6.72)$$

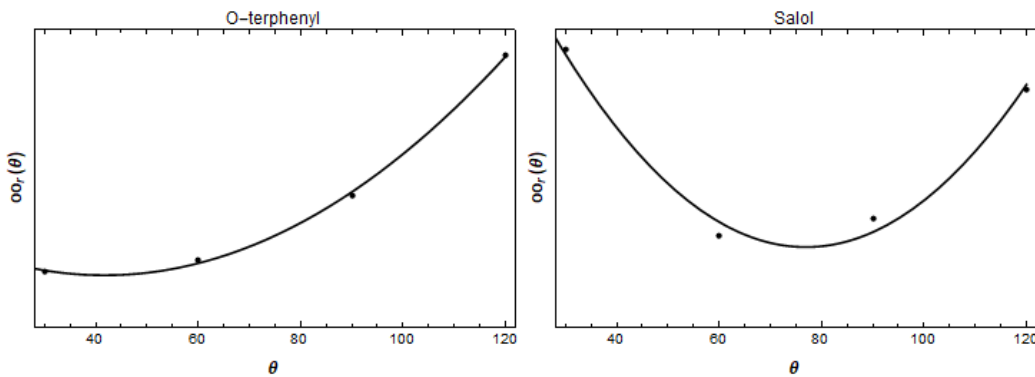


Figura 6.14: Cociente entre las áreas de la componente central y las bandas laterales, como función del ángulo.

θ	ω_c (GHz)	p_r
30°	0.194	18.828
60°	0.231	22.660
90°	0.268	44.444
120°	0.305	91.454

Tabla 6.9: Razón entre las áreas de las componentes del espectro, (o-terphenyl a -18.5 °C).

θ	ω_c (GHz)	p_r
30°	0.381	46.672
60°	0.491	15.515
90°	0.625	18.244
120°	0.889	40.092

Tabla 6.10: Razón entre las áreas de las componentes del espectro, (salol a 0.9 °C)

sin embargo, con nuestro método de integración numérica se encontró que el área promedio de los espectros es

$$\frac{\pi}{c_0 \chi_\alpha(\vec{q})} \int_{-\infty}^{\infty} I_{VH}(\vec{q}, \omega) \approx 3.14, \quad (6.73)$$

lo cual es consistente con el resultado teórico.

Conclusiones

*Lo que sabemos es una gota de agua
lo que ignoramos es el océano.*

Isaac Newton

Para finalizar la presente tesis haremos un recuento de los resultados importantes que obtuvimos a lo largo del documento. En el Capítulo 1, empezamos con el estudio de la teoría de la viscoelasticidad en donde introducimos la ecuación de continuidad, la ecuación conservación de momento o ecuación de Euler y la ecuación de la energía. Estudiamos como a partir de la ecuación de Euler se deduce la ecuación de Navier-Stokes y una ecuación análoga que introduce los efectos viscoelásticos, la cual reproducimos a continuación:

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right) = -\vec{\nabla} p + \int_{-\infty}^t \{ G(t-t') \nabla^2 \vec{v} + [K(t-t') + \frac{1}{3} G(t-t')] \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) \} dt'. \quad (6.74)$$

Estudiamos los módulos $G(t)$, $K(t)$ y $M(t)$ en el contexto de deformaciones mecánicas e introducimos la notación que es usada en capítulos posteriores. En el Capítulo 2, se escribió la teoría de dispersión de luz, en donde a partir de la teoría electromagnética se encontró una relación fundamental que relaciona el espectro de dispersión de luz con el tensor de polarizabilidad del medio:

$$I(\vec{r}, \omega) = \frac{ck_s^4}{\epsilon_0 r^2} E_0^2 |\alpha_{si}(\vec{q}, \Omega)|^2. \quad (6.75)$$

De la ecuación anterior se deduce la relación del espectro isotrópico con el factor de estructura y por lo tanto con las fluctuaciones en la densidad. En el Capítulo 3 se discute la teoría de Wang y Fischer la cual se usa para deducir el espectro isotrópico de un fluido puramente viscoso con fluctuaciones de la temperatura, ecuación (3.37). Además se demostró que para pasar del espectro de un fluido viscoso al de un fluido viscoelástico, basta reemplazar en el factor de estructura la constante $M_L = \zeta + \frac{4}{3}\eta$ por el módulo de compresión longitudinal $\hat{M}(s)$, con lo que se obtiene la ecuación (3.52). Al final del capítulo se muestra que es posible desprestigiar los efectos de la temperatura en el cálculo del espectro de dispersión. En el Capítulo 4 se plantea la teoría estocástica y se demuestra que es posible escribir una ecuación de Langevin Generalizada para las fluctuaciones de la densidad, se resuelve la ecuación

y se demuestra que nuestra solución coincide con la encontrada por Wang, cuando se toma el promedio, en la notación del Capítulo 4 se tiene que

$$\langle \delta\rho(\vec{q}, t) \rangle_{\rho_0} = \delta\rho_W(\vec{q}, t). \quad (6.76)$$

