



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

TRANSICIONES ACTIVADAS TÉRMICAMENTE DE  
PARTÍCULAS BROWNIANAS EN FLUIDOS  
VISCOELÁSTICOS

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**Físico**

PRESENTA:

**Brandon Alejandro Reyes Ferrer**

TUTOR:

Dr. Juan Rubén Gómez Solano



Ciudad Universitaria, México, Cd. de México, 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.



- 
1. Datos del alumno  
Reyes  
Ferrer  
Brandon Alejandro  
5543899560  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
313322611
  2. Datos del tutor  
Dr.  
Juan Rubén  
Gómez  
Solano
  3. Datos del sinodal 1  
Dr.  
José Luis  
Mateos  
Trigos
  4. Datos del sinodal 2  
Dr.  
Pedro Antonio  
Quinto  
Su
  5. Datos del sinodal 3  
Dr.  
Alejandro  
Vásquez  
Arzola
  6. Datos del sinodal 4  
Dr.  
Francisco  
Javier  
Sevilla  
Pérez
  7. Datos del trabajo escrito  
Transiciones activadas térmicamente de  
partículas Brownianas en fluidos viscoelásticos  
116 p  
2021



# Agradecimientos

---

A mi familia, por todo el apoyo y amor que me han dado a lo largo de esta trayectoria, por entenderme y por trabajar tan duro. A mi papá y mamá por ser un ejemplo de lucha contra todas las adversidades, por su comprensión, fuerza y paciencia. A mi hermano, por todas las increíbles e incluso absurdas pláticas, debates y discusiones, por ayudarme a crecer y ser el principal cimiento con el que yo sé, siempre contaré. A las familias Reyes Gutierrez y Ferrer Piña, por estar ahí en los momentos de alegría y también en los más difíciles. Gracias a los pilares de estas familias y a los que ya no están con nosotros. A mi abuelito Modesto, mi abuelita Guadalupe. A mi abuelito Francisco y con especial cariño a mi abuelita Agustina†. A mi tío Lalo† por alentarme y el apoyo que siempre me dio.

A mi asesor el Dr. Juan Rubén Gómez Solano, por el tiempo dedicado en la evaluación de este trabajo, por su conocimiento, apoyo y paciencia compartida en estos últimos años para llegar a formar una tesis muy satisfactoria. Al Dr. Alejandro Vásquez Arzola, por sus valiosos comentarios y enseñanzas en el desarrollo de este trabajo. Gracias al grupo de Micromanipulación óptica del IFUNAM, a la Dr. Karen Volke y a los investigadores y compañeros que me brindaron sus consejos y ayuda.

En la UNAM tuve la oportunidad de conocer a grandes personas, expreso mi agradecimiento a los compañeros y colegas que pude formar a lo largo de esta carrera. Mención especial mis grandes amigos que tuve la fortuna de conocer y con los cuales conviví durante cinco años; Ossmar, Isabel Yajaira, Jesica, Sebastián y Xochitl. Han sido personas muy particulares, ingeniosas y admirables, gracias por las risas, el estrés compartido, las pláticas y el apoyo dado, sin ustedes no hubiera sido lo mismo esta licenciatura.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT). Con apoyo de los proyectos UNAM-PAPIIT IA103320 “Coloides Autopropulsados en Fluidos Complejos” y UNAM-PAPIIT IN111919 “Estudio experimental de la dinámica de partículas brownianas autopropulsadas en campos de fuerzas externo”. Agradezco a la DGAPA-UNAM PAPIIT IA103320 por la beca recibida.



# Resumen

---

Las transiciones activadas térmicamente son de naturaleza ubicua y han sido de particular interés en la descripción de muchos sistemas físicos, como son la mayoría de las reacciones químicas, transiciones de fase, plegamiento de proteínas, por mencionar algunos ejemplos. Un modelo que ha sido muy adecuado en el estudio de estos procesos activados térmicamente es la teoría de estados de transición. A menudo modeladas como el proceso de escape a través de una barrera energética de una partícula Browniana partiendo de un pozo, las transiciones activadas térmicamente ocurren típicamente en entornos complejos que, por simplicidad, se conciben como fluidos Newtonianos sin memoria. En tales situaciones, la tasa de escape está bien descrita por la bien conocida teoría de Kramers. Sin embargo, este modelo no considera la situación cuando hay memoria involucrada en el proceso de escape, motivo por lo que estos problemas han sido de gran interés en los últimos años debido a que son una mejor aproximación a la dinámica de sistemas biológicos y físicos reales.

Por tales motivos, en el presente trabajo se investigó teórica y experimentalmente el proceso de escape de una partícula Browniana en un potencial biestable cuando el medio fluido en el que se encuentra inmersa es viscoelástico, el cual presenta propiedades de flujo complejas con características tanto de líquidos viscosos como de sólidos elásticos. Para lograr estos objetivos se emplearon técnicas de micromanipulación óptica y un marco teórico basado en la Ecuación Generalizada de Langevin. En esta tesis se muestran observaciones directas en donde la viscoelasticidad de un fluido micelar con un módulo de relajación monoexponencial puede dar lugar a transiciones que son mucho más rápidas que las esperadas en la teoría de Kramers.

Se caracterizó con precisión el potencial biestable construido y el fluido de micelas tubulares (solución acuosa de cloruro de cetilpiridinio y salicilato de sodio en el régimen semidiluido), lo que permite una comparación clara entre los resultados experimentales y un modelo teórico basado en la Ecuación Generalizada de Langevin. Estos resultados revelan una drástica amplificación de las tasas de transición en comparación con aquellas que ocurren en un fluido Newtoniano, lo cual se origina de la relajación del fluido durante los eventos de cruce de partículas. En este punto, se muestra de manera experimental que la movilidad efectiva dependiente de la frecuencia no es homogénea,



sino que aumenta drásticamente alrededor de la barrera de energía, lo cual es responsable de estas transiciones rápidas. Estos hallazgos proporcionan una mayor comprensión de los procesos térmicos de escape en condiciones más realistas que ampliarán nuestra comprensión de muchos mecanismos de transporte en la naturaleza.

# Índice general

---

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Marco teórico</b>	<b>5</b>
2.1. Movimiento Browniano . . . . .	5
2.1.1. Ecuación de Langevin . . . . .	6
2.1.2. Ecuación de Fokker-Planck . . . . .	7
2.2. Movimiento Browniano no-Markoviano . . . . .	11
2.2.1. Ecuación generalizada de Langevin . . . . .	11
2.2.2. Movimiento Browniano libre con memoria . . . . .	13
2.3. Escape en sistemas biestables . . . . .	15
2.3.1. Teoría de Kramers . . . . .	15
2.3.2. Teoría de Kramers en sistemas con memoria . . . . .	22
<b>3. Sistema experimental</b>	<b>27</b>
3.1. Micromanipulación óptica . . . . .	27
3.1.1. Fuerzas ópticas . . . . .	28
3.1.2. Aproximación dipolar . . . . .	30
3.1.3. Construcción de una pinza óptica . . . . .	31
3.2. Problema de Kramers en un potencial biestable . . . . .	33
3.3. Arreglo experimental . . . . .	35
3.4. Experimento de una partícula en un potencial óptico biestable . . . . .	37
3.4.1. Videomicroscopía para la obtención de datos . . . . .	37
3.4.2. Reconstrucción del potencial óptico biestable . . . . .	39
3.4.3. Estimación de tiempos medios de escape . . . . .	43
<b>4. Fluidos viscoelásticos</b>	<b>49</b>
4.1. Viscoelasticidad en los fluidos . . . . .	49
4.2. Preparación de la muestra micelar . . . . .	51
4.3. Microreología pasiva de fluidos viscoelásticos . . . . .	54
4.3.1. Partícula libre . . . . .	55
4.3.2. Partícula confinada en un fluido viscoelástico . . . . .	64

<b>5. Escape de partículas en fluidos viscoelásticos</b>	<b>71</b>
5.1. Resultados experimentales . . . . .	72
5.1.1. Reconstrucción de potencial óptico biestable en un fluido viscoelástico . . . . .	73
5.1.2. Tiempos medios de escape en un fluido viscoelástico . . . . .	76
5.2. Análisis numérico de la ecuación generalizada de Langevin . . . . .	79
5.3. Expresión analítica de los tiempos medios de escape . . . . .	84
5.4. Movilidad de la partícula en el proceso de escape . . . . .	92
<b>6. Conclusiones</b>	<b>97</b>
<b>A. Teoría complementaria</b>	<b>101</b>
A.1. Equivalencia de la frecuencia de memoria normalizada . . . . .	101
A.2. Distribución de tiempos de escape . . . . .	104
<b>B. Códigos de MATLAB</b>	<b>107</b>
B.1. Solución numérica de la ecuación generalizada de Langevin . . . . .	107
<b>Bibliografía</b>	<b>109</b>

# Introducción

---

En la naturaleza los procesos de activación térmica se encuentran en muchos sistemas físicos, biológicos y químicos. Un proceso activado térmicamente es aquel en el que se debe superar una barrera de energía para que el proceso avance, lo cual se logra gracias a las fluctuaciones térmicas del sistema. Las fluctuaciones térmicas son desviaciones estocásticas de un sistema con respecto a su estado promedio, las cuales pueden ser causadas por el movimiento de los átomos. Las fuerzas fluctuantes resultantes son proporcionales al aumento de la temperatura absoluta, de esta forma, a menos que la temperatura este en el cero absoluto, un sistema nunca permanece en equilibrio en su estado base, sino que muestra aleatoriamente todos los estados posibles con probabilidades dadas por la distribución de Boltzmann [1],

$$\rho(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad (1.1)$$

donde  $E$  es la energía del estado,  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura del sistema.

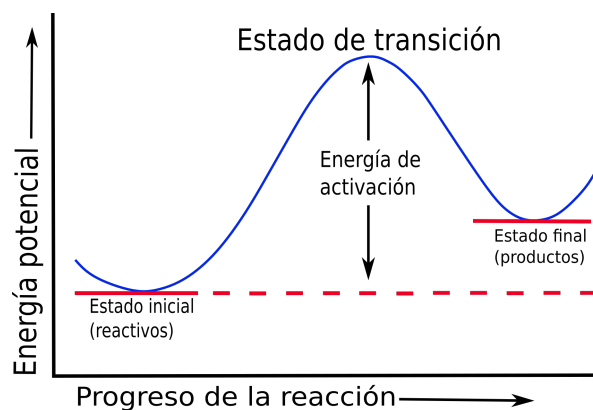
Ejemplos de estos sistemas son la mayoría de las reacciones químicas o transiciones de fase, la migración de ligandos en biomoléculas, el transporte de electrones en semiconductores e incluso ejemplos biológicos como el canto de los grillos o la intermitencia en la luz de las luciérnagas [2]. Un modelo que ha sido muy adecuado en el estudio de estos procesos activados térmicamente es la teoría de estados de transición, el cual explica las velocidades de reacción de reacciones químicas elementales (Figura 1.1). La teoría asume un tipo especial de equilibrio químico (cuasi-equilibrio) entre reactivos y complejos de estado de transición activados. El entorno térmico proporciona la energía de activación para escapar de un estado metaestable inicial que permite la reacción química. La velocidad a la que ocurre este escape esta en función de la energía de activación térmica  $\Delta E$  descrita en la famosa ecuación de Arrhenius de 1889,

$$R = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (1.2)$$

## 1. INTRODUCCIÓN

---

Como se observa, la tasa de este tipo de procesos aumenta exponencialmente con la temperatura, por lo que ocurren más rápido a mayor  $T$ . En los procesos de activación térmica, las fluctuaciones son también una fuente de ruido. En general las fuerzas estocásticas que dan lugar a las fluctuaciones térmicas son una fuente de difusión y disipación (incluyendo amortiguación y viscosidad). Con esto los efectos de la deriva aleatoria y la resistencia a la deriva están relacionados con el teorema de **fluctuación disipación**. En estos casos los productos iniciales están en estados metaestables, es decir, en mínimos locales de la energía libre, de los cuales escapan debido a fluctuaciones térmicas [3].



**Figura 1.1:** Curva de energía potencial. La energía de activación representa la cantidad mínima de energía requerida para transformar los reactivos en productos en una reacción química. El valor de la energía de activación es equivalente a la diferencia de energía potencial entre partículas en una configuración intermedia (conocida como estado de transición o complejo activado) y partículas de reactivos en su estado inicial. Por tanto, la energía de activación puede visualizarse como una barrera que deben superar los reactivos antes de que se puedan formar productos [4].

Sin embargo, en la realidad los sistemas activados térmicamente son mucho más complejos, en este punto surge el planteamiento de si la naturaleza del tiempo o tasa de cambio en estas reacciones tiene que ver con el acoplamiento con el medio en el que se encuentran. El primero en describir y calcular estas frecuencias de reacción fue Hendrik Anthony Kramers, quien en 1940 demostró que la tasa de escape de un proceso activado térmicamente depende de la fuerza de acoplamiento con el medio ambiente, es decir, de la amortiguación, incluso si la temperatura es constante. Su cálculo de la tasa de escape constituye uno de los logros clásicos de la física estadística [5]. Kramers derivó estos resultados con un modelo muy sencillo donde supuso una partícula Browniana en un medio viscoso sometida a un potencial metaestable con cierta barrera de energía [6]. Esto ha proporcionado exitosamente expresiones para las tasas (o equivalentemente los tiempos medios) de escape de los mínimos en tales potenciales en términos del coeficiente de fricción de la partícula, las curvaturas típicas del perfil espacial de energía potencial así como la altura de la barrera.

---

Pese a que la tasa de tiempos de escape basada en estas descripciones han proporcionado exitosamente expresiones para estimar tiempos medios de escape en numerosas situaciones experimentales en términos de variables conocidas [7][8], estos modelos no consideran aquellas situaciones en las que el medio, el movimiento o el potencial de la partícula Browniana presentan efectos de memoria, es decir, su dinámica es no Markoviana. Estos problemas han sido de gran interés en los últimos años debido a que son una mejor aproximación a la dinámica de sistemas biológicos y físicos reales [9, 10, 11]. Por esta razón, motivados por estas cuestiones antes planteadas, se busca estudiar el escape de partículas Brownianas en un medio con memoria de manera experimental.

En este trabajo se analizará en particular el problema de las transiciones activadas térmicamente de partículas Brownianas, tanto de manera experimental como teórica, cuando existen efectos de memoria en su dinámica intrínseca. Para lograr este estudio se hará uso de técnicas de micromanipulación óptica para la construcción de potenciales biestables y de un medio que induzca efectos de memoria en el movimiento de la partícula Browniana, siendo este un fluido micelar que presenta comportamiento viscoelástico. Los objetivos principales son los siguientes:

- Reproducir la construcción de potenciales biestables mediante técnicas de micromanipulación óptica con el cual se pueda abordar de manera experimental el problema de los tiempos medios de salto según la teoría de Kramers.
- Obtener un fluido con parámetros bien caracterizados y propiedades viscoelásticas mediante técnicas de microreología que sea útil para abordar el problema de Kramers en un medio con memoria.
- Realizar el experimento del potencial biestable en el medio viscoelástico elegido y obtener los tiempos medios de escape para compararlo con lo esperado en la teoría de Kramers.

De esta forma, para lograr los objetivos expuestos, la tesis esta organizada de la siguiente manera. En el capítulo 2 se presentan algunos aspectos generales sobre el problema de Kramers, abordando desde el movimiento Browniano libre hasta el movimiento en un potencial de perfil metaestable. Se hacen dos descripciones físicas de esta teoría, la primera es un sistema sin memoria y la segunda en un sistema con memoria, haciendo una comparación y las consecuencias físicas en la dinámica estocástica que implican estar en un medio con o sin memoria. En el capítulo 3 se describe el sistema experimental usado para la generación de potenciales biestables a partir de técnicas de micromanipulación óptica, se detalla la necesidad de generar este tipo de potenciales y la forma de obtener los resultados que se esperan de acuerdo a la teoría de Kramers. En el capítulo 4 se describe el comportamiento reológico de los fluidos viscoelásticos y el porqué surge memoria en la dinámica del sistema. En este mismo se detalla la elaboración y posteriormente la caracterización de un fluido micelar compuesto por un surfactante y una sal. Las diferentes concentraciones fueron caracterizadas mediante

## 1. INTRODUCCIÓN

---

métodos de microreología, de donde se elige una concentración ideal para los propósitos de este trabajo. En el capítulo 5 se procede a abordar el problema de Kramers en un fluido viscoelástico, se calculan los tiempos medios de escape para compararlos con lo esperado en un fluido Newtoniano. En este capítulo se presenta un estudio numérico y teórico para comparar los resultados obtenidos experimentalmente, con lo que surge un factor de corrección a la teoría de Kramers conocida debido a este efecto de la viscoelasticidad del fluido. Por último, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones.

## Marco teórico

---

En este capítulo, con el objetivo de estudiar efectos de memoria en problema de escape por activación térmica, en la primera parte se asentarán los aspectos teóricos más importantes en el contexto de movimiento Browniano para describir la dinámica estocástica Markoviana de una partícula micrométrica inmersa en un fluido. Posteriormente se hará una descripción análoga para una situación física con memoria y sus implicaciones en el movimiento de una partícula coloidal. Con los conceptos básicos desarrollados se procederá en la tercera parte a la teoría del problema clásico de Kramers y sus implicaciones en un sistema sin memoria y con memoria.

### 2.1. Movimiento Browniano

Los procesos Markovianos o **procesos sin memoria**, son aquellos que cumplen con la **propiedad de Markov** y en los cuales la distribución de probabilidad del valor futuro de una variable aleatoria depende únicamente de su valor presente, siendo independiente de la historia de dicha variable, por lo que en este tipo de sistemas que presentan una dinámica Markoviana, sus estados futuros y pasados son independientes [12]. Un ejemplo físico ampliamente conocido de un proceso Markoviano es el movimiento Browniano.

El descubrimiento del movimiento Browniano es atribuido a Robert Brown en 1827. Se dice que Brown observó un movimiento errático de amastoplastos (orgánulos de almidón) suspendidos en agua, sin embargo no dio una explicación concisa del origen de este movimiento. El primero en tratar satisfactoriamente la teoría del movimiento Browniano fue Albert Einstein en 1905. En su trabajo de investigación, Einstein estableció las bases para la descripción de las fluctuaciones térmicas en el movimiento de partículas micrométricas suspendidas en un fluido, donde explicó de forma clara cómo el movimiento errático que Brown había observado era el resultado de los choques sobre la partícula causados por las moléculas de agua individuales [13]. Años después, en 1908, Paul Langevin hizo su propia descripción equivalente tomando en cuenta el



papel inercial. A continuación se citarán los conceptos más relevantes del movimiento Browniano de partículas libres en el contexto de la descripción de Langevin.

### 2.1.1. Ecuación de Langevin

En el trabajo de Paul Langevin, se hace una descripción del movimiento de una partícula de tamaño micro o submicrométrico suspendida en un medio fluido, mediante un enfoque dinámico basado en las fuerzas que actúan sobre ella [14]. Langevin considera partículas grandes en relación a la distancia promedio y el tamaño de las moléculas del líquido, por lo que los grados de libertad relevantes de la partícula varían lentamente en comparación con aquellos de su medio. La ecuación de Langevin para un vector de posición al tiempo  $t$ ,  $\mathbf{r}(t) = (x(t), y(t), z(t))$ , de una partícula de masa  $m$ , es

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}(t)}{dt^2} = -\gamma_0 \frac{d}{dt} \mathbf{r}(t) + \mathbf{F}_{ext}(t) + \boldsymbol{\xi}(t), \quad (2.1)$$

en donde  $\gamma_0$  es el coeficiente de fricción definido por la Ley de Stokes, y para el caso de una partícula esférica de diámetro  $d_p$  en un fluido viscoso incompresible con valor  $\eta_0$ , este es  $\gamma_0 = 3\pi d_p \eta_0$ .

De esta manera, la ecuación (2.1) incluye la fuerza de fricción viscosa,  $-\gamma_0 \frac{d}{dt} \mathbf{r}(t)$ , caracterizada por el coeficiente de fricción  $\gamma_0$ , la cual se opone a la velocidad instantánea de la partícula,  $\frac{d}{dt} \mathbf{r}(t)$ , una fuerza externa a la que esta sometida la partícula,  $\mathbf{F}_{ext}(t)$ , y una fuerza vectorial aleatoria (estocástica),  $\boldsymbol{\xi}(t)$ , debida a las colisiones de la partícula con las moléculas del medio.

Por otro lado, puesto que la fuerza estocástica  $\boldsymbol{\xi}(t)$  se origina de las colisiones de una enorme cantidad de moléculas del fluido con la partícula, este término corresponde a un ruido Gaussiano blanco que cumple con las siguientes propiedades:

- La fuerza estocástica tiene un valor medio igual a cero a cualquier tiempo  $t$ ,

$$\langle \boldsymbol{\xi}(t) \rangle = 0. \quad (2.2)$$

- Su función de correlación, de acuerdo al teorema de fluctuación-disipación es [15],

$$\langle \boldsymbol{\xi}(t) \otimes \boldsymbol{\xi}(t') \rangle = 2k_B T \gamma_0 \delta(t - t') \mathbb{I}, \quad (2.3)$$

en donde  $\mathbb{I}$  es la matriz identidad  $3 \times 3$  para el caso de una partícula esférica. En particular, la ecuación (2.3) expresa el hecho de cualquier correlación debida a las colisiones de las moléculas del fluido, las cuales ocurren en una escala temporal característica  $\tau_m \sim 10^{-13}$  s, desaparece a las escalas temporales típicas de la partícula Browniana, es decir, el tiempo de relajación de su momento  $m/\gamma_0$ . Por ejemplo, para una partícula de sílice diámetro  $d_p = 1 \mu\text{m}$  en agua  $m/\gamma_0 \sim 10^{-7}$  s, el cual es  $m/\gamma_0 \gg \tau_m$ .

Cuando la partícula no está sometida a una fuerza o potencial externo, es decir  $\mathbf{F}_{ext}(t) = 0$ , a partir de la ecuación de Langevin se obtiene que al calcular el segundo momento y considerando las propiedades 2.2 y 2.3 del ruido Gaussiano blanco,

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = 2ND_0 \left\{ t - \frac{m}{\gamma_0} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\gamma_0}{m}t\right) \right] \right\}, \quad (2.4)$$

en donde  $\langle \dots \rangle$  representa un promedio de ensemble sobre diferentes realizaciones del ruido  $\boldsymbol{\xi}(t)$ , mientras que  $D_0$  es el coeficiente de difusión traslacional, cuyo valor calculó Einstein en su artículo de 1905 [13],

$$D_0 = \frac{k_B T}{\gamma_0}. \quad (2.5)$$

El resultado de la ecuación 2.4 solo toma en cuenta  $N$  dimensiones espaciales, sin embargo en la práctica el MSD se mide a partir de trayectorias en una, dos o máximo tres dimensiones.

### 2.1.2. Ecuación de Fokker-Planck

La formulación de Fokker-Planck es un equivalente a la ecuación de Langevin, pero a diferencia de esta última donde se describe la dinámica de la partícula con su posición o velocidad, en la descripción de Fokker-Planck se trabaja con la distribución de la probabilidad de la partícula ya sea en el espacio de coordenadas, velocidades o espacio fase,  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ . El formalismo de Fokker-Planck y el de Langevin son equivalentes y es una buena alternativa para abordar el problema de difusión de una partícula. De esta forma para el caso de una partícula Browniana sometida a una fuerza externa debida a un potencial  $\mathbf{F}_{ext} = -\nabla_{\mathbf{r}}U(\mathbf{r})$ , se tiene que la ecuación 2.1 se puede reescribir como [16],

$$d\mathbf{r} = \mathbf{v}dt, \quad (2.6)$$

$$d\mathbf{v} = \left[ -\frac{\gamma_0}{m}\mathbf{v} - \frac{1}{m}\nabla_{\mathbf{r}}U(\mathbf{r}) \right] dt + \frac{\sqrt{2k_B T \gamma_0}}{m}d\mathbf{W}, \quad (2.7)$$

en donde  $dW$  es el incremento infinitesimal durante el intervalo temporal  $dt$  del llamado proceso de Wiener  $W$  [16].<sup>1</sup> Una forma para pasar de una descripción a otra es mediante

<sup>1</sup>Donde  $dW \approx W(a+dt) - W(a)$ , tiene incrementos Gaussianos, con media  $\langle dW \rangle = 0$  y varianza  $\langle dW^2 \rangle = dt$

la siguiente igualdad para el valor medio

$$\iint f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \left\langle \frac{df(\mathbf{r}, \mathbf{v})}{dt} \right\rangle, \quad (2.8)$$

donde  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  es una función suave de  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{v}$  y,

$$\begin{aligned} df &= \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \cdot d\mathbf{r} + \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \cdot d\mathbf{v} + \nabla_{\mathbf{v}}^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \frac{\|d\mathbf{v}\|^2}{2}, \\ &= \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \cdot \mathbf{v} dt + \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \cdot \left\{ \left[ -\frac{\gamma_0}{m} \mathbf{v} - \frac{1}{m} \nabla_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \right] dt + \frac{\sqrt{2k_B T \gamma_0}}{m} d\mathbf{W} \right\} \\ &+ \nabla_{\mathbf{v}}^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \frac{1}{2} \left\| \left\{ \left[ -\frac{\gamma_0}{m} \mathbf{v} - \frac{1}{m} \nabla_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \right] dt + \frac{\sqrt{2k_B T \gamma_0}}{m} d\mathbf{W} \right\} \right\|^2. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Al sustituir los valores  $d\mathbf{r}$  y  $d\mathbf{v}$  en 2.9, eliminar los término de orden  $dt^2$  o superior y considerar las propiedades sobre el valor esperado de  $d\mathbf{W}$ , se obtiene que la ecuación 2.8 sustituyendo el valor  $df$  se reescribe como,

$$\begin{aligned} \iint f \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} &= \left\langle \nabla_{\mathbf{r}} f \cdot \mathbf{v} + \nabla_{\mathbf{v}} f \cdot \left\{ \left[ -\frac{\gamma_0}{m} \mathbf{v} - \frac{1}{m} \nabla_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \right] \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\sqrt{k_B T \gamma_0}}{m} d\mathbf{W} \right\} + \frac{k_B T \gamma_0}{m^2} \nabla_{\mathbf{v}}^2 f \right\rangle, \\ &= \iint \left\{ \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \left[ -\frac{\gamma_0}{m} \mathbf{v} - \frac{1}{m} \nabla_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \right] \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f \right. \\ &\quad \left. + \frac{k_B T \gamma_0}{m^2} \nabla_{\mathbf{v}}^2 f \right\} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

lo cual se puede resolver integrando por partes,

$$\begin{aligned}
 \iint f \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} &= \mathbf{v} f \int \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \Big|_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{v} - \iint f \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \\
 &+ \int f \left[ -\frac{\gamma_0}{m} \mathbf{v} - \frac{1}{m} \nabla_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \right] \cdot \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \Big|_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} \\
 &- \iint f \nabla_{\mathbf{v}} \cdot \left[ -\frac{\gamma_0}{m} \mathbf{v} - \frac{1}{m} \nabla_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \right] \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \\
 &- \int \frac{k_B T \gamma_0}{2m^2} \nabla_{\mathbf{v}} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \Big|_{-\infty}^{\infty} \cdot d\mathbf{r} - \int \frac{k_B T \gamma_0}{m^2} f \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \Big|_{-\infty}^{\infty} \cdot d\mathbf{r} \\
 &+ \iint f \frac{k_B T \gamma_0}{m^2} \nabla_{\mathbf{v}}^2 \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \tag{2.11}
 \end{aligned}$$

de esta forma, considerando que la función  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  debe tender a cero en  $\pm\infty$ ,

$$\begin{aligned}
 \iint f \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v} &= \iint f \left\{ -\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) - \nabla_{\mathbf{v}} \cdot \left[ -\frac{\gamma_0}{m} \mathbf{v} - \frac{1}{m} \nabla_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \right] \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{k_B T \gamma_0}{m^2} \nabla_{\mathbf{v}}^2 \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \tag{2.12}
 \end{aligned}$$

Al ser  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  una función bien definida y suave, entonces de la ecuación 2.12 se obtiene el siguiente resultado,

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) &= -\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \left[ \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \right] + \frac{1}{m} \nabla_{\mathbf{v}} \cdot \left\{ \left[ \nabla_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) + \gamma_0 \mathbf{v} \right] \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \right\} \\
 &\quad + \frac{\gamma_0 k_B T}{m^2} \nabla_{\mathbf{v}}^2 \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \tag{2.13}
 \end{aligned}$$

esta es la ecuación equivalente de Fokker-Planck para el sistema de las ecuaciones 2.6 y 2.7, el resultado 2.13 es una expresión de la distribución de probabilidad en el espacio fase y es conocida como la ecuación de Klein-Kramers [6] [16].

El formalismo descrito anteriormente contempla la dinámica de una partícula coloidal con una fuerza externa que deriva de un potencial de energía. Nos gustaría saber que pasa en el régimen estacionario, en el cual no hay variaciones temporales, es decir  $\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 0$ . Con lo cual la expresión 2.13 se puede reescribir como una ecuación de ley de conservación de la probabilidad donde esta no tiene dependencia temporal,

$$0 = -\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} [\rho(\mathbf{r}, \mathbf{v})] + \frac{1}{m} \nabla_{\mathbf{v}} \cdot \left\{ \left[ \nabla_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) + \gamma_0 \mathbf{v} \right] \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \right\} + \frac{\gamma_0 k_B T}{m^2} \nabla_{\mathbf{v}}^2 \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}), \quad (2.14)$$

donde si la función  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \rho(E(\mathbf{r}, \mathbf{v}))$  y la energía del sistema es  $E(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = U(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}m\|\mathbf{v}\|^2$ , entonces al calcular  $\frac{d}{dE}\rho(E) = \nabla_{\mathbf{r}}\rho(\mathbf{r}, \mathbf{v})\frac{d\mathbf{r}}{dE} + \nabla_{\mathbf{v}}\rho(\mathbf{r}, \mathbf{v})\frac{d\mathbf{v}}{dE}$ , la ecuación 2.14 se puede reescribir como,

$$\nabla_{\mathbf{v}} \left[ \frac{\gamma_0}{m} \mathbf{v} \rho(E) + \mathbf{v} \frac{k_B T \gamma_0}{m^2} \frac{d}{dE} \rho(E) \right] = 0. \quad (2.15)$$

La solución de 2.15 nos dice que,

$$\gamma_0 \mathbf{v} \rho(E) + \mathbf{v} k_B T \gamma_0 \frac{d}{dE} \rho(E) = C(\mathbf{r}), \quad (2.16)$$

de la cual el resultado es una exponencial de la forma,

$$\rho(E) = Z^{-1} \exp \left( -\frac{1}{k_B T} \int dE \right) \exp \left[ \int \frac{C(\mathbf{r})}{\rho(E)} dE \right], \quad (2.17)$$

sin embargo, si el sistema alcanza un equilibrio térmico en un tiempo prolongado y la fuerza de correlación del ruido así como los coeficientes de fricción son constantes, esto da origen a la distribución de Maxwell-Boltzmann como la solución estacionaria de la correspondiente ecuación de Fokker-Planck, por lo que  $C(\mathbf{r}) = 0$  y la distribución sustituyendo el valor  $E(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  es,

$$\rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = Z^{-1} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \left[ \frac{m}{2} \mathbf{v}^2 + U(\mathbf{r}) \right] \right\}, \quad (2.18)$$

donde,

$$Z = \iint_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \left[ \frac{m}{2} \mathbf{v}^2 + U(\mathbf{r}) \right] \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{v}, \quad (2.19)$$

esto para cumplir la condición de normalización sobre todo el espacio. La solución estacionaria 2.18 es una distribución en el espacio de velocidades y posiciones para cualquier potencial arbitrario  $U(\mathbf{r})$ , esta es conocida como distribución de Boltzmann.

Con esto se concluye la descripción Markoviana del movimiento Browniano en los análisis de Langevin y Fokker-Planck. Con los resultados de Fokker-Planck se obtiene la ecuación de Klein-Kramers y la solución estacionaria. La explicación y el calculo de la tasa de tiempos de escape, se abarcara en en la sección 2.3.

## 2.2. Movimiento Browniano no-Markoviano

Los procesos **no** Markovianos son **todos aquellos procesos estocásticos con memoria** que no cumplen con la propiedad de Markov, lo que significa que el valor futuro de la distribución de probabilidad de los grados de libertad accesibles depende de sus valores anteriores, por lo que en este tipo de procesos sus estados futuros y pasados **no** son independientes. La mayoría de los procesos estocásticos son en realidad no-Markovianos, siendo la Markovianidad una aproximación válida solamente en algunos casos específicos, como en el caso del movimiento Browniano en un fluido de viscosidad constante (Newtoniano) previamente descrito. Otro aspecto es que los procesos físicos que evolucionan en el tiempo pueden ser o no Markovianos, dependiendo de las variables utilizadas para describirlo. Por ejemplo, resulta en general una descripción no-Markoviana cuando se selecciona un número reducido de grados de libertad de un sistema del total que definen su evolución temporal. Para el caso de la caminata aleatoria, si la memoria involucra más pasos anteriores, se necesitan más variables adicionales, pero eso ya no funciona si la memoria se extiende sobre todos los pasos anteriores [17]. Un ejemplo físico de esto es el caso de los polímeros de volumen excluido, este problema se puede modelar como una caminata aleatoria pero es irremediamente un proceso no Markoviano [18].

Los efectos de memoria han sido estudiados en eventos como, reacciones químicas macromoleculares, eventos de nucleación que pueden ser modelados con el cruce de barreras de energía unidimensionales efectivos, las biomoléculas que son polímeros, y se sabe que la dinámica de los monómeros dentro de los polímeros es no-Markoviana [19], el plegamiento de proteínas por la memoria que surge en su fricción interna y la consecuencia de efectos de difusión anómalos [20], el movimiento y las tasas de escape de partículas activas sometidas a potenciales de energía [21] [22], o el medio en el que se difunde una partícula coloidal en el que aparecen nuevas escalas temporales y aparecen términos de memoria de fricción [23]. En esta sección se describirá de forma muy general el movimiento Browniano a las escalas temporales lentas del medio, sus implicaciones y generalización en la ecuación de Langevin y en la dinámica de una partícula coloidal.

### 2.2.1. Ecuación generalizada de Langevin

Como ya se vio anteriormente, el movimiento Browniano de una partícula coloidal de tamaño micrométrico inmersa en un fluido viscoso es un ejemplo de un proceso sin memoria. Este comportamiento se da cuando el tiempo característico de relajación del momento de las partículas del fluido, el cual juega el papel de baño térmico, son varios órdenes de magnitud menores a aquel de la partícula coloidal. Debido a esta marcada separación de escalas temporales, la distribución de velocidades y posiciones de las moléculas del fluido no es afectada por el movimiento de la partícula coloidal inmersa. De esta forma, el efecto del baño térmico da como resultante una fuerza de fricción más

un ruido Gaussiano blanco. Sin embargo existen numerosas situaciones en las que la dinámica de la partícula Browniana bajo estudio no puede suponerse como Markoviana ya que el medio fluido presenta una estructura compleja, compuesta por ejemplo por macromoléculas o por partículas de tamaño similar, con las cuales existen interacciones significativas. En tales casos, la distribución de velocidades y posiciones de las partículas del baño térmico fluido y de la partícula Browniana son afectadas mutuamente, por lo que no es posible hacer una separación clara entre sus escalas temporales respectivas. En general, este acoplamiento no-Markoviano se manifiesta mediante correlaciones temporales de largo alcance en el movimiento de la partícula Browniana bajo estudio, lo cual da lugar a importantes efectos de memoria en su dinámica.

Una de las técnicas más comunes para describir la dinámica de un sistema regido por fluctuaciones es el método de ecuaciones maestras generalizadas y de igual forma la metodología de ecuaciones de Langevin generalizadas. Este tipo de enfoques representan un tratamiento de las ideas de Langevin de una forma mas amplia, en donde la escala de tiempo del movimiento molecular ya no es considerada mucho más corta que la del movimiento de la partícula bajo observación. Es una característica general de cualquier sistema dinámico que la coherencia dinámica se vuelve predominante en tiempos cortos o en altas frecuencias, tan cortas o tan altas como son características del movimiento molecular, entonces se introduce que el rozamiento ya no es constante y es dependiente de la frecuencia.

Siguiendo el formalismo de Zwanzig [24], se puede derivar una generalización de la ecuación de Langevin para el movimiento de una partícula Browniana sujeta a una fuerza externa debida a un potencial  $U(\mathbf{r})$ , la cual es de la forma [15],

$$m\dot{\mathbf{r}}(t) = - \int_0^t \Gamma(t-t')\dot{\mathbf{r}}(t')dt' - \nabla U(\mathbf{r}) + \boldsymbol{\xi}(t). \quad (2.20)$$

Los principales elementos de la ecuación generalizada de Langevin 2.20 son:

- 1) el primer termino que representa las fuerzas inerciales, donde se involucra la masa de la partícula micrométrica;
- 2) la fuerza de Stokes  $-\gamma_0\dot{\mathbf{r}}$  del caso Markoviano es reemplazada por la convolución del kernel de memoria  $\Gamma(t)$  con la velocidad de la partícula,  $\dot{\mathbf{r}}(t)$ ;
- 3) el ruido térmico,  $\boldsymbol{\xi}(t)$ , no es necesariamente delta-correlacionado (ruido blanco) sino que puede presentar correlaciones que decaen lentamente en el tiempo, lo cual se traduce en un espectro de potencias con predominancia en ciertos intervalos de frecuencias, por lo que es llamado **ruido de color**;
- 4) Una fuerza externa debida a un un potencial que depende de la posición de la partícula.

El kernel de memoria  $\Gamma(t)$  representa un efecto de retardo en la fuerza de fricción con respecto a la velocidad instantánea de la partícula y por causalidad, debe satisfacer  $\Gamma(t) = 0$  para  $t < 0$ , mientras que  $\Gamma(t) \rightarrow 0$  cuando  $t \rightarrow \infty$ . Por otro lado, suponiendo que las partículas del medio fluido permanecen siempre en equilibrio canónico a una temperatura constante  $T$ ,  $\xi(t)$  debe tener una relación directa con  $\Gamma(t)$  mediante el llamado **segundo teorema de fluctuación disipación**, siendo el valor medio del ruido térmico

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad (2.21)$$

y su función de correlación,

$$\langle \xi(t) \otimes \xi(t') \rangle = \mathbb{I} k_B T \Gamma(|t - t'|). \quad (2.22)$$

Notemos que cuando  $\Gamma(t) = 2\gamma_0\delta(t - t')$ <sup>1</sup> se recupera correctamente la ecuación de Langevin sin memoria (ecuación 2.1).

### 2.2.2. Movimiento Browniano libre con memoria

El kernel de memoria para el movimiento Browniano de una partícula esférica de diámetro  $d_p$  en un fluido viscoelástico está directamente relacionado con sus propiedades reológicas. Si  $d_p$  es mayor a las escalas de longitud características del fluido, dicha relación está dada por la relación generalizada de Stokes en el dominio de frecuencias [25, 26],

$$\Gamma^*(\omega) = 3\pi d_p \eta(\omega) \left[ 1 + \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{-i\omega \varrho}{\eta(\omega)}} \right], \quad (2.23)$$

en donde  $\varrho$  es la densidad del fluido,  $\eta(\omega)$  es la viscosidad dependiente de la frecuencia  $\omega$ , la cual es conocida como viscosidad dinámica compleja y corresponde a la transformada de Fourier del módulo de relajación  $\eta(\omega) = \mathcal{F}[G(t)] \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} G(t)$ , mientras que  $\Gamma^*(\omega)$  representa el complejo conjugado de la transformada de Fourier del kernel de memoria,  $\hat{\Gamma}(\omega) = \mathcal{F}[\Gamma(t)]$ . Dentro del paréntesis del lado derecho de la ecuación 2.23, el factor 1 representa una extensión inmediata de la ley de Stokes para el coeficiente de fricción experimentado por la partícula a cada frecuencia  $\omega$ :  $3\pi d_p \eta(\omega)$ . Por otro lado, el segundo término que involucra a la raíz cuadrada de  $\varrho$  está asociado a la llamada fuerza de Basset-Boussinesq [27, 28], la cual es un efecto inercial de la capa límite del fluido alrededor de la partícula esférica cuando ésta se mueve ya sea por alguna fuerza externa o por fluctuaciones térmicas.

Una buena alternativa de resolver la ecuación generalizada de Langevin en el caso lineal sin fuerzas externas,  $-\nabla U(\mathbf{r}) = \mathbf{0}$ , es considerar el dominio de frecuencias de Laplace a través de su transformada, donde para el caso de este trabajo se tomara la

<sup>1</sup>Recordando la propiedad de la delta de Dirac,  $\int_a^b f(x)\delta(x - x_0)dx = \frac{1}{2}f(x_0^\pm)$ , si  $x_0 = a, b$ .



forma unilateral,

$$\tilde{f}(s) = \mathcal{L}[f(t)] = \int_0^\infty f(t)e^{-st} dt, \quad (2.24)$$

con lo que el término donde aparece la convolución puede ser expresada como el producto de las transformadas. En dicho caso, se tiene que si la GLE (ecuación 2.20) se expresa en términos de la velocidad  $\mathbf{v}(t) = \dot{\mathbf{r}}(t)$ , la transformada de Laplace correspondiente es,

$$\tilde{\mathbf{v}}(s) = \frac{m\mathbf{v}(0) + \tilde{\boldsymbol{\xi}}(s)}{ms + \tilde{\Gamma}(s)}, \quad (2.25)$$

siendo  $\tilde{\boldsymbol{\xi}}(s) = \mathcal{L}[\boldsymbol{\xi}(t)]$  y  $\tilde{\Gamma}(s) = \mathcal{L}[\Gamma(t)]$ , de donde se puede calcular directamente la cantidad  $\langle \mathbf{v}(0) \cdot \tilde{\mathbf{v}}(s) \rangle$  multiplicando por  $\mathbf{v}(0)$ . Para ello, tomando en cuenta las propiedades del ruido estocástico  $\boldsymbol{\xi}(t)$ , en particular  $\langle \tilde{\boldsymbol{\xi}}(s) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = 0$ , así como el teorema de equipartición para  $N$  grados de libertad,  $\frac{m}{2} \langle |\mathbf{v}(0)|^2 \rangle = \frac{N}{2} k_B T$ , se obtiene,

$$\langle \mathbf{v}(0) \cdot \tilde{\mathbf{v}}(s) \rangle = \frac{Nk_B T}{ms + \tilde{\Gamma}(s)}. \quad (2.26)$$

Por otro lado, la relación de la autocorrelación de la velocidad con el MSD es,

$$\langle \mathbf{v}(0) \cdot \tilde{\mathbf{v}}(s) \rangle = \frac{s^2 \langle |\Delta \tilde{\mathbf{r}}(s)|^2 \rangle}{2}, \quad (2.27)$$

de esta forma se tiene una generalización de la expresión de Stokes-Einstein [29],

$$\langle |\Delta \tilde{\mathbf{r}}(s)|^2 \rangle = \frac{2Nk_B T}{s^2 [ms + \tilde{\Gamma}(s)]}, \quad (2.28)$$

donde  $\langle |\Delta \tilde{\mathbf{r}}(s)|^2 \rangle = \mathcal{L}[\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 \rangle]$  y  $\tilde{\Gamma}(s) = \mathcal{L}[\Gamma(t)]$  son las transformadas de Laplace del desplazamiento cuadrático medio y del kernel de memoria, respectivamente. Con este procedimiento se puede obtener la forma del MSD en el espacio de coordenadas aplicando la transformada inversa de Laplace a partir de la función y el comportamiento del kernel de memoria.

