



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

DINÁMICA DE CRUCE EN BARRERAS ENERGÉTICAS DE
PARTÍCULAS COLOIDALES INMERSAS EN BAÑOS VISCOELÁSTICOS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:
BRANDON ALEJANDRO REYES FERRER

TUTOR PRINCIPAL
DR. JUAN RUBÉN GÓMEZ SOLANO
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

COMITÉ TUTOR
DR. ALEJANDRO VÁSQUEZ ARZOLA
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

DR. MARIANO LÓPEZ DE HARO
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, MÉXICO, CD. DE MÉXICO, 2023



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.



**PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y
HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL
(Graduación con trabajo escrito)**

De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la Institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado:

Dinámica de cruce en barreras energéticas de partículas coloidales inmersas en baños viscoelásticos

que presenté para obtener el grado de -----Maestría----- es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por mi programa de posgrado, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de graduación.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Brandon Reyes Ferrer'.

Atentamente

Brandon Alejandro Reyes Ferrer
313322611

(Nombre, firma y Número de cuenta de la persona alumna)

Agradecimientos

Agradezco a mi asesor, el Dr. Juan Rubén Gómez Solano, por el tiempo dedicado en la evaluación de este trabajo, por su constante apoyo, paciencia y discusiones en mis actividades de académicas y de maestría. A los miembros de mi comité tutor, el Dr. Mariano López de Haro y particularmente al Dr. Alejandro Vásquez Arzola, por sus valiosos comentarios, ideas y discusiones en los resultados de este trabajo. Agradezco a mi jurado de tesis, la Dra. Karen Volke, el Dr. Pavel Castro, el Dr. Denis Boyer y la Dra. Anna Kozina, por sus valiosos comentarios en la evaluación de este trabajo. De igual manera doy mis agradecimientos al Posgrado en Ciencias Físicas de la UNAM, donde realice mis estudios de maestría.

En un aspecto personal, le doy las gracias a mi familia, tanto la Reyes como la Ferrer, quiero agradecer particularmente a mi mamá; Lourdes Ferrer, y a mi papá; Alejandro Reyes, por seguirme apoyando en todos mis objetivos, por motivarme siempre a seguir adelante, por su comprensión y cariño. A a mi hermano, Omar Reyes Ferrer, por ser una de mis principales fuentes de motivación, por que siempre nos apoyaremos incondicionalmente en todas nuestras metas. Sin su apoyo este trabajo y este posgrado no hubiera sido posible.

Agradezco también a todas las amistades y compañeros, tanto viejas como nuevas, que me han acompañado en este nuevo proceso, por sus discusiones científicas, no científicas, reflexiones y charlas sobre aspectos de ocio y risas infinitas. Mención especial a mis aun amigos de licenciatura; Isabel, Xochilt, Ossmar y Sebastian, a mi amiga de maestría Gaby, a mi compañero de maestría-laboratorio Edmundo y a mis compañeros del cubículo 215.

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 IA104922 “Máquinas térmicas Brownianas en fluidos fuera de equilibrio”. Agradezco a CONAHCYT por la beca de posgrado número 797915.