En el mismo capítulo se usan resultados existentes en la literatura para plantear la ecuación de Fokker-Planck y el teorema de fluctuación-disipación. En el Capítulo 5 se introduce el acoplamiento rotación-traslación que da origen al espectro anisotrópico, para su deducción se usa de nuevo la teoría determinista de Wang y Fischer ya que su generalización estocástica es más complicada. Dicho capítulo culmina con ecuaciones totalmente generales para el espectro isotrópico y anisotrópico, ecuaciones (5.25) y (5.41) respectivamente. Finalmente, con dichas expresiones generales, en el presente capítulo, es posible llegar de forma rápida a las ecuaciones (6.12) y (6.13) que son exactamente las que obtiene Wang mediante métodos algebraicos más tediosos. Es más, las ecuaciones generales nos permiten cambiar fácilmente el modelo de $M(t)$ con lo que obtenemos ecuaciones nuevas que no se encuentran en la literatura (excepto posiblemente para el modelo de Maxwell). Para terminar, se usan los resultados experimentales para verificar su formalismo y el nuestro, se concluye que las fórmulas encontradas concuerdan con las observaciones experimentales.

También a lo largo del documento se verificó una premisa que ya había sido enunciada por Wang, el factor de estructura de un fluido viscoelástico siempre tiene la forma:

$$\hat{S}(\vec{q}, s) = S(\vec{q}) \frac{s + \frac{q^2}{\rho_0} \hat{M}_{ef}(s)}{s \left(s + \frac{q^2}{\rho_0} \hat{M}_{ef}(s) \right) + q^2 v_s^2} \quad (6.77)$$

donde $\hat{M}_{ef}(s)$ es un módulo longitudinal efectivo.

Para trabajos futuros se puede intentar resolver la ecuación de Fokker-Planck para encontrar el comportamiento de la función de densidad de probabilidad asociada con las fluctuaciones de la densidad. Además se puede tratar de llegar a una ecuación de Fokker-Planck matricial cuando se introduce el acoplamiento R-T.

Apéndice A

Relación entre la transformada de Fourier y Laplace

En este apéndice deducimos la relación entre la transformada de Fourier temporal y la transformada de Laplace. Recordemos que si $f(\vec{r}, t)$ es una función de valores complejos, entonces su transformada de Fourier temporal es

$$\mathcal{F}_\omega[f(\vec{r}, t)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{r}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{A.1})$$

y su transformada de Laplace es

$$\mathcal{L}[f(\vec{r}, t)] = \int_0^{\infty} f(\vec{r}, t) e^{-st} dt. \quad (\text{A.2})$$

Primero notemos que la transformada de Fourier temporal es la forma unidimensional de la transformada de Fourier espacial, usamos el subíndice ω para hacer la distinción. Por otro lado la transformada de Laplace es más general que la transformada de Fourier temporal en el sentido de que el parámetro s puede ser cualquier número complejo,

$$s = a + ib, \quad a, b \in \mathbb{R}. \quad (\text{A.3})$$

Si hacemos $s = i\omega$, se tiene que

$$\mathcal{L}[f(\vec{r}, t)]|_{s=i\omega} = \int_0^{\infty} f(\vec{r}, t) e^{-i\omega t} dt; \quad (\text{A.4})$$

casi obtenemos la transformada de Fourier temporal, excepto porque el índice inferior es 0 en lugar de $-\infty$. Para ver cual es la relación exacta entre las dos transformadas procedemos a descomponer la transformada de Fourier temporal de la siguiente manera

$$\mathcal{F}_\omega[f(\vec{r}, t)] = \int_{-\infty}^0 f(\vec{r}, t) e^{-i\omega t} dt + \int_0^{\infty} f(\vec{r}, t) e^{-i\omega t} dt. \quad (\text{A.5})$$

La integral del lado izquierdo se puede reescribir usando el cambio de variable $t = -t'$, y como tales variables son mudas se tiene que

$$\int_{-\infty}^0 f(\vec{r}, t) e^{-i\omega t} dt = \int_0^{\infty} f(\vec{r}, -t) e^{i\omega t} dt. \quad (\text{A.6})$$