Notemos que para el caso ampliamente conocido de un fluido Newtoniano de viscosidad  $\eta_0$ ,  $\Gamma(t) = 2\gamma_0\delta(t)$ . Entonces  $\tilde{\Gamma}(s) = 2\gamma_0\frac{1}{2} = \gamma_0$ . Por consiguiente, al introducir el valor de  $\tilde{\Gamma}(s)$  en la ecuación 2.28,

$$\langle |\Delta \tilde{\mathbf{r}}(s)|^2 \rangle = \frac{2Nk_B T}{s^2 (ms + \gamma_0)}, \quad (2.29)$$

calculando su inversa de Laplace se recupera el valor del MSD de la ecuación 2.4. Podemos concluir en este análisis que debido a los efectos de memoria, los resultados

de la dinámica de la partícula dependerán directamente de la forma específica de la función  $\Gamma(t)$ . En la siguiente sección se hablara de la teoría de Kramers en el caso sin y con memoria.

## 2.3. Escape en sistemas biestables

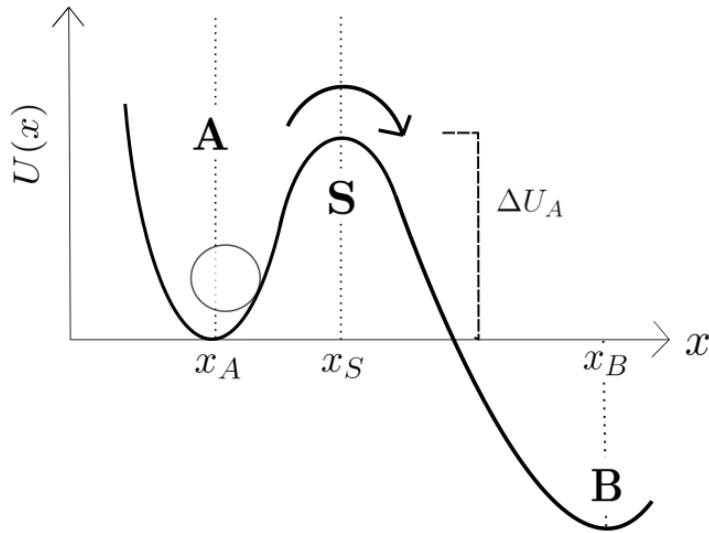
El escape por activación térmica ocurre en una gran variedad de procesos físicos, químicos y biológicos, en los cuales las fluctuaciones térmicas del sistema son responsables de transiciones estocásticas entre diferentes estados metaestables de su complejo paisaje de energía. Algunos ejemplos conocidos son la difusión en sólidos, inversiones de magnetización en películas magnéticas delgadas de tamaño submicrométrico, el transporte de electrones en semiconductores, absorción de coloides en interfaces fluido-fluido, el plegamiento de proteínas y reacciones químicas [8, 9, 30, 31, 32, 33]. El primer cálculo de este problema lo realizó Hendrick Anthony Kramers en 1940, en el cual determinó la tasa de transición por activación térmica a través de una barrera de potencial para estimar la tasa de reacciones químicas.

El modelo de Kramers supone a una partícula en un potencial de energía biestable con forma de pozo doble, la cual también esta sometida a fuerzas fluctuantes del medio que la rodea, como en el esquema de la Figura 2.1. La partícula se localiza inicialmente en la posición del pozo **A**, pero eventualmente debido a las fuerzas fluctuantes puede saltar a través de la barrera de potencial y escapar al pozo **B**. En este problema se busca esencialmente calcular la probabilidad de salto o escape de la partícula a través de la barrera de un pozo a otro, como se describe detalladamente a continuación.

### 2.3.1. Teoría de Kramers

Kramers en su problema toma en cuenta la ecuación de Langevin en una dimensión para una partícula esférica de diámetro  $d_p$  moviéndose en un medio viscoso y un potencial  $U(x)$ . Las descripciones de este caso son las mencionadas en las ecuaciones 2.6 y su equivalente de Fokker-Planck también conocida como ecuacion Klein-Kramers [16]. Kramers en su artículo considera la situación de la Figura 2.1, donde una partícula está inicialmente capturada en una condición de equilibrio térmico local en la parte metaestable **A** del potencial  $U(x)$ . Dicho potencial presenta una barrera de altura  $\Delta U_A = U(x_S) - U(x_A)$ , siendo  $x_A$  y  $x_S$  las posiciones del mínimo dentro del pozo A y de la parte más alta de la barrera, S, respectivamente. Además,  $\Delta U_A$  es suficientemente grande en comparación con la energía térmica del sistema dada por  $k_B T$ . El escape de la partícula desde **A** cruzando por **S** para llegar al pozo **B**, modela la evolución de la coordenada de reacción que representa la conversión de reactivos en productos a través de una barrera energética durante una reacción química en un solvente. En el caso de una partícula Browniana, las fluctuaciones térmicas son responsables de llevarla a la parte superior de la barrera (punto **S**) y una vez allí el proceso de escape del pozo A está determinado por difusión. La situación inicial de equilibrio de la partícula en el

pozo **A** puede representar un estado ligado, mientras que **B** puede corresponder a otro estado de unión con energía menor. Si el sistema estuviera en equilibrio termodinámico durante el cruce a través de **S**, la densidad de probabilidad sería la descrita en la ecuación 2.18, con lo que el número total de partículas que pasan de **A** a **B** sería nulo. Sin embargo, en realidad se inicia un proceso de difusión tendiente a establecer el equilibrio si el número de partículas en **A** es mayor a el de **B**, el cual será lento si se asume que la barrera  $\Delta U_A$  es grande en comparación con  $k_B T$ . Esto se puede suponer incluso si en un inicio las partículas en **A** no tuvieran una distribución similar a la de Boltzmann, en cuyo caso se reestablecerá una distribución de Boltzmann cerca de **A** (o también cerca de **B**) antes de que un número apreciable de partículas haya escapado. La difusión cuasi-estacionaria corresponderá entonces a un flujo de un suministro cuasi-infinito de partículas distribuidas de acuerdo a la expresión de Boltzmann en el punto **A** hacia **B**. Por lo tanto, en cualquier momento se puede considerar como un proceso de difusión estacionario [6].



**Figura 2.1:** Partícula Browniana en un potencial  $U(x)$ , el cual consiste en dos pozos con mínimos locales **A** y **B** separados por una barrera energética de altura finita. El pozo alrededor del punto metaestable **A** es menos profundo que aquel en el punto estable **B**. Debido a las fluctuaciones térmicas, si la partícula está inicialmente localizada en **A**, puede llegar a **B** cruzando a través del punto inestable **S** localizado en el máximo de la barrera de potencial, cuya altura con respecto a **A** es  $\Delta U_A$ .

A partir de la ecuación de Kramers-Klein (ecuación 2.13), es posible obtener que la solución estacionaria del problema en el límite de una trayectoria de duración suficientemente larga. Dicha solución corresponde a la distribución de Boltzmann dada por la ecuación 2.18, y a partir de ella, se puede encontrar la solución de no-equilibrio durante el proceso de salto. Por simplicidad para abordar el problema de escape se trabaja con la ecuación de Langevin y de Klein-Kramers en una dimensión  $\mathbf{r}(t) = x(t)$ ,

siendo inmediata la generalización en varias dimensiones.

Primero veamos que la curvatura en el punto inestable  $\mathbf{S}$  del potencial está dada por su segunda derivada en dicho punto crítico

$$\kappa_S = \frac{d^2}{dx^2}U(x)\Big|_{x=x_S} < 0, \quad (2.30)$$

por lo que los cruces sobre la barrera serán afectados por la fuerza ejercida por el potencial en la vecindad de  $\mathbf{S}$ . Con esto surgirá una densidad de probabilidad de no equilibrio  $\rho$  durante el proceso de salto de la barrera. Esta probabilidad debe cumplir con las siguientes condiciones de frontera [34],

$$\rho(x, v) \simeq \rho_0(x, v), \quad (2.31)$$

alrededor de  $x_A$ , en donde  $\rho_0(x, v)$  es la probabilidad de equilibrio inicial localmente en A antes del salto. La segunda condición es,

$$\rho(x, v) \simeq 0, \quad (2.32)$$

cuando  $x \gg x_S$ , lo que corresponde a un escape sin retorno. Supongamos que hay partículas en  $x < x_A$  y que no hay partículas para  $x > x_S$ . Sin pérdida de generalidad, supongamos también que  $x_S = 0$ . En el estado estacionario, la probabilidad de no equilibrio  $\rho(x, v)$  genera un flujo  $J_0$ . Si entonces  $n_0$  denota la población de partículas dentro del pozo inicial, obtenemos que la tasa de escape es,

$$\nu = \frac{J_0}{n_0}, \quad (2.33)$$

la cual se puede reformular en términos del tiempo medio de escape,  $\tau = \nu^{-1}$ , como

$$\tau = \frac{n_0}{J_0}. \quad (2.34)$$

El problema entonces consiste en encontrar la solución estacionaria para la densidad de probabilidad de no equilibrio,  $\rho(x, v)$ . Esta se puede calcular a partir de la probabilidad de equilibrio,  $\rho_0(x, v)$ , mediante el ansatz [6] [34],

$$\rho(x, v) = F(x, v)\rho_0(x, v). \quad (2.35)$$

en donde  $F(x, v)$  es una función a determinar, la cual debe satisfacer la condición  $F(x, v) = 1$  cuando la partícula esta equilibrio en el pozo inicial, alrededor de  $x \sim x_A$ , mientras que  $F(x, v) = 0$  cuando  $x \gg x_S$ . Al suceder el proceso de escape en la

## 2. MARCO TEÓRICO

---

parte parabólica del pozo, entonces se puede linealizar la ecuación de Klein-Kramers alrededor de  $x = x_S = 0$ . Sustituyendo la función  $\rho(x, v)$  en la ecuación 2.13 en el caso unidimensional, además de agrupar términos comunes y aproximar  $U(x) \approx U(0) - \frac{1}{2}|\kappa_S|x^2$ , se llega a

$$\begin{aligned} F(x, v)Q(x, v) - v\rho_0(x, v)\frac{\partial}{\partial x}F(x, v) + \frac{\gamma_0}{m}v\rho_0(x, v)\frac{\partial}{\partial v}F(x, v) \\ - \frac{1}{m}|\kappa_S|\rho_0(x, v)\frac{\partial}{\partial v}F(x, v) + \frac{\gamma_0 k_B T}{m^2} \left[ \rho_0(x, v)\frac{\partial^2}{\partial v^2}F(x, v) \right. \\ \left. + 2\frac{\partial}{\partial v}F(x, v)\frac{\partial}{\partial v}\rho_0(x, v) \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.36)$$

siendo,

$$Q(x, v) = -v\frac{\partial}{\partial x}\rho_0(x, v) + \frac{1}{m}\frac{\partial}{\partial v} \left\{ \left[ \frac{\partial}{\partial x}U(x) + \gamma_0 v \right] \rho_0(x, v) \right\} + \frac{\gamma_0 k_B T}{m^2} \frac{\partial^2}{\partial v^2}\rho_0(x, v), \quad (2.37)$$

que corresponde a la parte estacionaria de la ecuación de Kramers para  $\rho_0(x, v)$ , por lo tanto este termino es igual a cero. Además considerando la solución 2.18 se obtiene,

$$\frac{\partial}{\partial v}\rho_0(x, v) = -\frac{1}{Z} \frac{mv}{k_B T} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \left[ \frac{m}{2}v^2 + U(x) \right] \right\} = -\frac{mv}{k_B T}\rho_0(x, v), \quad (2.38)$$

en la cual, al dividir cada uno de los términos entre  $\rho_0(x, v)$ , 2.38 da lugar a una ecuación diferencial para  $F(x, v)$ ,

$$v\frac{\partial}{\partial x}F(x, v) + \frac{|\kappa_S|x}{m}\frac{\partial}{\partial v}F(x, v) = -\frac{\gamma_0}{m}v\frac{\partial}{\partial v}F(x, v) + \frac{\gamma_0 k_B T}{m^2}\frac{\partial^2}{\partial v^2}F(x, v). \quad (2.39)$$

Como las funciones que multiplican a  $F(x, v)$  son lineales en  $x$  y  $v$ , para encontrar la solución se puede hacer uso del siguiente ansatz [6] [34],

$$F(x, u) = F(\epsilon) = F(v - cx), \quad (2.40)$$

donde  $\epsilon = v - cx$ , siendo  $c$  una constante a determinar (con unidades de tiempo<sup>-1</sup>) de acuerdo a las condiciones de frontera. Si suponemos que  $c > 0$ , entonces dichas

condiciones son

$$\begin{aligned} F(\epsilon \rightarrow \infty) &= 1, \\ F(\epsilon \rightarrow -\infty) &= 0, \end{aligned} \quad (2.41)$$

de tal forma que aplicando la regla de la cadena. se tiene que

$$\begin{aligned} -cv \frac{d}{d\epsilon} F + \frac{|\kappa_S|}{m} x \frac{d}{d\epsilon} F &= -\frac{\gamma_0}{m} v \frac{d}{d\epsilon} F + \frac{\gamma_0 k_B T}{m^2} \frac{d^2}{d\epsilon^2} F, \\ - \left[ \left( c - \frac{\gamma_0}{m} \right) v - \frac{|\kappa_S|}{m} x \right] \frac{d}{d\epsilon} F &= \frac{\gamma_0 k_B T}{m^2} \frac{d^2}{d\epsilon^2} F, \\ -\Theta \frac{d}{d\epsilon} F &= \frac{\gamma_0 k_B T}{m^2} \frac{d^2}{d\epsilon^2} F, \end{aligned} \quad (2.42)$$

donde  $\Theta$  debe ser una función lineal de  $\epsilon$  solamente, lo cual se cumple solamente si,  $|\kappa_S|/m = (c - \gamma_0/m)c$ , ya que  $(c - \gamma_0/m)v - |\kappa_S|x = (c - \gamma_0/m)\epsilon$ , entonces la ecuación queda reescrita como,

$$- \left( c - \frac{\gamma_0}{m} \right) \epsilon \frac{d}{d\epsilon} F = \frac{\gamma_0 k_B T}{m^2} \frac{d^2}{d\epsilon^2} F. \quad (2.43)$$

La solución de la ecuación 2.43 es,

$$F(\epsilon) = \phi_0 \int_{-\infty}^{\epsilon} \exp \left[ - \left( c - \frac{\gamma_0}{m} \right) \frac{m^2 \epsilon'^2}{2k_B T \gamma_0} \right] d\epsilon', \quad (2.44)$$

siendo  $\phi_0$  una constante de normalización. Para evitar la divergencia de  $F(\epsilon)$  en  $\epsilon \rightarrow \infty$ ,  $c - \gamma_0/m$  deber ser positivo, con lo que  $(c - \gamma_0/m)c = \frac{|\kappa_S|}{m} > 0$ , entonces en efecto  $c$  es positivo. Desarrollando la condición anterior se llega a una ecuación cuadrática para  $c$ , de la forma,  $c^2 - \gamma_0 c/m - |\kappa_S|/m = 0$ , de donde tomando la solución de la raíz positiva se obtiene,

$$c = \frac{\gamma_0}{2m} + \sqrt{\frac{\gamma_0^2}{4m^2} + \frac{|\kappa_S|}{m}}, \quad (2.45)$$

de donde,

$$c - \frac{\gamma_0}{m} = \sqrt{\frac{\gamma_0}{4m^2} + \frac{|\kappa_S|}{m}} - \frac{\gamma_0}{2m} > 0. \quad (2.46)$$

La constante de normalización  $\phi_0$  de 2.44, se obtiene de la condición de frontera  $\epsilon \rightarrow \infty$ , entonces resulta una integral de Gauss, de donde se obtiene

$$\phi_0 = \sqrt{\frac{m^2}{2\pi\gamma_0 k_B T} \left( c - \frac{\gamma_0}{m} \right)}. \quad (2.47)$$

## 2. MARCO TEÓRICO

---

En  $x_S = 0$ , la corriente estacionaria asociada al salto a través de la barrera es,

$$J_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_0(x = x_S, v) v dv = \int_{-\infty}^{\infty} F(v) \rho_0(0, v) dv, \quad (2.48)$$

donde  $x_S = 0$ , con lo que  $\epsilon = v$ , por lo tanto  $F(x, v)$  pasa a ser solo una función de  $v$ . La corriente estacionaria se puede entonces evaluar mediante

$$J_0 = \frac{\phi_0}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} dv \int_{-\infty}^v d\epsilon \exp \left[ - \left( c - \frac{\gamma_0}{m} \right) \frac{m^2 \epsilon^2}{2k_B T \gamma_0} \right] v \exp \left( - \frac{mv^2}{2k_B T} \right) \exp \left[ - \frac{U(0)}{k_B T} \right] \quad (2.49)$$

por lo que al integrar por partes se obtiene

$$J_0 = \frac{\phi_0}{Z} \exp \left[ - \frac{U(0)}{k_B T} \right] \left\{ \int_{-\infty}^v \exp \left[ - \left( c - \frac{\gamma_0}{m} \right) \frac{m^2 \epsilon^2}{2k_B T \gamma_0} \right] d\epsilon \int_{-\infty}^v \exp \left( - \frac{m\epsilon^2}{2k_B T} \right) \epsilon d\epsilon \right. \\ \left. + \frac{k_B T}{m} \int_{-\infty}^{\infty} dv \exp \left( - \frac{mv^2}{2k_B T} \right) \exp \left[ - \left( c - \frac{\gamma_0}{m} \right) \frac{m^2 v^2}{2k_B T \gamma_0} \right] \right\}. \quad (2.50)$$

En la expresión anterior el primer término es cero y el segundo se puede agrupar para tener la forma de una integral de Gauss, así el resultado final es,

$$J_0 = \frac{1}{Z} \sqrt{\frac{m^2}{2\pi\gamma_0 k_B T}} \left( c - \frac{\gamma_0}{m} \right) \exp \left[ - \frac{U(0)}{k_B T} \right] \frac{k_B T}{m} \sqrt{\frac{\pi 2k_B T \gamma_0}{cm^2}} \\ = \frac{1}{Z} \frac{k_B T}{m} \sqrt{c - \frac{\gamma_0}{m}} \sqrt{\frac{m}{|\kappa_S|}} \left( c - \frac{\gamma_0}{m} \right) \exp \left[ - \frac{U(0)}{k_B T} \right] \\ = \frac{1}{Z} \frac{k_B T}{\sqrt{|\kappa_S| m}} \left( c - \frac{\gamma_0}{m} \right) \exp \left[ - \frac{U(0)}{k_B T} \right]. \quad (2.51)$$

Por otro lado, el número de ocupación en el pozo A corresponde a la probabilidad de encontrar la partícula en equilibrio local alrededor de  $x = x_A$ , la cual está dada por,

$$n_0 \approx \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dv \rho(x, v), \quad (2.52)$$

donde se aproxima  $U(x) \approx U(x_A) + \frac{1}{2}\kappa_A x^2$  y  $F(x, v) \approx 1$  alrededor de  $x_A$ , con

$$\kappa_A = \frac{d^2}{dx^2}U(x)\Big|_{x=x_A} > 0. \quad (2.53)$$

El resultado que se obtiene al considerar estas aproximaciones en la integral 2.52 es,

$$n_0 = \frac{1}{Z} \frac{2\pi k_B T}{\sqrt{\kappa_A m}} \exp\left[-\frac{U(x_A)}{k_B T}\right], \quad (2.54)$$

el cual, junto con el resultados de 2.51 conduce a la siguiente expresión para la tasa de escape de acuerdo a 2.33 [34],

$$\begin{aligned} \nu = \frac{J_0}{n_0} &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa_A}{|\kappa_S|}} \left(c - \frac{\gamma_0}{m}\right) \exp\left[-\frac{U(0) - U(x_A)}{k_B T}\right] \\ &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa_A}{|\kappa_S|}} \left(\sqrt{\frac{\gamma_0^2}{4m^2} + \frac{|\kappa_S|}{m}} - \frac{\gamma_0}{2m}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U_A}{k_B T}\right). \end{aligned} \quad (2.55)$$

Para el caso del presente trabajo y en general en la mayoría de experimentos de escape en medios líquidos, se trabaja en un régimen con números de Reynolds muy pequeños ( $Re \ll 1$ ) [35], por lo que no se puede despreciar el efecto de la inercia en la difusión de la partícula. Esto es debido a que en tiempos muy largos, el número de colisiones que hay sobre la partícula es muy grande, entonces ésta pierde el momento debido a estas colisiones en un tiempo muy corto, además de que su masa es despreciable. En este sentido podemos hacer tender a cero los términos que involucran a la masa de la partícula. Las expresiones resultantes al calcular este límite corresponden al llamado *régimen sobreamortiguado*, en las cuales la masa  $m$  de la partícula no aparece explícitamente. De esta forma, tomando el límite  $m \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{\gamma_0^2}{4m^2} + \frac{|\kappa_S|}{m}} - \frac{\gamma_0}{2m} &= \left[\frac{\gamma_0^2}{4m^2} \left(1 + \frac{|\kappa_S|}{m} \frac{4m^2}{\gamma_0^2}\right)\right]^{\frac{1}{2}} - \frac{\gamma_0}{2m} \\ &\approx \frac{\gamma_0}{2m} + \frac{|\kappa_S|}{\gamma_0} - \frac{\gamma_0}{2m}, \\ &= \frac{|\kappa_S|}{\gamma_0}, \end{aligned} \quad (2.56)$$

en donde se consideró que,  $\frac{\gamma_0}{2m} \gg \sqrt{\frac{|\kappa_S|}{m}}$ , así el resultado final es [34],

$$\tau_K = \nu^{-1} = \frac{2\pi\gamma_0}{\sqrt{|\kappa_S|\kappa_A}} \exp\left(\frac{\Delta U_A}{k_B T}\right). \quad (2.57)$$



Para fines de este trabajo, por simplicidad y para el manejo de los resultados de una forma mas intuitiva, se utilizará el inverso de la tasa de escape,  $\nu$ , es decir el tiempo medio de escape,  $\tau_K$ , refiriéndose el subíndice  $K$  en la expresión 2.57 al resultado derivado directamente de la teoría original de Kramers.

### 2.3.2. Teoría de Kramers en sistemas con memoria

En el caso de sistemas con memoria, para calcular el tiempo medio de escape de una partícula coloidal activada térmicamente a través de una barrera de potencial, se utiliza un enfoque basado en la ecuación generalizada de Langevin [36] [34]. Para ello, a partir de la ecuación 2.20 en su versión unidimensional, se puede hacer una linealización, alrededor del punto  $x_S = 0$ , donde la fuerza debida al potencial externo se aproxima como  $|\kappa_S|x$  [34] [37]

$$\begin{aligned}\dot{x}(t) &= v(t), \\ \dot{v}(t) &= -\frac{1}{m} \int_0^t \Gamma(t-t')\dot{x}(t')dt' + \frac{|\kappa_S|}{m}x(t) + \frac{1}{m}\xi(t),\end{aligned}\quad (2.58)$$

cuya solución general  $x(t)$ ,  $v(t)$  al tiempo  $t \geq 0$ , dadas las condiciones iniciales  $x(0) = x_0$  y  $v(0) = v_0$ , se puede obtener calculando primero las transformadas de Laplace correspondientes,

$$\begin{aligned}s\tilde{x}(s) - x_0 &= \tilde{v}(s), \\ m[s\tilde{v}(s) - v_0] &= -s\tilde{\Gamma}(s)\tilde{x}(s) + \tilde{\Gamma}(s)x_0 + |\kappa_S|\tilde{x}(s) + \tilde{\xi}(s),\end{aligned}\quad (2.59)$$

donde  $\tilde{x}(s) = \mathcal{L}[x(t)]$ ,  $\tilde{v}(s) = \mathcal{L}[v(t)]$ ,  $\tilde{\Gamma}(s) = \mathcal{L}[\Gamma(t)]$  y  $\tilde{\xi}(s) = \mathcal{L}[\xi(t)]$ . Agrupando términos y luego invirtiendo las transformadas de Laplace, las ecuaciones 2.58 se puede expresar formalmente como,

$$\begin{aligned}x(t) &= \chi_x(t)x_0 + \chi_v(t)v_0 + \frac{1}{m} \int_0^t \chi_v(t-t')\xi(t')dt', \\ v(t) &= \dot{\chi}_x(t)x_0 + \dot{\chi}_v(t)v_0 + \frac{1}{m} \int_0^t \dot{\chi}_v(t-t')\xi(t')dt',\end{aligned}\quad (2.60)$$

siendo

$$\begin{aligned}\chi_x(t) &= 1 + \frac{|\kappa_S|}{m} \int_0^t \chi_v(t') dt', \\ \chi_v(t) &= \mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{m}{ms^2 - |\kappa_S| + s\tilde{\Gamma}(s)} \right],\end{aligned}\quad (2.61)$$

con las condiciones  $\chi_x(0) = 1$ ,  $\dot{\chi}_x(0) = 0$ ,  $\chi_v(0) = 0$  y  $\dot{\chi}_v(0) = 1$ , en donde  $\dot{\chi}_x(t) = \frac{d}{dt}\chi_x(t)$  y  $\dot{\chi}_v(t) = \frac{d}{dt}\chi_v(t)$  representan la derivadas temporales de las funciones  $\chi_x(t)$  y  $\chi_v(t)$  con respecto a su argumento  $t$ , respectivamente, mientras que  $\tilde{\Gamma}(s) = \mathcal{L}[\Gamma(t)]$  denota la transformada de Laplace de la función de memoria  $\Gamma(t)$  y  $\mathcal{L}^{-1}$  la transformada inversa de Laplace. Siguiendo el método descrito en [37], es posible derivar una ecuación de Fokker-Planck efectiva para la densidad de probabilidad  $\rho(x, v, t)$  de las variables  $x$  y  $v$  que obedecen una dinámica no-Markoviana descrita por la GLE 2.58. Dicha ecuación de Fokker-Planck generalizada es

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, v, t) &= \left[ -v \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\bar{\kappa}(t)}{m} x \frac{\partial}{\partial v} \right] \rho(x, v, t) + \frac{\bar{\gamma}(t)}{m} \frac{\partial}{\partial v} [v\rho(x, v, t)] \\ &+ \frac{k_B T}{m^2} \bar{\gamma}(t) \frac{\partial^2}{\partial v^2} \rho(x, v, t) + \frac{k_B T}{m|\kappa_S|} [\bar{\kappa}(t) - |\kappa_S|] \frac{\partial^2}{\partial v \partial x} \rho(x, v, t),\end{aligned}\quad (2.62)$$

en donde

$$\begin{aligned}\bar{\gamma}(t) &= -m \frac{d}{dt} \ln a(t), \\ \bar{\kappa}(t) &= -m \frac{b(t)}{a(t)}, \\ a(t) &= \chi_x(t) \dot{\chi}_v(t) - \dot{\chi}_x(t) \chi_v(t), \\ b(t) &= \dot{\chi}_x(t) \ddot{\chi}_v(t) - \ddot{\chi}_x(t) \dot{\chi}_v(t),\end{aligned}\quad (2.63)$$

estando las funciones  $\chi_x(t)$  y  $\chi_v(t)$  dadas por 2.61.

De forma similar al caso desarrollado por Kramers, se propone el ansatz de 2.35 con las mismas condiciones de frontera. Si sustituimos la ecuación con la función  $F(x, v)$  en la ecuación de Fokker-Planck 2.63 y tomamos  $t \rightarrow \infty$ , se obtiene

$$\begin{aligned}v \frac{\partial}{\partial x} F(x, v) + \frac{\bar{\kappa}}{m} x \frac{\partial}{\partial v} F(x, v) &= \frac{k_B T}{m^2} \bar{\gamma} \frac{\partial^2}{\partial v^2} F(x, v) - \frac{\bar{\gamma}}{m} v \frac{\partial}{\partial v} F(x, v) \\ + \frac{k_B T}{m|\kappa_S|} (\bar{\kappa} - |\kappa_S|) &\left[ \frac{|\kappa_S| x}{k_B T} \frac{\partial}{\partial v} F(x, v) - \frac{mv}{k_B T} \frac{\partial}{\partial x} F(x, v) + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial v} F(x, v) \right]\end{aligned}\quad (2.64)$$

con

$$\begin{aligned}\bar{\kappa} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \bar{\kappa}(t), \\ \bar{\gamma} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \bar{\gamma}(t),\end{aligned}\tag{2.65}$$

donde se toma el limite cuando  $t \rightarrow \infty$  por el interés de quitar la dependencia temporal para encontrar la solución estacionaria.

Lo anterior se puede resolver proponiendo el mismo ansatz de la ecuación 2.40, es decir, una dependencia de  $F(\epsilon)$  únicamente con respecto a la variable  $\epsilon = v - cx$  [36] donde de la misma forma  $c$  es una constante a determinar. Si reemplazamos  $F(\epsilon)$  en 2.64, se obtiene

$$-\left[ c \left( 1 + \frac{\bar{\kappa} - |\kappa_S|}{|\kappa_S|} \right) - \frac{\bar{\gamma}}{m} \right] v \frac{d}{d\epsilon} F(\epsilon) + \frac{|\kappa_S|}{m} x \frac{d}{d\epsilon} F(\epsilon) = \frac{k_B T}{m^2} \left( \bar{\gamma} - \frac{\bar{\kappa} - |\kappa_S|}{|\kappa_S|} cm \right) \frac{d^2}{d\epsilon^2} F(\epsilon),\tag{2.66}$$

y para cumplir que lo anterior sólo sea una función de  $\epsilon$  se debe de cumplir,

$$c = \frac{|\kappa_S|}{cm \left( 1 + \frac{\bar{\kappa} - |\kappa_S|}{|\kappa_S|} \right) - \bar{\gamma}}.\tag{2.67}$$

Las condiciones de frontera en  $F(\epsilon)$  son las mismas que se indican en 2.41. De esta forma la ecuación 2.66 queda reescrita como,

$$-\left[ c(1+q) - \frac{\bar{\gamma}}{m} \right] \epsilon \frac{d}{d\epsilon} F(\epsilon) = \frac{k_B T}{m^2} (\bar{\gamma} - qcm) \frac{d^2}{d\epsilon^2} F(\epsilon),\tag{2.68}$$

con  $q = \frac{\bar{\kappa} - |\kappa_S|}{|\kappa_S|}$ . La solución de esta ecuación diferencial se obtiene de forma muy similar al resultado 2.44,

$$F(\epsilon) = \phi_0 \int_{-\infty}^{\epsilon} \exp \left[ -\frac{c(1+q) - \frac{\bar{\gamma}}{m}}{\frac{2k_B T}{m^2} (\bar{\gamma} - qcm)} z^2 \right] dz,\tag{2.69}$$

en donde el valor de  $\phi_0$  se obtiene a partir de la condición  $F(\epsilon) = 1$  si  $\epsilon \rightarrow \infty$ , cuyo resultado es,

$$\phi_0 = \sqrt{\frac{c(1+q) - \frac{\bar{\gamma}}{m}}{2\pi \frac{k_B T}{m^2} (\bar{\gamma} - qcm)}}.\tag{2.70}$$

El cálculo de  $J_0$  requiere de un procedimiento igual a la integral de la ecuación 2.48, donde se usa la densidad de probabilidad estacionaria, siendo la diferencia más notable

los factores que aparecen en cada caso. Llamaremos

$$O = \frac{c(1+q) - \frac{\bar{\gamma}}{m}}{\frac{2k_B T}{m^2}(\bar{\gamma} - qcm)}, \quad (2.71)$$

al factor dentro de la exponencial en la integral de 2.69. El resultado de integrar por partes  $J_0$  es,

$$\begin{aligned} J_0 &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_0 \int_{-\infty}^v \exp(-O\epsilon^2) d\epsilon \frac{1}{Z} \exp\left\{-\frac{1}{k_B T} \left[\frac{m}{2}v^2 + U(r)\right]\right\} dv, \\ J_0 &= \frac{1}{Z} \phi_0 \exp\left[-\frac{U(0)}{k_B T}\right] \left\{ \int_{-\infty}^v \exp(-O\epsilon^2) d\epsilon \int^v \exp\left[-\frac{m\epsilon^2}{2k_B T}\right] \epsilon d\epsilon \right\}_{-\infty}^{\infty} \\ &\quad + \frac{k_B T}{m} \int_{-\infty}^{\infty} dv \exp\left[-\left(\frac{mv^2}{2k_B T} + O\right)v^2\right], \\ J_0 &= \frac{1}{Z} \phi_0 \exp\left[-\frac{U(0)}{k_B T}\right] \frac{k_B T}{m} \left(\frac{m}{2k_B T} + O\right)^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\pi}, \\ &= \frac{1}{Z} \phi_0 \exp\left[-\frac{U(0)}{k_B T}\right] \frac{k_B T}{m} \left\{ \frac{2\pi k_B T(\bar{\gamma} - qcm)}{m(\bar{\gamma} - qcm) + m^2 \left[c(1+q) - \frac{\bar{\gamma}}{m}\right]} \right\}^{\frac{1}{2}}, \\ &= \frac{1}{Z} \left[ \frac{c(1+q) - \bar{\gamma}/m}{2\pi \frac{k_B T}{m^2}(\bar{\gamma} - qcm)} \right]^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{U(0)}{k_B T}\right] \frac{k_B T}{m} \left[ \frac{2\pi \frac{k_B T}{m^2}(\bar{\gamma} - qcm)}{c} \right]^{\frac{1}{2}}, \\ &= \frac{1}{Z} \frac{k_B T}{m} \left[ \frac{c(1+q) - \bar{\gamma}/m}{c} \right]^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{U(0)}{k_B T}\right]. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Ahora, el cálculo del número de ocupación,  $n_0$ , no cambia con respecto al caso sin memoria si se supone que la partícula se encuentra inicialmente en una situación de equilibrio local dentro del pozo A. Entonces  $n_0$  estará dado por 2.54, de tal forma que el cociente entre  $J_0$  y  $n_0$  es

$$\frac{J_0}{n_0} = \frac{\sqrt{\kappa_A}}{2\pi m} \left[ \frac{c(1+q) - \bar{\gamma}/m}{c} \right]^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta U_A}{k_B T}\right), \quad (2.73)$$

de donde, calculando la raíz positiva de  $c$  y sustituyendo el valor  $q$ , la tasa de salto resultante está dada por la expresión [36],

$$\nu = \frac{\sqrt{\kappa_A}}{2\pi \sqrt{|\kappa_S|}} \left[ \sqrt{\frac{\bar{\gamma}^2}{4m^2} + \frac{\bar{\kappa}}{m}} - \frac{\bar{\gamma}}{2m} \right] \exp\left(-\frac{\Delta U_A}{k_B T}\right), \quad (2.74)$$

la ecuación anterior depende directamente de la forma del kernel de memoria y su

transformada de Laplace además de la forma de la curvatura del potencial de acuerdo al sistema de ecuaciones 2.63. Si hacemos el kernel de memoria igual a una delta de dirac,  $\Gamma(t) = 2\gamma_0\delta(t)$ , se recupera el caso sin memoria que se vio en la el resultado 2.55.

Finalmente, se puede demostrar que en 2.74, el término

$$\Omega \equiv \sqrt{\frac{\bar{\gamma}^2}{4m^2} + \frac{\bar{\kappa}}{m}} - \frac{\bar{\gamma}}{2m}, \quad (2.75)$$

que es una frecuencia de memoria renormalizada, corresponde a la raíz positiva más grande,  $s = \Omega$ , de la ecuación

$$ms^2 + s\tilde{\Gamma}(s) = |\kappa_S|, \quad (2.76)$$

la cual corresponde a uno de los polos de la función  $\tilde{\chi}_v(s) = \mathcal{L}[\chi_v(t)]$  definida en 2.61 [38], mayores detalles de esta derivación se encuentran en el Apéndice A.1. Por consiguiente, la tasa de escape (o de salto) a través de la barrera puede expresarse en forma compacta como

$$\nu = \frac{\sqrt{\kappa_A}}{2\pi\sqrt{|\kappa_S|}}\Omega \exp\left(-\frac{\Delta U_A}{k_B T}\right), \quad (2.77)$$

en donde  $\Omega$  juega el papel de una frecuencia de transmisión difusiva renormalizada por la memoria del sistema.

Con todo lo anterior ya queda descrita una idea general sobre la dinámica de una partícula Browniana, algunas implicaciones de la memoria debido al medio en el que se mueve, las investigaciones actuales sobre este efectos en el problema de Kramers y sus implicaciones. Para abordar el problema de la tasa de tiempo de escape de manera experimental, se necesitará tener una partícula Browniana en un medio que presente efectos de memoria, por ejemplo: los fluidos viscoelásticos. Además de esto, se tiene que someter la partícula a un potencial metaestable de energía, el cual se puede construir a través del uso de pinzas ópticas donde la trayectoria para hacer el respectivo análisis se obtiene mediante videomicroscopía. Con estas ideas en el siguiente capítulo se detallará el proceso experimental para la obtención de un potencial biestable de energía y la captura de trayectorias que servirán para obtener los resultados de Kramers conocidos en un medio sin memoria como el agua. De esta forma nos aseguraremos de que el sistema experimental funciona y se procederá a incluir un fluido viscoelástico.

## Sistema experimental

---

Uno de los métodos más ampliamente usados para investigar de manera experimental procesos de escape por activación térmica es mediante el uso de pinzas ópticas, con las cuales se pueden crear, mediante técnicas de micromanipulación óptica, potenciales con puntos estables, metaestables e inestables que emulen el paisaje de energía considerado en la teoría de escape de Kramers descrita en la sección 2.3 [8]. En el caso del presente trabajo de tesis, se construyó un potencial de doble pozo o potencial biestable mediante el uso de dos pinzas ópticas independientes. En este aspecto es importante conocer los principios de funcionamiento y la implementación de estas herramientas, por lo que en la primera sección se explican de manera muy general las fuerzas ópticas involucradas y el tipo de arreglo experimental para confinar espacialmente una partícula micrométrica suspendida en un fluido transparente. En las siguientes secciones se procede a la descripción del arreglo experimental particular que se utilizó en los experimentos del presente trabajo, se detalla la necesidad de generar un potencial de doble pozo para abordar el problema de Kramers y la manera en la que se procede a la obtención y análisis de datos experimentales. Con todo esto, en la última sección se muestran los resultados obtenidos las transiciones activadas térmicamente de una partícula coloidal esférica inmersa en agua, a través del doble pozo y la comparación con las predicciones de la teoría de Kramers.

### 3.1. Micromanipulación óptica

La forma de manipular partículas micrométricas de un material dieléctrico es mediante el uso de fuerzas ópticas. Estas fueron observadas por primera vez por Arthur Ashkin en 1970 [39]. Estas investigaciones dieron lugar a la descripción física y matemática de la fuerza de gradiente, lo que posteriormente derivó en el desarrollo de las primeras pinzas ópticas. A continuación se hablará de forma muy general sobre el origen y la descripción de estas fuerzas, cómo se pueden generar en la práctica y los métodos experimentales para emplearlas en la implementación de pinzas ópticas.

#### 3.1.1. Fuerzas ópticas

La idea de que la luz ejerce presión sobre los objetos viene desde Johannes Kepler en el siglo XVII, quien sugirió que la cola de los cometas se debía a presión de los rayos solares. Sin embargo nadie pudo demostrar esto hasta que en el siglo XIX James Clerk Maxwell desarrolló la teoría electromagnética donde probó que la luz es una onda electromagnética que puede ejercer presión al propagarse. A inicios del siglo XX con el surgimiento de la teoría cuántica, se encontró que la luz también se comporta como un flujo partículas, las cuales llamamos fotones. De esta forma a cada fotón se le puede asociar un momento lineal que se deriva de la relación de energía donde se involucra la constante de Planck y la frecuencia de la onda,  $E = h\nu$ . Además, tomando en cuenta que los fotones al moverse con velocidad  $c$  tienen energía  $E = cp$ , entonces el momento del fotón es,

$$p = \frac{h\nu}{c}. \quad (3.1)$$

No obstante, al ser esta fuerza demasiado débil<sup>1</sup>, medir la presión ejercida por la luz no fue posible durante muchos años, sin embargo esto cambió con la llegada del láser. Esto se debe a que el láser es una fuente de radiación monocromática y coherente además de concentrar una gran potencia y propagarse en una dirección bien definida en un área efectiva pequeña. Gracias a esto se tendrá un gran flujo de fotones en objetos microscópicos, por lo que a diferencia de los objetos macroscópicos, la presión de radiación deberá ser significativa.

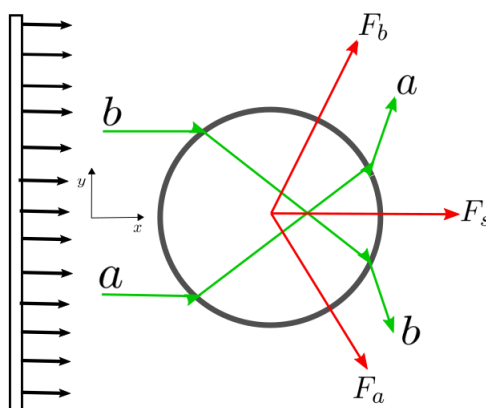
Las fuerzas sobre un objeto dieléctrico debido a la luz pueden dividirse en dos: la fuerza de presión de radiación (también conocida como de esparcimiento) y la de gradiente de la intensidad. En una partícula esférica de diámetro  $d_p$ , las soluciones a las ecuaciones de Maxwell de la interacción de la luz con la materia se conocen como teoría de Lorenz-Mie-Debye. Estas soluciones son muy complejas y tiene dos grandes aproximaciones dependiendo del tamaño del diámetro de la partícula. Cuando el diámetro de la partícula es mucho menor que la longitud de onda del láser ( $d_p \ll \lambda$ ), se hace una aproximación donde las partículas se consideran como un dipolo eléctrico, este es llamado régimen de Rayleigh. El otro extremo es cuando el diámetro de la partícula es mucho mayor a la longitud de onda del láser ( $d_p \gg \lambda$ ), en cuyo caso se puede hacer uso de la óptica geométrica donde se pueden satisfacer las condiciones de la teoría de Mie.