Resumen

Las transiciones activadas térmicamente son un fenómeno común y de gran interés en sistemas mesoscópicos con múltiples estados estables. Estas transiciones involucran dos escalas de tiempo importantes, ambas influenciadas por la interacción entre el sistema y su entorno. La primera escala de tiempo corresponde al inverso de la bien conocida tasa de escape de Kramers, mientras que la segunda escala de tiempo, conocida como tiempo de trayecto de transición (Transition Path Time, TPT), ha ganado atención recientemente, especialmente en el contexto del plegamiento de biomoléculas. A pesar de ser una característica ubicua en muchos sistemas, la gran mayoría de los modelos convencionales utilizados para estimar estas dos escalas de tiempo, no tienen en cuenta los efectos de memoria en el proceso de escape debido al acoplamiento con el entorno. En este trabajo, se llevó a cabo una investigación experimental y teórica del tiempo de Kramers y la distribución de los tiempos de transición de partículas micrométricas mientras escapan a través de una barrera de energía en dos medios viscoelásticos, los cuales fueron una solución acuosa de polímeros y una solución acuosa de micelas. En particular, se analizó cómo la memoria inducida por la presencia del medio viscoelástico afecta la dinámica de las partículas, debido a la fricción resultante que depende de la frecuencia. Los resultados, obtenidos mediante la caracterización precisa del potencial de doble pozo y de la viscoelasticidad de los fluidos, permiten comparar de manera cuantitativa los tiempos de Kramers y las distribuciones de tiempos experimentales con un modelo teórico basado en la Ecuación Generalizada de Langevin.

Índice general

1. Introducción	1
2. Marco teórico	5
2.1. Características generales del movimiento Browniano	5
2.1.1. Ecuación Generalizada de Langevin	6
2.1.2. Aspectos del movimiento Browniano con memoria	8
2.1.3. Ecuación equivalente de Fokker-Plank para la Ecuación Generalizada de Langevin	11
2.2. Tiempos medios de Kramers en sistemas con memoria	15
2.3. Distribuciones TPT en sistemas con memoria	22
2.3.1. Caso particular del valor esperado TPT del caso sin memoria	27
3. Sistema experimental	31
3.1. Contrucción de un potencial biestable	31
3.1.1. Micromanipulación y fundamentos de una pinza óptica	32
3.1.2. Arreglo experimental de potencial biestable	34
3.2. Calibración y obtención de datos experimentales	37
3.3. Tiempos característicos (Kramers y TPT) en agua	42
3.3.1. Resultados de los tiempos de escape de Kramers en agua	42
3.3.2. Resultados TPT en agua	46
4. Microrreología de fluidos viscoelásticos	55
4.1. Viscoelasticidad en fluidos	56
4.2. Obtención del kernel de memoria en fluidos viscoelásticos	57
4.3. Experimentos de partículas confinadas inmersas en fluidos viscoelásticos	60
4.3.1. Preparación de fluidos viscoelásticos	60
4.3.2. Resultados de viscosidad en función de la frecuencia	61
5. Tiempos característicos en procesos activados térmicamente en fluidos viscoelásticos	71
5.1. Resultados de tiempos m de escape de Kramers en fluidos viscoelásticos	71
5.1.1. Tiempos de escape de Kramers en solución de polímeros	73
5.1.2. Tiempos de escape de Kramers en solución de micelas	75

ÍNDICE GENERAL

5.2. Tiempos de escape de Kramers y TPT en distintos fluidos viscosos . . .	77
5.3. Resultados de TPT para fluidos no Newtonianos	80
5.3.1. TPT en solución de polímeros	80
5.3.2. TPT en solución de micelas	86
5.4. Dependencia de los TPT con la curvatura de las barreras de energía . .	89
6. Conclusiones	93
A. Teoría complementaria	97
A.1. Equivalencia de la frecuencia de memoria normalizada	97
A.2. Cálculo de transformada de Laplace del MSD	100
B. Caracterización de fluidos viscosos	103
Bibliografía	105

Introducción

Los procesos activados térmicamente se manifiestan en una amplia variedad de sistemas físicos, químicos y biológicos. En estos procesos, las fluctuaciones térmicas del sistema provocan transiciones aleatorias entre diferentes estados metaestables dentro de su intrincado paisaje energético. Ejemplos notables de tales procesos incluyen la difusión en sólidos, inversiones de magnetización en películas magnéticas delgadas de tamaño submicrométrico, transporte de electrones en semiconductores, absorción de coloides en interfaces fluido-fluido, plegamiento de proteínas y reacciones químicas [1–6].