Usando las tres ecuaciones anteriores se concluye que

$$\mathcal{F}_\omega[f(\vec{r}, t)] = \mathcal{L}[f(\vec{r}, -t)]|_{s=-i\omega} + \mathcal{L}[f(\vec{r}, t)]|_{s=i\omega}. \quad (\text{A.7})$$

La expresión anterior es la relación exacta entre ambas transformadas, siempre y cuando cada una de ellas exista y la suma sea convergente. Si además se sabe que la función f es par en el variable t entonces

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_\omega[f(\vec{r}, t)] &= \mathcal{L}[f(\vec{r}, t)]|_{s=-i\omega} + \mathcal{L}[f(\vec{r}, t)]|_{s=i\omega} \\ &= 2 \int_0^\infty f(\vec{r}, t) \cos(\omega t) dt, \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

y si la función f es impar entonces

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_\omega[f(\vec{r}, t)] &= -\mathcal{L}[f(\vec{r}, t)]|_{s=-i\omega} + \mathcal{L}[f(\vec{r}, t)]|_{s=i\omega} \\ &= \frac{2}{i} \int_0^\infty f(\vec{r}, t) \sin(\omega t) dt. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Finalmente, si la función f es idénticamente cero para tiempos menores a cero (tal como el factor de estructura) entonces

$$\mathcal{F}_\omega[f(\vec{r}, t)] = \mathcal{L}[f(\vec{r}, t)]|_{s=i\omega}. \quad (\text{A.10})$$

Apéndice B

Casos límite

B.1. Límite $\tau_M \rightarrow 0$

En este apéndice demostramos que al tomar el límite $\tau_M \rightarrow 0$ en la expresión del espectro anisotrópico dado por Maxwell, éste se reduce al espectro dado por Voigt. Comencemos tomando la expresión general

$$I_{ani}(\vec{q}, \omega) = \frac{kT\chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \left\{ \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{-\delta\omega^2\omega_M^2 + \Gamma_0^2\tau_M^2\omega^2 \left(\Omega_M^2 + \frac{\omega_M^2}{\Gamma_0\tau_M} - \omega^2 \right)^2 + \Gamma_0^2(\Omega_M^2 - \omega^2)^2}{\Gamma_0(1 + \tau_M^2\omega^2)\Delta_M(\omega)} \cos^2 \frac{\theta}{2} \right\} \quad (\text{B.1})$$

donde

$$\begin{aligned} \Gamma_0^2(1 + \tau_M^2\omega^2)^2\Delta_M(\omega) = & \\ & (\Gamma_0\tau_M\omega^2\omega_M^2 + \omega^2(\delta + \delta\tau_M^2\omega^2 - \omega_M^2) + \Gamma_0^2(1 + \tau_M^2\omega^2)(\Omega_M^2 - \omega^2))^2 \quad (\text{B.2}) \\ & + (\tau_M\omega^3\omega_M^2 + \Gamma_0\omega(\Omega_M^2 + \omega_M^2 - \tau_M^2\omega^4 - \omega^2(1 - \tau_M^2\Omega_M^2)))^2. \end{aligned}$$

Tomar el límite $\tau_M \rightarrow 0$ es fácil, basta sustituir directamente τ_M por cero en la mayoría de los términos que aparecen en las expresiones anteriores:

$$I_{ani}(\vec{q}, \omega) = \frac{kT\chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \left\{ \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{-\delta\omega^2\omega_M^2 + \Gamma_0^2\omega^2 \left(\frac{\omega_M^2}{\Gamma_0} \right)^2 + \Gamma_0^2(\Omega_M^2 - \omega^2)^2}{\Gamma_0\Delta_M(\omega)} \cos^2 \frac{\theta}{2} \right\} \quad (\text{B.3})$$

donde

$$\Gamma_0^2\Delta_M(\omega) = (\omega^2(\delta - \omega_M^2) + \Gamma_0^2(\Omega_M^2 - \omega^2))^2 + (\Gamma_0\omega(\Omega_M^2 + \omega_M^2 - \omega^2))^2. \quad (\text{B.4})$$

Simplificando se tiene que

$$I_{ani}(\vec{q}, \omega) = \frac{kT\chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \left\{ \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{\omega^2 \omega_M^2 (\omega_M^2 - \delta) + \Gamma_0^2 (\Omega_M^2 - \omega^2)^2}{\Gamma_0 \Delta_M(\omega)} \cos^2 \frac{\theta}{2} \right\} \quad (\text{B.5})$$

y

$$\Delta_M(\omega) = \left(\omega^2 \left(\frac{\delta - \omega_M^2}{\Gamma_0} \right) + \Gamma_0 (\Omega_M^2 - \omega^2) \right)^2 + \omega^2 (\Omega_M^2 + \omega_M^2 - \omega^2)^2. \quad (\text{B.6})$$