En el caso de la descripción desde la óptica geométrica, consideremos una onda plana de longitud de onda  $\lambda$  que incide sobre una partícula dieléctrica esférica transparente, como se muestra en el diagrama de la Figura 3.1. Tomaremos al índice de refracción del material de la partícula mayor al índice de refracción del medio. De esta forma, el rayo de luz  $a$  incidente sobre la partícula, además de reflejarse sobre su superficie externa

---

<sup>1</sup>El ejemplo mas claro es la presión de radiación solar, esta es  $10^{-11}$  veces menor que la presión atmosférica.

convexa, se refracta dos veces al entrar dentro de la partícula y al salir. Esto provocará un cambio en el momento lineal de  $a$ , lo que a su vez por conservación provocará un cambio en el momento de la partícula en dirección contraria. De esta forma se genera una fuerza opuesta al cambio de momento de la partícula, representada como  $F_a$  en la Figura 3.1. Por la forma de la partícula, si tomamos en cuenta todo el perfil de la onda plana, se encuentra que hay rayos simétricamente iguales respecto al eje paralelo a la dirección de propagación ( $x$ ) del haz que pasa por el centro de la partícula. Por ejemplo, en el caso del rayo  $a$ , tenemos un rayo  $b$  simétricamente igual con respecto a dicho eje, por lo que se genera una fuerza de la misma magnitud de  $F_a$ , la cual nombraremos  $F_b$ . Por consiguiente, las componentes de  $F_a$  y  $F_b$  perpendiculares a la dirección del haz de luz, se cancelarán mutuamente resultando en una componente perpendicular neta igual a cero, mientras que las componentes paralelas al haz contribuyen aditivamente. Esta fuerza neta, denotada como  $F_s$  en la Figura 3.1, empuja a la partícula en la dirección de propagación del haz y es conocida como fuerza de scattering o esparcimiento [39] [40]. Por la simetría del problema, es inmediato notar que se obtiene el mismo resultado al analizar una tercera dimensión espacial en la óptica de rayos.



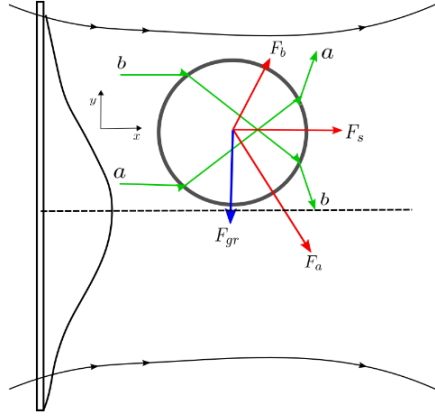
**Figura 3.1:** Fuerzas que actúan sobre una partícula esférica producida por un perfil de intensidad plano. Se obtiene una fuerza  $F_s$  (fuerza de esparcimiento) en dirección de la propagación de la onda.

En el caso de un perfil de intensidad que presenta una dependencia con la posición, como en el caso de una haz Gaussiano, el cambio de momento debido a la luz será mayor en las zonas de mayor intensidad. De la misma forma que en el caso del perfil plano, en la Figura 3.2 el rayo  $b$  se refracta dos veces en la esfera, como resultado se tiene una fuerza  $F_b$  debido al cambio de momento. Sin embargo el rayo refractado  $a$  que viene de una zona de mayor intensidad provocará un incremento mayor en el momento lineal, con lo cual la fuerza resultante  $F_a$  tendrá mayor magnitud en comparación a  $F_b$ . Como consecuencia las componentes de la fuerza perpendiculares a la dirección del haz dependerán de la intensidad del haz de luz, teniendo así una fuerza resultante que apuntará a las zonas de mayor intensidad, la cual llamamos  $F_{gr}$  (fuerza de gradiente)[41] [42].



### 3. SISTEMA EXPERIMENTAL

---



**Figura 3.2:** Fuerzas que actúan sobre una partícula esférica producida por un perfil de intensidad Gaussiano. La fuerza de gradiente apuntará a la región de mayor intensidad siempre que el índice de refracción de la partícula sea mayor que la del medio.

La descripción cualitativa sobre el origen de estas fuerzas ópticas fue lo que llevó a Arthur Ashkin a desarrollar las pinzas ópticas, investigación por la cual le darían el premio Nobel de Física en el año 2018, proveyendo de esta forma un método eficiente para atrapar y confinar partículas microscópicas, células, bacterias y orgánulos, sin dañar los materiales sintéticos o biológicos en los que se encuentran inmersos.

#### 3.1.2. Aproximación dipolar

Cuando el sistema descrito anteriormente se encuentra en el llamado régimen de esparcimiento de Rayleigh, en donde  $d_p \ll \lambda$ , la partícula dieléctrica puede aproximarse como un dipolo puntual, en cuyo caso la polarizabilidad de la partícula está dada por

$$\alpha = n_1^2 \left( \frac{d_p}{2} \right)^3 \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right), \quad (3.2)$$

donde  $n_1$  es el índice de refracción del medio y  $m = \frac{n_2}{n_1}$ , con  $n_2$  el índice de refracción de la partícula. El valor de  $\alpha$  es conocida como relación de Clausius-Mossoti. De esta forma, haciendo uso de la fuerza de Lorentz y las ecuaciones de Maxwell, se obtiene que la fuerza de gradiente dependerá de la intensidad del campo eléctrico,  $\mathbf{E}$ . La fuerza de gradiente proveniente de la interacción de los dipolos inducidos es [43],

$$F_{grad} = \frac{1}{4} \alpha \nabla [|\mathbf{E}|^2] = \frac{2\pi\alpha}{cn_1^2} \nabla I, \quad (3.3)$$

en donde  $I = \frac{1}{2}c\epsilon_0|\vec{E}|^2$  es la intensidad del campo. La fuerza de gradiente es una fuerza conservativa. Por otra parte se tiene que la fuerza de esparcimiento es[43],

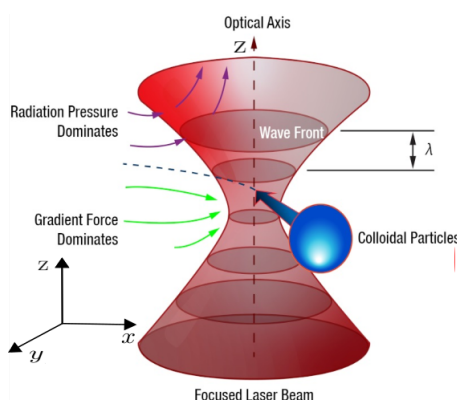
$$F_s = \frac{I\sigma n_1}{c}. \quad (3.4)$$

Observando los valores de  $n_1$  y  $n_2$  se puede ver que el signo de la fuerza de gradiente es positivo si el índice de refracción de la partícula es mayor que la del medio, acercándose a las zonas de mayor intensidad, en caso contrario, la partícula se alejaría de estas zonas.

### 3.1.3. Construcción de una pinza óptica

La fuerza de gradiente y de esparcimiento junto con la fuerza de gravedad pueden ser empleadas para atrapar y manipular partículas [40]. Como ya se vio en la sección 3.1.1, la fuerza de esparcimiento provoca una fuerza neta en dirección de la propagación del haz. Con esta idea se pueden usar haces de luz propagados en dirección contraria entre si, de tal forma que si la fuerza de esparcimiento es la misma en ambas direcciones, entonces la fuerza neta de esparcimiento se anulará, confinando la partícula por efecto de las fuerzas de gradiente [39]. Con la fuerza de gradiente se construyen las pinzas ópticas, esta fuerza es la principal y más conveniente para que con un solo haz láser se atrape una partícula micrométrica.

Si se tiene un único haz tipo Gaussiano fuertemente enfocado en un área muy pe-



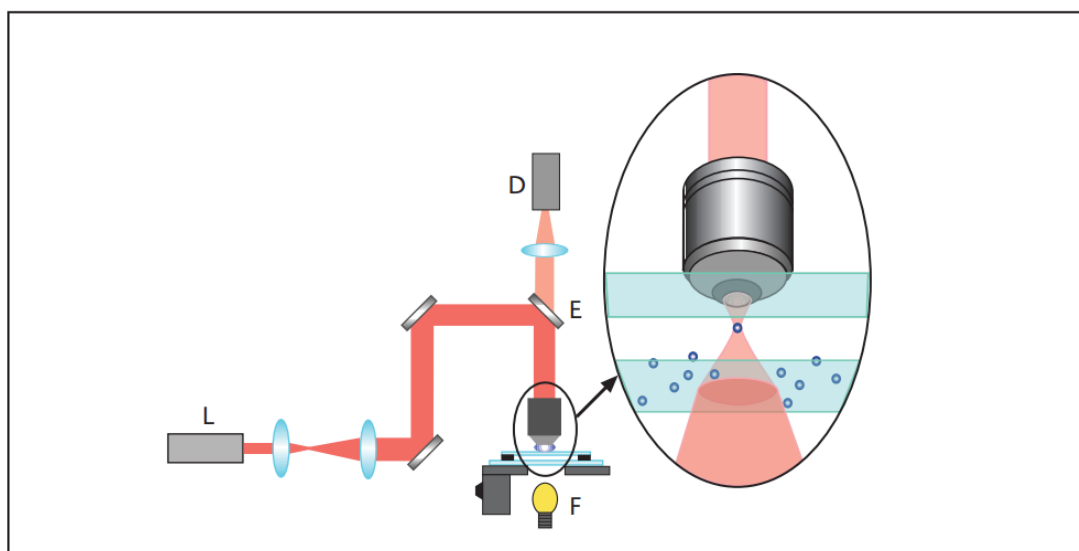
**Figura 3.3:** Fuerza de gradiente y presión de radiación actuando sobre una partícula en una pinza óptica. Imagen obtenida en [44].

queña, la fuerza de gradiente resultante puede ser suficientemente grande para atrapar uno o varios objetos en el centro del haz. Esta fuerza por si sola es mayor que la fuerza de esparcimiento y la gravitatoria, de tal forma que no se necesita un sistema de haces de luz propagándose en distintas direcciones para confinar y manipular un ob-

### 3. SISTEMA EXPERIMENTAL

---

jeto micrométrico [41] [42]. En la Figura 3.3 se muestra esta idea general en las tres dimensiones. El haz convergente fuertemente enfocado forma una cintura en donde la fuerza de gradiente provoca que la partícula se dirija al foco, mientras la presión de radiación empuja a la partícula en la dirección de propagación del haz dirección  $+\hat{z}$ . La fuerza de gravedad actúa en la dirección  $-\hat{z}$ , por lo que ésta contrarresta el efecto de la presión de radiación. Entonces, si la longitud de onda del haz es menor que el diámetro de la partícula, se espera que la fuerza de gradiente domine sobre la de esparramiento y gravedad, resultando en una fuerza restaurativa sobre la partícula dirigida hacia la parte más intensa de la pinza. A esta zona la llamaremos punto de equilibrio.



**Figura 3.4:** Arreglo experimental simple de pinzas ópticas. L: Láser. D: Sistema de detección. E: espejo dicróico. F: Sistema de iluminación y montura. Imagen obtenida en [45].

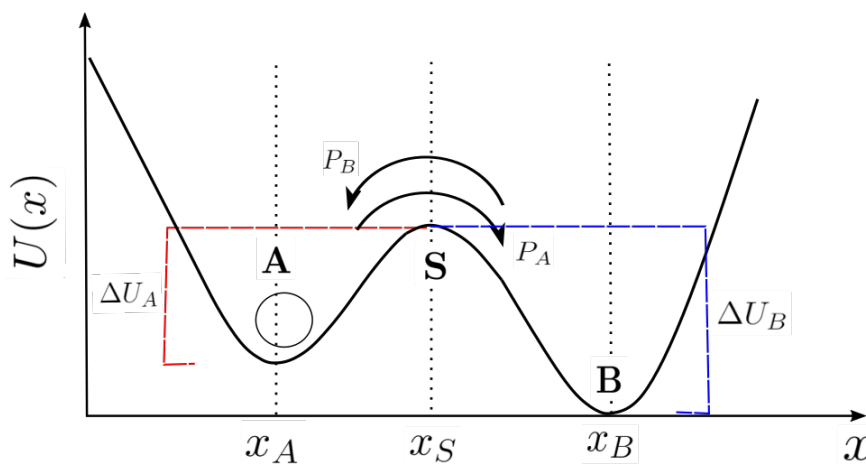
Una forma de tener un haz de este tipo es mediante el uso de un objetivo de microscopio. El montaje más común y relativamente simple en muchos experimentos con pinzas ópticas es el mostrado en la Figura 3.4. Estos tipos de montajes retoman la idea de A. Ashkin et al. donde se usa un objetivo de microscopio de apertura numérica amplia que funciona simultáneamente como sistema de focalización del haz y como sistema para observar la partícula. Por otra parte también se utiliza un sistema para mover la muestra con los objetos microscópicos que se quieren manipular, lo cual resulta más efectivo que desplazar directamente el haz enfocado [46]. En las pinzas ópticas actuales, la montura de la muestra se puede mover en  $x$ ,  $y$ ,  $z$  junto con un sistema de detección. En la Figura 3.4, antes de que el láser (L) llegue al objetivo en muchos arreglos se coloca un sistema de lentes telescópico para expandir el haz, de tal forma que el objetivo pueda enfocar óptimamente la luz. El elemento (D) es un sistema de detección (por ejemplo, una cámara de alta resolución, mediante el cual se puede observar directamente la partícula confinada por la pinza óptica y a partir del cual se puede hacer el registro

de datos, por ejemplo mediante la grabación de videos, para su subsecuente análisis. El elemento (E) es un espejo dicroico, el cual refleja selectivamente la longitud de onda del laser usado para crear la pinza óptica, dirigiendo el haz hacia al objetivo de microscopio y permitiendo el paso del resto del espectro de luz, en particular la iluminación proveniente de una fuente (F), la cual complementa el sistema de detección.

### 3.2. Problema de Kramers en un potencial biestable

Para abordar el problema de escape experimentalmente de manera eficiente en donde no se necesite repetir el proceso con un conjunto de muchas partículas como se menciona en la sección 2.3.1, se utiliza un potencial biestable de energía. En esta sección se detallará el planteamiento de este problema para posteriormente en la sección 3.3 proceder con la descripción del sistema experimental utilizado en este trabajo.

En el caso del sistema descrito por la Figura 2.1, cuando la partícula llega al estado B donde no esta confinada, ésta tendrá una probabilidad nula de alcanzar al punto S como de retornar al punto A. Lo anterior cambia totalmente cuando en el punto B hay otro pozo de profundidad finita similar al punto A, como se muestra en la Figura 3.5. En este caso existe una probabilidad finita diferente de cero,  $P_B > 0$ , de que la partícula regrese al estado inicial en el punto A una vez que haya llegado al punto B.



**Figura 3.5:** Esquema de una partícula en un potencial biestable asimétrico  $U(x)$ . Debido a su movimiento Browniano la partícula salta entre los puntos estables A y B atravesando el punto inestable S. La partícula necesita saltar una barrera de altura  $\Delta U_A$  para llegar a B, con una probabilidad  $P_A$ . La partícula necesita saltar una barrera de altura  $\Delta U_B$  para llegar a A, con una probabilidad  $P_B$ .

En el caso de una reacción química, el punto A de la Figura 3.5 corresponde a un ejemplo de reactivos antes de la reacción mientras que B corresponde a los productos

### 3. SISTEMA EXPERIMENTAL

---

después de la reacción, representando  $x$  la coordenada de reacción. Durante el cruce de A a B la partícula debe superar una barrera de altura  $\Delta U_A = U(x_S) - U(x_A)$ , mientras que para que cruce de B a A debe atravesar una barrera de altura  $\Delta U_B = U(x_S) - U(x_B)$ . Es natural pensar que si  $\Delta U_A < \Delta U_B$ , entonces la tasa  $P_B$  con la que cruza la barrera será menor que la tasa  $P_A$ . Hay dos escalas temporales que aparecen en este problema, siendo el primero el tiempo de equilibrio  $\tau_e$  dentro de los pozos alrededor de los mínimos A y B, es decir, el tiempo que se necesita la partícula para tener una distribución de Maxwell-Boltzmann cuando esta en un punto estable. El otro es el tiempo de escape, que llamaremos  $\tau_K$ , es cual es el tiempo medio que necesita la partícula para ir del pozo A al pozo B. De forma similar, existe el tiempo medio correspondiente para saltar de B a A. Una condición que comúnmente se asume es  $\tau_e \ll \tau_K$ , lo cual nos dice que la partícula en el baño ha alcanzado el equilibrio térmico dentro del pozo en un tiempo muy corto, de esta forma se asegura que son las fluctuaciones térmicas las que ejercen fuerzas estocásticas que impulsan el coloide sobre la barrera. Si  $\Delta U_A \leq \Delta U_B$ , esta separación de escalas temporales debe asegurar que <sup>1</sup>,

$$k_B T \ll \Delta U_A \leq \Delta U_B, \quad (3.5)$$

lo que nos indica que la altura de las barreras debe ser mayor a la energía térmica media de la partícula. En el caso en que la energía térmica fuera mucho mayor que la altura de las barreras, la partícula experimentaría una difusión efectiva confinada dentro del potencial sin proceso de activación térmica. Es importante notar que la separación de las escalas temporales es muy importante en la dinámica de estos modelos. Como ya se ha discutido anteriormente, también es importante tomar en cuenta en la descripción del proceso de escape por activación térmica el tiempo de relajación de momentos de la partícula,  $\tau_m$ , y el tiempo característico de relajación del fluido,  $\tau_0$ . Por un lado,  $\tau_m$  es una escala temporal despreciable en comparación con la del tiempo medio de escape. En cambio, el  $\tau_0$  está asociado a la relajación mecánica de la microestructura elástica en el caso de fluidos viscoelásticos, el cual puede ser comparable con  $\tau_e$  dependiendo de las características específicas del fluido.

Dicho lo anterior, si de forma muy general se considera un pozo biestable asimétrico como el que se muestra en la Figura 3.5, existirán dos tasas de escape,  $\nu_A$  y  $\nu_B$ , de acuerdo a las probabilidades  $P_A$  y  $P_B$  respectivamente. Si se cumple con la condición 3.5, cada una podrá ser analizada de forma independiente, obteniendo el resultado de la ecuación 2.55. En tal caso, se tiene que el tiempo medio para saltar entre los respectivos pozos dependerá de la curvatura de de la región del potencial donde se encuentra en un inicio la partícula y de la curvatura y la altura de la barrera correspondientes.

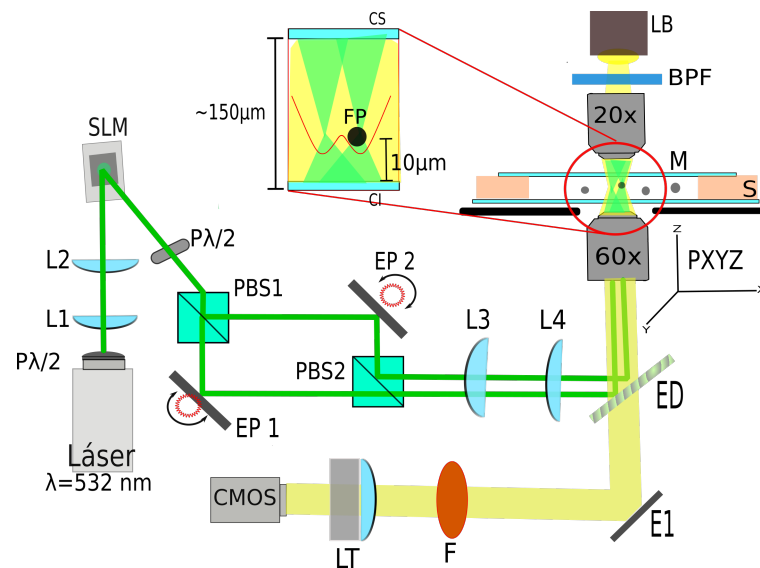
---

<sup>1</sup>La misma condición se tiene cuando  $\Delta U_B \leq \Delta U_A$ .

### 3.3. Arreglo experimental

Para atrapar una microesfera dieléctrica en un pozo biestable como el descrito en la sección 3.2, se utilizan dos pinzas ópticas con polarizaciones ortogonales entre si, las cuales son obtenidas de un solo haz láser a través de un interferómetro Mach-Zehnder. El esquema del sistema óptico experimental se muestra en la Figura 3.6.

En el montaje experimental se utilizó un láser Coherent Verdi-V6 de longitud de onda  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , con el cual se genera un haz que primero pasa por una placa de media onda que controla la potencia del haz generado. El haz posteriormente pasa por un arreglo de lentes ( $L1+L2$ ) que expande el haz para luego ser dirigido a un modulador espacial de Luz (SLM) donde se puede controlar la amplitud y la fase del haz que incide sobre él. La forma en que se modifica el haz a través de este aparato se puede controlar a través de una computadora con un programa hecho con el software MATLAB.



**Figura 3.6:** Arreglo experimental para la generación de un potencial de doble pozo. El sistema se compone de un Láser ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ), 4 lentes;  $L1$ ,  $L2$ ,  $L3$ ,  $L4$ , dos placas de media onda ( $P\frac{\lambda}{2}$ ), un Modulador Espacial de Luz LCOS-SLM (SLM), dos cubos polarizadores (PSM1 y PSM2), dos espejos accionados por piezo (EP1 y EP2), un espejo dicróico (ED) y un objetivo  $60\times$  de inmersión en agua Olympus ( $NA=1.25$ ). El sistema de visualización consiste en un filtro de vidrio coloreado de paso largo de  $570 \text{ nm}$  (F), un lente de tubo (LT), una cámara (CMOS) Basler acA800-510um ( $800 \text{ px} \times 600 \text{ px}$ ), un espejo (E1), el objetivo de  $60\times$ , un condensador  $20\times$  Olympus ( $NA=0.75$ ), un filtro de paso banda [ $315\text{-}710 \text{ nm}$ ] (BPF) y una lámpara de iluminación de luz blanca basada en diodos (LB). La muestra (M) está colocada sobre una plataforma piezo eléctrica (PXYZ). La muestra es construida y sellada con dos portaobjetos (CI y CS) y un separador (S) que deja una distancia entre ellos de  $150 \mu\text{m}$ . La partícula inmersa en el fluido (FP) es atrapada a unos  $10 \mu\text{m}$  sobre la superficie CI.

### 3. SISTEMA EXPERIMENTAL

---

Una vez que el haz pasa por el modulador espacial, éste se dirige a una segunda placa de media onda antes de entrar al interferómetro Mach-Zehnder. Esta parte es muy importante ya que en un arreglo óptico como este se pueden obtener dos haces de luz de polarización ortogonal. El haz pasa por el primero cubo polarizador (PBS1) y este se divide en dos: el haz reflejado y el haz transmitido. El haz transmitido va hacia el primer espejo con piezo (EP1) y de ahí se refleja a un segundo cubo polarizador PBS2 que en esta ocasión sólo transmitirá el haz. El haz reflejado del primer cubo incide sobre el segundo espejo con piezo (EP2) y de ahí sigue su camino hasta reflejarse en el segundo cubo. De esta forma en el segundo cubo salen dos haces de luz con polarización ortogonal. Los espejos tienen una montura de tornillos de alta precisión controlados remotamente a través de un piezoeléctrico D del tal forma que cada haz de luz se puede desplazar de manera independiente dentro de la muestra. Los dos haces pasan a través de un telescopio formado por los lentes L3+L4, lo cual se utilizó para expandir los haces y con ello asegurar que se cubriera en su totalidad la entrada del objetivo de microscopio (60×). Con ayuda de este arreglo y los espejos móviles controlados con actuadores de inercia piezo se puede manipular de manera muy precisa la separación entre ambas pinzas con pasos mínimos de aproximadamente 20 nm. Una vez que los haces salen del telescopio, se reflejan en un espejo dicróico ED y posteriormente entran al objetivo de microscopio de inmersión en agua (60×) y como ya se explicó en la sección 3.1.3, esto sirve como sistema de focalización del haz que genera una pinza óptica. Se evitó que el menisco de agua formado entre la lente del objetivo y el cubreobjetos de la celda de muestra se evaporara mediante un suministro continuo de agua desde un depósito de agua utilizando la acción capilar de un papel óptico [47], asegurando de esta manera la estabilidad del potencial de la pinza óptica por periodos prolongados de tiempo. El resultado es tener en la muestra colocada en una montura PXYZ la formación de dos pinzas ópticas en donde se puede controlar su separación y la posición a través de los espejos EP1 y EP2.

Por otra parte, el sistema de visualización consiste en una lámpara basada en diodos que genera una iluminación de luz blanca, la cual pasa a través de un filtro (BPF) (315-710nm) y posteriormente a un condensador 20× el cual sirve para iluminar la muestra. La luz blanca se transmite a través de la muestra y del espejo dicróico (ED), luego se refleja en el espejo (E1) y pasa por el filtro paso largo de 570 nm (F). Finalmente la luz llega a una lente tubo (LT) con distancia focal  $f = 200$  mm y a una cámara CMOS marca Basler acA800-510um (800 px × 600 px). El tamaño de la imagen proyectada y capturada por la cámara tiene una relación de 69nm/píxel. Mediante videomicroscopía estándar se hace un tracking del centro de masa de la partícula en 2D de los vídeos obtenidos [48, 49].

La celda de la muestra se crea con dos cubreobjetos, entre ellos se coloca parafilm creando una separación de aproximadamente 150  $\mu\text{m}$ . La celda se sella parcialmente con grasa de vacío y se introduce una solución muy diluida de micropartículas en el fluido de interés. La muestra es puesta sobre el objetivo de microscopio que permite enfocar el haz

profundamente en la celda con aberraciones mínimas, permitiendo atrapar la partícula lejos del cubreobjetos inferior. En los experimentos, la partícula quedó atrapada a  $10\ \mu\text{m}$  por encima del cubreobjetos inferior y unos  $140\ \mu\text{m}$  lejos del superior, esto evita las interacciones hidrodinámicas de la partícula con las paredes de la celda. La platina PXYZ formada por un controlador piezoeléctrico tiene una sensibilidad de  $1\ \mu\text{m}$  en las tres direcciones, esto permite trasladar la muestra y atrapar las partículas fácilmente sin necesidad de mover las pinzas ópticas. En el caso en donde sólo se requiera una pinza óptica, se bloquea un camino en el interferómetro de Mach-Zehnder. El sistema de visualización por sí solo, sin hacer uso de la pinza óptica, sirve para registrar la dinámica de una partícula libre, el cual es otro aspecto importante para la caracterización de los parámetros del fluido. En la siguiente sección se describirá el análisis de datos para la obtención del tiempo de escape en el doble pozo así como la comparación con los resultados esperados teóricamente. Lo anterior se realizó primero en un líquido simple como el agua, cuyos resultados son mostrados al final de este capítulo.

### 3.4. Experimento de una partícula en un potencial óptico biestable

En esta parte se describirá de manera muy general la obtención de datos experimentales y su subsecuente análisis para la determinación de los tiempos de escape de una partícula coloidal en un doble pozo. Aunque los resultados mostrados a continuación corresponden al escape en agua, el cual es un líquido puramente viscoso (sin efectos de memoria), el método para obtener los tiempos de escape en un fluido viscoelástico es el mismo.

#### 3.4.1. Videomicroscopía para la obtención de datos

Antes de realizar los experimentos de una partícula confinada por el potencial óptico, primero se analizó el movimiento Browniano libre (sin potencial) de una partícula de poliestireno con diámetro  $d_p = 1.99\ \mu\text{m}$  en agua desionizada (resistividad de  $18.2\ \text{M}\Omega\ \text{cm}$  a  $25^\circ\text{C}$ ), como se muestra en el inset superior Figura 3.7. Esto se hizo con el objetivo de verificar que la relación de Stokes-Einstein 2.5 se satisface experimentalmente con un coeficiente de fricción  $\gamma_0 = 3\pi d_p \eta_0$ , siendo  $\eta_0$  la viscosidad dinámica macroscópica del agua, descartando de esta forma la posible presencia de artefactos debidos al montaje experimental que pudieran afectar la resolución espacial y temporal de las trayectorias en los experimentos con el doble pozo.

La razón de usar partículas de poliestireno en dichos experimentos es poder reducir su velocidad terminal,  $v_s$ , que alcanzan al sedimentar en el fluido<sup>1</sup>, de manera que se lo-

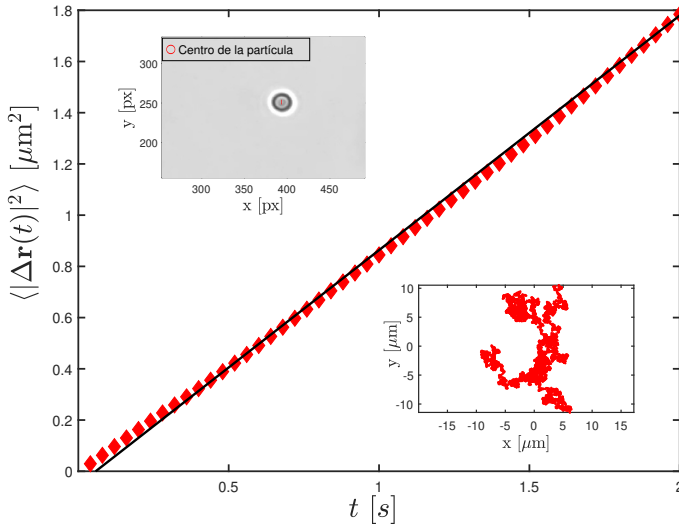
---

<sup>1</sup>En donde  $v_s = \frac{g d_p^2}{18\eta_0}(\rho_e - \rho_f)$ , siendo  $\rho_e$  la densidad de la esfera y  $\rho_f$  la densidad del fluido.



### 3. SISTEMA EXPERIMENTAL

gros tiempos suficientemente largos para grabar vídeos de su movimiento Browniano sin la necesidad de un sistema de tracking muy elaborado. Considerando una partícula de poliestireno ( $\rho_e = 1.05 \text{ g cm}^{-3}$ ) de diámetro  $d_p = 1.99 \text{ }\mu\text{m}$ , en agua ( $\rho_f = 0.997 \text{ g cm}^{-3}$ ), la velocidad terminal es de  $v_s = 0.114 \text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ , con lo que el tiempo que tardará en recorrer una distancia  $\Delta x = d_p/2$  que permita seguir visualizando su movimiento es  $t = \Delta x/v_t \approx 8.8 \text{ s}$ . En comparación, si la partícula fuese de sílice ( $\rho_e = 2.05 \text{ g cm}^{-3}$ ), la velocidad terminal es,  $v_s = 3.68 \text{ }\mu\text{m s}^{-1}$  entonces  $t \approx 0.27 \text{ s}$ . Por lo tanto, al necesitar videos suficientemente largos y debido a las limitantes sobre el controlador piezoeléctrico en el eje vertical, la justificación de usar poliestireno y no sílice en los experimentos de partícula libre es por la sedimentación lenta debido al peso del material.



**Figura 3.7:** Desplazamiento cuadrático medio de una partícula de poliestireno ( $\diamond$ ) con  $d_p = 1.99 \text{ }\mu\text{m}$  a  $T = 22^\circ\text{C}$ . La línea continua representa el ajuste lineal de la forma,  $\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 \rangle = 4D_0t$ . Insets: Imagen del tracking del centro de masa de la partícula en pixeles [px] (panel superior) y trayectoria completa 2D de una partícula libre [ $\mu\text{m}$ ] (panel inferior).

A partir de las trayectorias del centro de masa de la partícula, se calcula el desplazamiento cuadrático medio, el cual está descrito por la ecuación 2.4 cuando  $N = 2$  y  $t \gg m/\gamma_0$  (límite sobreamortiguado)

$$\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 \rangle = 4D_0t, \quad (3.6)$$

sin embargo para datos experimentales, en la mayoría de los casos no se tiene un conjunto considerable de trayectorias para hacer una estadística de su varianza a un mismo tiempo  $t$ , por lo que no es posible hacer un promedio de ensembles como se requiere en la ecuación 3.6. El método recomendable para hacer el análisis del MSD con una sola trayectoria es mediante un promedio temporal. Para ello se toma como

referencia un tiempo inicial  $t_0$  en la trayectoria de la partícula y se define un intervalo de tiempo de duración  $\tau$  a partir de él, es decir  $[t_0, t_0 + \tau]$ . Posteriormente, se recorre dicho intervalo a lo largo de la trayectoria de la partícula barriendo todos los posibles valores de  $t_0$ . En cada paso que se realiza, se calcula el módulo al cuadrado de la diferencia de la posición al tiempo  $t_0 + \tau$  menos la posición al tiempo  $t_0$ , es decir,  $|\mathbf{r}(t_0 + \tau) - \mathbf{r}(t_0)|^2$ . Finalmente, se calcula el MSD mediante el promedio temporal

$$\langle |\Delta \mathbf{r}(\tau)|^2 \rangle_{t_0} = \frac{1}{t_f - \tau} \int_0^{t_f - \tau} dt_0 |\mathbf{r}(t_0 + \tau) - \mathbf{r}(t_0)|^2, \quad (3.7)$$

en donde el cálculo de  $\langle \dots \rangle_{t_0}$  se realiza sobre el intervalo de tiempo  $[0, t_f - \tau]$  para un valor dado de  $\tau$ , siendo  $t_f$  la duración total de la trayectoria.

Hay que notar que conforme  $\tau$  aumente, en el intervalo  $[0, t_f - \tau]$  la estadística de los promedios en 3.7 irá disminuyendo considerablemente, pudiendo dar lugar a artefactos numéricos en el comportamiento del MSD para valores de  $\tau$  comparables con  $t_f$ . Para solucionar este problema, lo ideal es acotar el valor máximo de  $\tau$  a  $\tau_{max} = n\Delta t$ , siendo  $n$  el entero más cercano a  $\sqrt{t_f/\Delta t}$ , con  $\Delta t = 0.04$  s el inverso de la frecuencia de muestreo en los experimentos de partícula libre (25 Hz). Usando el método anteriormente descrito, se obtuvo el MSD experimental de una partícula libre en agua mostrado con puntos rojos en Figura 3.7 a partir de su trayectoria en 2D (inset inferior Figura 3.7).

Con un ajuste lineal del MSD experimental de acuerdo a la ecuación 3.6, se obtiene el valor del coeficiente de difusión de la partícula,  $D_0 = 0.869 \pm 0.5 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ , a una temperatura de  $T = 22^\circ\text{C}$ . Los resultados de este análisis se muestran en la figura 3.7. Finalmente, usando la ecuación 2.5, se encuentra que el valor de la viscosidad del agua es  $\eta_0 = 0.0011 \pm 0.0007$  Pa s. Este resultado es muy importante, ya que de esta forma se asegura la precisión del sistema y que tanto el procedimiento como las condiciones experimentales sobre la partícula están libres de interacciones hidrodinámicas, entre otros efectos, las cuales cambiarían sustancialmente el valor de la viscosidad del agua cerca de las superficies de la celda muestra. Puesto que se observa que esto no ocurre en el caso de la partícula libre, se asegura que el sistema experimental funciona para los objetivos propuestos.

### 3.4.2. Reconstrucción del potencial óptico biestable

Como ya se ha discutido, la manipulación de cada pinza es posible con ayuda de los espejos actuados por piezoeléctrico, lo que permite buscar mediante un ajuste mecánico fino una distancia óptima de separación entre los pozos que resulte en un potencial biestable de energía para la partícula esférica. En general, hay dos situaciones relevantes, siendo la primera cuando los pozos están muy cercanos uno del otro, en cuyo caso el potencial biestable no se forma adecuadamente. En particular, en la parte donde

### 3. SISTEMA EXPERIMENTAL

---

se espera el punto inestable **S** de la barrera aparece un tercer mínimo local [50, 51]. En cambio, si los pozos están muy alejados, cada pozo actúa como un solo potencial armónico independiente y la partícula no es capaz de transitar entre ambos mínimos. En la práctica, se encontró que las pinzas deben estar separadas por aproximadamente  $0.7 \mu\text{m}$ , lo cual puede variar un poco dependiendo de la elaboración de la muestra, la partícula atrapada, la alineación del objetivo de microscopio y espejos móviles o el líquido usado [50]. Una vez que se colocaron en agua partículas de sílice de diámetro  $d_p = 0.99 \mu\text{m}$ , se atrapó una sola de éstas con las pinzas ópticas a  $10 \mu\text{m}$  de la superficie inferior de la pared interior de la celda de muestra y a una temperatura constante  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se grabaron vídeos de duración total de alrededor de 30 minutos a una frecuencia de muestreo de 1000 Hz con un tiempo de exposición de  $60 \mu\text{s}$  para una misma partícula a diferentes potencias medidas en la entrada del objetivo de microscopio. Se usaron potencias de  $1.3 \pm 0.05 \text{ mW}$ ,  $1.53 \pm 0.05 \text{ mW}$ ,  $1.71 \pm 0.05 \text{ mW}$ , las cuales serán referenciadas como experimentos **I<sub>a</sub>**, **II<sub>a</sub>** y **III<sub>a</sub>** respectivamente. Para la obtención de los datos de interés en los tiempos medios y el potencial de energía esculpido experimentalmente, se trazó un histograma a partir de la trayectoria 2D de la partícula, con lo cual se puede determinar la densidad de probabilidad de su posición  $\mathbf{r} = (x, y)$ ,  $\rho_0(x, y)$ . Considerando la expresión para la densidad de probabilidad estacionaria 2.18, integrando sobre todos los posibles valores de las velocidades e invirtiendo, se puede expresar la energía potencial en 2D en términos de  $\rho_0(x, y)$  como,

$$U(x, y) = -k_B T \ln \left[ Z \rho_0(x, y) \right], \quad (3.8)$$

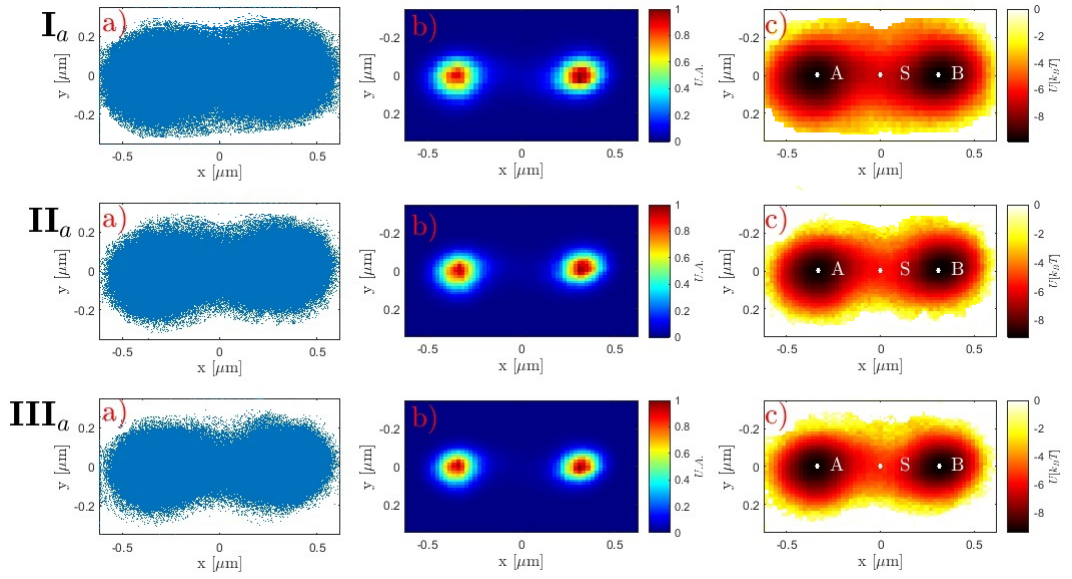
con lo cual se puede obtener el potencial en términos de la energía térmica del sistema,  $k_B T$ , y de la distribución de equilibrio de la posición de la partícula. Por conveniencia, el siguiente paso consiste en alinear y rotar tanto el histograma como el respectivo potencial 2D para que de esta forma los dos puntos estables **A** y **B** y el punto inestable **S**, estén alineados sobre el mismo eje. Este análisis para los tres distintos potenciales, etiquetados se encuentran en la Figura 3.8.

Hasta este paso se ha considerado el potencial bidimensional que actúa sobre la partícula. Sin embargo, en la práctica una descripción reducida basada en un modelo unidimensional permite una comparación directa entre los resultados experimentales con el análisis teórico. El problema bidimensional se puede reducir al unidimensional si solamente se considera el movimiento de la partícula a lo largo del eje que pasa por los puntos **A**, **B** y **S**, es decir  $U(x, y = 0) = U(x)$ . El desacoplamiento entre la dinámica a lo largo de  $x$  y  $y$  se puede justificar con la isotropía de los pozos individuales que se usan para formar la pinza óptica, observando que a lo largo de distintos ejes, la reconstrucción del potencial de energía a partir de la densidad de probabilidad forma aproximadamente un potencial armónico. En el caso de una partícula coloidal en un fluido Newtoniano sometida a un potencial armónico de la forma,  $U(x) = \frac{1}{2} \kappa x^2$ , se puede obtener el valor del MSD a partir de la ecuación de Langevin y haciendo uso de las propiedades del ruido Gaussiano, entonces replicando los pasos descritos en la

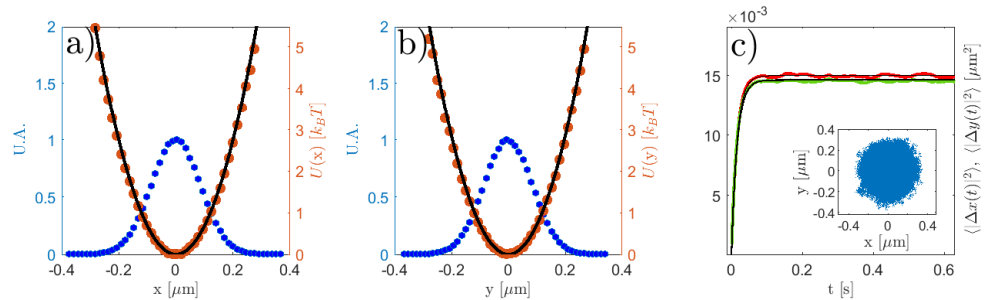
sección 2.1.1 se obtiene que en el régimen sobreamortiguado el MSD en una dimensión es,

$$\langle |\Delta x^2(t)| \rangle = \frac{2k_B T}{\kappa} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\kappa t}{\gamma_0}\right) \right], \quad (3.9)$$

donde se observa que cuando  $t$  crece, el valor del MSD tiende a un valor constante.