Una de las formas para describir estos procesos activados térmicamente es la teoría de estados de transición, que puede explicar por ejemplo, la velocidad de reacciones químicas elementales [7]. En este modelo, se parte de un estado inicial (reactivos) que requiere superar una cantidad mínima de energía U para alcanzar un estado final (productos). Este concepto suele explicar las velocidades de las reacciones químicas elementales. Cuando el sistema se encuentra en un baño térmico a una temperatura T , el entorno proporciona la energía de activación necesaria para salir de un estado metaestable inicial y permitir que ocurra la reacción química. La velocidad a la que se produce este escape se describe en función de la energía de activación térmica U , como se expresa fenomenológicamente en la ecuación de Arrhenius,

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

donde U es la energía mínima de activación, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$, es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura del sistema.

En este marco, el proceso anterior se puede modelar como el escape de una partícula Browniana desde un pozo a través de una barrera energética, donde las fluctuaciones térmicas del entorno provienen de una fuente de fluctuación y disipación (incluyendo amortiguación y viscosidad) [8]. De esta forma, la partícula Browniana inmersa en un medio parte de un estado inicial y gracias a las fluctuaciones térmicas supera la barrera de energía U para llegar al estado final.

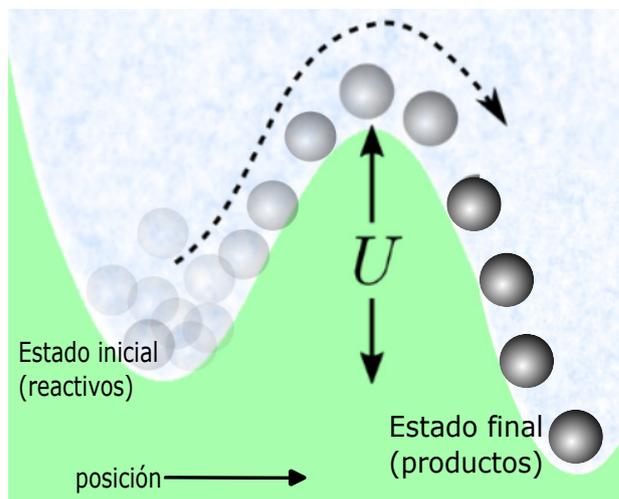


Figura 1.1: Esquema de un modelo que representa una partícula Browniana en el proceso de escape sobre una barrera de energía U . Similar a una reacción química, la partícula Browniana, inmersa en un medio, parte de un estado inicial (reactivo). Debido a las fluctuaciones térmicas inherentes a su movimiento Browniano, la partícula eventualmente supera la barrera de energía U y alcanza un estado final (producto).

En general, estas transiciones implican dos escalas de tiempo características, ambas dependientes del acoplamiento del sistema con el entorno. El primero es el tiempo que el sistema permanece en un determinado pozo de potencial hasta que escapa completamente por encima de la barrera de energía. Esto corresponde al inverso de la tasa de escape de partículas, que ha sido ampliamente estudiada dentro de la tasa de escape de Kramers [8, 9] y ha sido verificada experimentalmente mediante potenciales ópticos [1]. El segundo tiempo característico, que recientemente ha atraído mucha atención principalmente en el contexto del plegamiento biomolecular, es el tiempo de trayecto de transición (transition path time, TPT) [5]. Esto corresponde al tiempo real que necesita la partícula para cruzar desde un lugar específico alrededor de la barrera a otro lugar en el lado opuesto, por lo que es mucho más corto que el tiempo de permanencia promedio, es decir, menor a el de la tasa de Kramers. En los últimos años, los tiempos de transición han ganado un gran interés y han sido objeto tanto de investigaciones teóricas [10] como de experimentales [11].