Introduciendo la notación

$$\omega_r = \frac{\omega_M^2 - \delta}{\Gamma_0} \quad (\text{B.7})$$

se llega a que

$$I_{ani}(\vec{q}, \omega) = \frac{kT\chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \left\{ \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{\omega^2 \omega_M^2 \omega_r + \Gamma_0 (\Omega_M^2 - \omega^2)^2}{(-\omega^2 \omega_r + \Gamma_0 (\Omega_M^2 - \omega^2))^2 + \omega^2 (\Omega_M^2 + \omega_M^2 - \omega^2)^2} \cos^2 \frac{\theta}{2} \right\}. \quad (\text{B.8})$$

Comparando la ecuación anterior con la ecuación (6.13) podemos ver que al cambiar la M por la V, las expresiones son ¡exactamente iguales!

B.2. Límite $\tau_c \rightarrow 0$

El modelo lineal se obtiene como un caso particular del modelo ley de potencias para una potencia positiva e igual a uno. Tiene un parámetro τ_c que puede ser considerado como un tiempo de relajación análogo al tiempo de relajación de Maxwell, por lo tanto también pretendemos tomar el límite $\tau_c \rightarrow 0$ en la expresión del espectro anisotrópico dado por el modelo Lineal. La expresión general que encontramos se reproduce a continuación

$$I_{ani}(\vec{q}, \omega) = \frac{kT\chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \left\{ \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{1}{\tau_c^4 \Gamma_0 \omega^2 \Delta_L(\omega)} [(8\omega_L^4 - 2\omega_L^2 \tau_c^2 \delta \omega^2)(1 - \cos(\tau_c \omega)) + \tau_c^2 \omega^2 (2\omega_L^2 + \tau_c \Gamma_0 (\Omega_L^2 - \omega^2))^2 - 4\omega_L^2 \tau_c \omega (2\omega_L^2 + \tau_c \Gamma_0 (\Omega_L^2 - \omega^2)) \sin(\tau_c \omega)] \cos^2 \frac{\theta}{2} \right\} \quad (\text{B.9})$$

donde

$$\begin{aligned} \tau_c^4 \Gamma_0^2 \omega^2 \Delta_L(\omega) = & \\ & [\tau_c^2 \Gamma_0 \omega^4 - \tau_c \omega^2 (2\omega_L^2 + \tau_c \Gamma_0 \Omega_L^2) - 2\Gamma_0 \omega_L^2 (1 - \cos(\tau_c \omega)) + \\ & 2\omega \omega_L^2 \sin(\tau_c \omega)]^2 + \\ & [\tau_c^2 \delta \omega^3 - 2\omega \omega_L^2 (1 - \cos(\tau_c \omega)) + \Gamma_0 \tau_c \omega (2\omega_L^2 + \tau_c \Gamma_0 (\Omega_L^2 - \omega^2)) \\ & - 2\Gamma_0 \omega_L^2 \sin(\tau_c \omega)]^2. \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

En las expresiones anteriores tomar el límite $\tau_c \rightarrow 0$ no es tan sencillo como sustituir $\tau_c = 0$ dado que al hacerlo se obtiene un cociente 0/0:

$$I_{ani}(\vec{q}, \omega) = \frac{kT\chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \left\{ \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{0}{0} \cos^2 \frac{\theta}{2} \right\}. \quad (\text{B.11})$$

Una forma fácil de encontrar un límite indeterminado de la forma 0/0 es aplicar la regla de L'Hôpital, pero hacer los cálculos a mano puede resultar tedioso y se pueden cometer muchos errores en el proceso, además la ecuación (B.9) es larga y habría que derivar varias veces. Gracias a la existencia de software de cálculo simbólico es posible encontrar el límite con facilidad. Para hacerlo se usó el programa Mathematica, cuya instrucción