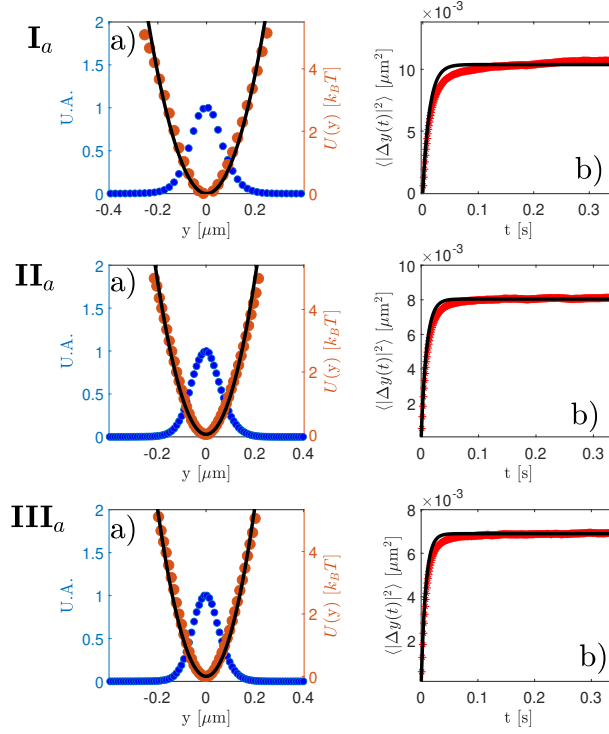


**Figura 3.8:** Reconstrucción del potencial de energía para los tres experimentos en agua ( $\text{I}_a$ ,  $\text{II}_a$ ,  $\text{III}_a$ ). a) Trayectoria 2D de la partícula. b) Histograma 2D de la partícula. c) Potencial  $U(x, y)$  de energía donde se muestran los puntos estables **A**, **B** y el punto de inestabilidad **S** alineados sobre el mismo eje horizontal



**Figura 3.9:** Las figuras a) y b) muestran la distribución de probabilidad y reconstrucción de potencial de energía en las direcciones  $x$  y  $y$  respectivamente para una partícula confinada por una sola pinza óptica, la línea negra muestra el ajuste armónico del potencial. c) MSD de la partícula confinada en dirección  $x$  (rojo) y en dirección  $y$  (verde), las líneas negras muestran el ajuste del MSD de acuerdo a la ecuación 3.9. Inset: Trayectoria 2D de la partícula confinada.

### 3. SISTEMA EXPERIMENTAL



**Figura 3.10:** Las figuras a) muestran la distribución de probabilidad (puntos azules) y el potencial reconstruido (puntos marrones) a partir de las trayectorias en  $y$  para el doble pozo en agua de los experimentos  $\mathbf{I}_a$ ,  $\mathbf{II}_a$ ,  $\mathbf{III}_a$  respectivamente. La línea negra muestra un ajuste armónico del potencial. Se calculó en las correspondientes figuras b) el MSD y su respectivo ajuste en la dirección  $y$  de cada experimento.

Para una partícula de sílice  $d_p = 0.99 \mu\text{m}$  en agua confinada por una sola pinza óptica utilizando el sistema experimental de la sección 3.3, esto último se ilustra en la Figura 3.9 a) y b) en las direcciones  $x$  y  $y$  respectivamente, donde los puntos azules son una distribución de probabilidad Gaussiana y los puntos marrones son aproximadamente potenciales armónicos. Por lo tanto el movimiento Browniano se puede comparar calculando el MSD en ambos ejes y deben ser aproximadamente los mismos en ambas direcciones, como se muestra en la Figura 3.9 c), rojo para la dirección  $x$  y verde para la dirección  $y$ , el inset muestra la trayectoria 2D del pozo individual. En la Figura 3.9 se calcularon los ajustes del potencial de energía y el MSD (ecuación 3.9) en  $x$  y  $y$ . Los valores de la constante de la pinza son,  $\kappa_x = 0.56 \text{ pN } \mu\text{m}^{-1}$  y  $\kappa_y = 0.575 \text{ pN } \mu\text{m}^{-1}$ , mostrando que el pozo individual es aproximadamente simétrico.

Otro punto para justificar el desacoplamiento de la dirección  $x$  de la dirección  $y$  es tomar las trayectorias alineadas del doble pozo a lo largo de esta dirección. La reconstrucción del potencial y el cálculo del MSD dan los mismos resultados que el de una

sola pinza en dirección  $y$ , esto se puede observar en la Figura 3.10 para los tres respectivos experimentos,  $\mathbf{I}_a$ ,  $\mathbf{II}_a$ ,  $\mathbf{III}_a$ . En la Figura 3.10 los desplazamientos cuadráticos medios en la dirección  $y$  tienden a un valor constante conforme  $t$  crece, además este valor disminuye al aumentar la potencia del láser. Los ajustes del potencial y el MSD a lo largo del eje  $y$  replican los resultados esperados de una partícula en un solo potencial armónico, por lo que se puede concluir que el movimiento 2D de la partícula en el plano  $x - y$  puede descomponerse en los movimientos unidimensionales a lo largo de  $x$  y  $y$  de manera independiente.

En ese sentido, en los cortes a lo largo del eje  $x$  de los potenciales 2D a cada potencia usada se obtiene un potencial con la respectiva trayectoria que pasa por los puntos críticos A, B y S. Para la comparación de los resultados experimentales con un modelo teórico es importante conocer la forma exacta de este potencial en 1D, el cual se propone como una doble Gaussiana,

$$U(x) = u_1 \exp \left[ -\frac{(x - \mu_1)^2}{\sigma_1^2} \right] + u_2 \exp \left[ -\frac{(x + \mu_2)^2}{\sigma_2^2} \right], \quad (3.10)$$

donde  $u_{1,2}$ ,  $\mu_{1,2}$  y  $\sigma_{1,2}$  son parámetros libres. De esta forma los valores de los parámetros de los ajustes correspondientes se muestran en la Tabla 3.1 y los ajustes (líneas sólidas) de los datos experimentales (círculos), se muestran en la Figura 3.11.

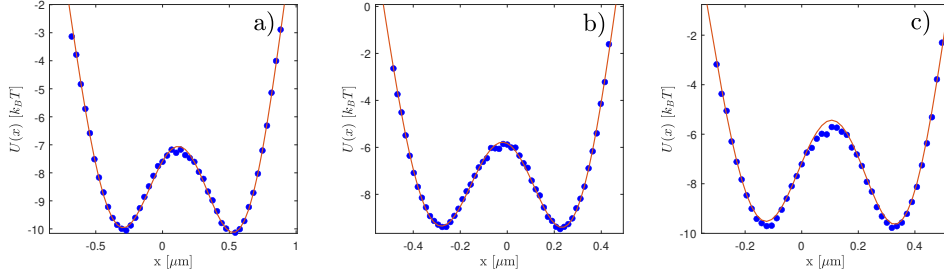
Parámetros	$\mathbf{I}_a$	$\mathbf{II}_a$	$\mathbf{III}_a$
$u_1 [k_b T]$	$-19.65 \pm 2.57$	$-25.14 \pm 2.39$	$-22.34 \pm 3.3$
$\mu_1 [\mu\text{m}]$	$0.5851 \pm 0.016$	$0.273 \pm 0.009$	$0.356 \pm 0.008$
$\sigma_1 [\mu\text{m}]$	$0.4936 \pm 0.024$	$0.31 \pm 0.014$	$0.253 \pm 0.013$
$u_2 [k_b T]$	$20.05 \pm 2.76$	$-26.09 \pm 3.72$	$-23.1 \pm 3.62$
$\mu_2 [\mu\text{m}]$	$0.338 \pm 0.012$	$0.308 \pm 0.007$	$0.142 \pm 0.006$
$\sigma_2 [\mu\text{m}]$	$0.5394 \pm 0.030$	$0.347 \pm 0.019$	$0.29 \pm 0.0184$
$u_0 [k_b T]$	$10.78 \pm 2.943$	$17.61 \pm 3.94$	$14.1 \pm 3.8$

**Tabla 3.1:** Parámetros estimados del doble potencial Gaussiano para los tres experimentos con distinta potencia en agua. Los datos de la figura 3.11 fueron ajustados de acuerdo al modelo de la ecuación 3.10 utilizando procedimientos estándar de mínimos cuadrados no lineales.

### 3.4.3. Estimación de tiempos medios de escape

Para estimar el tiempo medio de escape de la partícula se utiliza su trayectoria  $x(t)$  en 1D a lo largo del tiempo, como se muestra en la Figura 3.12a), en donde se pueden apreciar sus transiciones estocásticas por activación térmica entre las dos posiciones metaestables A y B, saltando a través del punto inestable S de la barrera. Por lo tanto, conociendo la localización precisa de los puntos de equilibrio **A**, **B** y **S**, se puede calcular de manera directa, a partir de la trayectoria, el tiempo en que una partícula transita

### 3. SISTEMA EXPERIMENTAL



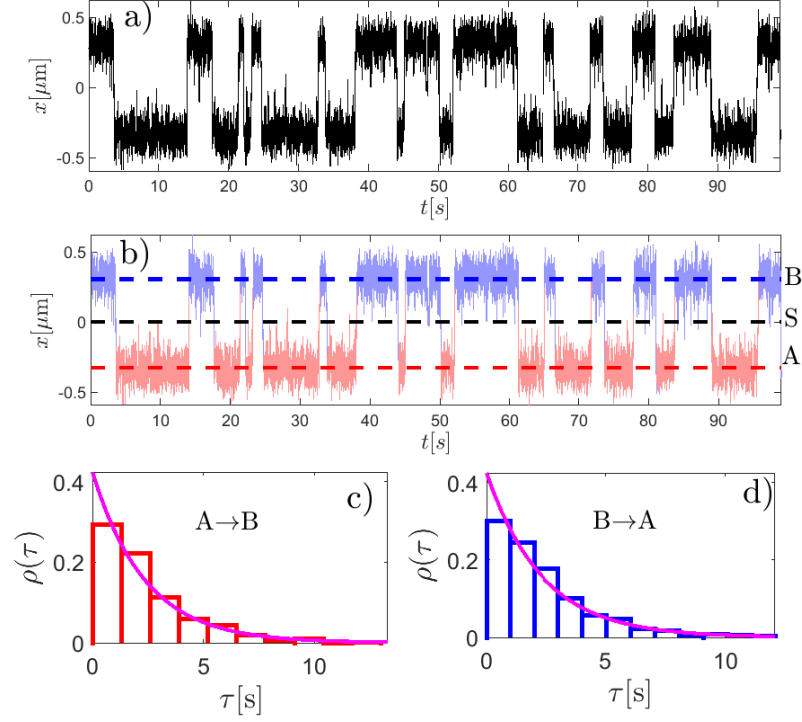
**Figura 3.11:** Detalles de los potenciales experimentales en unidades  $k_B T$  a 3 distintas potencias. Las figuras a), b) y c) corresponden a los experimentos **I<sub>a</sub>**, **II<sub>a</sub>** y **III<sub>a</sub>** respectivamente. Los círculos representan la curvas experimentales, la línea continua corresponde al ajuste no lineal doble Gaussiano de la ecuación 3.10 con los parámetros de la tabla 3.1.

de un pozo a otro. Esto se hace definiendo una vecindad  $\delta_x$  alrededor de los puntos estables, de esta forma se cuenta el tiempo en que la partícula pasa de una vecindad a otra. Los resultados dependerán mucho de el ancho de esta vecindad, con lo que se buscará que esta longitud este relacionada y sea proporcional a la desviación estándar de la partícula respecto al punto de equilibrio, es decir  $\delta_x = \sigma$ , donde  $\sigma$  es la desviación estándar de las trayectorias alrededor de los pozos **A** y **B**. El valor de  $\delta_x$  es diferente en cada pozo y en todos los experimentos, particularmente dependerá de la asimetría del doble pozo y la potencia del láser usada. En la Figura 3.12 b) se ilustra este método para estimar los tiempos de escape correspondiente a estos puntos de equilibrio. Cada uno de los pozos es etiquetado con un color distinto y se muestra cuando se considera que la partícula tuvo una transición, entonces la duración de una trayectoria en el pozo **A** o **B** esta caracterizado por ese rango de tiempo antes de cambiar de color (saltar).

De esta manera, en un solo experimento para un perfil de potencial dado, se obtienen dos listas de tiempo que corresponden a los eventos de **A** a **B** y de **B** a **A** respectivamente. El tiempo de cruce de la barrera,  $\tau_{\text{exp}}$ , se define como el tiempo promedio que la partícula pasa en equilibrio dentro de un pozo dado más el tiempo para saltar espontáneamente sobre la barrera para finalmente alcanzar la vecindad del mínimo de energía contigua. En las Figuras 3.12 c) y d) se muestra los histogramas normalizados de los tiempos de transición del pozo **A** (rojo) y pozo **B** (azul). Mediante una estimación de máxima verosimilitud utilizando un modelo exponencial, se encuentra que la distribución de  $\tau$  está bien descrita por,

$$\rho(\tau) = \frac{1}{\tau_{\text{exp}}} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{\text{exp}}}\right) \quad (3.11)$$

con  $\tau_{\text{exp}}$  el tiempo medio de cruce. La distribución 3.11 tiene sentido tomando en cuenta que un comportamiento exponencial sugiere que los saltos activados pueden considerarse como un proceso de Poisson [7], además de anteriormente ser obtenidos de manera experimental [8]. El ajuste de esta distribución se muestra con las líneas magentas



**Figura 3.12:** Cálculo experimental de los tiempos de transición. a) Segmento de la trayectoria a lo largo del tiempo sobre el eje  $x$ , obtenida de la rotación y alineación de los potenciales 2D. b) Esquematización del cálculo de tiempos medios a partir de los puntos estables **A**, **B** y el punto inestable **S**. Según el criterio de salto, las secciones de trayectoria que se consideran en el pozo alrededor del punto **A** antes de saltar son representadas en color rojo, las que están alrededor del pozo del punto **B** son representadas en color azul. Se toma el tiempo de transición en cada sección de trayectoria hasta que cambia de color (salta). c) Histogramas normalizados de los tiempos de salto de **A** a **B**, y d) de **B** a **A** respectivamente. La línea continua magenta representa la estimación de máxima verosimilitud dado por la ecuación 3.11. El experimento correspondiente a estos datos es el  $\mathbf{I}_a$ .

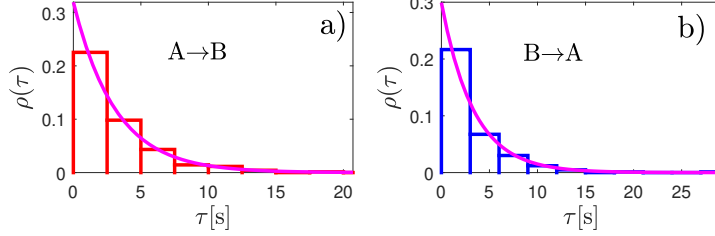
continuas de las Figuras 3.12 c) y d). El caso de las Figuras 3.12 corresponde al experimento  $\mathbf{I}_a$ . En las Figuras 3.13 y 3.14 se ilustran sólo los histogramas y ajustes de los saltos correspondientes a los experimentos  $\mathbf{II}_a$  y  $\mathbf{III}_a$  respectivamente. En todos los casos, se observa que los histogramas de los tiempos de salto pueden ser ajustados a la exponencial de la ecuación 3.11. Por lo tanto, los saltos activados a través de S son un proceso de Poisson [7], es decir, saltos consecutivos, por ejemplo de A a B y luego de B a A, son independientes uno del otro. Los tiempos experimentales calculados por este método se encuentran reportados en la Tabla 3.2 como  $\tau_{\text{exp}}$ .

Para poder comparar con tiempos teóricos de acuerdo a la teoría de Kramers según

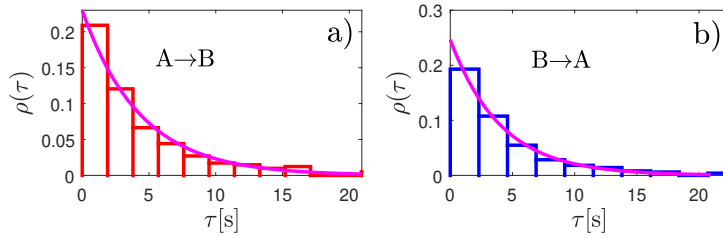


### 3. SISTEMA EXPERIMENTAL

---



**Figura 3.13:** Histogramas normalizados de los tiempos de salto. a) De **A** a **B**, y b) de **B** a **A** respectivamente. La línea continua magenta representa la estimación de máxima verosimilitud dado por la ecuación 3.11. El experimento correspondiente a estos datos es el **II<sub>a</sub>**.



**Figura 3.14:** Histogramas normalizados de los tiempos de salto. a) De **A** a **B**, y b) de **B** a **A** respectivamente. La línea continua magenta representa la estimación de máxima verosimilitud dado por la ecuación 3.11. El experimento correspondiente a estos datos es el **III<sub>a</sub>**.

la ecuación 2.57, se necesitan los valores de las curvaturas del potencial, la altura de la barrera y el coeficiente de fricción  $\gamma_0$ . Para obtener las curvaturas del potencial en los puntos estables e inestables, se requiere calcular la primera y la segunda derivada del ajuste doble Gaussiano

$$\frac{\partial}{\partial x} U(x_{\{A,B,S\}}) = 0, \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} U(x_{\{A,B,S\}}) = \kappa_{\{A,B,S\}}. \quad (3.13)$$

Como el potencial depende de todos los parámetros libres, se debe hacer una estimación de los errores en el cálculo de las  $\kappa$  y la  $\Delta U_{A,B}$ . De esta forma, se puede obtener el valor teórico del tiempo medio de salto tomando en cuenta tales errores experimentales. Los valores estimados así como los errores de las curvaturas, la altura de los pozos, y los valores teóricos esperados se encuentran la Tabla 3.2 para cada uno de los experimentos. Para el cálculo de los errores se toman distintos valores de los parámetros del potencial doble Gaussiano, estos parámetros son los que caen dentro de

los rangos de errores de la Tabla 3.1 de acuerdo a una distribución normal. Es decir, se toma un número que caiga dentro del valor esperado y el intervalo del ajuste y este se usa como el parámetro de variación en el cálculo de las  $\kappa_{A,B,S}$  y la altura de la barrera. Por ejemplo, para el caso del experimento **I<sub>a</sub>**, el primero valor es  $u_1 = -19.65 \pm 2.57$ , entonces para considerar todos los errores se toma un valor  $u'_1 = -19.5 \pm 2.57N(0, 1)$  donde  $N(0, 1)$  es una distribución normal. Esto se realiza en los otros 6 parámetros obteniendo así un potencial que está dentro del rango de errores del ajuste. A partir de este potencial se obtienen valores particulares de  $x_{\{A,B,S\}}$ ,  $\kappa_{\{A,B,S\}}$  y  $\Delta U(x_{\{A,B,S\}})$ . El resultado al repetir este proceso una cantidad considerable de veces, es una distribución de valores posibles para  $x_{\{A,B,S\}}$ ,  $\kappa_{\{A,B,S\}}$ ,  $\Delta U(x_{\{A,B,S\}})$  y  $\tau_K$  que se pueden ajustar a una distribución de Poisson. Esto último explica la razón de tener rangos asimétricos en el cálculo de los errores en estas cantidades, lo cual se puede observar en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2:** Valores de las curvaturas de cada pozo,  $\kappa_{A,B}$ , de la curvatura del punto inestable,  $\kappa_S$  y de la altura de la barrera  $\Delta U_{A,B}$  para una partícula de sílice de  $d_p=0.99 \mu\text{m}$  en agua sometida a un potencial biestable óptico. Se muestra el tiempo experimental  $\tau_{exp}$  y teórico  $\tau_K$ .

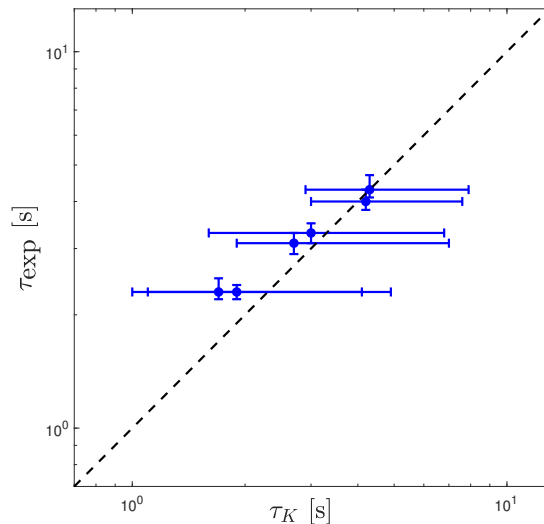
Exp.	$\kappa_{A,B}$ ( $p\text{N}\mu\text{m}^{-1}$ )	$\kappa_S$ ( $p\text{N}\mu\text{m}^{-1}$ )	$U_{A,B}$ ( $k_B T$ )	$\tau_{exp}$ (s)	$\tau_K$ (s)
<b>I<sub>a</sub></b>	<b>0.58</b> [0.52, 0.65]	<b>-0.48</b> [-0.53, -0.43]	<b>2.76</b> [2.12, 3.53]	<b>2.3</b> [2.2, 2.5]	<b>1.7</b> [1.0, 4.1]
	<b>0.69</b> [0.62, 0.76]		<b>2.95</b> [2.28, 3.75]	<b>2.3</b> [2.2, 2.4]	<b>1.9</b> [1.1, 4.9]
<b>II<sub>a</sub></b>	<b>0.71</b> [0.62, 0.80]	<b>-0.58</b> [-0.66, -0.50]	<b>3.35</b> [2.58, 4.33]	<b>3.3</b> [3.1, 3.5]	<b>2.7</b> [0.9, 7.0]
	<b>0.81</b> [0.73, 0.90]		<b>3.58</b> [2.93, 4.28]	<b>3.1</b> [2.9, 3.3]	<b>3.0</b> [1.6, 6.8]
<b>III<sub>a</sub></b>	<b>0.85</b> [0.75, 0.99]	<b>-0.86</b> [-0.94, -0.79]	<b>4.33</b> [3.78, 4.85]	<b>4.3</b> [4.1, 4.7]	<b>4.2</b> [3.0, 7.6]
	<b>1.00</b> [0.90, 1.12]		<b>4.40</b> [3.85, 4.95]	<b>4.0</b> [3.8, 4.3]	<b>4.3</b> [2.9, 7.9]

En la Figura 3.15 se gráfica el tiempo obtenido de los experimentos  $\tau_{exp}$  contra el tiempo teórico de acuerdo a la teoría de Kramers,  $\tau_K$  dado por la ecuación 2.57. La línea punteada representa el acuerdo perfecto entre teoría y experimento. En la figura podemos comprobar que la teoría de Kramers para el proceso de escape por activación térmica predice de manera satisfactoria los resultados para los tiempos medios de salto en un potencial óptico biestable de una partícula coloidal en agua, algo que ya es bien conocido y replicado en la literatura [7, 8, 52]. Con esto podemos asegurar que el sistema experimental para la generación del potencial biestable funciona de forma correcta, lo que permitirá estudiar el proceso de escape de la partícula por activación térmica de manera directa descartando la presencia de artefactos experimentales.

En los resultados anteriores se puede notar que en los tiempos medios de salto para las barreras a potencias más bajas (experimento **I<sub>a</sub>**), la teoría de Kramers presenta errores más notables en comparación a los experimentos con barreras más altas (experimento **II<sub>a</sub>** y **III<sub>a</sub>**). Como ya se discutió en la sección 3.2, cuando la barrera de energía es baja en comparación con  $k_B T$ , el proceso de escape de un pozo metaestable puede presentar diferencias significativas con respecto a la teoría de Kramers [53]. Procesos

### 3. SISTEMA EXPERIMENTAL

---



**Figura 3.15:** Tiempos medios de cruce experimentales contra tiempos teóricos esperados de acuerdo a la teoría de Kramers para una partícula en agua en un potencial biestable. Los datos de los tiempos medios son los registrados en la tabla 3.2.

de escape por activación térmica con barreras de energía bajas, han sido investigados en diversos contextos [54, 55, 56].

Para abordar el problema de las transiciones activadas térmicamente de una partícula coloidal esférica en un potencial óptico biestable en un medio no Markoviano, surge la necesidad de utilizar un fluido complejo que de lugar a memoria en el movimiento de la partícula, como ocurre con un fluido viscoelástico. Por lo que en el siguiente capítulo, en particular, se investigará a fondo la influencia de la viscoelasticidad del fluido en la dinámica estocástica de partículas libres y confinadas. Se caracterizarán de manera muy detallada las propiedades reológicas del fluido viscoelástico así como la forma de obtener el kernel de memoria que caracteriza el movimiento Browniano de partículas coloidales inmersas en dicho fluido. Lo anterior se determinará mediante métodos de microreología con partículas libres y con ayuda de pinzas ópticas.

# Fluidos viscoelásticos

---

Como ya se ha recalado anteriormente, hay sistemas que tienen inexorablemente memoria debido a la aparición de otras escalas temporales, siendo un claro ejemplo el movimiento Browniano de partículas coloidales en fluidos viscoelásticos. En los fluidos simples como el agua la respuesta reológica a deformaciones externas es Newtoniana, quedando completamente caracterizada por su viscosidad. Sin embargo, en la naturaleza muchos fluidos son complejos pudiendo presentar tanto comportamientos viscosos como elásticos dependiendo de su microestructura. Este tipo de fluidos son muy comunes, pudiendo encontrarse en sistemas biológicos, como la sangre, fluidos sinoviales, en fluidos poliméricos utilizados para fabricar artículos de plástico, sistemas de alimentos como la masa utilizada para hacer pan y pasta, etc.

## 4.1. Viscoelasticidad en los fluidos

Los fluidos más simples, tales como el agua, son los llamados fluidos Newtonianos. Estos fluidos, cuando son sometidos al tiempo  $t = 0$  a una deformación de corte como la mostrada en la Figura 4.1 b),

$$\gamma(t) = \gamma_0 \Theta(t), \quad (4.1)$$

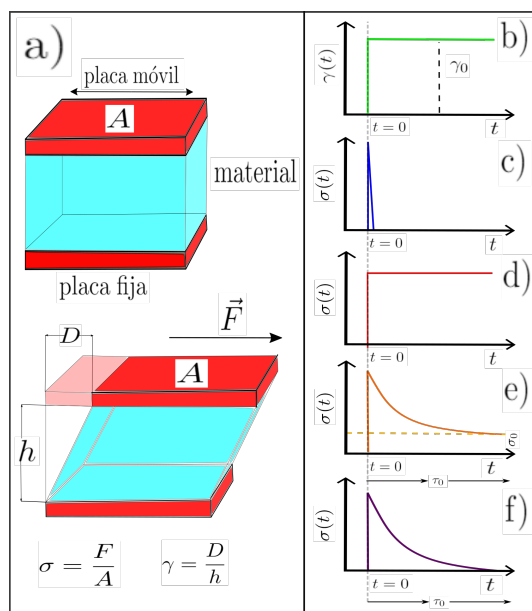
en donde  $\gamma_0 > 0$  es constante y  $\Theta(t)$  es la función escalón de Heaviside, el esfuerzo resultante,  $\sigma(t)$ , aumenta súbitamente, decayendo después a cero de manera cuasi-instantánea debido a la rápida disipación de la energía. En tal caso, la relación entre la deformación y el esfuerzo puede ser descrita mediante una función delta de Dirac  $\delta(t)$

$$\sigma(t) = 2\eta\gamma_0\delta(t), \quad (4.2)$$

en donde  $\eta$  es la viscosidad dinámica (constante) del fluido, esto último se ilustra en la línea azul de la Figura 4.1 c). Por otra parte el comportamiento elástico de un sólido,

## 4. FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

obedece la Ley de Hooke, donde si se aplica la misma deformación descrita anteriormente, el esfuerzo resultante es proporcional a la deformación,  $\sigma(t) = G'\gamma(t)$ , donde  $G'$  es una constante conocida como módulo elástico. Este comportamiento se describe con la línea roja en la Figura 4.1 d) [57].



**Figura 4.1:** Esfuerzo resultante  $\sigma(t)$  debido a una deformación de corte  $\gamma(t) = \gamma_0\Theta(t)$  para distintos materiales blandos. a) Esquema de la aplicación de una deformación en un material y la medición de su respuesta reológica. Se mantiene el material entre dos placas paralelas, una fija y otra móvil, se aplica una deformación  $\gamma$  moviendo la placa móvil que da un esfuerzo resultante  $\sigma$  característico del tipo de material usado. b) Deformación aplicada iniciando en  $t = 0$  hasta un tiempo  $t$  (línea verde) y el respectivo esfuerzo resultante,  $\sigma(t)$ , a través del tiempo. La línea azul en c) describe el comportamiento de un fluido Newtoniano, la línea roja en d) de un sólido de Hooke, la línea naranja en e) un sólido viscoelástico que decae a un valor constante  $\sigma_0 > 0$  y la línea morada en f) de un fluido viscoelástico que decae a  $\sigma(t > \tau_0) = 0$  en un tiempo finito  $\tau_0$ .

Sin embargo hay fluidos que están compuestos por una base líquida en la que están presentes estructuras supramoleculares, como polímeros, gotitas o partículas sólidas suspendidas. De esta forma dichos fluidos complejos, cuya estructura suelen ser macromoléculas largas suspendidas en un disolvente viscoso, exhiben viscoelasticidad, es decir, tienen respuestas tanto viscosas (similar a los líquidos Newtonianos) como elásticas (sólidos de Hooke) [58]. Mediante la línea naranja y morada de la Figura 4.1 d) y e), se muestra un ejemplo de un sólido y un fluido viscoelástico respectivamente. en ambos casos, el comportamiento inicial justo después de aplicar la deformación es como un sólido que siente un esfuerzo inmediato grande pero conforme pasa el tiempo, éste disminuye hasta alcanzar un valor constante. La principal diferencia entre ambos es que en

el sólido viscoelástico no decae a cero, sino a un valor constante  $\sigma_0 > 0$ . En contraste, en el fluido viscoelástico decae a cero en un tiempo finito, este es el tiempo característico del fluido y se llama tiempo de relajación del fluido,  $\tau_0$ . Las características anteriores señalan que los fluidos viscoelásticos a tiempos cortos se comportan como un sólido y a tiempos largos como un líquido. Por consiguiente, este tipo de respuesta mecánica indica que almacenan y disipan energía de una manera dependiente de la frecuencia [29].

El comportamiento viscoelástico lineal de este tipo de sistemas para deformaciones y esfuerzos suficientemente pequeños se puede caracterizar completamente con la función escalar 2.23,

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0}, t \geq 0, \quad (4.3)$$

llamada módulo de relajación. En 4.3,  $G(t)$  está definido operacionalmente a partir de la aplicación temporal de una deformación tipo Heaviside 4.1, midiendo la variación temporal del esfuerzo resultante,  $\sigma(t)$ . En particular, para un fluido Newtoniano de viscosidad  $\eta$ , el modulo de relajación queda muy bien aproximado por una función delta de Dirac:  $G(t) = 2\eta\delta(t)$ , mientras que para un sólido elástico de módulo elástico constante  $G'$ , se tiene que  $G(t) = G'$ .

## 4.2. Preparación de la muestra micelar

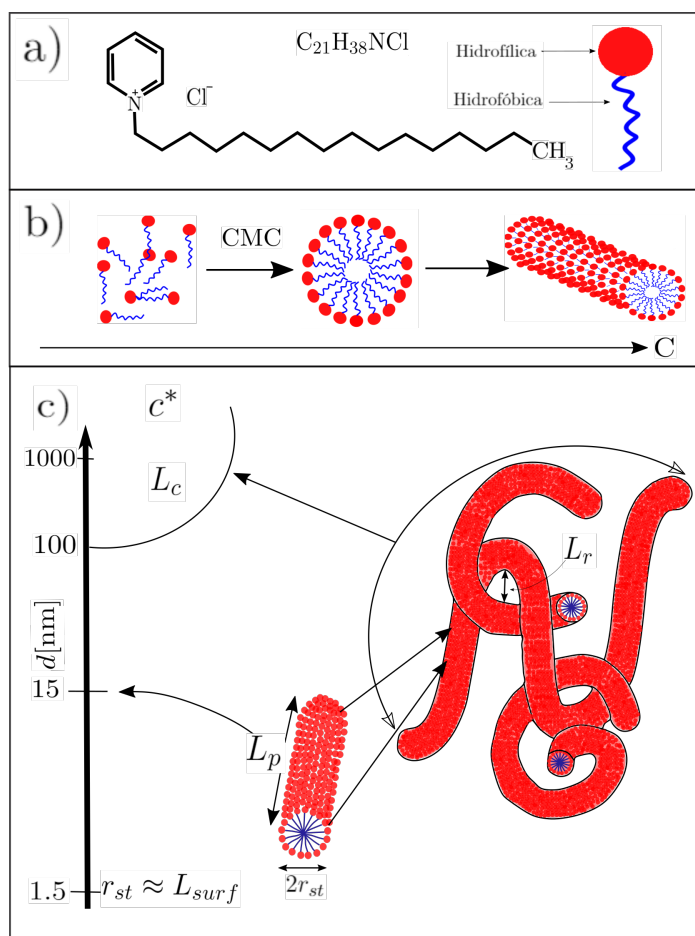
El fluido viscoelástico que se preparó para los experimentos reportados en el presente trabajo consiste en una solución equimolar del surfactante **Cloruro de Cetilpiridinio (CPyCl)**, con peso molecular de 339.269 g/mol y la sal **Salicilato de Sodio (Na-Sal)** con peso molecular 160.104 g/mol, disueltas en agua desionizada (resistividad a 25 °C  $\sim 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ). El surfactante está formado por moléculas anfifílicas elongadas con una cadena hidrocarbonada terminada en un anillo de piridina y cloro, con una longitud total aproximada de  $L_{surf} \approx 1.5 \text{ nm}$ . La estructura y las partes correspondiente de la molécula anfifílica se pueden ver en la Figura 4.2 a). Cuando estas se dispersan en agua, el cloro se disocia como un ion cargado negativamente (anion), dejando una cola eléctricamente neutra, y por lo tanto hidrofóbica, con una cabeza cargada positivamente, es decir, hidrofílica. Para reducir el contacto entre la parte hidrofóbica y el agua, los anfifilos forman diferentes estructuras morfológicas cuya estructura dependerá de la concentración de la solución equimolar así como de su temperatura. Un diagrama cualitativo de las diferentes estructuras micelares como función de la concentración  $c$  de surfactante y la sal se muestra en la Figura 4.2 b) [59].

A concentraciones muy bajas de surfactante, la solución se comporta como un electrolito simple, con una reducción significativa de la tensión superficial debido a la formación de una monocapa de moléculas en sus interfaces debido a la hidrofobicidad de las colas (cadenas hidrocarbonadas). A medida que la concentración se incrementa por arriba de una concentración particular llamada concentración micelar crítica (CMC),

hay un cambio cualitativo en las propiedades de la disolución. En esta caso las moléculas anfífilas se autoorganizan en micelas esféricas, en las que las colas hidrofóbicas apuntan hacia al interior del agregado y las cabezas hidrofílicas hacia el exterior, reduciendo de esta forma el contacto entre las cadenas hidrocarbonadas y el agua, esto se puede apreciar en la Figura 4.2 b). Si se incrementa aún más la concentración del surfactante, se puede dar la formación de micelas tubulares, lo cual ocurre cuando las micelas esféricas se fusionan para formar agregados de forma cilíndrica alargada (Figura 4.2) b). En el caso de la solución micelar empleada en el presente trabajo, la transición de micelas esféricas a tubulares es facilitada por la presencia de **NaSal** a la misma concentración molar que el **CPyCl**, el cual reduce por apantallamiento la repulsión electrostática entre los grupos cargados de las moléculas del surfactante, permitiendo la formación de estructuras cilíndricas con forma similar a gusanos o espaguetis.

Una característica importante de las micelas tubulares es que son flexibles y presentan tres escalas de longitud relevantes. La primera es el radio de la sección transversal,  $r_{st}$ , el cual está dado aproximadamente por la longitud de la molécula del surfactante,  $r_{st} \approx L_{surf}$  y es independiente de la concentración por arriba de la CMC. La segunda escala es la longitud de contorno,  $L_c$ , la cual depende específicamente de la estructura del surfactante y de su concentración, y puede variar desde aproximadamente unos 100 nm hasta unos cuantos  $\mu\text{m}$  (ver Figura 4.2 c)). La tercera es la longitud de persistencia,  $L_p$ , la cual corresponde a la porción de la micela que es rígida, es decir, a lo largo de la cual puede considerarse como un cuerpo cilíndrico sin flexibilidad.  $L_p$  depende del módulo elástico de curvatura  $K$  y de la temperatura  $T$ :  $L_p \sim \frac{K}{k_B T}$ , y tiene la particularidad de no variar con la concentración del surfactante por arriba de la CMC, teniendo un valor prácticamente constante del orden de  $L_p \approx 15$  nm para el sistema micelar específico usado en el presente trabajo [60]. Si la concentración del surfactante está por arriba de la CMC pero es suficientemente baja, las micelas tubulares se forman de manera aislada en el solvente. A este régimen se le llama *diluido*, en donde el fluido presenta interacciones inter-micelares despreciables, resultando en una viscoelasticidad muy débil, en la cual el comportamiento viscoso domina al elástico a todas las escalas temporales. Sin embargo, a concentraciones de surfactante suficientemente altas, por arriba de la llamada *concentración de traslape*,  $c^*$ , aparece el régimen *semidiluido*, en el cual la longitud de las micelas es tal que se traslapan, enredándose en forma de una malla [61]. En tal caso, surge otra escala espacial importante en el sistema: el tamaño de la malla, representada por  $L_r$  en la Figura 4.2 c). Al aumentar la concentración  $c$  del surfactante,  $L_r$  disminuye debido al incremento gradual de la longitud de contorno  $L_c$  de las micelas, ya que esto tiene como consecuencia un mayor enredamiento de las estructuras tubulares. Un esquema de las magnitudes de todas estas cantidades características a partir de la concentración crítica se encuentra de forma ilustrativa en la Figura 4.2 c).

Es importante remarcar que las micelas tubulares, contrariamente a los polímeros formados por macromoléculas de longitud de contorno fija, tienen la capacidad de romperse y recombinarse continuamente en el solvente por efecto de la agitación



**Figura 4.2:** a) Forma de la molécula anfifílica del surfactante **CPyCl**, compuesta por una cabeza hidrofílica (en rojo) y una cola hidrofóbica (en azul). b) Autoorganización de la moléculas anfifílicas en solución acuosa conforme la concentración de surfactante aumenta en presencia de **NaSal** a concentración equimolar. c) Escalas de longitudes relevantes de las micelas tubulares formadas por arriba de la CMC. Se muestra un esquema ilustrativo de una micela tubular flexible con dos segmentos de otras micelas enrolladas alrededor de su contorno.

térmica [62]. Además, en el caso particular del sistema micelar estudiado en el presente trabajo, se tiene que  $L_c > L_p$ , lo cual indica que las micelas tubulares son flexibles. Esto da lugar a dos mecanismos de relajación de esfuerzo de la estructura tubular. El primero, similar al caso de polímeros, es la reptación, la cual consiste en el la difusión de la micela tubular a lo largo de su propio contorno, resultando en un desenganche gradual del espacio dejado por micelas vecinas en una escala temporal  $\tau_{rept}$ . El segundo mecanismo es a través de la ruptura y recombinación de las micelas, la cual ocurre en una escala temporal  $\tau_b$ . Cuando  $\tau_b \ll \tau_{rept}$  las micelas se rompen y recombinan antes de que la cadena se desenganche por reptación. En tal caso, la combinación de ambos



mecanismos resulta en un único tiempo característico de relajación de esfuerzo dado por [63]

$$\tau_0 \sim \sqrt{\tau_b \tau_{\text{rept}}}, \quad (4.4)$$

el cual dependen de la concentración del surfactante,  $c$ , y de la temperatura,  $T$ .

En este trabajo se buscó realizar una solución acuosa de micelas tubulares en el régimen semidiluido previamente descrito, ya que este tipo de fluido presenta un intervalo finito de frecuencias en el que hay una marcada respuesta elástica dominando al comportamiento viscoso, teniendo el fluido tiempos de relajación de esfuerzo grandes, típicamente de segundos:  $\tau_0 \sim \text{s}$ . Para ello se prepararon soluciones a diferentes concentraciones equimolares: específicamente  $c = 0 \text{ mM}$ ,  $3 \text{ mM}$ ,  $4 \text{ mM}$ ,  $4.5 \text{ mM}$ ,  $5 \text{ mM}$  y  $6 \text{ mM}$ , en donde el caso de  $c = 0 \text{ mM}$  corresponde al agua pura. Se pesaron de forma precisa las cantidades de ambos compuestos para formar el fluido viscoelástico a diferentes concentraciones en  $200 \text{ ml}$  de agua, mezclándolos durante toda la noche a una temperatura de  $40^\circ \text{C}$ . Para saber las concentraciones a las cuales la solución micelar presenta las características viscoelásticas antes mencionadas, es muy importante caracterizar la respuesta lineal del fluido mediante métodos de microreología. En la siguiente sección se describirá la forma del kernel de memoria del movimiento Browniano de una partícula coloidal micrométrica inmersa en la solución de micelas tubulares en el régimen semidiluido, con lo que se podrá extraer el módulo de relajación del fluido, o equivalentemente, su espectro viscoelástico y su viscosidad dependiente de la frecuencia. A partir de estas cantidades se puede discernir de manera cuantitativa el régimen diluido del semidiluido de la solución micelar y con ello encontrar las condiciones óptimas experimentales para investigar de forma mas practica y efectiva el proceso de escape por activación térmica a través de una barrera de potencial de una partícula Browniana en un fluido viscoelástico.

### 4.3. Microreología pasiva de fluidos viscoelásticos

Por arriba de la CMC, la solución micelar exhibe un tiempo de relajación de esfuerzo único [60] dado por 4.4, lo cual corresponde a un módulo de relajación bien descrito por la función monoexponencial [64, 65],

$$G(t) = 2\eta_\infty \delta(t) + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\tau_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right), \quad (4.5)$$

el cual es un modelo bien establecido para la viscoelasticidad lineal macroscópica de micelas tubulares [66, 67, 68]. En la ecuación 4.5, la viscosidad efectiva del solvente es representada por  $\eta_\infty$ ,  $\eta_0$  es la viscosidad de cizallamiento cero y  $\tau_0$  es el tiempo de relajación (de esfuerzos) del fluido [69], este último determinado por la ecuación 4.4. Observemos que cuando  $\eta_0 = \eta_\infty$  o  $\tau_0 \rightarrow 0$ , se recupera el caso Newtoniano.