Sin embargo, tradicionalmente, estos procesos se han simplificado asumiendo que el entorno es similar a un fluido Newtoniano, es decir sin memoria, por lo que estos modelos no consideran la situación cuando existe memoria en el sistema, como por ejemplo cuando la dinámica ocurre en un fluido complejo. Cabe recalcar que 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 [12], el plegamiento de proteínas por la memoria que surge en su fricción interna y la consecuencia de efectos de difusión anómalos [13], el movimiento y las tasas de escape de partículas activas sometidas a potenciales de energía [14, 15], 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 [16].

La realidad es que la dinámica con memoria aparece en muchos sistemas biológicos y materiales, como por ejemplo los polímeros y fluidos complejos, los cuales exhiben propiedades viscoelásticas, lo que significa que su comportamiento viscoso varía significativamente con la frecuencia o el tiempo cuando se le somete a deformaciones. Estos sistemas no pueden describirse adecuadamente mediante la teoría de Kramers y las distribuciones TPT tradicionales ya que no tienen una viscosidad constante, 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 [17]. En este contexto, surge la necesidad de desarrollar modelos y técnicas que tengan en cuenta la memoria de estos sistemas en el estudio de la activación térmica.

En esta tesis, se investigó tanto experimental como teóricamente los tiempos de Kramers y las distribuciones de tiempos de transición (TPT) en sistemas con memoria. Este trabajo experimental se llevó a cabo completamente en el **Laboratorio de Materia Blanda Fuera de Equilibrio** del departamento de Sistemas Complejos en el Instituto de Física de la UNAM. El estudio experimental se realizó en dos fluidos viscoelásticos, específicamente soluciones de polímeros y micelas, que presentan propiedades de flujo complejas con características tanto de líquidos viscosos como de sólidos elásticos. El estudio experimental se abordó con la transición de una partícula del tamaño de media micra durante su escape a través de una barrera de energía, que separa dos pozos de potencial. Para lograr esto, los principales objetivos son los siguientes:

- Implementación de un sistema experimental para la construcción de potenciales mediante técnicas de micromanipulación óptica, los cuales permitan la replicación de resultados conocidos en fluidos sin memoria de los tiempos de Kramers y los tiempos de transición.
- Caracterizar fluidos viscoelásticos mediante técnicas de microreología, que sirvan para abordar el problema de ambos tiempos en sistemas con memoria..
- Realización experimental y obtención de los tiempos de Kramers y las distribuciones de los tiempos de transición en los fluidos viscoelásticos.
- Análisis de los resultados obtenidos que permitan una comparación clara del tiempo medio de Kramers y la distribución de tiempos de transición experimentales con un modelo teórico basado en la Ecuación Generalizada de Langevin.

Con estos objetivos, la estructura de la tesis es la siguiente:

- En el capítulo 2, se exponen los fundamentos teóricos que rigen la dinámica Browniana con memoria. Se profundiza en la teoría tanto de los tiempos de Kramers como de los tiempos de trayecto de transición (TPT) y se discuten los efectos de la presencia de memoria en estos procesos.
- En el capítulo 3, se detalla el sistema experimental implementado en el **Laboratorio de Materia Blanda Fuera de Equilibrio** para crear potenciales de doble pozo que permiten el estudio de Kramers y los TPT. En este capítulo, se replican resultados de la literatura conocida para fluidos sin memoria.
- En el capítulo 4, se describe la preparación y caracterización de los fluidos viscoelásticos mediante técnicas de microreología, lo cual permite comprender cómo afecta la memoria a las partículas Brownianas.
- En el capítulo 5, se presentan los resultados de los tiempos de Kramers y los TPT en los fluidos viscoelásticos. Se comparan estos resultados con la teoría conocida de Kramers y los TPT, y se analiza cómo se modifican estos tiempos cuando se considera la memoria de los fluidos viscoelásticos.
- Por último, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones.