`Limit[f[x],{x->a}]`

permite calcular el límite

$$\lim_{x \rightarrow a} f(x). \quad (\text{B.12})$$

Si el lector dispone del software Mathematica (versión 11.0 o anterior) puede copiar y ejecutar el siguiente código, que corresponde al límite de la función (B.9) sin el factor $kT\chi_\alpha(\vec{q})/\pi$:

```
Limit[(Gamma0 Cos[theta/2]^2 (omega^2 tc^2 (2 omegaL^2+Gamma0
(-omega^2+OmegaL^2) tc)^2+
2 (-4 omegaL^4+delta omega^2 omegaL^2 tc^2)
(-1+Cos[omega tc])
+4 omega omegaL^2 tc (-2 omegaL^2+Gamma0 (omega^2-OmegaL^2) tc)
Sin[omega tc]))/
((Gamma0 omega^4 tc^2-omega^2 tc (2 omegaL^2+Gamma0 OmegaL^2 tc)+
2 Gamma0 omegaL^2 (-1+Cos[omega tc])+2 omega omegaL^2
Sin[omega tc])^2+(delta omega^3 tc^2+2 omega omegaL^2
(-1+Cos[omega tc])-Gamma0 (omega tc (-2 omegaL^2+Gamma0
(omega^2-OmegaL^2) tc)+2 omegaL^2 Sin[omega tc]))^2)+
(Gamma0 Sin[theta/2]^2)/(Gamma0^2+omega^2),{tc-> 0}]
```

donde se han hecho las siguiente identificaciones

$$\begin{aligned}
\text{Gamma0} &\leftrightarrow \Gamma_0 \\
\text{theta} &\leftrightarrow \theta \\
\text{omega} &\leftrightarrow \omega \\
\text{omegaL} &\leftrightarrow \omega_L \\
\text{OmegaL} &\leftrightarrow \Omega_L \\
\text{delta} &\leftrightarrow \delta \\
\text{tc} &\leftrightarrow \tau_c.
\end{aligned} \tag{B.13}$$

De la respuesta que nos arroja el software se sigue que

$$I_{ani}(\vec{q}, \omega) = \frac{kT\chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \left[\frac{\Gamma_0}{\Gamma_0^2 + \omega^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{\Gamma_0(\omega^2\omega_L^2(\omega_L^2 - \delta) + \Gamma_0^2(\Omega_L^2 - \omega^2)^2) \cos^2(\theta/2)}{\omega^4(\omega_L^2 - \delta)^2 + \Gamma_0^4(\Omega_L^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_0^2\omega^2(-2\delta\omega^2 + \omega^4 + \omega_L^4 + 2\delta\Omega_L^2 - 2\omega^2\Omega_L^2 + \Omega_L^4)} \right] \tag{B.14}$$

Wolfram Mathematica nos ha evitado una número grande de cálculos, sin embargo, no hace todo el trabajo por nosotros, debemos de simplificar aún expresión anterior, para hacerlo usamos la siguientes igualdades

$$\begin{aligned}
(\omega^2(\omega_L^2 - \delta) - \Gamma_0^2(\Omega_L^2 - \omega^2))^2 = \\
\omega^4(\omega_L^2 - \delta)^2 + \Gamma_0^4(\Omega_L^2 - \omega^2)^2 - 2\omega^2(\omega_L^2 - \delta)\Gamma_0^2(\Omega_L^2 - \omega^2)
\end{aligned} \tag{B.15}$$

$$\begin{aligned}
\Gamma_0^2\omega^2(\Omega_L^2 - \omega^2 + \omega_L^2)^2 = \\
\Gamma_0^2\omega^2(-2\delta\omega^2 + \omega^4 + \omega_L^4 + 2\delta\Omega_L^2 - 2\omega^2\Omega_L^2 + \Omega_L^4) + 2\omega^2(\omega_L^2 - \delta)\Gamma_0^2(\Omega_L^2 - \omega^2)
\end{aligned} \tag{B.16}$$

Notemos que el término $2\omega^2(\omega_L^2 - \delta)\Gamma_0^2(\Omega_L^2 - \omega^2)$ aparece con signo negativo en la ecuación (B.15) y con signo positivo en la ecuación (B.16), de esta manera se llega a que

$$I_{ani}(\vec{q}, \omega) = \frac{kT\chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \left[\frac{\Gamma_0}{\Gamma_0^2 + \omega^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{\Gamma_0(\omega^2\omega_L^2(\omega_L^2 - \delta) + \Gamma_0^2(\Omega_L^2 - \omega^2)^2) \cos^2(\theta/2)}{(\omega^2(\omega_L^2 - \delta) - \Gamma_0^2(\Omega_L^2 - \omega^2))^2 + \Gamma_0^2\omega^2(\Omega_L^2 - \omega^2 + \omega_L^2)^2} \right] \tag{B.17}$$

Reordenando los términos anteriores e introduciendo la notación

$$\omega_r = \frac{\omega_L^2 - \delta}{\Gamma_0} \tag{B.18}$$

se llega a una ecuación ya conocida

$$I_{ani}(\vec{q}, \omega) = \frac{kT\chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \left[\frac{\Gamma_0}{\Gamma_0^2 + \omega^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{\Gamma_0(\Omega_L^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\omega_L^2\omega_r}{(\Gamma_0^2(\Omega_L^2 - \omega^2) - \omega^2\omega_r)^2 + \omega^2(\Omega_L^2 - \omega^2 + \omega_L^2)^2} \cos^2 \frac{\theta}{2} \right]. \tag{B.19}$$

Con esto hemos demostrado que el modelo lineal también tiene comportamiento similar al modelo de Voigt para tiempos de relajación pequeños.