En general, si se conoce el modulo de relajación,  $G(t)$ , se puede inferir el kernel de memoria del movimiento Browniano de una partícula coloidal inmersa en el fluido, así como las propiedades del ruido térmico, con lo que se puede obtener el comportamiento estadístico que se ha discutido en las secciones 2.2.2 y 2.3.2. La microreología consiste básicamente en aplicar el procedimiento inverso: a partir del movimiento Browniano de la partícula inmersa en el fluido se determina la forma de  $G(t)$ . Esto se puede lograr en la práctica utilizando partículas coloidales dispersas en el fluido, ya sea libres, confinadas o micromanipuladas activamente por pinzas ópticas [29, 70]. En particular, para caracterizar el fluido micelar viscoelástico empleado en el presente trabajo, se utilizaron dos métodos de microreología *pasiva*, en los cuales la partícula se encuentra en equilibrio térmico con el fluido circundante, estando el sistema libre de forzamientos externos dependientes del tiempo. El primero está basado en el movimiento Browniano de una partícula libre, en donde mediante las relaciones de fluctuación disipación y la Ecuación Generalizada de Langevin, se pueden obtener los parámetros reológicos de la viscosidad y tiempos de relajación. El segundo es mediante la ayuda de una pinza óptica, la cual confina de manera pasiva el movimiento Browniano libre de la partícula, donde se tendrán condiciones muy parecidas a las discutidas en el doble pozo de potencial. Todos los resultados reportados en las siguientes subsecciones para caracterizar la viscoelasticidad lineal del fluido micelar corresponden a experimentos realizados a una temperatura de  $T = 22^\circ\text{C}$ , la cual es la misma temperatura a la que se llevaron a cabo los experimentos con un doble pozo óptico presentados en el siguiente capítulo.

#### 4.3.1. Partícula libre

Como se vio en la sección 2.2.2, el acoplamiento entre el movimiento de una partícula esférica con la microestructura del fluido circundante está caracterizado por una función escalar llamada kernel de memoria, la cual en el dominio de frecuencias de Fourier está determinada por la ecuación 2.23. Podemos hacer una estimación del orden de magnitud del término asociado a la fuerza de Basset-Boussinesq, que involucra a la raíz cuadrada de la densidad del fluido. Para ello haremos un primer cálculo tomando en cuenta a la máxima frecuencia accesible en los experimentos, siendo esta de  $f = 1000$  Hz, con lo que se obtiene  $\omega = 2000\pi$  rad/s. La densidad del fluido en términos prácticos es la misma que la del solvente, es decir el agua,  $\rho = 997\text{kg/m}^3$ . El valor de  $\eta(\omega)$ , como se verá mas adelante y en la sección 4.3.2, es la viscosidad del fluido dependiente de la frecuencia, cuyo valor a  $\omega = 2000\pi$  rad/s podemos tomar como primera aproximación a la viscosidad del solvente sin micelas (agua),  $\eta(\omega) \approx 0.001$  Pa s. De esta forma el módulo de esta cantidad adimensional es aproximadamente de 0.039. Podemos notar que este valor es una cota superior, esto se debe a que si la frecuencia disminuye, el valor de  $\eta(\omega)$  aumenta y de acuerdo a la expresión 2.23, aparece un cociente ente  $\omega$  y  $\eta(\omega)$ , con lo que esta cantidad irá disminuyendo conforme  $\omega$  decrece. Como no se tienen frecuencias mayores a  $2000\pi$  rad/s, entonces el valor del módulo del término

#### 4. FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

---

asociado a la fuerza de Basset-Boussinesq en la ecuación 2.23 nunca será mayor a 0.039. Por lo tanto, en términos prácticos dicho término es despreciable, con lo que se obtiene como muy buena aproximación,  $\Gamma^*(\omega) = 3\pi d_p \eta(\omega)$ . Calculando la transformada inversa de Fourier del conjugado de  $\Gamma^*(\omega)$  se obtiene el **módulo de relajación del fluido**,  $G(t) = \mathcal{F}[\eta^*(\omega)]$ , el cual está definido operacionalmente en la ecuación 4.3. Lo anterior nos dice que el kernel de memoria para una partícula Browniana esférica de diámetro  $d_p$ , es proporcional a el modulo de relajación del fluido y esta dado por,

$$\Gamma(t) = 3\pi d_p G(t), \quad (4.6)$$

que es una forma generalizada de la Ley de Stokes para un partícula que se mueve en medio complejo visto como continuo desde su escala espacial, es decir, para que esta aproximación sea válida se debe cumplir la condición de que el diámetro de la partícula  $d_p$  es mucho mayor que la escala espacial característica del medio difusivo. Como ya se ha recalado, cuando  $G(t) = 2\eta_0\delta(t)$ , se recupera el caso Newtoniano del movimiento Browniano clásico, siendo en este caso el kernel de memoria simplemente  $\Gamma(t) = 2\gamma_0\delta(t)$ , en donde  $\gamma_0 = 3\pi d_p \eta_0$  es el coeficiente de fricción. A continuación se describirá a aplicación de los métodos de microreología pasiva para determinar el módulo de relajación del fluido micelar (o de cantidades equivalentes a este) y los valores de los parámetros reológicos específicos que lo caracterizan.

En la sección 2.2.2 se obtuvo la ecuación 2.28, la cual establece una relación entre las transformadas de Laplace del desplazamiento cuadrático medio y de  $\Gamma(t)$  para una partícula Browniana libre. Para el caso en donde la relación entre el módulo de relación y el kernel de memoria es la dada por 4.6, la transformada de Laplace del MSD a la frecuencia  $s$  será

$$\langle |\Delta \tilde{\mathbf{r}}(s)|^2 \rangle = \frac{2Nk_B T}{ms^3 + 3\pi d_p s G(s)} \quad (4.7)$$

en donde  $G(s)$  es el llamado espectro viscoelástico del fluido micelar, el cual está relacionado con la transformada de Laplace del módulo de relajación correspondiente al modelo 4.5 mediante

$$G(s) = s\mathcal{L}[G(t)] = \frac{\eta_0 s + \eta_\infty \tau_0 s^2}{1 + \tau_0 s}. \quad (4.8)$$

Recordando que en los experimentos realizados se obtiene por videomicroscopía el MSD en 2 dimensiones ( $N = 2$ ) y además la partícula está en el régimen sobreamortiguado, entonces al tomar el límite cuando  $m \rightarrow 0$  podemos encontrar la siguiente relación entre el espectro viscoelástico,  $G(s)$ , y la transformada de Laplace del MSD,

$$G(s) = \frac{4k_B T}{3\pi d_p s \langle |\Delta \tilde{\mathbf{r}}(s)|^2 \rangle}. \quad (4.9)$$

De aquí podemos explicar un poco más cómo será el movimiento Browniano de la partícula debido a la memoria del fluido viscoelástico. Para ello, usando la forma

explícita de  $G(s)$  dada en la ecuación 4.8 y calculando la transformada inversa de Laplace, se obtiene directamente el desplazamiento cuadrático medio en el dominio temporal

$$\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 \rangle = \frac{4k_B T}{\gamma_0} \left\{ t + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\eta_0} \left[ \tau_0 - \tau_0 \exp \left( - \frac{t}{\frac{\eta_\infty \tau_0}{\eta_0}} \right) \right] \right\}. \quad (4.10)$$

En 4.10 podemos ver que si  $\eta_\infty = \eta_0$  ó  $\tau_0 = 0$ , se recupera el MSD de una partícula libre sobreamortiguada. En el límite cuando  $t \rightarrow \infty$ , la ecuación 4.11 tiende a,

$$\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 \rangle = 4D_0 \left( t + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\eta_0} \tau_0 \right). \quad (4.11)$$

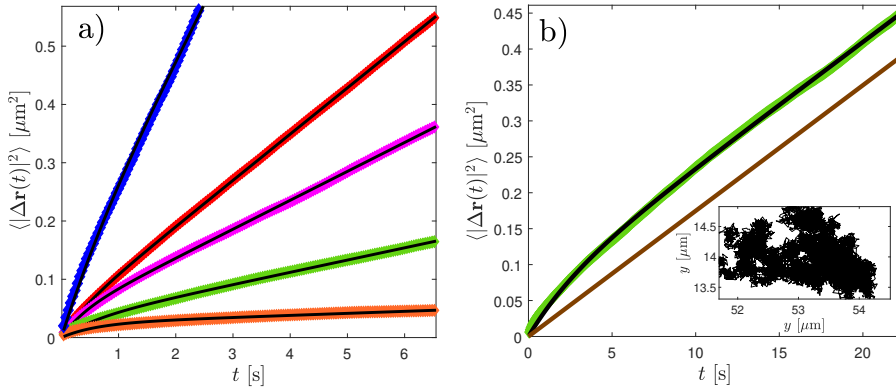
recuperándose el MSD de la partícula libre sobreamortiguada sin memoria más una constante que depende de los parámetros del fluido ( $\eta_0$ ,  $\eta_\infty$ ,  $\tau_0$ ). Esto nos dice que la partícula se difundiría libremente en el límite de tiempos largos ( $t \gg \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\eta_0} \tau_0$ ) como en un fluido Newtoniano con viscosidad constante  $\eta_0$ .

En el presente trabajo, para obtener el espectro viscoelástico del fluido micelar mediante la ecuación 4.9 se usaron partículas de poliestireno con  $d_p = 1.99 \mu\text{m}$  diluidas en la solución micelar. La razón de utilizar partículas de este material es que debido a que las densidades del poliestireno ( $1060 \text{ kg m}^{-3}$ ) y la solución micelar ( $1000 \text{ kg m}^{-3}$ ) son cercanas, se evita una rápida sedimentación de las partículas, lo que nos permite detectar en 2D su movimiento estocástico durante un tiempo suficientemente largo ( $\approx 20 \text{ min}$ ) sin necesidad de un elaborado rastreo en 3D. Otro punto importante es que mediante el arreglo piezoeléctrico de plataforma, se evita que las partículas grabadas estén cerca de cualquier superficie y se vean efectos de interacciones hidrodinámicas. De esta forma, utilizando el mismo arreglo experimental de la sección 3.3 pero sin ninguna pinza óptica, se preparan las muestras y se obtiene los resultados del MSD,  $\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 \rangle = \langle \langle [\mathbf{r}(t + t_0) - \mathbf{r}(t_0)]^2 \rangle \rangle_{t_0}$ , donde  $\langle \langle \dots \rangle \rangle_{t_0}$  representa un promedio realizado en dos pasos. En el primer paso, se realiza un promedio temporal sobre el tiempo  $t_0$  para la trayectoria de una partícula dada,  $\mathbf{r}(t)$ , como se describe en la ecuación 3.7. En el segundo paso, se realiza un promedio sobre varias trayectorias de diferentes partículas.

Ejemplos de los resultados de los MSD en 2D para soluciones micelares a distintas concentraciones de surfactante,  $c$  (símbolos de colores) se pueden observar en la Figura 4.3. Se observa en 4.3 a) que conforme aumenta  $c$ , ocurre una reducción sistemática en el valor del MSD para todo  $t \geq 0$ . Asimismo, en la figura 4.3 se aprecia que la dependencia del MSD con respecto a  $t$  queda bien descrita por la ecuación 4.10 para todas las concentraciones estudiadas, siendo mostrados los ajustes correspondientes por medio de las líneas continuas negras. Este resultado muestra que para todas las concentraciones de surfactante empleadas, el fluido micelar resultante presenta viscoelasticidad lineal descrito por el el modelo 4.5, que corresponde a la formación de micelas tubulares..

## 4. FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

En 4.3 b) se ilustra un ejemplo experimental del MSD de la partícula en el fluido micelar a  $c = 5$  mM. La línea continua café representa el valor  $4D_0t$  correspondiente al resultado obtenido de  $\eta_0$  para la concentración de 5mM, con esto se ilustra como a tiempos largos el MSD del fluido viscoelástico tiende al comportamiento correspondiente de un fluido Newtoniano con viscosidad  $\eta_0$  más una constante que depende de los valores específicos de  $\eta_0$ ,  $\eta_\infty$  y  $\tau_0$  (ecuación 4.11). Además, en el inset de 4.3 b) se grafica la trayectoria típica 2D de la partícula en el fluido a dicha concentración de surfactante. Es posible observar que, en contraste al movimiento Browniano en un fluido Newtoniano (ver inset de la Figura 3.7 para el caso del agua), el cual queda bien descrito por un caminante aleatorio, en el caso del movimiento Browniano en el fluido micelar a esta concentración aparecen regiones en las que la partícula coloidal queda más o menos confinada en el espacio. Eventualmente, a medida que transcurre el tiempo la partícula es capaz de escapar de dicho confinamiento local, explorando su entorno mediante un proceso difusivo. Dicho atrapamiento transitorio es debido a la estructura elástica de las micelas, las cuales una vez que relajan el esfuerzo inducido por el movimiento Browniano de la partícula permiten que ésta efectúe una caminata aleatoria a tiempos suficientemente largos.



**Figura 4.3:** Desplazamiento Cuadrático Medio a diferentes concentraciones equimolares  $c$  de la solución micelar y a una temperatura  $T = 22^\circ\text{C}$ . a) Los puntos de color muestran el cálculo de MSD mediante videomicroscopía de un partícula Browniana libre. Las concentraciones usadas son:  $c = 3$  mM (azul), 4 mM (rojo), 4.5 mM (magenta), 5 mM (verde), 6 mM (naranja). b) En verde se muestra el MSD a tiempos largos para  $c = 5$  mM. La línea café es el MSD correspondiente al mismo caso pero de un fluido Newtoniano con valor  $\eta_0$ . Inset: Imagen ilustrativa de la trayectoria 2D a concentración  $c = 5$  mM.

Una vez obtenidos los desplazamientos cuadráticos medios, se procede a calcular el espectro viscoelástico en el dominio de Laplace,  $G(s)$ , mediante la ecuación 4.9. Comúnmente el método para calcular la transformada de Laplace a partir de los datos obtenidos del MSD es mediante el cálculo numérico directo de integral sobre el intervalo

temporal total. Sin embargo, en la expresión para  $\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 \rangle$  generalmente se conoce un tiempo discreto sobre un rango temporal finito, por lo que el cómputo de la transformada al dominio de la frecuencias puede introducir errores en el cálculo del módulo. Como alternativa a estos métodos se puede aproximar la transformada del MSD de forma algebraica haciendo una expansión local alrededor de la frecuencia de Laplace de interés  $s$  usando una ley de potencias, conservando el término principal [71],

$$\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^2 \rangle \approx \langle |\Delta \mathbf{r}(1/s)|^2 \rangle (st)^{\alpha(s)}, \quad (4.12)$$

donde el exponente dependiente de la frecuencia esta dado por,

$$\alpha(s) \equiv \left. \frac{d \ln \langle \Delta r^2(t) \rangle}{d \ln t} \right|_{t=1/s}. \quad (4.13)$$

De acuerdo a T. G Mason, para partículas esféricas este exponente debe estar entre cero y uno, que corresponden al confinamiento elástico inducido por la microestructura del medio y a la difusión pura, respectivamente. El cálculo de la transformada de Laplace en ambos lados de la ecuación 4.13 conduce a la expresión

$$s \langle \Delta \tilde{r}^2(s) \rangle \approx \langle \Delta r^2(1/s) \rangle \Gamma[1 + \alpha(s)], \quad (4.14)$$

donde  $\Gamma[1 + \alpha(s)] = \int_0^\infty t^{\alpha(s)} e^{-t} dt$  es la función gamma evaluada en  $1 + \alpha(s)$ <sup>1</sup>. De esta forma para el caso de dos dimensiones, con las ecuaciones 4.12 y 4.13 se obtiene [71],

$$G(s) \approx \left. \frac{4k_B T}{3\pi d_p \langle \Delta r^2(t) \rangle \Gamma \left[ 1 + \frac{d \ln \langle \Delta r^2(t) \rangle}{d \ln t} \right]} \right|_{t=1/s} \quad (4.15)$$

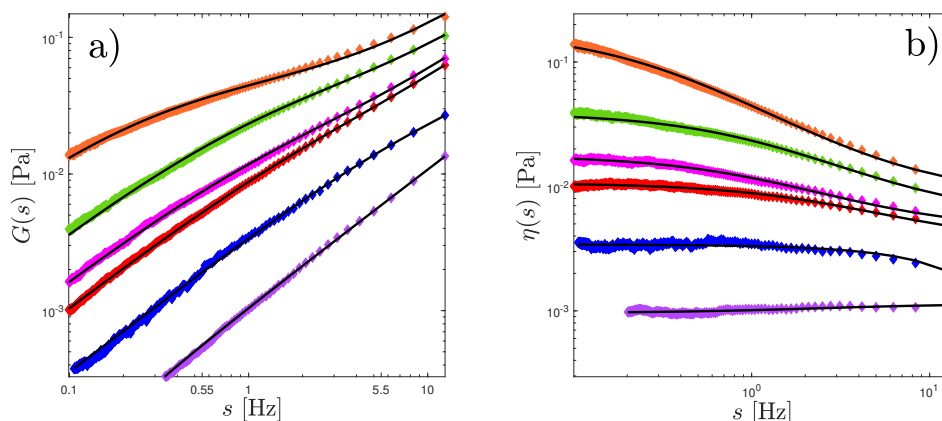
La expresión 4.15 se puede utilizar para calcular directamente el espectro viscoelástico del fluido,  $G(s)$ , a cada frecuencia de Laplace  $s$ , a partir de los datos experimentales del MSD y los tiempos discretos  $t$ , siendo  $s = 1/t$ . De esta forma los resultados para las diferentes concentraciones y sus respectivos ajustes de acuerdo a la ecuación 4.8 están representados en la Figura 4.4 a) como símbolos de colores y como líneas continuas negras, respectivamente. A partir del espectro viscoelástico se puede obtener la viscosidad del fluido dependiente de la frecuencia en el dominio de Laplace

$$\eta(s) = \frac{1}{s} G(s). \quad (4.16)$$

Los resultados de  $\eta(s)$  a distintas concentraciones obtenidos mediante la ecuación 4.16

<sup>1</sup>No confundir la función  $\Gamma[1 + \alpha(s)]$  definida en términos de una integral impropia con el kernel de memoria  $\Gamma(t)$ .

se muestran en la figura 4.4 b).



**Figura 4.4:** a) Espectro viscoelástico de la solución micelar a distintas concentraciones de surfactante,  $c$ , y a una temperatura  $T = 22^\circ\text{C}$ . Los símbolos de color muestran el cálculo de  $G(s)$  experimental y la línea negra continua el ajuste respectivo de la ecuación 4.8 donde se obtiene los parámetros  $\eta_0$ ,  $\eta_\infty$ ,  $\tau_0$  de la Tabla 4.1. Las concentraciones usadas son:  $c = 0$  mM (agua pura, morado), 3 mM (azul), 4 mM (rojo), 4.5 mM (magenta), 5 mM (verde), 6 mM (naranja). b) Viscosidad en función de la frecuencia en el dominio de Laplace, obtenida respectivamente de las concentraciones graficadas en la Figura a).

En la Figura 4.4 a), podemos notar que la forma del espectro viscoelástico cambia conforme aumenta la concentración, pasando de una línea completamente recta en el caso del agua, para el cual  $G(s) = \eta_0 s$  de acuerdo a la expresión 4.16, a tener un comportamiento donde  $G(s)$  presenta una marcada dependencia no lineal con respecto a  $s$ . Lo anterior es aún más claro en la Figura 4.4 b) donde se puede apreciar que la viscosidad depende en general de la frecuencia, siendo que a frecuencias bajas (tiempos largos), en el fluido predominan valores correspondientes a la viscosidad  $\eta_0$ , mientras que a medida que  $s$  aumenta,  $\eta(s)$  decrece monótonicamente, tendiendo a  $\eta_\infty$  a frecuencias suficientemente altas (tiempos cortos). En el caso del agua (línea morada de la figura 4.4 b)) se observa un valor constante de la viscosidad que no cambia con la frecuencia,  $\eta(s) = \eta_0 = 0.001$  Pa a, lo cual es correcto y corresponde a un espectro viscoelástico que depende linealmente de  $s$ , como se muestra en la figura 4.4 a). Notemos que en el caso de la concentración  $c = 3$  mM la dependencia de la viscosidad con la frecuencia no llega a ser muy pronunciada, lo que sugiere un comportamiento viscoelástico muy débil del fluido. Por otro lado, en el caso de 4 mM y 4.5 mM, mostrados en rojo y magenta, respectivamente, los valores correspondientes de  $G(s)$  presentan en ambos casos una evidente dependencia con respecto a  $s$  sobre el intervalo de frecuencias accesibles en el experimento. Un comportamiento más claro de lo que se espera en un fluido viscoelástico de micelas tubulares formando una red, donde no solamente se aprecia una marcada dependencia de la viscosidad con la frecuencia, sino que también se nota una importante diferencia entre los valores de las viscosidades  $\eta_0$  y  $\eta_\infty$ , queda evidenciado

en las concentraciones de 5 mM y 6mM líneas verde y naranja en la figura 4.4 b), respectivamente).

Una vez determinado  $G(s)$  para una concentración de surfactante dada, los valores de  $\eta_0$ ,  $\eta_\infty$  y  $\tau_0$  correspondientes se pueden calcular mediante un ajuste no lineal a la ecuación 4.8. Los valores de los parámetros  $\eta_0$ ,  $\eta_\infty$  y  $\tau_0$  determinados mediante este método se encuentran listados en la Tabla 4.1 y graficados en la Figura 4.5 como función de la concentración del surfactante,  $c$ , teniendo los resultados un buen acuerdo con valores reportados anteriormente en la literatura [72, 73]. Estos resultados experimentales muestran que, los valores de los parámetros que caracterizan la viscoelasticidad del fluido aumentan drásticamente al incrementar  $c$  [72]. Además, los resultados sugieren que la concentración de traslape por arriba de la cual la micelas se enredan es alrededor de  $c^* \approx 3 - 4$  mM, en acuerdo con valores reportados en la literatura [72]. Esto explica el cambio drástico a concentraciones mayores a 4 mM, donde podemos considerar que las micelas tubulares predominan en la solución, comenzando a formar una malla en el régimen semidiluido.

$c$ (mM)	$\eta_0$ (Pa s)	$\eta_\infty$ (Pa s)	$\tau_0$ (s)
3	$0.0036 \pm 0.00033$	$0.0016 \pm 0.0005$	$0.148 \pm 0.0933$
4	$0.0107 \pm 0.0021$	$0.0028 \pm 0.0012$	$0.448 \pm 0.252$
4.5	$0.0171 \pm 0.0071$	$0.0031 \pm 0.001$	$0.758 \pm 0.164$
5	$0.0435 \pm 0.0102$	$0.0038 \pm 0.0003$	$1.2065 \pm 0.2690$
6	$0.283 \pm 0.0471$	$0.0081 \pm 0.001$	$5.24 \pm 0.663$

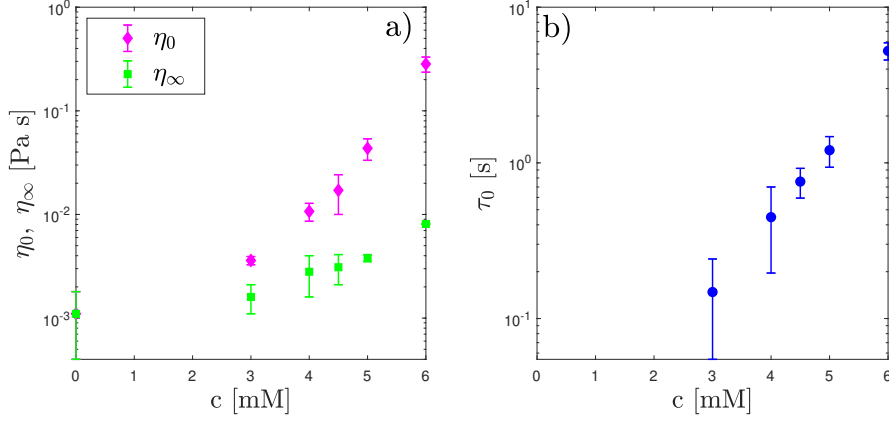
**Tabla 4.1:** Valores de  $\eta_0$ ,  $\eta_\infty$  y  $\tau_0$  obtenidos en la Figura 4.4 a partir del ajuste del espectro viscoelástico  $G(s)$  a la ecuación 4.9 para una partícula libre de poliestireno de  $1.99\mu\text{m}$  de diámetro a una temperatura de  $22^\circ\text{C}$ .

Para cuantificar más precisamente la aparición del régimen semidiluido en el fluido micelar, podemos estudiar el comportamiento del llamado *módulo de corte* a distintas concentraciones del surfactante. Esta es una cantidad comúnmente utilizada en reología para caracterizar la viscoelasticidad lineal de fluidos complejos. El módulo de corte es una cantidad compleja medida directamente mediante experimentos de cizallamiento oscilatorio, por lo que depende de la frecuencia  $\omega$  y está definido como

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega), \quad (4.17)$$

donde  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$  son el módulo de almacenamiento y pérdida, respectivamente, los cuales se pueden ver como la capacidad del material para almacenar energía o perderla por disipación.  $G^*(\omega)$  esta relacionado con la transformada de Fourier del módulo de





**Figura 4.5:** a) Viscosidad a corte cero,  $\eta_0$ , y viscosidad efectiva del solvente,  $\eta_\infty$ , de la solución micelar a diferentes concentraciones  $c$ . b) Tiempo de relajación del fluido,  $\tau_0$ , de la solución micelar a diferentes concentraciones  $c$ . Los datos de las Figuras fueron calculados mediante microeología pasiva del fluido micelar a una temperatura  $T = 22^\circ\text{C}$  y se encuentran en la Tabla 4.1.

relajación (ver sección 3.1),  $\hat{G}(\omega) = \mathcal{F}[G(t)] = \int_{-\infty}^{\infty} G(t)e^{-i\omega t} dt$ , donde se define,

$$G^*(\omega) = i\omega\hat{G}(\omega), \quad (4.18)$$

siendo  $i = \sqrt{-1}$ . De acuerdo a la función 4.5, el módulo de corte del fluido micelar viscoelástico está descrito por,

$$G^*(\omega) = i\omega \left[ \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \omega^2\tau_0^2} (1 - i\omega\tau_0) \right], \quad (4.19)$$

de lo anterior se obtiene que los módulos de almacenamiento y pérdida son,

$$G'(\omega) = \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)\tau_0\omega^2}{1 + \tau_0^2\omega^2}, \quad (4.20)$$

$$G''(\omega) = \eta_\infty\omega + \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)\omega}{1 + \tau_0^2\omega^2}, \quad (4.21)$$

respectivamente.

Los módulos de almacenamiento y pérdida representan la energía elástica en fase con una deformación aplicada y la disipación viscosa fuera de fase del material, respectivamente. Por ejemplo, para el caso de un fluido Newtoniano,  $G'(\omega) = 0$  y  $G''(\omega) = \eta_0\omega$ ,

mientras que para un sólido elástico,  $G'(\omega) = G_0 > 0$  y  $G''(\omega) = 0$ . En general, un fluido presenta viscoelasticidad cuando el módulo de almacenamiento es  $G'(\omega) > 0$ , pudiendo este ser mayor o menor que el módulo de pérdida  $G''(\omega)$  dependiendo de las características específicas de su microestructura y de la frecuencia  $\omega$ . Por ejemplo, en el régimen diluido por debajo de la concentración de traslape, las soluciones micelares así como las soluciones poliméricas tienen un módulo de almacenamiento menor al de pérdida,  $0 < G'(\omega) < G''(\omega)$ , sobre todas las frecuencias  $\omega > 0$ , lo que indica un comportamiento predominantemente viscoso. Por otro lado, la condición para que un fluido viscoelástico presente un intervalo de frecuencias el cual el comportamiento elástico domine sobre el viscoso es que ambas curvas,  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$ , graficadas como función de la frecuencia, se crucen. Esta condición corresponde precisamente a la aparición del régimen semidiluido, en el que la formación de una malla por el traslape y enredamiento de las micelas tubulares da lugar a una estructura elástica transitoria. Entonces vemos que dicha condición se cumple si para alguna frecuencia  $\omega$  se tiene que  $G'(\omega) = G''(\omega)$ , es decir,

$$\frac{(\eta_0 - \eta_\infty)\tau_0\omega^2}{1 + \tau_0^2\omega^2} = \eta_\infty\omega + \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)\omega}{1 + \tau_0^2\omega^2}, \quad (4.22)$$

Si se agrupan términos en 4.22 se llega a la siguiente ecuación cuadrática para los valores  $\omega$ ,

$$(\eta_\infty\tau_0^2)\omega^2 - (\eta_0 - \eta_\infty)\tau_0\omega + \eta_0 = 0, \quad (4.23)$$

cuyas raíces en general son,

$$\omega_{1,2} = \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)}{2\eta_\infty\tau_0} \pm \frac{\sqrt{\eta_0^2 - 6\eta_0\eta_\infty + \eta_\infty^2}}{2\eta_\infty\tau_0}, \quad (4.24)$$

en las raíces de 4.24 se debe de cumplir la condición de ser números reales positivos, es decir  $\omega_{1,2} > 0$ . La condición se cumple solamente si  $\eta_0 > \eta_\infty$ , lo cual es correcto físicamente en los fluidos viscoelásticos. Sin embargo, el término dentro de la raíz también tiene que ser positivo mayor que cero para tener dos puntos de intersección entre ambas curvas. Por lo tanto, la condición de cruce entre  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$  se puede escribir como,

$$\eta_0^2 - 6\eta_0\eta_\infty + \eta_\infty^2 = (\eta_0 - a_1\eta_\infty)((\eta_0 - a_2\eta_\infty)) > 0, \quad (4.25)$$

con  $a_1 = 3 + 2\sqrt{2}$  y  $a_2 = 3 - 2\sqrt{2}$ . La desigualdad de la expresión 4.25 se cumple solo sí,  $\eta_0 > a_1\eta_\infty$  y  $\eta_0 > a_2\eta_\infty$ . Considerando que  $a_1 > a_2$ , entonces la condición suficiente para que las curvas se intersecten es

$$\eta_0 > (3 + 2\sqrt{2})\eta_\infty \approx 5.83\eta_\infty. \quad (4.26)$$

Observando la tabla 4.1, la condición 4.26 no se cumple para las concentraciones equimolares de  $c = 3$  mM, 4 mM y 4.5 mM. Para los primeros dos casos, la ausencia

## 4. FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

---

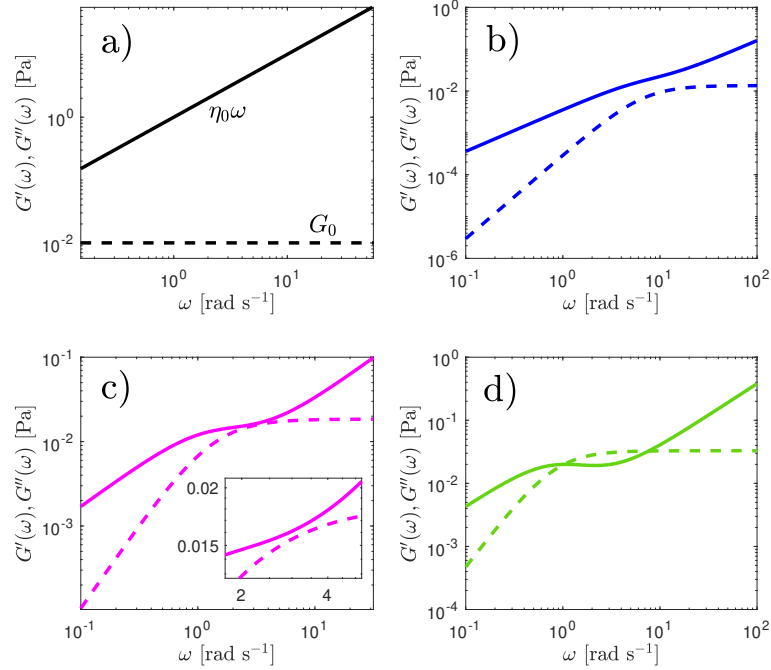
de intersección entre  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$  demuestra claramente que a estas concentraciones la solución se encuentra en el régimen diluido. El caso de  $c = 4.5$  mM el cociente entre la viscosidad a corte cero y la viscosidad del solvente,  $\eta_0/\eta_\infty$ , está ligeramente por debajo del valor mínimo dado en 4.26 para que haya intersección puesto que en este caso  $\eta_0/\eta_\infty = 5.52 \pm 4.07$ . Además, la incertidumbre en  $\eta_0/\eta_\infty$  es comparativamente grande, por lo que estos dos resultados ponen en evidencia que la concentración de traslape de la solución micelar a  $T = 22^\circ\text{C}$  se encuentra muy cercana a  $c^* \approx 4.5$  mM. Finalmente, las muestras a  $c = 5$  mM y 6 mM cumplen la condición de traslape sin ambigüedad, siendo los cocientes entre las viscosidades de  $\eta_0/\eta_\infty = 11.45 \pm 3.59$  y  $\eta_0/\eta_\infty = 35.432 \pm 10.13$  respectivamente.

De manera ilustrativa, en la Figura 4.6 a) se muestra en línea cortada el módulo de almacenamiento  $G'(\omega) = G_0$  de un sólido elástico, para el cual  $G''(\omega) = 0$ . La línea continua representa el comportamiento de un fluido Newtoniano, en el cual  $G'(\omega) = 0$  y  $G''(\omega) = \eta_0\omega$ . La Figura 4.6 b) muestra el módulo de almacenamiento (línea continua) y el módulo de pérdida (línea cortada) para el caso de  $c = 3$  mM, en donde ambas curvas nunca se intersectan. En la Figura 4.6 c) se muestra el caso de  $c = 4.5$  mM, en donde se aprecia que, a pesar de que ambas curvas ya están muy cercanas una de la otra, aún así las curvas no logran cruzarse, como se aprecia mejor en el inset correspondiente. Por último, la Figura 4.6 d) ilustra un comportamiento donde las curvas se intersectan a dos frecuencias específicas  $\omega_1 = 1.03$  Hz y  $\omega_2 = 7.63$  Hz, definiendo de esta manera un intervalo  $\omega_1 < \omega < \omega_2$  en el cual el comportamiento elástico es dominante sobre el viscoso:  $G'(\omega) > G''(\omega)$ . De esta manera se confirma que la concentración de traslape del fluido es  $c^* \approx 4.5$  mM, correspondiendo las concentraciones  $c > c^*$  al régimen semidiluido en el cual las micelas tubulares forman una malla transitoria. Con todo este análisis de la partícula libre, podemos concluir que las concentraciones que serán de utilidad para los experimentos del doble pozo debido a que presentan comportamiento viscoelástico importante, además de estar por arriba de la concentración de traslape y de poseer tiempos de relajación  $\tau_0 \gtrsim 1$  s, son  $c = 5$  mM y 6 mM. Sin embargo la concentración de 6 mM presenta una viscosidad  $\eta_0 = 0.283 \pm 0.0471$  Pa s, con lo cual el análisis del comportamiento a tiempos largos esta limitado por la capacidad experimental de hacer vídeos suficientemente largos a frecuencias altas, por lo que por razones prácticas, el único fluido que se usará es el de concentración de 5 mM.

### 4.3.2. Partícula confinada en un fluido viscoelástico

Para el caso donde se tiene a la partícula sometida a un potencial armónico con constante elástica  $k$  de la forma  $U(x) = \frac{1}{2}kx^2$ , la ecuación generalizada de Langevin en una dimensión se escribe en el límite sobreamortiguado como,

$$0 = - \int_{-\infty}^t \Gamma(t-t')\dot{x}(t')dt' - kx(t) + \xi(t), \quad (4.27)$$



**Figura 4.6:** Módulo de almacenamiento y módulo de pérdida. a) Caso de un fluido Newtoniano con  $G'(\omega) = 0$  y  $G''(\omega) = \eta_0\omega$  (línea continua) y el caso de un sólido de Hooke con  $G'(\omega) = G_0$  y  $G''(\omega) = 0$  (línea cortada). b), c) y d) muestran las curvas  $G'(\omega)$  (sólidas) y  $G''(\omega)$  (guiones) para los caso de 3 mM, 4.5 mM y 5 mM, respectivamente. El inset de c) es una ampliación donde se muestra que las curvas no se intersectan en ese caso. Los resultados fueron graficados de acuerdo a las ecuaciones 4.20 y 4.21 y los parámetros de la Tabla 4.1.

de donde podemos calcular la transformada de Laplace a toda la ecuación y obtener la expresión para la función de autocorrelación en la coordenada  $x$  a dos tiempos distintos, de tal forma que si,  $t \geq t'$ :  $\mathcal{C}(t, t') \equiv \langle x(t)x(t') \rangle$ . En equilibrio térmico,  $\mathcal{C}(t, t')$  es estacionaria, es decir  $\mathcal{C}(t, t') = \mathcal{C}(t - t', 0)$  y se puede expresar como

$$\mathcal{C}(t, t') = \frac{k_B T}{k} I(t - t'), \quad (4.28)$$

donde la función  $I(t)$  es la transformada inversa de Laplace de,

$$\tilde{I}(s) = \frac{\tilde{\Gamma}(s)}{k + s\tilde{\Gamma}(s)}. \quad (4.29)$$

En este análisis de los efectos de memoria, los resultados dependerán de la forma

#### 4. FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

---

de la función  $\Gamma(t) = 3\pi d_p G(t)$ , es decir, de las propiedades reológicas del fluido o medio de difusión. Particularmente, para la función  $G(s)$  del espectro viscoelástico dada específicamente por la ecuación 4.8) se tiene que,

$$\tilde{I}(s) = \frac{s + \frac{\gamma_0}{\gamma_\infty \tau_0}}{s^2 + \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_\infty \tau_0} + \frac{k}{\gamma_\infty}\right)s + \frac{k}{\gamma_\infty \tau_0}}. \quad (4.30)$$

donde se pueden definir los siguientes parámetros

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\gamma_\infty \tau_0}}, \quad (4.31)$$

$$\vartheta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\gamma_\infty \tau_0}{k}} \left( \frac{\gamma_0}{\gamma_\infty \tau_0} + \frac{k}{\gamma_\infty} \right). \quad (4.32)$$

En el caso de un fluido viscoelástico hay una condición particular: la viscosidad del solvente siempre es menor o igual que la viscosidad de cizallamiento cero  $\eta_0 \geq \eta_\infty$ , con ello se puede ver que  $\vartheta^2 \geq 1$  para cualquier valor positivo de  $k$ . De esta forma la transformada inversa de Laplace de la ecuación 4.30 se puede escribir como,

$$I(t) = A_- e^{-\epsilon_- t} + A_+ e^{-\epsilon_+ t}, \quad (4.33)$$

donde los factores temporales de decaimiento son,

$$\epsilon_\pm = \omega_0 \left( \vartheta \pm \sqrt{\vartheta^2 - 1} \right), \quad (4.34)$$

y corresponden a las dos raíces reales del polinomio del denominador en la ecuación 4.30. Por otra parte las amplitudes de cada función exponencial en la ecuación 4.33 están dadas por,

$$A_\pm = \frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{\vartheta - \frac{\gamma_0}{\gamma_\infty \omega_0 \tau}}{\sqrt{\vartheta^2 - 1}} \right), \quad (4.35)$$

donde se satisface la condición,  $A_- + A_+ = 1$ , de tal manera que, en equilibrio térmico, la relación de equipartición para las fluctuaciones de la posición  $x$  de la partícula en la ecuación 4.28 para todo  $t = t'$ :  $\langle x(t)^2 \rangle = \frac{k_B T}{k}$ .

El potencial tipo armónico,  $U(x) = \frac{1}{2} k x^2$ , es implementado mediante la construcción de una pinza óptica [43]. Esto se logra con el mismo sistema experimental que se ha descrito en la sección 3.3 y en la Figura 3.6. Se usaron partículas de sílice con diámetro de  $d_p = 0.99 \mu\text{m}$  diluidas a una concentración muy baja en la solución micelar viscoelástica a  $c = 5 \text{ mM}$ . La pinza óptica confina a una sola partícula a más de

10  $\mu\text{m}$  sobre la superficie del primer portaobjetos, con lo que se evitan interacciones hidrodinámicas. Es muy importante el tener esta caracterización del fluido junto a la obtenida mediante la partícula libre, la razón es que este método nos permite investigar las propiedades reológicas de la solución micelar en condiciones mucho más similares a las de los experimentos en el potencial biestable descritos en el siguiente capítulo. Específicamente: el mismo material (sílice) y tamaño de la partícula, así como la presencia de un potencial óptico que confina su movimiento libre.