B.3. Límite $b \rightarrow 1$

En el modelo híbrido que planteamos en el capítulo 6 se observa directamente de la ecuación (6.48) que se reduce al modelo de Maxwell cuando $b = 0$. Aquí mostraremos que el espectro anisotrópico se reduce al de Voigt cuando se toma el límite $b \rightarrow 1$. A diferencia de los modelos anteriores el parámetro b no representa un tiempo de relajación (b es adimensional) pero modula que tan rápido o lento es decaimiento de la función de memoria. Partimos de la expresión general encontrada

$$\begin{aligned}
I_{ani}(\vec{q}, \omega) = & \frac{kT\chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \left\{ \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right. \\
& + \frac{\Gamma_0^{-b}}{(\Gamma_0^2 + \omega^2)\Delta_H(\omega)} \left[-\omega\omega_H^2(\Gamma_0^2 + \omega^2)^{\frac{b+1}{2}} (\delta\omega A_H(\omega) + 2\Gamma_0(\Omega_H^2 - \omega^2)B_H(\omega)) \right. \\
& \left. \left. + \Gamma_0^{-b+1}\omega^2(\Gamma_0^2 + \omega^2)^b \omega_H^4 + \Gamma_0^{b+1}(\Gamma_0^2 + \omega^2)(\Omega_H^2 - \omega^2)^2 \right] \cos^2 \frac{\theta}{2} \right\}
\end{aligned} \tag{B.20}$$

donde

$$A_H(\omega) = \cos \left((b-1) \arctan \left(\frac{\omega}{\Gamma_0} \right) \right), \tag{B.21}$$

$$B_H(\omega) = \sin \left((b-1) \arctan \left(\frac{\omega}{\Gamma_0} \right) \right), \tag{B.22}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_H(\omega) = & \left(\frac{\delta\omega^2}{\Gamma_0} - \Gamma_0^{-b}\omega\omega_H^2(\Gamma_0^2 + \omega^2)^{\frac{b-1}{2}} (\omega A_H(\omega) + \Gamma_0 B_H(\omega)) + \Gamma_0(\Omega_H^2 - \omega^2) \right)^2 + \\
& \left(\Gamma_0^{-b}\omega\omega_H^2(\Gamma_0^2 + \omega^2)^{\frac{b-1}{2}} (\Gamma_0 A_H(\omega) - \omega B_H(\omega)) + \omega(\Omega_H^2 - \omega^2) \right)^2.
\end{aligned} \tag{B.23}$$

Tomar el límite $b \rightarrow 1$ es realmente fácil puesto que basta sustituir por $b = 1$ en las expresiones anteriores, por ejemplo

$$\lim_{b \rightarrow 1} A_H(\omega) = \cos(0) = 1, \tag{B.24}$$

$$\lim_{b \rightarrow 1} B_H(\omega) = \sin(0) = 0. \tag{B.25}$$

De esta manera se tiene que

$$\begin{aligned}
I_{ani}(\vec{q}, \omega) = & \frac{kT\chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \left\{ \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right. \\
& + \frac{\Gamma_0^{-1}}{(\Gamma_0^2 + \omega^2)\Delta_H(\omega)} \left[-\delta\omega^2\omega_H^2(\Gamma_0^2 + \omega^2) \right. \\
& \left. \left. + \omega^2(\Gamma_0^2 + \omega^2)\omega_H^4 + \Gamma_0^2(\Gamma_0^2 + \omega^2)(\Omega_H^2 - \omega^2)^2 \right] \cos^2 \frac{\theta}{2} \right\}
\end{aligned} \tag{B.26}$$

donde

$$\Delta_H(\omega) = \left(\frac{\delta\omega^2}{\Gamma_0} - \frac{\omega^2\omega_H^2}{\Gamma_0} + \Gamma_0(\Omega_H^2 - \omega^2) \right)^2 + (\omega\omega_H^2 + \omega(\Omega_H^2 - \omega^2))^2. \quad (\text{B.27})$$