Con la obtención de la trayectoria 2D, es decir  $(x, y)$ , de la partícula confinada por el potencial óptico armónico mediante videomicroscopía, como aquella mostrada en el inset superior de la figura 4.7, se procede a determinar los valores de los parámetros reológicos del fluido viscoelástico. Esto se realiza calculando primero la función de autocorrelación posicional de una de sus coordenadas, por ejemplo  $x$ :  $C(t) \equiv \mathcal{C}(t, 0) = \langle x(t_0 + t)x(t_0) \rangle_{t_0}$ , en donde  $\langle \dots \rangle_{t_0}$  representa el promedio temporal sobre el tiempo inicial  $t_0$ , definido como

$$\langle x(t_0 + t)x(t_0) \rangle_{t_0} = \frac{1}{t_f - t} \int_0^{t_f - t} dt x(t_0 + t)x(t_0), \quad (4.36)$$

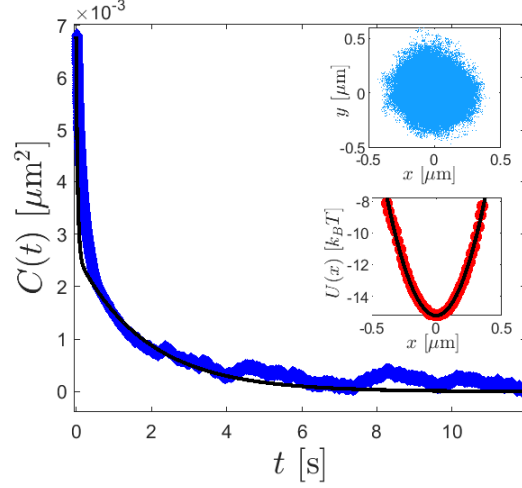
siendo  $[0, t_f]$  el dominio temporal de la trayectoria completa. La curva de la función de autocorrelación posicional resultante, como la mostrada por los símbolos azules de la figura 4.7, se puede ajustar a la doble exponencial descrita en la ecuación 4.28, donde a partir de las ecuaciones 4.31, 4.32, 4.34, 4.35, los valores de  $\eta_0$ ,  $\eta_\infty$  y  $\tau_0$  se obtienen directamente en términos de los parámetros de ajuste  $\epsilon_\pm$  y  $A_\pm$ , el diámetro de la partícula  $d_p$  y la rigidez de la trampa  $k$ ,

$$\tau_0 = \frac{1 - A_-}{\epsilon_-} + \frac{1 - A_+}{\epsilon_+}, \quad (4.37)$$

$$\eta_0 = \frac{k}{3\pi d_p} \left( \frac{A_-}{\epsilon_-} + \frac{A_+}{\epsilon_+} \right), \quad (4.38)$$

$$\eta_\infty = \frac{k}{3\pi d_p} \frac{1}{(1 - A_-)\epsilon_+ + (1 - A_+)\epsilon_-}. \quad (4.39)$$

Por otra parte, el valor de la constante elástica de la trampa,  $k$ , se obtiene mediante un ajuste cuadrático del potencial de energía de la pinza óptica, reconstruido a partir de la densidad de probabilidad de la posición  $x$  de la partícula de acuerdo a la distribución de Boltzmann (ver ecuación 3.8), como se ilustra en el inset inferior de la figura 4.7. El valor resultante de la constante de la trampa es en este caso  $k = 0.6 \text{ pN}\mu\text{m}^{-1}$ . En la Figura 4.7 también se grafica como línea negra continua el ajuste correspondiente de dos exponenciales de acuerdo a la ecuación 4.33. A partir de los parámetros de este



**Figura 4.7:** Función de autocorrelación de una partícula atrapada por una pinza óptica en el fluido micelar viscoelástico a  $c = 5$  mM. La línea continua negra representa un ajuste no lineal de acuerdo con la ecuación 4.33, a partir del cual se calculan los principales parámetros reológicos del fluido. Inset superior: trayectoria 2D de la partícula confinada. Inset inferior: perfil de potencial  $U(x)$  de una partícula atrapada a lo largo de la dirección  $x$  (símbolos rojos) y el ajuste cuadrático correspondiente (línea continua negra).

ajuste no lineal y usando las ecuaciones 4.37-4.39 se encuentran los siguientes valores de los parámetros que caracterizan la viscoelasticidad del fluido:  $\eta_0 = 0.0420 \pm 0.0052$  Pa s,  $\eta_\infty = 0.0040 \pm 0.0001$  Pa s y  $\tau_0 = 1.148 \pm 0.067$  s respectivamente. Es importante observar que dichos valores están en muy buen acuerdo cuantitativo con aquellos determinados mediante el microreología pasiva usando una partícula libre (ver tabla 4.1), a pesar de que en ese caso el material y el tamaño de la partícula son distintos a los experimentos con la partícula atrapada. Notablemente, la presencia o ausencia del potencial óptico tampoco afecta los valores obtenidos de los parámetros reológicos del fluido, lo cual asegura que ninguno de estos tres factores darán lugar a artefactos experimentales en el proceso de escape de la partícula en un doble pozo óptico.

En este capítulo se caracterizó en detalle la viscoelasticidad lineal de distintos fluidos viscoelásticos micelares por medio de microreología pasiva, los cuales jugarán el papel de entorno difusivo o baño térmico para los experimentos del potencial biestable que serán presentados en el siguiente capítulo. A partir de los resultados experimentales se eligió de manera óptima la muestra a concentración de surfactante de 5 mM. Posteriormente, el fluido viscoelástico a la concentración elegida en el régimen semidiluido se caracterizó en un potencial armónico y se obtuvieron los parámetros  $\eta_0$ ,  $\eta_\infty$  y  $\tau_0$ , los cuales resultaron ser independientes del método de microreología empleado. En la siguiente sección, se utilizará este fluido viscoelástico bien caracterizado para los experimentos con una partícula esférica en un potencial de doble pozo, con el objetivo de comparar el proceso de escape correspondiente con lo esperado en la teoría de

Kramers.





# Escape de partículas en fluidos viscoelásticos

---

Se ha mencionado la importancia de la teoría de Kramers y su utilidad en la descripción de transiciones por activación térmica en diversos sistemas. Sin embargo, un problema muy importante que surge al medir las tasas o tiempos de transición en el cruce de barreras energéticas, es la aparición de memoria debido a una descripción reducida de su dinámica mediante un número pequeño de grados de libertad. Algunos trabajos teóricos desde los 80's hablan sobre el rompimiento de la teoría de Kramers, el cual también se presenta en el contexto de las reacciones de fases condensadas [74, 75], siendo el trabajo seminal de Richard F. Grote y James T. Hynes el primero en estudiar en detalle este problema. También se ha estudiado teóricamente el problema de escape por activación térmica en sistemas donde la fricción es dependiente de la frecuencia [76], tales como en la dinámica de moléculas en medios con memoria [77], los cuales son aspectos que se han investigado en trabajos más recientes en el contexto de plegamiento de biomoléculas [78, 79]. Un resultado importante de dichos trabajos es la predicción de un incremento en la velocidad de reacción o en la tasa de transición correspondiente con respecto a la teoría de Kramers en la ecuación 2.57 debido a efectos de memoria en el sistema, que se han explorado con cierto detalle en el contexto de la cinética química [76, 80].

Con lo anterior queda claro que el estudio de efectos no-Markovianos en el problema de escape de Kramers de una partícula Browniana dentro de un medio fluido con memoria, como en fluidos no-Newtonianos, tiene importancia y es de interés actual. La idea en este trabajo es el utilizar un fluido viscoelástico bien caracterizado, que como ya se ha descrito en el capítulo anterior, presenta fenomenologías muy distintas a comparación a las de un fluido Newtoniano debido a sus características causadas por la dependencia de las viscosidad con la frecuencia. Al no tener una separación clara entre las escalas de tiempo del entorno y las del sistema, el acomplamiento entre el movimiento de la partícula y la respuesta viscoelástica del medio resulta en una dinámica

no-Markoviana descrita por un kernel de memoria de fricción caracterizado por grandes tiempos de relajación.

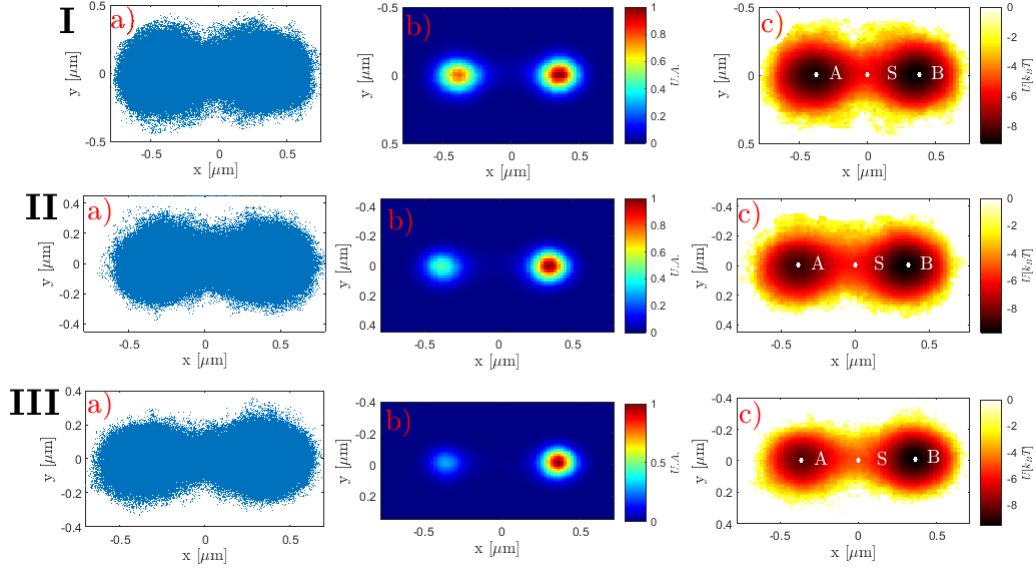
El problema de escape con memoria ha sido descrito en diversos trabajos de forma teórica y numérica, donde se ha abordado en varias situaciones físicas, por ejemplo, con un kernel de memoria con decaimiento Gaussiano, ruido térmico de color [81, 82], la memoria inducida debido a la inercia de la partícula [83, 84], o memoria multi-exponencial [85]. Una de las generalizaciones de la teoría de la tasa de Kramers que fue desarrollada hace ya varios años y que involucra fricción de memoria larga es la propuesta por la ecuación 2.74 [36]. Por otra parte, se han hecho diversos trabajos numéricos donde el movimiento se describe mediante la Ecuación Generalizada de Langevin [78, 79]. Pese a todo lo anterior, las predicciones y resultados en este aspecto aún permanecen inexploradas en la parte experimental. En este capítulo se presentará el procedimiento y los resultados experimentales de los tiempos de escape a través de un potencial óptico biestable en un fluido viscoelástico micelar en el régimen semidiluido. Los resultados serán comparados directamente con la predicción obtenida mediante la teoría de Kramers para posteriormente ser contrastados con un análisis numérico y teórico sobre los efectos que presenta este sistema con memoria. Asimismo, se presentará un análisis detallado de la dinámica espaciotemporal del sistema a través del potencial de energía biestable, lo cual permitirá explicar los resultados obtenidos experimentalmente. Parte de los principales resultados incluidos en este capítulo se encuentran en la siguiente publicación [86]:

- B. R. Ferrer, J.R. Gomez-Solano, and A.V. Arzola, “Fluid viscoelasticity triggers fast transitions of a brownian particle in a double well optical potential,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 126, p. 108001, Mar 2021. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.126.108001>

### 5.1. Resultados experimentales

Se utilizó la configuración experimental de dos pinzas ópticas descrita en la sección 3.3 y en el esquema de la Figura 3.6. Se ensambló una celda con un portaobjetos y cubreobjetos donde se introdujeron partículas de sílice con diámetro de  $d_p = 0.99 \mu\text{m}$  diluidas en el fluido micelar viscoelástico en el régimen semidiluido a una concentración de surfactante de 5 mM (ver capítulo 4 sección 4.3.1). Con el control preciso de las pinzas ópticas mediante el dispositivo piezoeléctrico, se atrapó una partícula a  $10 \mu\text{m}$  sobre la superficie del vidrio inferior de la celda de muestra a una temperatura de  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ . Una vez atrapada una partícula y optimizada la distancia de separación entre pozos a la que esta puede saltar (donde esta distancia es,  $\approx 0.7 \mu\text{m}$ ), se grabaron distintos videos de alrededor de 30 minutos a una frecuencia de 1000 Hz y un tiempo de exposición de  $60 \mu\text{s}$ . Las potencias del láser usado de 532 nm en la entrada del objetivo de microscopio fueron de  $0.84 \pm 0.05 \text{ mW}$ ,  $1.11 \pm 0.05 \text{ mW}$  y  $1.37 \pm 0.05 \text{ mW}$ , los cuales serán referenciadas como experimentos **I**, **II** y **III** respectivamente. Se procede

a obtener la reconstrucción del potencial de energía así como la estimación de tiempos medios de escape.

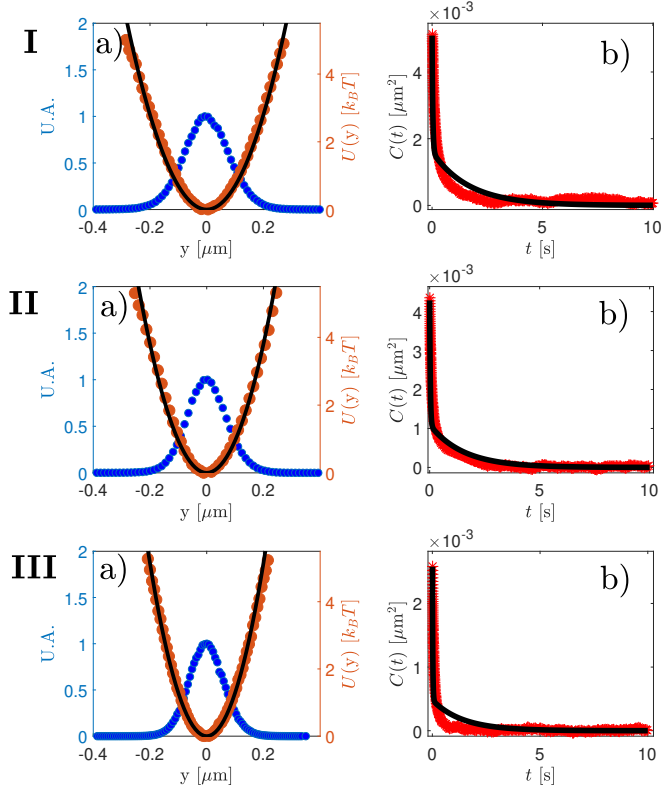


**Figura 5.1:** Reconstrucción de potencial de energía para los tres experimentos (I, II, III) en el fluido viscoelástico a  $T = 22^\circ\text{C}$ . a) Trayectoria 2D de la partícula. b) Histograma 2D de la partícula. c) Potencial  $U(x, y)$  de energía donde se muestran los puntos metaestables **A**, **B** y el punto de inestabilidad **S** alineados sobre el mismo eje horizontal ( $y = 0$ ).

### 5.1.1. Reconstrucción de potencial óptico biestable en un fluido viscoelástico

Con los videos grabados, se procede a los pasos ya descritos en la sección 3.4.2, donde se obtienen las trayectorias 2D de la partícula,  $(x, y)$ , los histogramas alineados y rotados respecto a los puntos críticos **A**, **B** y **S**, para obtener finalmente a la forma del potencial de energía 2D de acuerdo a la distribución de Boltzmann de la ecuación 3.8. Los resultados para las distintas potencias usadas en el fluido viscoelástico se encuentran en la Figura 5.1.

De la misma forma que hizo con el análisis en agua (sección 3.4.2), se realiza un corte transversal a lo largo de los puntos colineales **A**, **B** y **S**, de donde se obtiene el potencial 1D,  $U(x) = U(x, y = 0)$  para analizar el escape de la partícula en una dimensión mediante la coordenada  $x$ . Al igual que el caso del experimento con agua, la justificación del desacoplamiento de la dinámica de la partícula a lo largo de las direcciones  $x$  y  $y$  viene primeramente de la isotropía de los pozos individuales. El caso de la partícula confinada por una sola pinza en el fluido viscoelástico, la formación de un potencial armónico simétrico en ambas direcciones ya fue discutida en la sección



**Figura 5.2:** Las figuras a) Distribución de probabilidad 1D (puntos azules) y el potencial reconstruido correspondiente (puntos marrones) a partir de las trayectorias en  $y$  de la partícula en el doble pozo en el fluido viscoelástico para los experimentos **I**, **II** y **III**, respectivamente. La línea negra continua muestra un ajuste cuadrático del potencial,  $U(y) = \frac{1}{2}ky^2$ . b) Función de autocorrelación de la coordenada  $y$  para cada experimento mostrado en 5.2 a). La línea negra continua representa a la curva obtenida mediante la ecuación 4.33 usando los valores experimentales de  $\eta_0$ ,  $\eta_\infty$  y  $\tau_0$  (determinados mediante microreología) y el valor de  $k$  del ajuste cuadrático del potencial correspondiente.

4.3.2. El segundo punto que justifica el desacoplamiento mencionado es el análisis de las trayectorias de la partícula a lo largo de la dirección  $y$ . Si la dinámica no-lineal a lo largo de  $x$  está desacoplada de la de  $y$ , entonces el proceso de salto a lo largo de la primera no debe afectar a la segunda, la cual deberá quedar descrita por la ecuación generalizada de Langevin 4.27 con un potencial armónico

$$U(y) = \frac{1}{2}ky^2, \quad (5.1)$$

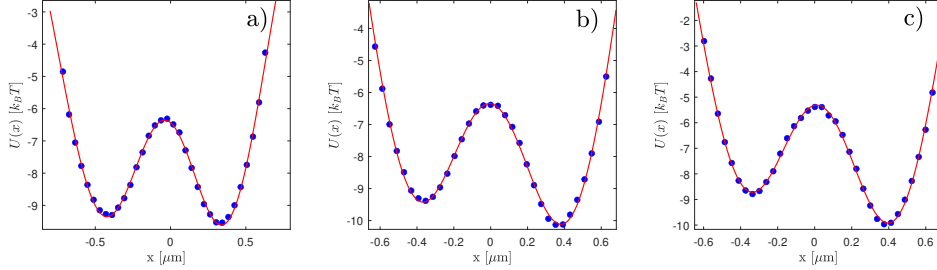
es decir, debe corresponder al movimiento Browniano no-Markoviano para una sola

pinza. La reconstrucción de estos potenciales a lo largo de  $y$  para los tres respectivos experimentos **I**, **II**, **III**, se muestran en la Figuras 5.2 a), en donde se verifica que en efecto, a lo largo de  $y$  tienen un perfil armónico.

Con el ajuste cuadrático de los potenciales en la dirección  $y$  de acuerdo a la ecuación 5.1, se puede obtener el valor de la constante respectiva de la trampa,  $k$ , para cada potencia utilizada. Por otro lado, a partir de la evolución temporal de la trayectoria estocástica,  $y(t)$ , se puede calcular la función de autocorrelación posicional correspondiente,  $C(t) = \langle y(t_0 + t)y(t_0) \rangle_{t_0}$ , mediante la ecuación 4.36. Los resultados para los tres experimentos se encuentran en las Figuras 5.2. Puesto que a lo largo de  $y$  el potencial es armónico, el comportamiento debe ser parecido a una sola partícula en un fluido viscoelástico confinada por una pinza. Para esta situación, este procedimiento ya fue discutido en la sección 4.3.2, donde a ajustar en la autocorrelación esta dada  $C(t)$  debe quedar descrita por el doble decaimiento exponencial de las ecuaciones 4.28 y 4.33. En las figuras 5.2 b) se muestran las gráficas obtenidas a partir de dichas ecuaciones (líneas negras continuas), usando los valores numéricos de  $\eta_0$ ,  $\eta_\infty$  y  $\tau_0$  obtenidos por micro-reología pasiva (ver secciones 4.3.1 y 4.3.2), mientras que el valor de  $k$  es determinado mediante el ajuste cuadrático del potencial a lo largo de  $y$  (ver línea negra continua en la figura 5.2 a). Sin la necesidad de introducir parámetros de ajuste adicionales, se puede observar un buen acuerdo entre los datos experimentales para la función de autocorrelación correspondiente a la coordenada  $y$  y las curvas esperadas respectivas para el movimiento Browniano confinado de una partícula descrita por la ecuación generalizada de Langevin en presencia de un potencial armónico. Por consiguiente, se puede concluir que el movimiento 2D de la partícula en el plano  $x - y$  puede descomponerse en los movimientos unidimensionales a lo largo de  $x$  y  $y$  de manera independiente. De forma similar a la sección 3.4.2, la forma del potencial unidimensional que pasa por los puntos **A**, **B** y **S**, puede ajustarse a una doble Gaussiana descrita por la ecuación 3.10. Los parámetros de ajuste y los perfiles 1D del potencial a lo largo de  $x$ ,  $U(x) = U(x, y = 0)$ , se encuentran en la Tabla 5.1 y en la Figura 5.3, respectivamente.

Parámetros	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>
$u_1 [k_b T]$	$-12.489 \pm 0.628$	$-21.724 \pm 0.852$	$-22.013 \pm 0.963$
$\mu_1 [\mu\text{m}]$	$0.364 \pm 0.004$	$0.421 \pm 0.004$	$0.427 \pm 0.004$
$\sigma_1 [\mu\text{m}]$	$0.390 \pm 0.009$	$0.462 \pm 0.008$	$0.432 \pm 0.008$
$u_2 [k_b T]$	$-12.509 \pm 0.666$	$-20.934 \pm 0.843$	$-20.737 \pm 0.971$
$\mu_2 [\mu\text{m}]$	$0.439 \pm 0.004$	$0.412 \pm 0.004$	$0.372 \pm 0.004$
$\sigma_2 [\mu\text{m}]$	$0.437 \pm 0.010$	$0.459 \pm 0.008$	$0.432 \pm 0.009$
$u_0 [k_b T]$	$3.353 \pm 0.696$	$12.506 \pm 0.935$	$12.854 \pm 1.054$

**Tabla 5.1:** Parámetros estimados del potencial con perfil doble Gaussiano para los tres experimentos a distinta potencia en el fluido viscoelástico. Los datos de la figura 5.3 fueron ajustados de acuerdo al modelo de la ecuación 3.10 utilizando procedimientos estándar de mínimos cuadrados no lineales.



**Figura 5.3:** Detalles de los potenciales experimentales a lo largo de  $x$  en unidades de  $k_B T$  a 3 distintas potencias. Las figuras a), b) y c) corresponden a los experimentos **I**, **II** y **III**, respectivamente. Los círculos azules representan las curvas experimentales, mientras las líneas continuas rojas corresponde al ajuste no lineal doble Gaussiano de acuerdo a la ecuación 3.10, con los parámetros de la tabla 5.1

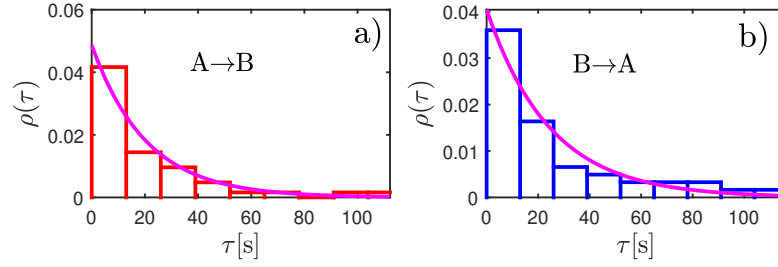
### 5.1.2. Tiempos medios de escape en un fluido viscoelástico

De forma análoga a la sección 3.4.3, se utiliza la evolución temporal de la trayectoria en 1 dimensión para determinar los tiempos de salto, lo cual se logra conociendo los puntos de equilibrio **A**, **B** y **S**. Con el mismo método detallado en la esquematización de la Figura 3.12, se obtiene los histogramas de los tiempos de salto de **A**  $\rightarrow$  **B** y de **B**  $\rightarrow$  **A**, los cuales son graficados en las Figuras 5.4, 5.5 y 5.6 para los tres experimentos **I**, **II** y **III**, respectivamente. Estos histogramas pueden ajustarse mediante una estimación de máxima verosimilitud a una distribución exponencial similar a la dada por la ecuación 3.11

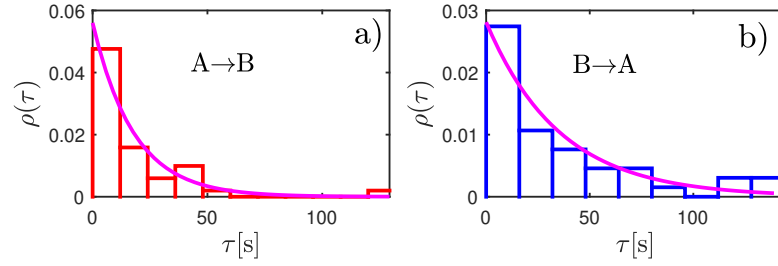
$$\rho(\tau) = \frac{1}{\tau_{\text{exp}}^{(\text{ve})}} \exp \left[ -\frac{\tau}{\tau_{\text{exp}}^{(\text{ve})}} \right], \quad (5.2)$$

en donde el parámetro  $\tau_{\text{exp}}^{(\text{ve})} = \int_0^\infty \rho(\tau) \tau d\tau$  corresponde al tiempo medio de salto. Los ajustes de acuerdo a la ecuación 5.2 para los tres experimentos realizados se muestran como líneas continuas magenta en la Figuras 5.4, 5.5 y 5.6. Los tiempos medio de salto experimentales obtenidos del ajuste se encuentran listados en la Tabla 5.2. Es importante remarcar que a pesar de que el proceso de escape tiene memoria debido a la viscoelasticidad del fluido, la justificación de usar una distribución exponencial viene esencialmente de la comparación entre el tiempo de relajación del fluido y los tiempos característicos para que las partículas relajen en los pozos. Específicamente, si el tiempo medio de salto,  $\tau_{\text{exp}}^{(\text{ve})}$ , es mayor que el tiempo de relajación del fluido,  $\tau_0$  y que el tiempo característico de relajación de la partícula dentro de los pozos,  $\sim 3\pi d_p \eta_0 / \kappa_{A,B}$ , siendo  $\kappa_{A,B}$  las curvaturas respectivas del potencial en **A** y **B**, entonces los saltos de **A** a **B** a través de **S** pueden considerarse independientes de aquellos de **B** a **A**. En tal situación, las transiciones activadas térmicamente entre ambos pozos pueden considerarse como un proceso de Poisson, cuya distribución de tiempos queda aproximada por la ecuación 5.2. Sin embargo, que la distribución de tiempos siga un comportamiento exponencial no siempre es cierto en este tipo de sistemas experimentales con memoria debido a la

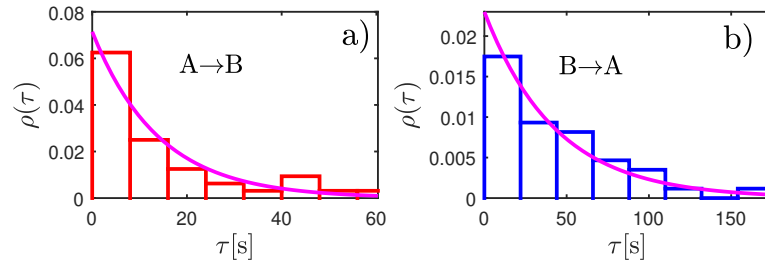
presencia de correlaciones temporales importantes entre saltos consecutivos. Mayores detalles de esta discusión se encuentran en el apéndice A.2.



**Figura 5.4:** Histogramas normalizados de los tiempos de salto para el experimento **I**: a) de **A** a **B**, y b) de **B** a **A** respectivamente. La línea continua magenta representa la estimación de máxima verosimilitud dada por la ecuación 3.11.



**Figura 5.5:** Histogramas normalizados de los tiempos de salto para el experimento **II**: a) de **A** a **B**, y b) de **B** a **A** respectivamente. La línea continua magenta representa la estimación de máxima verosimilitud dada por la ecuación 3.11.



**Figura 5.6:** Histogramas normalizados de los tiempos de salto para el experimento **III**: a) de **A** a **B**, y b) de **B** a **A** respectivamente. La línea continua magenta representa la estimación de máxima verosimilitud dada por la ecuación 3.11.

A partir de los ajustes de los potenciales se pueden calcular las curvaturas de los puntos **A**, **B** y **S**, a partir de las ecuaciones 3.12 y 3.13. Además se obtienen las alturas de las barreras para cada pozo y experimento respectivo. Con estos datos se hace



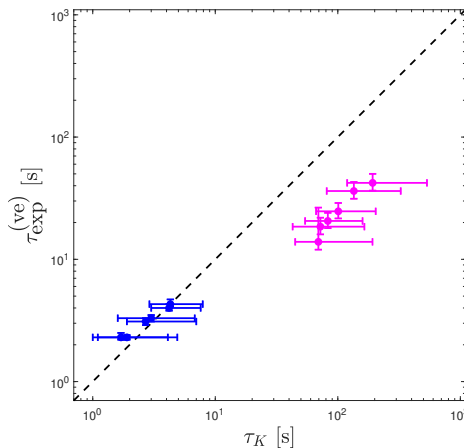
## 5. ESCAPE DE PARTÍCULAS EN FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

Exp.	$\kappa_{A,B}$ ( $pN\mu m^{-1}$ )	$\kappa_S$ ( $pN\mu m^{-1}$ )	$U_{A,B}$ ( $k_B T$ )	$\tau_{\text{exp}}^{(ve)}$ (s)	$\tau_K$ (s)
I	<b>0.45</b> [0.41, 0.49]	<b>-0.41</b> [-0.45, -0.38]	<b>3.04</b> [2.50, 3.57]	<b>20.6</b> [18.0, 24.0]	<b>89.2</b> [60.5, 165.5]
	<b>0.53</b> [0.48, 0.59]		<b>3.31</b> [2.73, 3.87]	<b>24.7</b> [21.6, 28.9]	<b>100.9</b> [66.5, 203.8]
II	<b>0.57</b> [0.51, 0.62]	<b>-0.45</b> [-0.49, -0.41]	<b>3.22</b> [2.50, 3.85]	<b>18.5</b> [16.0, 21.9]	<b>72.1</b> [42.8, 164.8]
	<b>0.60</b> [0.55, 0.66]		<b>3.86</b> [3.13, 4.54]	<b>36.2</b> [31.3, 42.9]	<b>135.2</b> [81.2, 326.2]
III	<b>0.66</b> [0.60, 0.73]	<b>-0.56</b> [-0.61, -0.52]	<b>3.36</b> [2.68, 4.16]	<b>13.9</b> [12.0, 16.5]	<b>68.4</b> [43.9, 190.9]
	<b>0.72</b> [0.67, 0.80]		<b>4.42</b> [3.74, 5.35]	<b>42.2</b> [36.5, 50.0]	<b>192.4</b> [119.2, 534.0]

**Tabla 5.2:** Tiempos medios de salto para una partícula de sílice de  $d_p=0.99 \mu m$  en el fluido micelar viscoelástico a la concentración de 5 mM y  $T = 22^\circ C$ , sometida a un potencial de doble pozo. Se muestran las curvaturas del potencial en cada pozo,  $\kappa_{A,B}$ , la curvatura de punto inestable,  $\kappa_S$  y la altura de la barrera  $\Delta U_{A,B}$ . Se muestra el tiempo experimental en el fluido viscoelástico  $\tau_{\text{exp}}^{(ve)}$  y el tiempo teórico con los mismos parámetros para un fluido Newtoniano según la teoría de Kramers,  $\tau_K$ .

uso de la expresión de los tiempos medios de Kramers 2.57, donde el valor del coeficiente de fricción  $\gamma_0 = 3\pi d_p \eta_0$  está relacionado con la viscosidad de corte cero,  $\eta_0$ , la cual está asociada al comportamiento difusivo de la partícula (en ausencia de potencial confinante) a tiempos muy largos en el fluido viscoelástico (ver sección 4.3.1). Por esta razón, la comparación directa más natural de los tiempos medidos de escape en el fluido viscoelástico con viscosidad  $\eta_0$ , es con los tiempos medios esperados,  $\tau_K$ , de acuerdo a la expresión de Kramers en un fluido Newtoniano con la misma viscosidad. Para la determinación de este tiempo teórico se hace una distribución considerando los errores en el ajuste de los potenciales, en las curvaturas, la medida de la partícula Browniana y la viscosidad del fluido. La comparación entre los resultados esperado en un fluido Newtoniano de viscosidad constante  $\eta_0$  y los obtenidos experimentalmente en el fluido viscoelástico se muestra en la Tabla 5.2 y en la Figura 5.7.

En la Tabla 5.2 y en la Figura 5.7 se observa que los valores del tiempo medio de salto en el fluido viscoelástico (símbolos magenta) en todos los casos son mucho menores a aquellos en un fluido Newtoniano de la misma viscosidad de corte cero, en donde la línea punteada indica la concordancia perfecta entre experimento y la que se esperaría de ser válida la expresión de Kramers, 2.57. Este resultado contrasta significativamente con el proceso de escape en el caso de un fluido Newtoniano, para el cual se verificó por ejemplo en el capítulo 3 que la expresión 2.57 describe excelentemente los resultados experimentales en agua, mostrados nuevamente como símbolos azules en la Figura 5.7. En el caso de los experimentos en el fluido viscoelástico, los resultados muestran claramente que la presencia de memoria en el medio tiene como consecuencia un aumento en la frecuencia de los saltos a través de la barrera de energía del potencial biestable, lo cual tiene como consecuencia una reducción significativa en los tiempos medios de cruce correspondientes. Para evaluar estas discrepancias, en la siguiente sección se hace un análisis numérico a partir de la ecuación generalizada de Langevin que nos permitirá verificar estos resultados experimentales así como comprender el origen físico de la reducción observada en los tiempos medios de escape.



**Figura 5.7:** Tiempos medios de cruce a través de la barrera energética de un potencial óptico biestable, obtenidos experimentalmente en un fluido viscoelástico (puntos magenta) contra tiempos teóricos esperados de acuerdo a la ecuación 2.57 en un fluido Newtoniano con viscosidad  $\eta_0$ . La línea punteada representa la concordancia perfecta que se esperaría entre los experimentos y la teoría de Kramers. Los puntos azules son los resultados en agua presentados en la sección 3.4.3. Los datos de los tiempos medios en el caso viscoelástico son los registrados en la tabla 5.2

## 5.2. Análisis numérico de la ecuación generalizada de Langevin

La ecuación generalizada de Langevin de una partícula sometida a una fuerza externa debida a un potencial  $U(\mathbf{r})$  se presenta en la ecuación 2.20. Para el caso unidimensional y en régimen sobreamortiguado ( $m \rightarrow 0$ ), la ecuación se escribe como

$$\int_{t_0}^t \Gamma(t-t') \dot{x}(t') dt' = -U'(x(t)) + \xi(t). \quad (5.3)$$

En la ecuación 5.3, se toma como límite inferior de integración  $t_0 \rightarrow -\infty$  ya que para investigar el proceso de salto por activación térmica a través de la barrera dentro del potencial biestable nos interesa una situación estacionaria en la que la dinámica de la partícula se vuelve independiente de la condición inicial,  $x(t_0)$ , a  $t = t_0$ . Además, se asume que para el caso de un fluido viscoelástico a temperatura constante, la función de memoria  $\Gamma(t)$  y el ruido térmico  $\xi(t)$  satisfacen las propiedades 2.21 y 2.22, correspondientes al segundo teorema de fluctuación disipación. El kernel de memoria satisface la relación  $\Gamma(t) = 3\pi d_p G(t)$ , donde  $G(t)$  es el módulo de relajación viscoelástico, que particularmente para el fluido viscoelástico utilizado en los experimentos sigue el modelo de la ecuación 4.5.

## 5. ESCAPE DE PARTÍCULAS EN FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

---

Con la forma explícita de la función  $\Gamma(t)$ , la ecuación 5.3 queda como

$$\int_{-\infty}^t \left[ 2\gamma_{\infty} \delta(t-t') \dot{x}(t') + \frac{\gamma_0 - \gamma_{\infty}}{\tau_0} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_0}\right) \dot{x}(t') \right] dt' = -U'(x(t)) + \xi(t), \quad (5.4)$$

la cual, usando las propiedades de la delta de Dirac e integrando por partes se puede expresar como

$$\dot{x}(t) = -\frac{U'(x(t))}{\gamma_{\infty}} + \frac{\xi(t)}{\gamma_{\infty}} - \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_{\infty}} - 1\right) \frac{1}{\tau_0} \left[ x(t) - \frac{1}{\tau_0} \int_{-\infty}^t x(t') \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_0}\right) dt' \right]. \quad (5.5)$$

La expresión 5.5 no es fácil de resolver analíticamente al tener un potencial no lineal, y al no ser delta-correlacionado el ruido Gaussiano  $\xi(t)$  sino de color, no se pueden aplicar directamente métodos numéricos para ecuaciones diferenciales estocásticas como el de Euler-Cromer. Sin embargo, esta ecuación de movimiento no Markoviana para  $x$  se puede escribir como un sistema de ecuaciones Markovianas de Langevin acopladas. Esto se logra con el precio de agregar grados de libertad adicionales, lo que quiere decir que es posible reescribir la ecuación 5.5 como una ecuación de Langevin multidimensional de la forma [87],

$$\frac{d}{dt} \mathbf{r}(t) = -\mathbf{A} \mathbf{r}(t) + \mathbf{B}[\mathbf{r}(t)] + \boldsymbol{\zeta}(t), \quad (5.6)$$

en donde  $\mathbf{r}(t)$  es un vector de  $N > 1$  dimensiones que representa a los grados de libertad del sistema al tiempo  $t$ . Además,  $\mathbf{A}$  es una matriz real de  $N \times N$  de elementos con valores constantes que representa el acoplamiento lineal entre los distintos grados de libertad del sistema Markoviano equivalente a 5.5, mientras que  $\mathbf{B}[\mathbf{r}(t)]$  es un arreglo de  $N \times N$  que contiene términos no lineales en  $\mathbf{r}(t)$ . Por otro lado,  $\boldsymbol{\zeta}(t)$  es un vector de dimensión  $N$  cuyas componentes son procesos Gaussianos delta-correlacionados, cuya media es

$$\langle \zeta_i(t) \rangle = 0, \quad (5.7)$$

y con matriz de covarianza

$$\langle \zeta_i(t') \zeta_j(t) \rangle = \delta(t-t') D_{ij}, \quad (5.8)$$

siendo  $i, j = 1, \dots, N$  y  $D_{i,j} \geq 0$ . En el caso particular de la ecuación 5.5, considerando que  $N = 2$ ,  $\eta_0 > \eta_{\infty} > 0$  y  $\tau_0 > 0$ , ésta puede ser escrita como un sistema de dos ecuaciones Markovianas de Langevin

$$\dot{x}(t) = \frac{1}{\tau_0} \left( \frac{\gamma_0}{\gamma_\infty} - 1 \right) [u(t) - x(t)] - \frac{U'(x(t))}{\gamma_\infty} + \sqrt{\frac{2k_B T}{\gamma_\infty}} \zeta_x(t), \quad (5.9)$$

$$\dot{u}(t) = \frac{1}{\tau_0} [x(t) - u(t)] + \sqrt{\frac{2k_B T}{\gamma_0 - \gamma_\infty}} \zeta_u(t), \quad (5.10)$$

donde  $\zeta_x(t)$  y  $\zeta_u(t)$  son ruidos blancos Gaussianos, los cuales satisfacen las propiedades

$$\langle \zeta_x(t) \rangle = \langle \zeta_u(t) \rangle = 0 \quad (5.11)$$

y

$$\langle \zeta_i(t) \zeta_j(t') \rangle = \delta_{ij} \delta(t - t'), \quad (5.12)$$

siendo  $i, j = x, u$  y  $\delta_{ij}$  la delta de Kronecker. El resultado de estas dos ecuaciones acopladas surge de definir una variable auxiliar  $u(t)$  como [87, 88],

$$u(t) = \frac{1}{\tau_0} \int_0^t \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_0}\right) \left[ x(t') + \tau_0 \sqrt{\frac{2k_B T}{\gamma_0 - \gamma_\infty}} \zeta_u(t') \right] dt', \quad (5.13)$$

de tal forma que se puede llevar la ecuación no Markoviana 5.5 para  $x(t)$  a la forma Markoviana 5.9 y 5.10 para  $x(t)$  y  $u(t)$ .

Puesto que las fuerzas estocásticas,  $\zeta_x(t)$  y  $\zeta_u(t)$ , son Gaussianas y delta correlacionadas, entonces  $dW_{x,u} = \zeta_{x,u}(t)dt$  corresponden al llamado proceso de Wiener, el cual es usado como modelo de caminatas aleatorias continuas en el tiempo en el contexto de movimiento Browniano [89]. Por consiguiente, se puede emplear el método de Euler-Cromer para resolver numéricamente la evolución temporal de las ecuaciones acopladas 5.9 y 5.10, cuya discretización temporal con un paso de tiempo  $dt$  queda descrito mediante el algoritmo dado por las siguientes sucesiones,

$$u_n = u_{n-1} + \frac{1}{\tau_0} (x_{n-1} - u_{n-1}) dt + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\gamma_0 - \gamma_\infty}} N_u(0, 1), \quad (5.14)$$

$$x_n = x_{n-1} + \frac{1}{\tau_0} \left( \frac{\gamma_0}{\gamma_\infty} - 1 \right) (u_n - x_{n-1}) dt - \frac{U'(x_{n-1})}{\gamma_\infty} dt + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\gamma_\infty}} N_x(0, 1). \quad (5.15)$$

En 5.14 y 5.15 se ha hecho uso de la discretización del proceso de Wiener

$$dW_{x,u} \approx \sqrt{dt} N_{x,u}(0, 1), \quad (5.16)$$

## 5. ESCAPE DE PARTÍCULAS EN FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

---

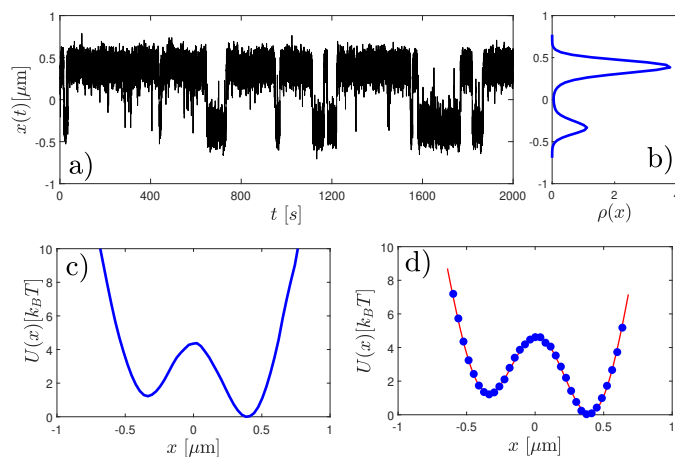
en donde  $N_x(0,1)$  y  $N_u(0,1)$  son números aleatorios no correlacionados entre sí con distribución normal estándar.

Las ecuaciones 5.14 y 5.15 se resolvieron numéricamente con los valores de los parámetros usados u obtenidos en los experimentos: el intervalo de tiempo  $dt = 0.001$  s, la temperatura de  $T = 22^\circ\text{C}$ , un diámetro de la partícula  $d_p = 0.99\mu\text{m}$ . Para los valores de los coeficientes de fricción  $\gamma_0 = 3\pi\eta_0 d_p$  y  $\gamma_\infty = 3\pi\eta_\infty d_p$  y el tiempo de relajación del fluido, se emplearon los parámetros reológicos obtenidos para el fluido micelar viscoelástico a 5 mM:  $\eta_0 = 0.0420 \pm 0.0052$  Pa s,  $\eta_\infty = 0.0040 \pm 0.0001$  Pa s y  $\tau_0 = 1.148 \pm 0.067$  s. Por otro lado, el término no lineal  $U'(x_{n-1})$  que aparece en la segunda ecuación 5.15 se determina a partir de la derivada de la ecuación 3.10, es decir

$$U'(x) = -\frac{2(x - \mu_1)u_1}{\sigma_1^2} \exp\left[-\frac{(x - \mu_1)^2}{\sigma_1^2}\right] - \frac{2(x + \mu_2)u_2}{\sigma_1^2} \exp\left[-\frac{(x + \mu_2)^2}{\sigma_1^2}\right], \quad (5.17)$$

donde los valores de los parámetros  $\mu_{1,2}$ ,  $u_{1,2}$  y  $\sigma_{1,2}$  son obtenidos de los ajustes experimentales de los potenciales en una dimensión, los cuales se encuentran en la Tabla 5.1 para cada experimento respectivo. Como condición inicial a  $t = 0$  para cada realización estocástica de  $x(t)$ , en las simulaciones se tomó a  $x_1 = x(0)$  como un número aleatorio con una distribución Gaussiana, mientras que  $u_1 = u(0) = 0$ . Como se necesita obtener trayectorias en una situación estacionaria, se eliminan los primeros  $10^5$  puntos simulados, correspondientes al menos a 2 órdenes de magnitud el tiempo de relajación del fluido. De esta manera se asegura que, independientemente de la elección de  $x(0)$  y  $u(0)$ , los  $n - 10^5$  puntos restantes corresponden a una situación en la que el sistema ha relajado completamente a su distribución estacionaria dentro del potencial biestable. Para el caso de los resultados obtenidos  $n \approx 10^7$ . El código utilizado para generar trayectorias estocásticas que evolucionan temporalmente de acuerdo a las ecuaciones discretizadas 5.14 y 5.15, se implementó en el software MATLAB. Los detalles del script utilizado se encuentran en el apéndice B.1.