Simplificado la expresiones anteriores se tiene que

$$I_{ani}(\vec{q}, \omega) = \frac{kT\chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \left\{ \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{1}{\Gamma_0\Delta_H(\omega)} [\omega^2\omega_H^2(\omega_H^2 - \delta) + \Gamma_0^2(\Omega_H^2 - \omega^2)^2] \cos^2 \frac{\theta}{2} \right\}, \quad (\text{B.28})$$

$$\Delta_H(\omega) = \left(\frac{\omega^2}{\Gamma_0}(\delta - \omega_H^2) + \Gamma_0(\Omega_H^2 - \omega^2) \right)^2 + \omega^2 (\omega_H^2 + (\Omega_H^2 - \omega^2))^2. \quad (\text{B.29})$$

Finalmente, al introducir la notación (la cual surge de manera natural para este modelo)

$$\omega_r = \frac{\omega_H^2 - \delta}{\Gamma_0}, \quad (\text{B.30})$$

se tiene que

$$I_{ani}(\vec{q}, \omega) = \frac{kT\chi_\alpha(\vec{q})}{\pi} \left\{ \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{\omega^2\omega_H^2\omega_r + \Gamma_0(\Omega_H^2 - \omega^2)^2}{(-\omega^2\omega_r + \Gamma_0(\Omega_H^2 - \omega^2))^2 + \omega^2(\Omega_H^2 - \omega^2 + \omega_H^2)^2} \cos^2 \frac{\theta}{2} \right\}. \quad (\text{B.31})$$

Con esto hemos demostrado que el espectro dado por modelo de híbrido tiene un comportamiento similar al dado por Voigt para b cercano a uno. El único modelo que no se reduce al de Voigt al tomar el límite con ninguno de sus parámetros es el modelo de ley de potencias.

Bibliografía

- [1] George B. Arfken and Hans J. Weber. *Mathematical Methods for Physicists: A Comprehensive Guide*. Academic Press, 2011.
- [2] N.H. Asmar. *Partial Differential Equations and Boundary Value Problems*. Prentice Hall, 2000.
- [3] Varios Autores. Dynamic light scattering. https://www.lsinstruments.ch/technology/dynamic_light_scattering_dls/, 2018.
- [4] Varios Autores. Filtro polarizador. https://es.wikipedia.org/wiki/Filtro_polarizador, 2018.
- [5] Varios Autores. What is DataThief III? <https://datathief.org/>, 2019.
- [6] Harvey Thomas Banks, Shuhua Hu, and Zackary R. Kenz. A brief review of elasticity and viscoelasticity for solids. *Advances in Applied Mathematics and Mechanics*, 3(1):1–51, 2011.
- [7] B.J. Berne and R. Pecora. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. Dover Books on Physics Series. Dover Publications, 2000.
- [8] George D. Birkhoff. Proof of the ergodic theorem. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 17(12):656–660, 1931.
- [9] Alexander Brodin, Martin Frank, Sabine Wiebel, Guoqing Shen, Joachim Wuttke, and H. Z. Cummins. Brillouin-scattering study of propylene carbonate: An evaluation of phenomenological and mode coupling analyses. *Phys. Rev. E*, 65:051503, May 2002.
- [10] Y.A. Çengel. *TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA*. McGraw-Hill Interamericana de España S.L., 2011.
- [11] C. Chatfield. *The Analysis of Time Series: An Introduction, Sixth Edition*. Chapman & Hall/CRC Texts in Statistical Science. CRC Press, 2016.
- [12] R. de L. Kronig. On the theory of dispersion of x-rays. *J. Opt. Soc. Am.*, 12(6):547–557, Jun 1926.

- [13] Taylor Dotson, Joanne Budzien, John McCoy, and Douglas Adolf. Cole-davidson dynamics of simple chain models. *The Journal of chemical physics*, 130:024903, 02 2009.
- [14] Karl F. Herzfeld, Theodore A. Litovitz, and Ernest Yeager. The absorption and dispersion of ultrasonic waves. *Journal of The Electrochemical Society*, 106:314C–315C, 12 1959.
- [15] J.D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley, 1980.
- [16] Ronald Forrest Fox. The generalized langevin equation with gaussian fluctuations. *Journal of Mathematical Physics*, 18(12):2331–2335, 1977.
- [17] Ronald Forrest Fox. Fluctuation theories and gaussian stochastic processes. *Journal of Mathematical Physics*, 19(1):127–130, 1978.
- [18] W.M. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition*. 100 Key Points. Taylor & Francis, 2012.
- [19] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, 2012.
- [20] Wang Ke-Gang and Jaume Masoliver. Linear oscillators driven by gaussian colored noise: Crossovers and probability distributions. *Physica A - statistical Mechanics and Its Applications - PHYSICA A*, 231:615–630, 10 1996.
- [21] G.F. Knoll. *Radiation Detection and Measurement*. Wiley, 2000.
- [22] Ryogo Kubo, Morikazu Toda, and Natsuki Hatshitsume. *Statistical Physics II, Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991.
- [23] L.D. Landau, L.D. Landau, and E.M. Lifshits. *Teoría de la elasticidad*. Number v. 7 in Curso de física teórica. Reverté, 1969.
- [24] D.S. Lemons, P. Langevin, and A. Gythiel. *An Introduction to Stochastic Processes in Physics*. Johns Hopkins Paperback. Johns Hopkins University Press, 2002.
- [25] B. Y. Li and C. H. Wang. Angular and temperature dependence of depolarized and polarized rayleigh–brillouin spectra of poly(methylphenylsiloxane). *The Journal of Chemical Physics*, 90(6):2971–2978, 1989.
- [26] J.E. Marsden and T.J.R. Hughes. *Mathematical Foundations of Elasticity*. Dover Civil and Mechanical Engineering. Dover Publications, 2012.
- [27] Jaume Masoliver and KG Wang. Free inertial processes driven by gaussian noise: Probability distributions, anomalous diffusion, and fractal behavior. *Physical review. E, Statistical physics, plasmas, fluids, and related interdisciplinary topics*, 51:2987–2995, 05 1995.

- [28] Marius Mermet-Guyennet, Maureen Dinkgreve, Mehdi Habibi, Nicolas Martzel, Rudolf Sprik, Morton Denn, and Daniel Bonn. Dependence of nonlinear elasticity on filler size in composite polymer systems. *Rheologica Acta*, 05 2017.
- [29] R. Pecora. *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*. Springer US, 1985.
- [30] Y. Pratumwal, Wiroj Limtrakarn, Sombat Muengtawepong, Phatsawadee Phakdeesan, S. Duangburong, P. Eiamaram, and Kannakorn Int-harakham. Whole blood viscosity modeling using power law, casson, and carreau yasuda models integrated with image scanning u-tube viscometer technique. *Songklanakarín Journal of Science and Technology*, 39:625–631, 09 2017.
- [31] Rosalio Rodríguez, Jorge Fujioka, and Elizabeth Salinas-Rodríguez. Fractional correlation functions in simple viscoelastic fluids. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 427, 02 2015.
- [32] I. M. Sokolov. Thermodynamics and fractional fokker-planck equations. *Phys. Rev. E*, 63:056111, Apr 2001.
- [33] N. V. Surovtsev, J. Wiedersich, A. E. Batalov, V. N. Novikov, M. A. Ramos, and E. Rössler. Inelastic light scattering in b2o3 glasses with different thermal histories. *The Journal of Chemical Physics*, 113(14):5891–5900, 2000.
- [34] N.G. van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. Elsevier Science B. V., 2003.
- [35] C. H. Wang and E. W. Fischer. Density fluctuations, dynamic light scattering, longitudinal compliance, and stress modulus in a viscoelastic medium. *Journal of Chemical Physics*, 82(2):632, 1985.
- [36] C. H. Wang and J. Zhang. Studies of depolarized and polarized rayleigh-brillouin spectra of a supercooled liquid: Salol. *The Journal of Chemical Physics*, 85(2):794–802, 1986.
- [37] C.H. Wang. *Spectroscopy of Condensed Media, Dynamics of Molecular Interactions*. ACADEMIC PRESS, INC, 1985.
- [38] C.H. Wang. A continuum mechanics theory of depolarized and polarized rayleigh-brillouin light scattering spectra of supercooled liquids. *Molecular Physics*, 58(3):497–508, 1986.
- [39] C.H. Wang, X.R. Zhu, and J.C. Shen. Angular and temperature dependence of depolarized and polarized rayleigh-brillouin spectra of a supercooled liquid: o-terphenyl. *Molecular Physics*, 62(3):749–764, 1987.
- [40] H. P. Zhang, A. Brodin, H. C. Barshilia, G. Q. Shen, H. Z. Cummins, and R. M. Pick. Brillouin scattering study of salol: Exploring the effects of rotation-translation coupling. *Phys. Rev. E*, 70:011502, Jul 2004.

- [41] R. Zwanzig. *Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Oxford University Press, 2001.