En la figura 5.8 a) se muestra un ejemplo de una trayectoria estocástica,  $x(t)$ , generada a partir de las sucesiones 5.14 y 5.15, en la cual se pueden apreciar claramente los saltos a través de la barrera de energía del potencial biestable. Para verificar que el proceso de activación térmica es en efecto reproducido de manera adecuada por dicho algoritmo, primeramente se debe verificar que el perfil del potencial biestable, reconstruido a partir de las trayectorias simuladas numéricamente, está en acuerdo cuantitativo con el obtenido experimentalmente mediante la distribución de Boltzmann. Para ello, se puede emplear la trayectoria numérica mostrada en la Figura 5.8 a), la cual se obtuvo utilizando los parámetros del experimento **III** con una cantidad de sucesiones  $n - 10^5$  comparables a la cantidad de puntos experimentales. El potencial reconstruido numéricamente y el obtenido experimentalmente, ambos por medio de la inversión de la distribución de Boltzmann, se muestran en la Figura 5.8 c) y d) respectivamente, mostrando una muy buena concordancia.

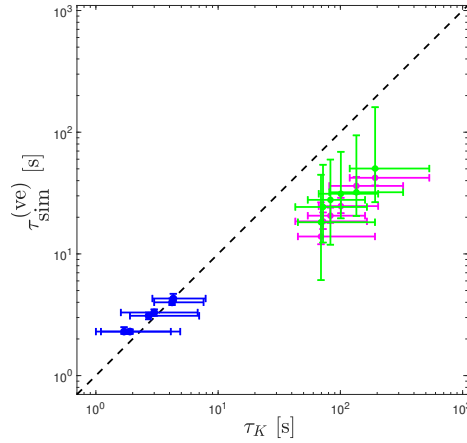


**Figura 5.8:** a) Trayectoria obtenida numéricamente con los parámetros del experimento **III** a partir de las ecuaciones 5.14 y 5.15. b) Histograma de posiciones de la trayectoria mostrada en 5.8 a). c) Potencial de energía obtenido a partir del histograma de la simulación. d) Potencial de energía obtenido experimentalmente, cuyos parámetros se utilizaron para realizar la trayectoria numérica en 5.8 a). La línea roja representa el resultado del potencial obtenido de forma numérica.

Para hacer un análisis más detallado, se realizaron distintas simulaciones del mismo experimento considerando los errores asociados con los parámetros reológicos del fluido y el ajuste del potencial. De esta forma se obtuvieron distribuciones de tiempos para 10000 realizaciones estocásticas independientes de  $x(t)$  para cada experimento. Los resultados numéricos con sus respectivos errores para los potenciales **I**, **II**, **III**, se encuentran en la Tabla 5.3 donde se comparan con su contraparte experimental. En la Figura 5.9 se grafican estos valores simulados (símbolos verdes) junto a los respectivos valores experimentales (símbolos magenta), y ambos son comparados con la teoría de Kramers para el proceso de escape en un fluido Newtoniano. Es importante notar que los valores calculados numéricamente para los tiempos medios de escape en el fluido viscoelástico mediante la simulación de la ecuación generalizada de Langevin 5.3 son muy cercanos a los valores determinados en los experimentos, en ambos casos quedando incluso con sus errores respectivos por debajo de la línea discontinua de la Figura 5.9, que representa la concordancia perfecta que se esperaría de la teoría de Kramers en un fluido Newtoniano. Con todo lo expuesto anteriormente, queda claro que la expresión para los tiempos medios de escape propuesta por Kramers para las transiciones por activación térmica en un fluido de viscosidad constante no captura correctamente el comportamiento en un fluido viscoelástico, en el cual el acoplamiento entre la partícula y su entorno presenta inojerablemente memoria, por lo que en la siguiente sección se buscará derivar una expresión analítica que sea capaz de aproximar estos resultados.

Exp.	$\tau_{\text{exp}}^{(\text{ve})}$ [s]	$\tau_{\text{sim}}^{(\text{ve})}$ [s]
I	<b>20.6</b> [18.0, 24.0]	<b>27.8</b> [11.9, 59.6]
	<b>24.7</b> [21.6, 28.9]	<b>31.2</b> [19.4, 69.9]
II	<b>18.5</b> [16.0, 21.9]	<b>24.3</b> [12.4, 54.0]
	<b>36.2</b> [31.3, 42.9]	<b>32.1</b> [20.5, 94.2]
III	<b>13.9</b> [12.0, 16.5]	<b>18.2</b> [6.1, 54.7]
	<b>42.2</b> [36.5, 50.0]	<b>50.3</b> [26.7, 160.5]

**Tabla 5.3:** Comparación entre resultados experimentales y numéricos para los tiempos medios de salto de una partícula de sílice de  $d_p=0.99 \mu\text{m}$  en el fluido micelar viscoelástico a la concentración 5 mM y  $T = 22^\circ\text{C}$ , sometida a un potencial de doble pozo. Se muestra el tiempo experimental,  $\tau_{\text{exp}}^{(\text{ve})}$ , y el tiempo  $\tau_{\text{sim}}^{(\text{ve})}$  que se obtiene resolviendo con los mismos valores de los parámetros experimentales la ecuación generalizada de Langevin 5.3.



**Figura 5.9:** Tiempos medios de cruce numéricos (puntos verdes) obtenidos a partir de trayectorias simuladas mediante las ecuaciones 5.14 y 5.15 en un fluido viscoelástico contra tiempos teóricos esperados de acuerdo a la ecuación 2.57 en un fluido Newtoniano con viscosidad  $\eta_0$  en un potencial biestable. Se incluyen además los tiempos medios de escape experimentales (puntos magenta). Los puntos azules son los resultados en agua presentados en la sección 3.4.3. La línea punteada representa la concordancia perfecta entre las simulaciones/experimentos y la teoría de Kramers.

### 5.3. Expresión analítica de los tiempos medios de escape

Como se ha mostrado anteriormente, el tiempo medio de escape de una partícula Browniana en un fluido viscoelástico presenta una reducción con respecto al tiempo medio predicho por la expresión 2.57. En la sección 2.3.2 se obtuvo una expresión compacta para la frecuencia de saltos en donde aparece un factor  $\Omega$  relacionada con la raíz

positiva más grande de 2.76 [74]. Para el caso del presente trabajo, hay dos aproximaciones que se tienen que tomar en cuenta. La primera es la aproximación sobre el kernel de memoria  $\Gamma(t)$ , donde al considerar que el tamaño de la partícula Browniana es mucho mayor al tamaño de las micelas y que la fuerza de Basset-Boussinesq es despreciable para las frecuencias experimentalmente accesibles, entonces  $\Gamma(t) = 3\pi d_p G(t)$ , ver sección 4.3.1. La segunda aproximación es considerar el límite sobreamortiguado,  $m \rightarrow 0$ , con lo que el factor  $\Omega$  es equivalente a la raíz más grande de la ecuación<sup>1</sup> [34, 74],

$$s\tilde{\Gamma}(s) - |\kappa_S| = 0, \quad (5.18)$$

donde  $\tilde{\Gamma}(s) = \mathcal{L}[\Gamma(t)]$ . Tomando en cuenta el modelo monoexponencial para  $G(t)$  de la ecuación 4.5 y su relación con el kernel de memoria  $\Gamma(t)$ , la ecuación polinomial a resolver es

$$\frac{\gamma_0 s + \gamma_\infty \tau_0 s^2}{1 + \tau_0 s} - |\kappa_S| = 0. \quad (5.19)$$

Desarrollando 5.19, se obtiene la ecuación cuadrática

$$s^2 (\gamma_\infty \tau_0) + s (\gamma_0 - |\kappa_S| \tau_0) - |\kappa_S| = 0. \quad (5.20)$$

cuya raíz positiva mas grande es

$$\Omega = \frac{1}{2} \left[ \frac{|\kappa_S|}{\gamma_\infty} - \frac{\gamma_0}{\gamma_\infty \tau_0} + \sqrt{\left( \frac{\gamma_0}{\gamma_\infty \tau_0} - \frac{|\kappa_S|}{\gamma_\infty} \right)^2 + \frac{4|\kappa_S|}{\gamma_\infty \tau_0}} \right]. \quad (5.21)$$

Con las consideraciones anteriores, la expresión analítica para los tiempos medios de salto de la ecuación 2.74,  $\tau_{\text{th}}^{(\text{ve})} = \nu_N^{-1}$ , para el fluido viscoelástico usado en estos experimentos queda como,

---

<sup>1</sup>La justificación de tal equivalencia se encuentra en el Apéndice de A.1



$$\begin{aligned}
 \tau_{\text{th}}^{(\text{ve})} &= \frac{2\pi\sqrt{|\kappa_S|}}{\sqrt{\kappa_A}} \frac{1}{\Omega} \exp\left(\frac{\Delta U_A}{k_B T}\right), \\
 &= \frac{4\pi\gamma_\infty \exp\left(\frac{\Delta U_A}{k_B T}\right)}{\sqrt{\kappa_A|\kappa_S|} \left[1 - \frac{\gamma_0}{|\kappa_S|\tau_0} + \sqrt{\left(\frac{\gamma_0}{|\kappa_S|\tau_0} - 1\right)^2 + \frac{4\gamma_\infty}{|\kappa_S|\tau_0}}\right]}, \\
 &= \frac{2\left(\frac{\gamma_\infty}{\gamma_0}\right)}{1 - \frac{\gamma_0}{|\kappa_S|\tau_0} + \sqrt{\left(\frac{\gamma_0}{|\kappa_S|\tau_0} - 1\right)^2 + \frac{4\gamma_\infty}{|\kappa_S|\tau_0}}} \tau_K, \tag{5.22}
 \end{aligned}$$

donde se reescribió el tiempo medio de escape en el fluido viscoelástico en términos del tiempo medio de Kramers en un fluido Newtoniano multiplicado por un factor adimensional que dependen del acoplamiento entre la partícula Browniana y el entorno viscoelástico. Este factor se puede reescribir de una forma muy conveniente definiendo la relación entre los dos coeficientes de fricción como  $\alpha = \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0}$ , además del tiempo característico de l movimiento de la partícula asociado a la viscosidad más lenta del fluido cuando ésta se mueve en la vecindad del punto inestable **S**

$$\tau_S = \frac{\gamma_0}{|\kappa_S|}. \tag{5.23}$$

De esta forma, la ecuación 5.22 puede expresarse como,

$$\tau_{\text{th}}^{(\text{ve})} = \beta\left(\alpha, \frac{\tau_0}{\tau_S}\right) \tau_K, \tag{5.24}$$

en donde el factor  $\beta$  esta dado explícitamente por

$$\beta\left(\alpha, \frac{\tau_0}{\tau_S}\right) = \frac{2\alpha}{1 - \frac{\tau_S}{\tau_0} + \sqrt{\left(1 - \frac{\tau_S}{\tau_0}\right)^2 + \frac{4\alpha\tau_S}{\tau_0}}}. \tag{5.25}$$

De la ecuación 5.25 se recupera el caso Markoviano para el proceso de escape en un fluido Newtoniano (ecuación 2.57) a partir de 5.24 si  $\beta(\alpha, \frac{\tau_0}{\tau_S}) \rightarrow 1$ . El límite anterior se logra en dos situaciones: cuando  $\alpha = \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0} = 1$  (fricción constante independiente de la frecuencia) o cuando  $\frac{\tau_0}{\tau_S} \rightarrow 0$  (relajación muy rápida del esfuerzo del fluido). Por otro lado, de acuerdo a los parámetros y el modelo monoexponencial del módulo de relajación del fluido micelar a la concentración de 5 mM ( $\alpha < 1$ ,  $\tau_0 > 0$ ), se puede

verificar que bajo las condiciones experimentales estudiadas en este capítulo, se cumple la condición

$$\beta \left( \alpha, \frac{\tau_0}{\tau_S} \right) < 1, \quad (5.26)$$

para todos los valores de  $\kappa_S$  mostrados en la tabla 5.2. Notemos también que cuando  $\tau_0/\tau_S \rightarrow \infty$ , es decir, cuando el fluido relaja muy lentamente en comparación con el tiempo de relajación característico de la partícula alrededor del punto inestable, entonces  $\beta \rightarrow \alpha$ , y consecuentemente,  $\tau_{\text{th}}^{(\text{ve})} \rightarrow \frac{\gamma_\infty}{\gamma_0} \tau_K$ . Este último límite resulta en una expresión, que corresponde al tiempo medio de Kramers en un fluido Newtoniano con viscosidad  $\eta_\infty$ , es decir,

$$\tau_{\text{th}}^{(\text{ve})} \rightarrow \frac{2\pi\gamma_\infty}{\sqrt{|\kappa_S|\kappa_A}} \exp \left( \frac{\Delta U_A}{k_B T} \right). \quad (5.27)$$

Exp.	$\tau_{\text{exp}}^{(\text{ve})}$ [s]	$\tau_{\text{sim}}^{(\text{ve})}$ [s]	$\tau_{\text{th}}^{(\text{ve})}$ [s]
I	<b>20.6</b> [18.0, 24.0]	<b>27.8</b> [11.9, 59.6]	<b>23.3</b> [14.6, 42.5]
	<b>24.7</b> [21.6, 28.9]	<b>31.2</b> [19.4, 69.9]	<b>27.3</b> [18.0, 53.3]
II	<b>18.5</b> [16.0, 21.9]	<b>24.3</b> [12.4, 54.0]	<b>18.0</b> [11.4, 37.8]
	<b>36.2</b> [31.3, 42.9]	<b>32.1</b> [20.5, 94.2]	<b>29.5</b> [15.6, 75.8]
III	<b>13.9</b> [12.0, 16.5]	<b>18.2</b> [6.1, 54.7]	<b>14.4</b> [8.9, 39.1]
	<b>42.2</b> [36.5, 50.0]	<b>50.3</b> [26.7, 160.5]	<b>41.1</b> [21.3, 125.3]

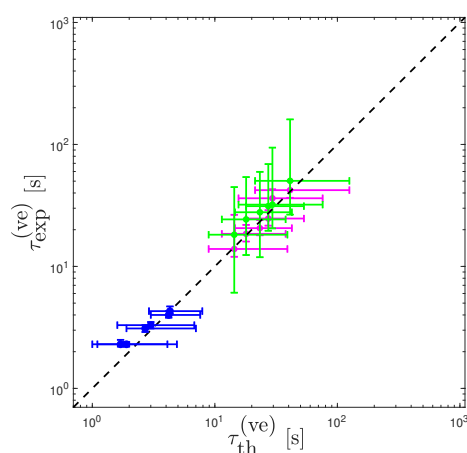
**Tabla 5.4:** Comparación entre los resultados experimentales, numéricos y teóricos para el tiempo medio de escape de una partícula de sílice de  $d_p=0.99 \mu\text{m}$  en el fluido micelar viscoelástico a la concentración de surfactante 5 mM y a  $T = 22^\circ\text{C}$ , a través de la barrera energética de un potencial de doble pozo. Se muestra el tiempo medido experimentalmente en el fluido viscoelástico,  $\tau_{\text{exp}}^{(\text{ve})}$ , el tiempo simulado  $\tau_{\text{sim}}^{(\text{ve})}$  y el tiempo teórico,  $\tau_{\text{th}}^{(\text{ve})}$ , que se obtiene a partir de la ecuación 5.24.

La comparación de los tiempos medios de escape en el fluido viscoelástico se presenta en la Tabla 5.4 y la Figura 5.10, donde se muestran los valores teóricos calculados a partir de la ecuación 5.22,  $\tau_{\text{th}}^{(\text{ve})}$ , correspondientes a los parámetros de los tres experimentos considerando los errores asociados, así como los tiempos medios medidos experimentalmente y determinados mediante las simulaciones numéricas ya discutidos anteriormente.

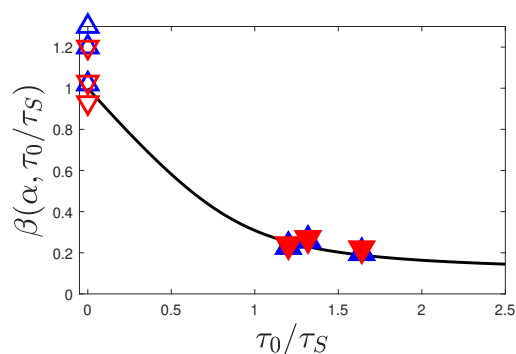
Se puede obtener el valor de  $\beta$  definido en la ecuación 5.25 a partir del cociente de los tiempos experimentales y los esperados según la teoría de Kramers. Con ello, en la figura 5.11 se grafica la razón  $\beta = \tau_{\text{exp}}^{(\text{ve})}/\tau_K$  contra  $\tau_0/\tau_S$  con  $\alpha = 0.0952$  constante para los tres experimentos en el fluido viscoelástico en pares de transiciones,  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$  y  $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}$ , que se representan con triángulos sólidos de color azul y rojo respectivamente. Para

## 5. ESCAPE DE PARTÍCULAS EN FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

comparar resultados, también se grafican los tiempos calculados en agua (triángulos huecos), donde se aprecia que el resultado para este caso es  $\beta \approx 1$ , el cual es el valor máximo de  $\beta$  esperado ya que en el caso de un fluido Newtoniano,  $\alpha = 1$  y  $\tau_0/\tau_S = 0$ . Se verifica además que el acoplamiento de la partícula con el medio viscoelástico da como resultado una reducción en sus tiempos de salto que tiene el comportamiento esperado en concordancia con la ecuación 5.25.



**Figura 5.10:** Tiempos medios de cruce experimentales (símbolos magenta) y numéricos (símbolos verdes) de a partícula en un fluido viscoelástico a través de la barrera energética de un potencial biestable contra tiempos teóricos esperados de acuerdo a la ecuación 5.24. Los puntos azules son lo resultados en agua presentados en la sección 3.4.3. La línea punteada representa la concordancia perfecta entre las simulaciones/experimentos y los tiempos teóricos esperados.



**Figura 5.11:** Relación entre el tiempo de cruce medio experimental en un fluido viscoelástico y el tiempo de Kramers esperado para una viscosidad  $\eta_0$ , en función de  $\tau_0/\tau_S$ . Los triángulos hacia arriba y hacia abajo representan las transiciones  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$  y  $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}$  de los tres experimentos respectivamente. Los triángulos huecos corresponden al caso con agua. La línea continua es la predicción teórica  $\beta$  de la ecuación 5.25.

La dependencia en el factor  $\beta$  con  $\tau_0/\tau_S$  describe dos situaciones físicas relevantes. La primera es cuando  $\tau_0 \ll \tau_S$ , la cual corresponde a un valor del tiempo de relajación del fluido despreciable en la dinámica de la partícula en comparación con el tiempo de relajación de la partícula alrededor del punto inestable **S**, en cuyo caso la fricción está dominada por los valores de la viscosidad del fluido baja frecuencia (Figura 4.4), es decir los valores cercanos a  $\eta_0$ . Por otro lado, a medida que  $\tau_0/\tau_S$  aumenta, el fluido tiene un tiempo de relajación comparable o mayor al tiempo de viscosidad más lenta de la partícula cuando se mueve en la vecindad del punto inestable **S**. Esto podría suponer un efecto donde el fluido no tiene tiempo suficiente para relajarse completamente antes de que la partícula sea activada por una fluctuación térmica que la haga saltar sobre la barrera. Al no tener tiempo para relajar el fluido, el escape de la partícula se verá fuertemente afectado por la fricción experimentada por las componentes de mayor frecuencia de la viscosidad (Figura 4.4), es decir los valores cercanos a  $\eta_\infty$ . El efecto que ya se ha mostrado experimentalmente, resulta en una menor resistencia efectiva al cruce de las partículas Brownianas sobre la barrera, cuantificado en el valor  $\beta$ . Para el caso de los experimentos realizados en el fluido viscoelástico, los valores de  $\tau_0$  y  $\tau_S$  son comparables, resultando en un valor de  $\beta \approx 0.2$  que muestra claramente un efecto significativo de la disminución de los tiempos medios de escape en comparación a los esperados mediante la teoría de Kramers.

Pese a que los resultados experimentales están en muy buen acuerdo cuantitativo con la nueva expresión teórica 5.25, debido a las limitantes experimentales, estos abarcan un rango muy limitado de  $\tau_0/\tau_S$ . Para ampliar el intervalo de valores de  $\tau_0/\tau_S$  y poder explorar el proceso de escape correspondiente mediante el comportamiento de  $\beta$  calculado a partir de las realizaciones de  $x(t)$ , la alternativa es realizar cálculos numéricos de la ecuación Generalizada de Langevin para la dinámica de una partícula de diámetro  $d_p = 0.99 \mu\text{m}$ , la cual hemos visto en la sección 5.2 que reproduce muy adecuadamente la dinámica del proceso de escape de la partícula en el fluido viscoelástico. Para ello, mantenemos el valor del tiempo de relajación fijo  $\tau_0 = 1.148$  s, por lo que el parámetro a variar es  $\tau_S = \gamma_0/|\kappa_S|$ . La razón de dejar fijo el parámetro  $\tau_0$  a dicho valor es que si  $\tau_0$  es muy grande, la distribución de los tiempos medios de escape puede dejar de ser exponencial (ver Apéndice A.2). Para simplificar estos cálculos, se usará un modelo simplificado de un potencial biestable simétrico dado por

$$U(x) = U_0 \left[ \left( \frac{x}{L} \right)^2 - 1 \right]^2, \quad (5.28)$$

donde  $U_0$  es la altura de la barrera energética y  $L$  es la distancia entre el punto inestable **S** y los puntos estables **A** y **B**. Considerando que es un potencial simétrico, **A=B**, entonces no habrá distinción entre los tiempos medios de un pozo y otro ya que ambos contribuirán a la misma estadística.

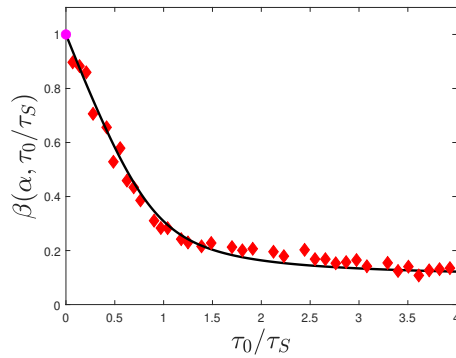
## 5. ESCAPE DE PARTÍCULAS EN FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

---

Los valores de las curvaturas en el potencial de 5.28 son,

$$\begin{aligned}\kappa_A &= \frac{8U_0}{L^2}, \\ \kappa_S &= -\frac{4U_0}{L^2},\end{aligned}\tag{5.29}$$

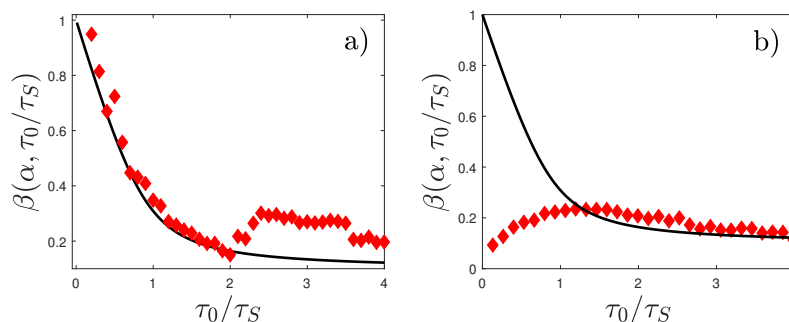
entonces basta con variar los valores de  $U_0$  y de  $L$ , de tal forma que se puede obtener un rango amplio de valores de  $\kappa_S$ . Es importante variar ambos parámetros simultáneamente debido a que en el caso de barreras muy pequeñas, típicamente menores a  $k_B T$ , la partícula no cumple con la condición de relajar completamente en cada pozo del potencial biestable antes de saltar al pozo contiguo, por lo que la hipótesis para derivar la ecuación 5.22 deja de ser válida [55, 56]. Para evitar dicha situación, se consideraron solamente valores de la altura de la barrera  $U_0 \geq 3k_B T$ . Con esto se calculan los tiempos medios de salto a partir de las trayectorias numéricas usando el potencial simétrico 5.29 siguiendo el procedimiento ya descrito en la sección 5.2 así como los valores de los parámetros experimentales del fluido. Los resultados numéricos de  $\beta = \tau_{\text{sim}}^{(\text{ve})} / \tau_K$  para distintos valores  $\tau_0 / \tau_S$  se muestran como símbolos rojos en la Figura 5.12. También se muestra el caso simulado para el proceso de salto de una partícula en un fluido Newtoniano con viscosidad  $\eta_0$  (punto magenta).



**Figura 5.12:** Relación entre el tiempo medio de cruce numérico de una partícula Browniana en un fluido viscoelástico, con parámetros  $\alpha = 0.095$  y determinado numéricamente usando el potencial 5.28, y el tiempo de Kramers esperado en un fluido Newtoniano de viscosidad  $\eta_0$ , en función de  $\tau_0 / \tau_S$ . El punto morado muestra el caso Newtoniano ( $\alpha = 1$ ,  $\tau_0 = 0$ ). La línea continua representa la predicción teórica de  $\beta$  dada por la ecuación 5.25.

Existen dos situaciones físicas en el proceso de escape de la partícula a través de la barrera del potencial biestable, que a pesar no cumplir con las condiciones para que su tiempo medio de salto quede descrito por la ecuación 5.22, valen la pena explorar numéricamente. El primer caso es cuando se tienen valores  $\tau_0$  muy grandes, para los cuales los tiempos de salto se alejan de una distribución exponencial de acuerdo a lo

mostrado en el Apéndice A.2. Al no seguir una distribución de tiempos exponencial, se tomo como resultado de tiempo esperado a el valor promedio de los tiempos obtenidos. Esto se visualiza en la Figura 5.13 a), donde el único parámetro a variar en las simulaciones fue  $\tau_0$ , dejando el valor de  $\tau_S$  fijo. Los resultados muestran una clara desviación de  $\beta$  con respecto a la ecuación 5.25 a medida que  $\tau_0$  aumenta. Esta gráfica indica que para tiempos de relajación del fluido suficientemente grandes, a la partícula le toma más tiempo que el predicho por la ecuación 5.25 debido a que surge una correlación considerable en los saltos entre pozos. El segundo caso es cuando las barreras energéticas son pequeñas. Con esta idea se realizaron simulaciones donde se dejó fijo el valor de  $\tau_0$ , al igual que el de los parámetros  $\gamma_0$  y  $\gamma_\infty$ , mientras que se varió únicamente la altura de la barrera en las expresiones 5.29. De esta forma el parámetro adimensional  $\tau_0/\tau_S$  es proporcional a la altura de la barrera. En la Figura 5.13 b) se ilustran estos resultados donde podemos apreciar que cuando la altura de barrera disminuye, los valores resultantes de  $\beta$  se desvían considerablemente de la ecuación 5.25. Este resultado es congruente con las suposiciones iniciales de la teoría de Kramers (secciones 2.3.1 y 2.3.2), donde se considera que la barrera energética es más grande que  $k_B T$ .



**Figura 5.13:** Relación entre el tiempo medio de cruce, calculado numéricamente, de una partícula Browniana en un fluido viscoelástico y el tiempo de Kramers correspondiente en un fluido Newtoniano. En a) se tiene un sistema en donde únicamente se varía el valor  $\tau_0$ , dejando  $\tau_S$  fijo. En b) se tiene el caso donde  $\tau_0$  es un valor fijo y  $\tau_S$ , que es proporcional a  $\kappa_S$ , se varía de acuerdo a 5.29 cambiando la altura de la barrera en el potencial simétrico. En ambos casos se dejó constante el valor  $\alpha = 0.0952$ .

Con los resultados expuestos en esta sección, queda en evidencia que para el proceso de escape de una partícula en el modelo del fluido viscoelástico considerado, la reducción de los tiempos de salto está bien cuantificado por el factor  $\beta$ , con excepción de ciertos límites que tienen relación con la altura de la barrera y el tiempo de relajación del fluido viscoelástico. Se aprecia que el efecto del aumento de saltos es debida a una menor resistencia que ejerce el fluido viscoelástico sobre la partícula en el punto inestable, lo cual es resultado de la dependencia de su viscosidad con la frecuencia del medio viscoelástico. Estas ideas de que las transiciones activadas en condiciones no Markovianas se desencadenan por la fricción de la partícula a altas frecuencias con

el disolvente ya han sido sugeridas anteriormente en el contexto de reacciones químicas [75]. Tomando en cuenta esta dependencia de la frecuencia en la dinámica de la partícula para estos experimentos y modelo, en la siguiente sección se estima y se hace un análisis de la movilidad efectiva de la partícula dentro del potencial biestable.

#### 5.4. Movilidad de la partícula en el proceso de escape

A partir de la ecuación 5.3 se puede observar que la movilidad de la partícula en el espacio de Fourier está dada por

$$\mu(\omega) = \frac{1}{\hat{\Gamma}(\omega)}, \quad (5.30)$$

en donde  $\hat{\Gamma}(\omega) = \mathcal{F}[\Gamma(t)]$ . En el fluido viscoelástico, se tiene que la transformada de Fourier de  $\Gamma(t) = 3\pi d_p G(t)$  es,

$$\hat{\Gamma}(\omega) = \frac{\gamma_0 + \omega^2 \tau_0^2 \gamma_\infty}{1 + \omega^2 \tau_0^2} - i \left( \frac{\omega \tau_0 \gamma_0 - \omega \tau_0 \gamma_\infty}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \right), \quad (5.31)$$

de donde se obtiene que la dependencia de la movilidad con la frecuencia  $\omega$

$$\begin{aligned} \mu(\omega) &= \frac{\frac{\gamma_0 + \omega^2 \tau_0^2 \gamma_\infty}{1 + \omega^2 \tau_0^2} + i \left( \frac{\omega \tau_0 \gamma_0 - \omega \tau_0 \gamma_\infty}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \right)}{\frac{\gamma_0^2 + \gamma_\infty^2 (\omega^2 \tau_0^2)}{1 + \omega^2 \tau_0^2}}, \\ &= \frac{\gamma_0 + \omega^2 \tau_0^2 \gamma_\infty}{\gamma_0^2 + \omega^2 \tau_0^2 \gamma_\infty^2} + i \left( \frac{\omega \tau_0 \gamma_0 - \omega \tau_0 \gamma_\infty}{\gamma_0^2 + \omega^2 \tau_0^2 \gamma_\infty^2} \right). \end{aligned} \quad (5.32)$$

En la ecuación 5.32 se puede identificar inmediatamente que para este kernel de memoria del sistema, la movilidad es en general compleja, con una parte real y una imaginaria,  $\mu(\omega) = \mu'(\omega) + i\mu''(\omega)$ . Notemos que para el caso Newtoniano la movilidad es el inverso del coeficiente de fricción, es decir  $\mu_0 = \gamma_0^{-1}$ , el cual no tiene dependencia alguna con la frecuencia  $\omega$ .

Tomando en cuenta la discusión anterior, se buscará calcular las movilidades efectivas de la partícula en el fluido viscoelástico en el potencial biestable para los tres experimentos. Para ello se tomará en cuenta que alrededor de los puntos **A**, **B** y **S**, el potencial es armónico con constantes de restitución  $\kappa_{A,B,S}$ . De esta forma podemos calcular a la movilidad efectiva alrededor de punto inestable **S** de acuerdo a la ley de

Stokes como,

$$\begin{aligned}\mu_{\text{eff}} &= \frac{1}{\gamma_{\text{eff}}}, \\ &= \frac{|v|}{|F_d|},\end{aligned}\tag{5.33}$$

en donde  $v = \frac{dx}{dt}$ . Considerando que alrededor de **A**, **B** o **S**, la fuerza ejercida por el potencial se puede aproximar como  $|F_d| = |\kappa_W|x$ , con  $W = A, B, S$ , entonces la ecuación 5.33 pasa a ser,

$$\mu_{\text{eff}}|\kappa_W|dt = \frac{dx}{x},\tag{5.34}$$

en donde mediante una integración se puede calcular el intervalo de tiempo promedio  $\overline{\Delta t}$  para ir de la posición  $x_W$  a  $x_W + \delta$ , que se puede aproximar como

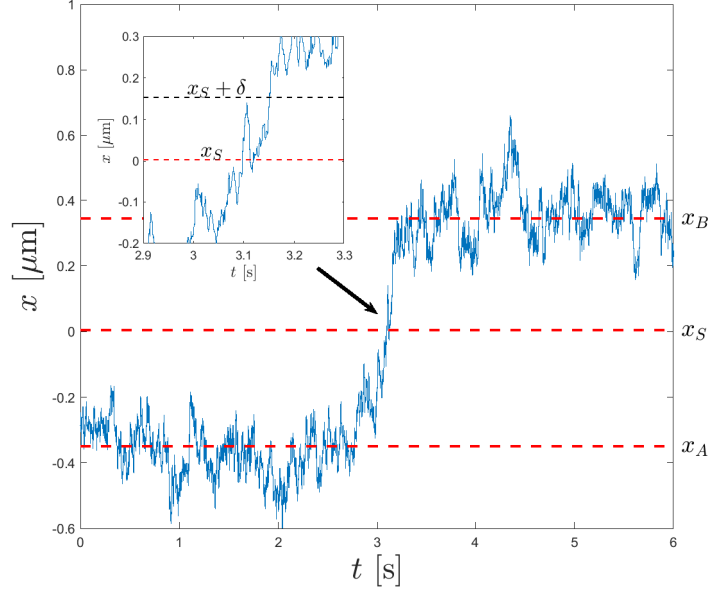
$$\begin{aligned}\mu_{\text{eff}}|\kappa_W|\overline{\Delta t} &= \int_{x_W}^{x_W+\delta} \frac{dx}{x}, \\ &= \ln\left(1 + \frac{\delta}{x_W}\right).\end{aligned}\tag{5.35}$$

En la ecuación 5.35 se puede hacer el cambio  $\kappa_W \rightarrow \kappa_{A,S,B}$  y  $x_W \rightarrow x_{A,S,B}$ , con lo cual se obtiene una relación para la movilidad alrededor de cada uno de los puntos críticos.

Para todos los experimentos del doble pozo, particularmente se puede conocer  $\kappa_{A,B,S}$  a partir de los ajustes del potencial doble Gaussiano. Entonces, para obtener la movilidad efectiva se debe de determinar el tiempo promedio  $\overline{\Delta t}$  que tarda la partícula en recorrer desde una posición  $x_{A,B,S}$  (que es un punto cercano a los estables o inestables) hasta la posición  $x_{A,B,S} + \delta$ . Una esquematización de como obtener este tiempo a partir de las trayectorias se puede ver en la Figura 5.14. En el caso de la Figura 5.14, se muestra una parte de la trayectoria de una partícula en el doble pozo, marcando los puntos  $x_A$ ,  $x_S$  y  $x_B$ , alrededor de los cuales se calcula la movilidad. En el inset de la Figura 5.14 se muestra el intervalo marcado por  $[x_S, x_S + \delta]$ , donde se calcula la movilidad de acuerdo a la ecuación 5.35, a partir del tiempo en que tarda la partícula de pasar de  $x_S$  a  $x_S + \delta$ . Este proceso se repite a lo largo de una trayectoria larga para obtener un tiempo promedio. Lo anterior se realiza también en los puntos  $x_A$  y  $x_B$ .

Para el caso del fluido viscoelástico, tomando  $\delta = 0.15 \mu\text{m}$  (donde en esta región el potencial se aproxima a un potencial armónico) y con los valores conocidos de  $\kappa_{A,B,S}$  a partir de las Tablas 5.2 y 5.1, se obtienen los tiempos promedios con los cuales se calculan las movilidades efectivas que se muestran en la Tabla 5.5 para los experimentos **I**, **II** y **III**. Se puede notar en estos resultados que la movilidad aumenta considerablemente en la parte inestable (punto **S**), la cual es hasta un orden de magnitud mayor





**Figura 5.14:** Ejemplo experimental de una transición activada térmicamente de la partícula en el fluido viscoelástico. Las movibilidades se calculan alrededor de los puntos  $x_A$ ,  $x_S$  y  $x_B$ . El inset representa la región indicada por la flecha alrededor de  $x_S$  en donde se puede calcular la movilidad efectiva mediante la ecuación 5.35 a partir del tiempo en que la partícula tarda en pasar en promedio de  $x_S$  a  $x_S + \delta$ .

Exp.	Punto	$\mu_{eff} [\mu\text{m pN}^{-1} \text{s}^{-1}]$
<b>I</b>	<b>S</b>	$25.46 \pm 8.94$
	<b>A</b>	$4.82 \pm 0.652$
	<b>B</b>	$3.26 \pm 0.761$
<b>II</b>	<b>S</b>	$31.41 \pm 9.07$
	<b>A</b>	$4.13 \pm 0.86$
	<b>B</b>	$2.52 \pm 0.58$
<b>III</b>	<b>S</b>	$32.38 \pm 11.20$
	<b>A</b>	$4.09 \pm 1.01$
	<b>B</b>	$3.54 \pm 0.81$

**Tabla 5.5:** Movibilidades efectivas en los puntos **A**, **B** y **S** para una partícula de  $d_p=0.99 \mu\text{m}$  en un doble pozo inmersa en un fluido viscoelástico para los experimentos **I**, **II** y **III**. Las movibilidades fueron calculadas a partir de la ecuación 5.35.

a la movilidad en los puntos **A** y **B**. Para interpretar mejor estos resultados se puede calcular la movilidad dada por la ecuación 5.32 en los límites  $\omega \rightarrow 0$  y  $\omega \rightarrow \infty$  considerando los dos parámetros  $\eta_0$  y  $\eta_\infty$  que caracterizan al fluido viscoelástico, dando como resultado  $\mu_0 = \gamma_0^{-1}$  y  $\mu_\infty = \gamma_\infty^{-1}$ , respectivamente. De esta forma tomando el

diámetro de la partícula  $d_p = 0.99 \mu\text{m}$  y los valores de viscosidad del fluido (sección 4.3.2),  $\eta_0 = 0.042 \pm 0.0052 \text{ Pa s}$  y  $\eta_\infty = 0.004 \pm 0.0001$ , se obtiene

$$\mu_0 = 2.6 \pm 0.3 \mu\text{m pN}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad (5.36)$$

$$\mu_\infty = 26.8 \pm 0.7 \mu\text{m pN}^{-1} \text{ s}^{-1}. \quad (5.37)$$

Queda claramente en evidencia que en todos los experimentos, el valor de la movilidad efectiva de la partícula alrededor de **S** (punto inestable) es muy cercana a la movilidad a frecuencias altas,  $\mu_{\text{eff}} \approx \mu_\infty$ . En contraste, la movilidad en los puntos **A** y **B**, que son los puntos metaestables, es muy cercana a la movilidad  $\mu_{\text{eff}} \approx \mu_0$ , es decir la movilidad a frecuencias bajas. Esto rectifica lo ya discutido anteriormente en la sección 5.3, donde al no tener tiempo de relajar el fluido viscoelástico, el escape de la partícula se verá fuertemente afectado por la fricción experimentada por la partícula asociada a las componentes a mayor frecuencia de la viscosidad, es decir la transición activada se desencadena por la fricción a tiempos cortos con el solvente. Tal diferencia de órdenes de magnitud en las movilidades es un efecto que se presenta en el fluido viscoelástico y no aparece en el caso de un fluido Newtoniano (sin memoria). Para aclarar este punto y comparar estos resultados con el caso del fluido Newtoniano (agua), se calcularon de la misma forma que con el viscoelástico las movilidades correspondientes a los experimentos **I<sub>a</sub>**, **II<sub>a</sub>** y **III<sub>a</sub>** del capítulo 3. Estos resultados se encuentran mostrados en la Tabla 5.6, en donde se puede ver que no hay incremento o disminución significativos en las movilidades alrededor de los puntos **A**, **B**, **S**. En el caso del agua, al tener una viscosidad constante independiente de la frecuencia,  $\eta_0 = 0.0011 \pm 0.0007 \text{ Pa s}$ , la movilidad para una partícula de diámetro  $d_p = 0.99 \mu\text{m}$  en el régimen sobreamortiguado es,

$$\mu_0 = 107 \pm 62.2 \mu\text{m pN}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad (5.38)$$

entonces los resultados calculados de la movilidad efectiva en el agua están alrededor de este valor y son del mismo orden de magnitud.

Con todo lo explicado en esta sección, se puede ver que el efecto sobre el escape de la partícula en el potencial biestable a causa de las frecuencias mas altas de la viscosidad, puede ser observado directamente en la movilidad efectiva de las partículas alrededor de los puntos estables e inestables del potencial. Este efecto no se presenta en un fluido Newtoniano como el agua, por lo que en primera instancia es consecuencia del fluido viscoelástico. Bajo las condiciones discutidas en detalle en este capítulo, los tiempos medios de escape correspondientes quedan descritos cuantitativamente por la ecuación 5.22, la cual representa una extensión a la ecuación de Kramers 2.57 que incorpora el efecto del acomplamiento entre la partícula y su entorno viscoelástico.

Exp.	Punto	$\mu_{eff}$ [ $\mu\text{m pN}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]
<b>I<sub>a</sub></b>	<b>S</b>	$70.65 \pm 14.91$
	<b>A</b>	$144.13 \pm 17.35$
	<b>B</b>	$130.32 \pm 19.80$
<b>II<sub>a</sub></b>	<b>S</b>	$91.61 \pm 12.41$
	<b>A</b>	$93.92 \pm 20.21$
	<b>B</b>	$111.61 \pm 16.86$
<b>III<sub>a</sub></b>	<b>S</b>	$120.38 \pm 21.20$
	<b>A</b>	$135.09 \pm 20.13$
	<b>B</b>	$128.54 \pm 23.11$

**Tabla 5.6:** Movilidades efectivas en los puntos **A**, **B** y **S** para una partícula de  $d_p=0.99$   $\mu\text{m}$  en un doble pozo inmersa en agua para los experimentos **I<sub>a</sub>**, **II<sub>a</sub>** y **III<sub>a</sub>**. Las movilidades fueron calculadas a partir de la ecuación 5.35.

## Conclusiones

---

En este trabajo se ha estudiado experimental y teóricamente el problema de escape de una partícula Browniana en un potencial biestable inmersa en un fluido viscoelástico. La inexorable aparición de memoria en el medio viscoelástico provoca una reducción considerable en los tiempos de escape con respecto a las predicciones de la teoría de Kramers para el caso de un fluido Newtoniano. Para describir de forma muy detallada la fenomenología de este efecto, se hizo un análisis donde se cumplieron los objetivos particulares propuestos y se obtuvieron los siguientes resultados:

- Se implementó experimentalmente el proceso de escape de una partícula de sílice de  $0.99 \mu\text{m}$  de diámetro mediante la construcción de un potencial biestable mediante el uso de dos pinzas ópticas con un láser de 532 nm. Mediante técnicas de videomicroscopía, el potencial óptico fue reconstruido de acuerdo a la distribución de Boltzmann y posteriormente ajustado a una forma analítica para obtener los parámetros de interés sobre las curvaturas y la altura de la barrera energética. Se determinaron los tiempos medios de salto o cruce de la partícula inmersa en agua a través de la barrera, verificando que los resultados son congruentes con lo esperado en el régimen sobreamortiguado de acuerdo a la teoría de Kramers. Tomando en cuenta los errores experimentales, los resultados mostraron que este montaje es adecuado y funcional para ser implementado libre de artefactos experimentales en otras situaciones de interés, tales como en el caso de fluidos viscoelásticos transparentes.
- El fluido micelar hecho con soluciones acuosas equimolares de **CPyCl** y **NaCl** tiene una concentración de traslape  $c^* \approx 4.5 \text{ mM}$  a  $T = 22^\circ\text{C}$ . En el régimen semidiluido, este fluido formado por micelas tubulares presenta viscoelasticidad caracterizada por un módulo de relajación con memoria monexponencial, el cual depende de la viscosidad de cizallamiento cero,  $\eta_0$ , la viscosidad del solvente,  $\eta_\infty < \eta_0$  y el tiempo de relajación de esfuerzo,  $\tau_0$ . Los parámetros de este fluido fueron bien caracterizados a través de métodos de microreología pasiva, lo que permitió comparar en detalle las diferencias y similitudes del movimiento Browniano libre y confinado en tal situación con respecto al muy conocido movi-

## 6. CONCLUSIONES

---

miento Browniano en un fluido Newtoniano. Se encontró una dependencia directa respecto a la frecuencia en la viscosidad del fluido obtenido a partir del espectro viscoelástico. El análisis de los resultados indicaron que la concentración idónea de surfactante en el fluido para la realización experimental de transiciones activadas térmicamente en el potencial óptico biestable, dentro de los límites de detección experimentales y además en el régimen semidiluido es para la concentración de 5 mM, con valores  $\eta_0 = 0.0420 \pm 0.0052$  Pa s,  $\eta_\infty = 0.0040 \pm 0.0001$  Pa s y  $\tau_0 = 1.148 \pm 0.067$ . Estos resultados fueron corroborados a través de la función de autocorrelación en experimentos de una partícula confinada por una pinza óptica.

- Se logró realizar exitosamente el experimento de escape de una partícula de sílice con diámetro de  $0.99 \mu\text{m}$  inmersa en el fluido micelar viscoelástico antes descrito a  $22^\circ\text{C}$  a través de la barrera de un potencial óptico biestable. El potencial fue reconstruido y caracterizado de la misma forma que el caso con agua para obtener los parámetros de curvatura del doble pozo y la altura de la barrera de energía. Los resultados del tiempo medio de salto de la partícula en este fluido viscoelástico muestran una reducción considerable respecto a lo esperado teóricamente en un fluido Newtoniano con la misma viscosidad de corte cero.
- Para interpretar los resultados experimentales, se realizó una simulación numérica a partir de la ecuación generalizada de Langevin usando un kernel de memoria monoexponencial consistente con la viscoelasticidad lineal del fluido micelar así como los perfiles del potencial usados en los experimentos. Los resultados numéricos correspondientes reproducen con muy buena aproximación los datos experimentales, poniendo de manifiesto el papel significativo del tiempo de relajación del fluido en los tiempos de escape resultantes. Posteriormente se derivó una expresión analítica para el tiempo medio de escape de la partícula en el fluido viscoelástico a partir de un enfoque basado en la ecuación generalizada de Langevin. Dicha expresión incluye un factor de corrección  $\beta \leq 1$  a la teoría de escape Kramers en un fluido Newtoniano, que depende de los parámetros que caracterizan la viscoelasticidad lineal del fluido y de la curvatura de la barrera potencial. Este factor cuantifica excelentemente en ciertos rangos la reducción del tiempo de salto observada en los experimentos, de donde se concluye que este efecto se debe a que el fluido no tiene tiempo suficiente para relajarse durante la activación térmica de la partícula cerca de la barrera. Por lo tanto, su escape del pozo se verá fuertemente afectado por la fricción debido a las componentes de mayor frecuencia de la viscosidad. Esto último se verifica directamente al determinar experimentalmente las movilidades efectivas de la partícula alrededor de los puntos críticos del potencial biestable, mostrando de esta manera un aumento drástico en la movilidad durante el salto a través de la barrera .

Como conclusión general, el estudio presentado en esta tesis proporciona un avance fundamental en el entendimiento de procesos de activación térmica en sistemas con dinámicas no Markovianas, los cuales están presentes en muchos mecanismos reales de

---

la naturaleza, que comúnmente ocurren en fluidos no Newtonianos, como los que involucran el movimiento de microorganismos y cambios conformacionales de biomoléculas [19, 90, 91]. Otro punto de mucho interés y como posible trabajo futuro es la transición en otros sistemas fuera de equilibrio que intrínsecamente presentan memoria, como el caso de la materia activa [21, 22, 92, 93].

La mayor parte de los objetivos fueron logrados con buenos resultados, pero de las propiedades y efectos vistos durante en desarrollo de este trabajo, se pueden abarcar mas preguntas, principalmente partiendo de que el modelo solo abarca cierto rango de condiciones físicas, quedando como posible trabajo futuro abordar otros aspectos experimentales y teóricos, como el escape de partículas en barreras energéticas pequeñas, en fluidos complejos con tiempos de relajación muy grandes o no exponenciales, así como el proceso de escape de partículas más pequeñas que las longitudes características de su medio.



# Teoría complementaria

---

## A.1. Equivalencia de la frecuencia de memoria normalizada

Retomemos la forma de calcular el factor  $\Omega$ , que esta dado por,

$$\Omega = \sqrt{\frac{\bar{\gamma}^2}{4m^2} + \frac{\bar{\kappa}}{m} - \frac{\bar{\gamma}}{2m}}, \quad (\text{A.1})$$

donde los valores  $\bar{\gamma}$  y  $\bar{\kappa}$  se calculan con las expresiones 2.61, 2.63 y 2.65. Particularmente todas las expresiones tienen su origen en la segunda expresión de 2.61 dada por,

$$\chi_v(t) = \mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{m}{ms^2 - |\kappa_S| + s\bar{\Gamma}(s)} \right], \quad (\text{A.2})$$

donde  $\bar{\Gamma}$  es la transformada de Laplace del kernel de memoria. Para estos cálculos, de forma general podemos definir una función que dependa de la variable  $s$ , tal que,  $\chi_v(t) = m\mathcal{L}^{-1}[\tilde{\rho}(s)]$ ,

$$\tilde{\rho}(s) = \frac{1}{ms^2 - |\kappa_S| + s\bar{\Gamma}(s)} \quad (\text{A.3})$$

donde esta función presenta polos que son las raíces del denominador. Para entender esta expresión y su posible significado, tomemos la siguiente ecuación,

$$m\ddot{x}(t) = |\kappa_S|x(t) - \int_0^t \Gamma(t-t')\dot{x}(t')dt', \quad (\text{A.4})$$

donde para este movimiento, si se toma la transformada de Laplace con las condiciones  $x(0) = \dot{x}(0) = 0$  y se despeja  $\mathcal{L}[x(t)] = \tilde{x}(s)$ , el resultado final sería el de la ecuación



**A.3.** Entonces los polos de esta ecuación son los mismos que el de un partícula en un potencial parabólico invertido, entonces lo ideal es que la parte real de algunos de los polos sea positiva. La parte imaginaria de la raíz con la parte real más grande debe de ser cero, de lo contrario, el movimiento a tiempos largos aparecería como una oscilación entre los dos lados de la barrera de potencial [38].

Asumiendo lo anterior, la ecuación **A.3** se puede escribir como,

$$\tilde{\rho}(s) = \sum_{k=0} \sum_{l=1}^{L_k} \frac{C_{k,l}}{(s - s_k)^l}, \quad (\text{A.5})$$

siendo  $L_k$  la multiplicidad del del  $k$ -ésimo polo. Los polos están en orden decreciente de su parte real:

$$s_0 > \text{Re}(s_1) \geq \text{Re}(s_2) \dots, \quad (\text{A.6})$$

por lo que tomando la transformada inversa de Laplace de la función **A.5**,

$$\rho(t) = \sum_{k=0} \sum_{l=1}^{L_k} \frac{C_{k,l}}{(l-1)!} t^{l-1} e^{s_k t}. \quad (\text{A.7})$$

Usando la forma en serie de  $\rho(t)$ , despreciando los términos debido al orden decreciente de las raíces, ecuaciones **2.61**, **2.63** y **2.65**, donde consideramos los siguientes termino,

$$\rho(t) = (B_1 t^{L_0-1} + B_2 t^{L_0-2}) e^{s_0 t} + B_3 t^{L_1-1} e^{s_1 t} + B_4 t^{L_2-1} e^{s_2 t}, \quad (\text{A.8})$$

donde,

$$\begin{aligned} B_1 &= \frac{C_{0,L_0}}{(L_0-1)!}, \\ B_2 &= \frac{C_{0,L_0-1}}{(L_0-2)!}, \\ B_3 &= \frac{C_{1,L_1}}{(L_1-1)!}, \\ B_4 &= \frac{C_{2,L_2}}{(L_2-1)!}. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Como ya se ha explicado, es necesario que la primera raíz  $s_0$  sea real. Entonces se tendrán tres casos posibles, cuando las otras raíces son complejas conjugadas tal que  $s_1 = s_2^*$ , cuando las otras raíces son reales y distintas y por último cuando aparece multiplicidad (es decir  $L_0 > 1$ ) de la primer raíz real. Particularmente nos interesa el

caso donde todas las soluciones son reales y distintas y el caso donde hay multiplicidad.

Para el caso de raíces reales distintas, se tiene que,  $M_0 = 1$ , por lo que el término  $B_2 t^{L_0-2}$  es cero. Como las raíces van en orden decreciente y son distintas,  $Re(s_1) > Re(s_2)$ , entonces se desprecia la exponencial de  $s_2$ , el resultado es que la ecuación A.8 se escribe como,

$$\rho(t) = B_1 e^{s_0 t} + B_3 t^{L_1-1} e^{s_1 t}, \quad (\text{A.10})$$

resultado del cual podemos calcular,

$$\begin{aligned} \chi_v(t) &= m(B_1 e^{s_0 t} + B_3 t^{L_1-1} e^{s_1 t}), \\ \chi_x(t) &= 1 + |\kappa_S| \int_0^t (B_1 e^{s_0 t'} + B_3 t'^{L_1-1} e^{s_1 t'}) dt', \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

a partir de  $\chi_v(t)$  y  $\chi_x(t)$  se calculan las funciones  $a(t)$  y  $b(t)$  de 2.63. El cálculo explícito lleva a que,

$$\begin{aligned} a(t) &= m|\kappa_S| \frac{B_1 B_3 (s_0 - s_1)^2}{s_0 s_1} t^{(M_1-1)} e^{(s_0+s_1)t}, \\ b(t) &= s_0 s_1 a(t). \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Las funciones  $\bar{\gamma}(t)$  y  $\bar{\kappa}(t)$  se calculan a partir de  $a(t)$  y  $b(t)$ , quedando,

$$\begin{aligned} \bar{\gamma}(t) &= -m \left[ (M_1 - 1)t^{-1} + (s_0 + s_1) \right], \\ \bar{\kappa}(t) &= -ms_0 s_1, \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

calculando el limite cuando  $t \rightarrow \infty$ , considerando que  $s_0 > s_1$ , la ecuación A.1 queda como,

$$\begin{aligned} \Omega &= \sqrt{\frac{(s_0 + s_1)^2}{4} - s_0 s_1} + \frac{s_0 + s_1}{2}, \\ &= \frac{(s_0 - s_1)}{2} + \frac{s_0 + s_1}{2}, \\ &= s_0, \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

siendo  $s_0$ , como ya se ha discutido antes, la raíz real positiva mas grande del factor,

$$ms^2 - |\kappa_S| + s\tilde{\Gamma}(s). \quad (\text{A.15})$$

La misma discusión se hace en el caso de tener raíces con multiplicidad, siendo este caso en donde en la ecuación A.8 tiene la condición  $M_0 > 1$ ,

$$\rho(t) = (B_1 t^{M_0-1} + B_2 t^{M_0-2}) e^{s_0 t}, \quad (\text{A.16})$$

de donde se calcula,

$$\begin{aligned} a(t) &= m \left[ \frac{|\kappa_S|}{s_0} (M_0 - 1) B_1 t^{M_0-2} e^{s_0 t} \right]^2, \\ b(t) &= s_0^2 a(t), \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

con lo que los resultados de  $\bar{\gamma}(t)$  y  $\bar{\kappa}(t)$  son,

$$\begin{aligned} \bar{\gamma}(t) &= -m^2 \left[ (M_0 - 2)t^{-1} + 2s_0 \right], \\ \bar{\kappa}(t) &= -ms_0^2. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Sacando el limite  $t \rightarrow \infty$ , la ecuación A.1 resulta en,

$$\begin{aligned} \Omega &= \sqrt{\frac{4m^2 s_0^2}{4m^2} - \frac{ms_0^2}{m} + \frac{2ms_0}{2m}}, \\ &= s_0. \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

correspondiendo al mismo resultado que en A.14.

Notemos que para el caso sobreamortiguado ( $m \rightarrow 0$ ), calculando entonces el limite en la ecuación A.15, basta con calcular la raíz mas grande de,

$$s\tilde{\Gamma}(s) - |\kappa_S| = 0. \quad (\text{A.20})$$

## A.2. Distribución de tiempos de escape

La distribución exponencial es típica de las transiciones estocásticas cuando corresponden a eventos independientes. Particularmente en el caso de un fluido Newtoniano, se habla de un proceso de Poisson donde la distribución de tiempos de escape en un partícula Browniana en un pozo biestable sigue una comportamiento exponencial. En el caso de los dobles pozos asimétricos esta independencia ayuda a abordar el problema de forma más simple. Sin embargo, lo anterior no siempre resulta cierto, en especial en los experimentos en los cuales pueden aparecer correlaciones en el proceso de salto

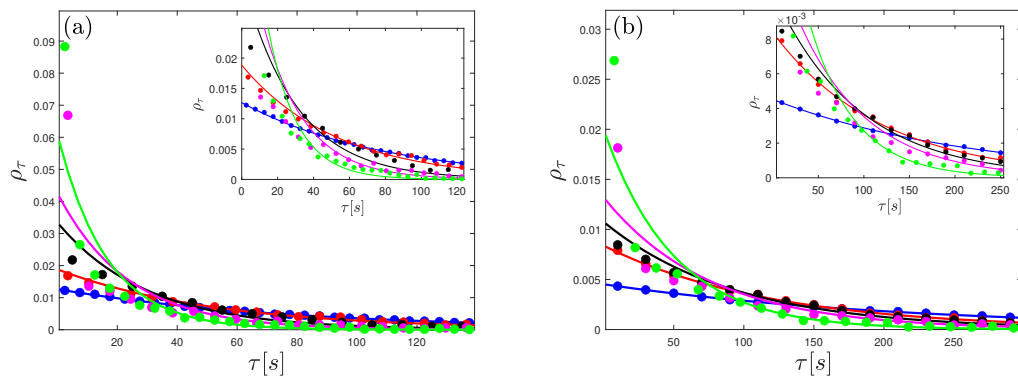
entre pozos contiguos, inducidas por la forma específica del potencial o por la misma memoria en la fricción con el fluido viscoelástico. .

En general, en la descripción teórica hecha en el problema de escape de una partícula Browniana, se supone que la partícula está inicialmente equilibrada en el pozo **A** antes de cruzar la barrera, mientras que en el experimento la partícula transita entre dos pozos con un tiempo de relajación característico de un potencial biestable de manera continua. La condición para eventos independientes supondría que la partícula se relaje inmediatamente después de llegar al fondo de un pozo, donde en el fluido viscoelástico caracterizado en este trabajo, esta condición se cumple cuando el tiempo característico de relajación viscosa en el pozo y el tiempo de relajación del fluido son mucho más cortos que el tiempo medio de escape.

La condición sobre el tiempo de relajación rápida en los pozos se cumple sin problema en los experimentos de activación térmica sobre agua, en los tres experimentos de la sección 3.4.3, el rango de valores de los tiempos de relajación en los pozos están dados por  $\frac{\gamma_0}{\kappa_{A,B}} \sim [0.008, 0.018]$  s, mientras los tiempos de escape mínimo son alrededor de un segundo. Esto comprueba que la suposición de que el escape de un pozo dado es independiente, ya que la partícula relaja inmediatamente y alcanza el equilibrio. Esta es la razón por la cual se puede hacer estimación de máxima verosimilitud utilizando un modelo exponencial. Por otra parte, en los experimentos del fluido viscoelástico aparece otra escala temporal que es el tiempo de relajación del fluido,  $\tau_0=1.148$ . De manera análoga al caso de los experimentos en agua, se encuentra que el intervalo de tiempos característicos para que la partícula se relaje en un pozo es,  $\frac{\gamma_0}{\kappa_{A,B}} \sim [0.55, 0.88]$  s, mientras que el tiempo medio de escape mínimo es  $\tau_{exp}^{ve} \sim 14$  s. Con esto se justifica la suposición de que los saltos entre ambos pozos son independientes en las condiciones experimentales manejadas y con ello el uso de un modelo exponencial en la estimación de máxima verosimilitud de la distribución de tiempos de escape.

Sin embargo las condiciones de independencia entre eventos de saltos pueden cambiar conforme aumenta  $\tau_0$ . Esto se puede dar particularmente si el tiempo de relajación del fluido es comparable o mayor que el tiempo medio de escape. Para ver esto, se han realizado distintas simulaciones siguiendo el método de la sección 5.2, donde se utiliza un fluido viscoelástico como el manejado experimentalmente con valores  $\eta_0 = 0.042$  Pas,  $\eta_\infty = 0.004$  Pas, con un valor  $\tau_0$  variable. Se utilizó una partícula de  $d_p = 0.99 \mu\text{m}$  a temperatura de  $T = 22^\circ\text{C}$  en un doble pozo obtenido del ajuste del potencial doble Gaussiano del experimento **II**. Los resultados de la distribución de tiempos de salto de estas simulaciones a distintas  $\tau_0$  se encuentra en la Figura A.1.

Los puntos y línea roja corresponde particularmente a las condiciones experimentales utilizadas en el experimento **II**. Podemos notar que entre mayor sea el tiempo de relajación del fluido, la desviación aumenta respecto a una distribución exponencial. Con esto se puede dar por hecho que la distribución exponencial es correcta para las



**Figura A.1:** Distribuciones de tiempo de escape en un potencial de doble pozo, (a) del pozo **A** al **B** y (b) del pozo **B** al **A**. Se utilizó el potencial del experimento **II** de la sección 5.1.1. Los parámetros del fluido fueron los mismos que los experimentales donde el único valor a variar fue  $\tau_0$ . De esta forma se estimaron las distribuciones de tiempo (puntos) y el valor de su correspondiente distribución exponencial (línea continua) para diferentes valores del tiempo de relajación del fluido con simulaciones a partir de la ecuación generalizada de Langevin. Azul:  $\tau_0 = 0.5\text{s}$ , rojo:  $\tau_0 = 1.148\text{s}$ , negro:  $\tau_0 = 1.5\text{s}$ , magenta:  $\tau_0 = 2\text{s}$ , verde:  $\tau_0 = 5\text{s}$ .

condiciones manejadas experimentalmente. Esto también justifica que bajo estas condiciones se pueda considerar como independiente el salto de un pozo con respecto a los otros eventos de escape. Sin embargo esto no se cumple completamente conforme  $\tau_0$  aumenta, es decir los eventos de salto no son completamente independientes entre los pozos, lo que indicaría una correlación entre ellos y otro enfoque para analizar en este problema.

---

## Códigos de MATLAB

---

### B.1. Solución numérica de la ecuación generalizada de Langevin

Las soluciones numéricas a partir de la ecuación generalizada de Langevin vienen dadas por la sucesiones de las ecuaciones 5.14 y 5.15. De esta forma se realiza una función donde se obtiene la trayectoria  $x(t)$ , cuyo código es el siguiente:

```
1 function ...
    [traj,t]=trajviscoelastico(eta,etainf,tau,r,a,b,c,d,e,f,T,kb,p,dt)
2 %eta----Viscosidad de cillamiento cero del fluido viscoel\astico
3 %etainf---Viscosidad del solvente
4 %Debe cumplir que eta>etainf;
5 %tau---tiempo de relajacion del fluido
6 %r- radio de la particula
7 %%
8 %a,b,c,d,e,f- Parametros del doble pozo Gaussiano (A partir de los ...
    ajustes)
9 %%
10 %%T-Temperatura (en Kelvin), kb-constante de Boltzmann
11 %p-numero de entradas que tendra la trayectoria final,
12 %dt-paso de tiempo
13 %%Condiciones iniciales
14 x0=2*(1/2-randn)*b; %numero random
15 u0=0;
```

## B. CÓDIGOS DE MATLAB

---

```
16 raizx=sqrt((kb*T*dt)/(3*pi*r*etainf)); %factor en ecuacion para x
17 raizu=sqrt((kb*T*dt)/(3*pi*r*(eta-etainf))); %factor en ecuacion para u
18 Ax=(eta-etainf)/(etainf*tau);
19 %Primer paso de trayectoria
20 traj(1)=x0;
21 traju(1)=u0;
22 t(1)=0;
23 %% derivada del doble pozo gaussiano
24 df=@(x)-2*(x-b)/c^2.*a.*exp(-(x-b).^2/c^2)
25     -2*(x+e)/f^2.*d.*exp(-(x+e).^2/f^2);
26 for i=2:p
27 x=randn(); %numero random de una distribucion gaussiana
28 u=randn(); %numero random de una distribucion gaussiana
29 xi=traj(i-1); %paso previo x
30 xj=xj=df(xi)*kb*T; %Segunda derivada del doble pozo en el punto xi
31 traju(i)=traju(i-1)+u*raizu+(traj(i-1)-traju(i-1))*dt/(tau); ...
    %trayectoria en u
32 traj(i)=traj(i-1)+x*raizx+Ax*(traju(i)-traj(i-1))*dt
33     -((dt)/(6*pi*r*etainf))*xj; %trayectoria en x
34 t(i)=dt*(i-1); %contador de tiempo
35 end
36 end
```

Para el caso del pozo simétrico lo único que cambia es la expresión de la derivada y los parámetros del nuevo potencial. En ese caso  $df=@(4*U0.*x./L.*L).*((x./L).^2-1)$  y los parámetros  $a, b, c, d, e, f$  pasan a ser solo  $U0, L$  que son la altura del potencial y la separación de pozos, respectivamente.

# Bibliografía

---

- [1] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics. Course of Theoretical Physics*. Oxford: Pergamon Press, 1980. [1](#)
- [2] K. J. Laidler, “Unconventional applications of the Arrhenius law,” *Journal of Chemical Education*, vol. 49, p. 343, May 1972. [1](#)
- [3] P. L. García-Müller, F. Borondo, R. Hernandez, and R. M. Benito, “Solvent-induced acceleration of the rate of activation of a molecular reaction,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 178302, Oct 2008. [2](#)
- [4] “transition-state theory | Definition & Facts | Britannica.” [2](#)
- [5] N. Kiesel and E. Lutz, “Nanoparticles jumping high,” *Nature Nanotechnology*, vol. 12, pp. 1119–1120, Dec. 2017. [2](#)
- [6] H. Kramers, “Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions,” *Physica*, vol. 7, pp. 284–304, Apr. 1940. [2](#), [9](#), [16](#), [17](#), [18](#)
- [7] A. Simon and A. Libchaber, “Escape and synchronization of a Brownian particle,” *Physical Review Letters*, vol. 68, pp. 3375–3378, jun 1992. [3](#), [44](#), [45](#), [47](#)
- [8] L. I. McCann, M. Dykman, and B. Golding, “Thermally activated transitions in a bistable three-dimensional optical trap,” *Nature*, vol. 402, no. 6763, pp. 785–787, 1999. [3](#), [15](#), [27](#), [44](#), [47](#)
- [9] S. Han, J. Lapointe, and J. E. Lukens, “Thermal activation in a two-dimensional potential,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, pp. 1712–1715, Oct 1989. [3](#), [15](#)
- [10] P. C. Bressloff and J. M. Newby, “Stochastic models of intracellular transport,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 85, pp. 135–196, Jan 2013. [3](#)
- [11] C. Ayaz, L. Tepper, F. N. Brünig, J. Kappler, J. O. Daldrop, and R. R. Netz, “Non-markovian modeling of protein folding,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 118, no. 31, 2021. [3](#)



## BIBLIOGRAFÍA

---

- [12] P. A. Gagniuc, *Markov chains: from theory to implementation and experimentation*. non, 2017. OCLC: 982373850. [5](#)
- [13] A. Einstein, “INVESTIGATIONS ON THE THEORY OF THE BROWNIAN MOTION,” -, p. 11, -. [5](#), [7](#)
- [14] D. S. Lemons and A. Gythiel, “Paul Langevin’s 1908 paper “On the Theory of Brownian Motion” [“Sur la théorie du mouvement brownien,” C. R. Acad. Sci. (Paris) **146** , 530–533 (1908)],” *American Journal of Physics*, vol. 65, pp. 1079–1081, Nov. 1997. [6](#)
- [15] R. Kubo, “The fluctuation-dissipation theorem,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 29, pp. 255–284, Jan. 1966. [6](#), [12](#)
- [16] C. W. Gardiner, *Handbook of stochastic methods for physics, chemistry and the natural sciences*, vol. 13 of *Springer Series in Synergetics*. Berlin: Springer-Verlag, third ed., 2004. [7](#), [9](#), [15](#)
- [17] N. van Kampen, “Remarks on Non-Markov Processes,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 28, pp. 90 – 96, 06 1998. [11](#)
- [18] M. Doi and S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*. Internat. Ser. Mono. Phys., Oxford: Oxford Univ. Press, 1986. [11](#)
- [19] D. E. Makarov, “Interplay of non-markov and internal friction effects in the barrier crossing kinetics of biopolymers: Insights from an analytically solvable model,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, no. 1, p. 014102, 2013. [11](#), [99](#)
- [20] A. Das and D. E. Makarov, “Dynamics of Disordered Proteins under Confinement: Memory Effects and Internal Friction,” *The Journal of Chemistry B*, vol. 122, pp. 9049–9060, Oct. 2018. [11](#)
- [21] L. Caprini, U. Marini Bettolo Marconi, A. Puglisi, and A. Vulpiani, “Active escape dynamics: The effect of persistence on barrier crossing,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 150, p. 024902, Jan. 2019. [11](#), [99](#)
- [22] A. Sharma, R. Wittmann, and J. M. Brader, “Escape rate of active particles in the effective equilibrium approach,” *Physical Review E*, vol. 95, p. 012115, Jan. 2017. [11](#), [99](#)
- [23] J. Berner, B. Müller, J. R. Gomez-Solano, M. Krüger, and C. Bechinger, “Oscillating modes of driven colloids in overdamped systems,” *Nature Communications*, vol. 9, p. 999, Dec. 2018. [11](#)
- [24] R. Zwanzig, “Nonlinear generalized Langevin equations,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 9, pp. 215–220, Nov. 1973. [12](#)

- 
- [25] B. U. Felderhof, “Estimating the viscoelastic moduli of a complex fluid from observation of Brownian motion,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, p. 164904, Oct. 2009. [13](#)
- [26] T. Indei, J. D. Schieber, A. Córdoba, and E. Pilyugina, “Treating inertia in passive microbead rheology,” *Physical Review. E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, vol. 85, p. 021504, Feb. 2012. [13](#)
- [27] R. Zwanzig and M. Bixon, “Hydrodynamic theory of the velocity correlation function,” *Phys. Rev. A*, vol. 2, pp. 2005–2012, Nov 1970. [13](#)
- [28] D. S. Grebenkov, M. Vahabi, E. Bertseva, L. Forró, and S. Jeney, “Hydrodynamic and subdiffusive motion of tracers in a viscoelastic medium,” *Phys. Rev. E*, vol. 88, p. 040701, Oct 2013. [13](#)
- [29] T. M. Squires and T. G. Mason, “Fluid Mechanics of Microrheology,” *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 42, pp. 413–438, Jan. 2010. [14](#), [51](#), [55](#)
- [30] R. H. Koch, G. Grinstein, G. A. Keefe, Y. Lu, P. L. Trouilloud, W. J. Gallagher, and S. S. P. Parkin, “Thermally assisted magnetization reversal in submicron-sized magnetic thin films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, pp. 5419–5422, Jun 2000. [15](#)
- [31] G. Boniello, C. Blanc, D. Fedorenko, M. Medfai, N. B. Mbarek, M. In, M. Gross, A. Stocco, and M. Nobili, “Brownian diffusion of a partially wetted colloid,” *Nature Materials*, vol. 14, p. 908–911, Jul 2015. [15](#)
- [32] H. S. Chung, S. Piana-Agostinetti, D. E. Shaw, and W. A. Eaton, “Structural origin of slow diffusion in protein folding,” *Science*, vol. 349, no. 6255, pp. 1504–1510, 2015. [15](#)
- [33] M. Bernetti, M. Masetti, W. Rocchia, and A. Cavalli, “Kinetics of drug binding and residence time,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 70, no. 1, pp. 143–171, 2019. PMID: 30786217. [15](#)
- [34] P. Hanggi, “Escape from a metastable state,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 42, pp. 105–148, Jan. 1986. [17](#), [18](#), [21](#), [22](#), [85](#)
- [35] E. M. Purcell, “Life at low Reynolds number,” *American Journal of Physics*, vol. 45, pp. 3–11, Jan. 1977. [21](#)
- [36] P. Hänggi and F. Mojtabai, “Thermally activated escape rate in presence of long-time memory,” *Physical Review A*, vol. 26, no. 2, p. 1168, 1982. [22](#), [24](#), [25](#), [72](#)
- [37] S. A. Adelman, “Fokker–Planck equations for simple non-Markovian systems,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 64, pp. 124–130, Jan. 1976. [22](#), [23](#)
- [38] B. Carmeli and A. Nitzan, “Non-markovian theory of activated rate processes. iii. bridging between the kramers limits,” *Phys. Rev. A*, vol. 29, pp. 1481–1495, Mar 1984. [26](#), [102](#)
-

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [39] A. Ashkin, “Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure,” *Physical Review Letters*, vol. 24, pp. 156–159, Jan. 1970. [27](#), [29](#), [31](#)
- [40] A. Ashkin, “Optical trapping and manipulation of neutral particles using lasers,” *Opt. Photon. News*, vol. 10, p. 41, May 1999. [29](#), [31](#)
- [41] A. Ashkin, “Forces of a single-beam gradient laser trap on a dielectric sphere in the ray optics regime,” *Biophysical Journal*, vol. 61, no. 2, pp. 569 – 582, 1992. [29](#), [32](#)
- [42] A. Ashkin, J. Dziedzic, J. Bjorkholm, and S. Chu, “Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles,” *Opt. Lett.*, vol. 11, no. 5, p. 288, 1986. [29](#), [32](#)
- [43] P. H. Jones, O. M. Maragò, and G. Volpe, *Optical Tweezers: Principles and Applications*. Cambridge University Press, 2015. [30](#), [31](#), [66](#)
- [44] S. T. Thorlabs, “Optical tweezers microscope system.” Accedido en 11-08-2020 a [https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup\\_id=12442](https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=12442). [31](#)
- [45] R. R. G. K. Volke Sepúlveda, I. Ricárdez Vargas, “Pinzas ópticas: Las delicadas manos de la luz,” *Ciencia, Revista de la Academia Mexicana de Ciencias* 58: 18-25, 2007. [32](#)
- [46] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, and T. Yamane, “Optical trapping and manipulation of single cells using infrared laser beams,” *Nature*, vol. 330, pp. 769–771, Dec. 1987. [32](#)
- [47] A. V. Arzola, L. Chvátal, P. Jákł, and P. Zemánek, “Spin to orbital light momentum conversion visualized by particle trajectory,” *Scientific reports*, vol. 9, no. 1, pp. 1–7, 2019. [36](#)
- [48] J. C. Crocker and D. G. Grier, “Methods of digital video microscopy for colloidal studies,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 179, no. 1, pp. 298–310, 1996. [36](#)
- [49] S. V. Franklin and M. D. Shattuck, *Handbook of granular materials*. CRC Press, 2016. [36](#)
- [50] L. P. García, J. D. Pérez, G. Volpe, A. V. Arzola, and G. Volpe, “High-performance reconstruction of microscopic force fields from brownian trajectories,” *Nature communications*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2018. [40](#)
- [51] A. B. Stilgoe, N. R. Heckenberg, T. A. Nieminen, and H. Rubinsztein-Dunlop, “Phase-transition-like properties of double-beam optical tweezers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 248101, Dec 2011. [40](#)

- 
- [52] N. Zijlstra, D. Nettels, R. Satija, D. E. Makarov, and B. Schuler, “Transition path dynamics of a dielectric particle in a bistable optical trap,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 125, p. 146001, Sep 2020. [47](#)
- [53] V. Mel’nikov, “The Kramers problem: Fifty years of development,” *Physics Reports*, vol. 209, pp. 1–71, Dec. 1991. [47](#)
- [54] P. Talkner and E. Pollak, “Numerical test of finite-barrier corrections for the hopping rate in a periodic potential,” *Phys. Rev. E*, vol. 47, pp. R21–R23, Jan 1993. [48](#)
- [55] E. Pollak and R. Iancu, “Kramers’ turnover theory: Improvement and extension to low barriers,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 120, no. 19, pp. 3155–3164, 2016. PMID: 26731294. [48](#), [90](#)
- [56] M. Abkenar, T. H. Gray, and A. Zaccone, “Dissociation rates from single-molecule pulling experiments under large thermal fluctuations or large applied force,” *Phys. Rev. E*, vol. 95, p. 042413, Apr 2017. [48](#), [90](#)
- [57] L. D. Landau, L. P. Pitaevskii, E. M. Lifshitz, and A. M. Kosevich, *Theory of Elasticity*. Butterworth-Heinemann, 3 ed., 1986. [50](#)
- [58] S. Edwards, “Dynamics of polymeric liquids vol. 1, fluid mechanics, edited by R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager, Wiley Interscience, New York, 1987, pp. xxi + 649, price £64.15. ISBN 0-471-80245-X. Vol. 2, Kinetic theory, edited by R. B. Bird, C. F. Curtiss, R. C. Armstrong and O. Hassager, Wiley-Interscience, New York, 1987. pp. xxi + 437, price 659.65. ISBN 0-471-80244-1,” *British Polymer Journal*, vol. 20, no. 3, pp. 299–299, 1988. [50](#)
- [59] D. Gaudino, R. Pasquino, J. Stellbrink, N. Szekeley, M. Krutyeva, A. Radulescu, W. Pyckhout-Hintzen, and N. Grizzuti, “The role of the binding salt sodium salicylate in semidilute ionic cetylpyridinium chloride micellar solutions: a rheological and scattering study,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 1, pp. 782–790, 2017. [51](#)
- [60] S. Ezrahi, E. Tuval, and A. Aserin, “Properties, main applications and perspectives of worm micelles,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 128-130, pp. 77–102, 2006. [52](#), [54](#)
- [61] J. F. Berret, J. Appell, and G. Porte, “Linear rheology of entangled wormlike micelles,” *Langmuir*, vol. 9, no. 11, pp. 2851–2854, 1993. [52](#)
- [62] C. A. Dreiss, “Wormlike micelles: where do we stand? recent developments, linear rheology and scattering techniques,” *Soft Matter*, vol. 3, pp. 956–970, 2007. [53](#)
- [63] M. E. Cates and S. J. Candau, “Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 2, pp. 6869–6892, aug 1990. [54](#)
-

- [64] S. Paul, N. Narinder, A. Banerjee, K. R. Nayak, J. Steindl, and C. Bechinger, “Bayesian inference of the viscoelastic properties of a jeffrey’s fluid using optical tweezers,” *Scientific Reports*, vol. 11, no. 1, p. 2023, 2021. [54](#)
- [65] M. Grimm, S. Jeney, and T. Franosch, “Brownian motion in a maxwell fluid,” *Soft Matter*, vol. 7, pp. 2076–2084, 2011. [54](#)
- [66] M. E. Cates, “Flow behaviour of entangled surfactant micelles,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 8, pp. 9167–9176, nov 1996. [54](#)
- [67] N. Narinder, J. R. Gomez-Solano, and C. Bechinger, “Active particles in geometrically confined viscoelastic fluids,” *New Journal of Physics*, vol. 21, p. 093058, sep 2019. [54](#)
- [68] H. Hoffmann and G. Ebert, “Surfactants, micelles and fascinating phenomena,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 27, no. 7, pp. 902–912, 1988. [54](#)
- [69] P. Fischer and H. Rehage, “Rheological master curves of viscoelastic surfactant solutions by varying the solvent viscosity and temperature,” *Langmuir*, vol. 13, no. 26, p. 7012, 1997. [54](#)
- [70] J. Gieseler, J. R. Gomez-Solano, A. Magazzù, I. P. Castillo, L. P. García, M. Gironella-Torrent, X. Viader-Godoy, F. Ritort, G. Pesce, A. V. Arzola, *et al.*, “Optical tweezers: A comprehensive tutorial from calibration to applications,” *arXiv preprint arXiv:2004.05246*, 2020. [55](#)
- [71] T. G. Mason, “Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized Stokes–Einstein equation,” *Rheologica Acta*, vol. 39, pp. 371–378, Aug. 2000. [59](#)
- [72] N. Z. Handzy and A. Belmonte, “Oscillatory rise of bubbles in wormlike micellar fluids with different microstructures,” *Physical review letters*, vol. 92, no. 12, p. 124501, 2004. [61](#)
- [73] J. R. Gomez-Solano and C. Bechinger, “Transient dynamics of a colloidal particle driven through a viscoelastic fluid,” *New Journal of Physics*, vol. 17, no. 10, p. 103032, 2015. [61](#)
- [74] R. F. Grote and J. T. Hynes, “The stable states picture of chemical reactions. ii. rate constants for condensed and gas phase reaction models,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 73, no. 6, pp. 2715–2732, 1980. [71](#), [85](#)
- [75] R. F. Grote and J. T. Hynes, “Reactive modes in condensed phase reactions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 74, no. 8, pp. 4465–4475, 1981. [71](#), [92](#)

- 
- [76] S. P. Velsko, D. H. Waldeck, and G. R. Fleming, “Breakdown of kramers theory description of photochemical isomerization and the possible involvement of frequency dependent friction,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 78, no. 1, pp. 249–258, 1983. [71](#)
- [77] P. Cossio, G. Hummer, and A. Szabo, “On artifacts in single-molecule force spectroscopy,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 112, no. 46, pp. 14248–14253, 2015. [71](#)
- [78] E. Medina, R. Satija, and D. E. Makarov, “Transition path times in non-markovian activated rate processes,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 122, no. 49, pp. 11400–11413, 2018. [71](#), [72](#)
- [79] R. Satija and D. E. Makarov, “Generalized langevin equation as a model for barrier crossing dynamics in biomolecular folding,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 123, no. 4, pp. 802–810, 2019. [71](#), [72](#)
- [80] P. García-Müller, F. Borondo, R. Hernandez, and R. Benito, “Solvent-induced acceleration of the rate of activation of a molecular reaction,” *Physical review letters*, vol. 101, no. 17, p. 178302, 2008. [71](#)
- [81] A. Baura, M. K. Sen, G. Goswami, and B. C. Bag, “Colored non-Gaussian noise driven open systems: Generalization of Kramers’ theory with a unified approach,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, p. 044126, Jan. 2011. [72](#)
- [82] B. Chandra Bag, C.-K. Hu, and M. Suan Li, “Colored noise, folding rates and departure from Kramers’ behavior,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 37, p. 11753, 2010. [72](#)
- [83] K. Lindenberg, A. H. Romero, and J. M. Sancho, “On the generalized kramers problem with exponential memory friction,” *Physica D: Nonlinear Phenomena*, vol. 133, no. 1-4, pp. 348–361, 1999. [72](#)
- [84] J. Kappler, J. O. Daldrop, F. N. Brüning, M. D. Boehle, and R. R. Netz, “Memory-induced acceleration and slowdown of barrier crossing,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 148, no. 1, p. 014903, 2018. [72](#)
- [85] L. Lavacchi, J. Kappler, and R. R. Netz, “Barrier crossing in the presence of multi-exponential memory functions with unequal friction amplitudes and memory times,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 131, p. 40004, sep 2020. [72](#)
- [86] B. R. Ferrer, J. R. Gomez-Solano, and A. V. Arzola, “Fluid viscoelasticity triggers fast transitions of a brownian particle in a double well optical potential,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 126, p. 108001, Mar 2021. [72](#)
- [87] D. Villamaina, A. Baldassarri, A. Puglisi, and A. Vulpiani, “The fluctuation-dissipation relation: how does one compare correlation functions and responses?,”

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, vol. 2009, p. P07024, jul 2009. [80](#), [81](#)
- [88] J. R. Gomez-Solano and C. Bechinger, “Transient dynamics of a colloidal particle driven through a viscoelastic fluid,” *New Journal of Physics*, vol. 17, p. 103032, oct 2015. [81](#)
- [89] H. Risken and H. Haken, *The Fokker-Planck Equation: Methods of Solution and Applications Second Edition*. Springer, 1989. [81](#)
- [90] E. Lauga, *The Fluid Dynamics of Cell Motility*, vol. 62. Cambridge University Press, 2020. [99](#)
- [91] A. Bernheim-Groswasser, N. S. Gov, S. A. Safran, and S. Tzlil, “Living matter: Mesoscopic active materials,” *Advanced Materials*, vol. 30, no. 41, p. 1707028, 2018. [99](#)
- [92] E. Woillez, Y. Kafri, and N. S. Gov, “Active trap model,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 124, p. 118002, Mar 2020. [99](#)
- [93] A. Militarú, M. Innerbichler, M. Frimmer, F. Tebbenjohanns, L. Novotny, and C. Dellago, “Escape dynamics of active particles in multistable potentials,” *Nature Communications*, vol. 12, p. 2446, Apr. 2021. [99](#)