Marco teórico

Con el objetivo de estudiar los efectos de memoria en los tiempos de transición de sistemas activados térmicamente, este primer capítulo aborda los siguientes aspectos. En la primera parte se describen los aspectos teóricos que caracterizan la dinámica estocástica Browniana con **memoria**. Lo anterior se realiza de forma general, retomando como límite la descripción para el caso sin **memoria** de una partícula Browniana inmersa en un fluido viscoso, con lo que posteriormente se describen y comparan los efectos de la memoria y sus implicaciones físicas en el movimiento de una partícula coloidal. En la segunda parte, se exploran las características temporales más relevantes en el fenómeno de escape de este modelo de estados de transición. En esta misma se aborda el efecto de la memoria en estos tiempos típicos y se analizan sus implicaciones físicas respecto a lo conocido en trabajos previos y en la literatura. Este enfoque permite comprender la dinámica temporal de los sistemas activados térmicamente y su modificación en presencia de memoria.

2.1. Características generales del movimiento Browniano

El movimiento Browniano fue descubierto por el botánico escocés Robert Brown en 1827 mientras examinaba partículas de polen suspendidas en agua. Notó que las partículas de polen se movían en patrones erráticos y no lineales, lo que lo llevó a especular sobre la posible existencia de fuerzas invisibles que causaban este movimiento. La primera explicación teórica la propuso Albert Einstein en 1905. Al aplicar conceptos de la teoría cinética de los gases y la estadística, Einstein modeló el movimiento de las partículas en suspensión como resultado del impacto constante y aleatorio de las moléculas del fluido circundante [18].

A partir de la formulación de Einstein, surgieron en años posteriores descripciones equivalentes, como la de Paul Langevin en 1908 donde propuso una ecuación diferencial que relaciona el movimiento de una partícula con una fuerza impulsora aleatoria y el papel inercial del medio circundante [19]. Tiempo después en 1918 Adriaan Fokker y

Max Planck desarrollaron una ecuación diferencial parcial (ecuación de Fokker-Planck) que describe cómo evoluciona la probabilidad de una partícula en un sistema estocástico. Esta ecuación conecta las propiedades estadísticas del sistema con sus procesos de difusión y se deriva de manera natural a partir de la ecuación de Langevin. Por otra parte, cuando nos referimos a este marco de descripción del movimiento Browniano, se conocen como procesos de **Markov** o sin memoria, los cuales son aquellos que **cumplen** con la propiedad de Markov, donde la distribución de probabilidad del valor futuro de una variable aleatoria depende únicamente de su valor presente, por lo que es independiente de la historia de dicha variable, esto significa que en este tipo de sistemas que presentan una dinámica Markoviana sus estados futuros y pasados son independientes [20].

En el caso contrario, cuando hablamos de procesos con memoria, nos referimos a aquellos que **NO** cumplen con la propiedad de **Markov**, lo cual significa que en contraste a los procesos sin memoria, 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 [20]. 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 movimiento Browniano en un fluido de viscosidad constante (Newtoniano). Otro aspecto es que los procesos físicos que evolucionan en el tiempo pueden ser o no Markovianos, dependiendo de las variables utilizadas para describirlo. 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 [21].

Con tal motivación, en la siguiente sección se describirá de forma muy general el movimiento Browniano con memoria, sus implicaciones y la generalización en la ecuación de Langevin que describe la dinámica de una partícula coloidal.

2.1.1. Ecuación Generalizada de Langevin

El movimiento Browniano de una partícula coloidal en un fluido viscoso puede ser considerado como un proceso sin memoria cuando el tiempo de relajación del fluido es mucho más corto que el de la partícula. Esta separación de escalas temporales permite que la distribución de velocidades y posiciones de las moléculas del fluido no sea afectada por el movimiento de la partícula coloidal inmersa, generando una fuerza de fricción y una fuerza estocástica debido al baño térmico en el que se encuentra el sistema. Sin embargo, en casos donde el medio fluido presenta una estructura compleja con interacciones significativas, la dinámica Browniana puede volverse no-Markoviana. Esto se manifiesta en correlaciones temporales de largo alcance entre la partícula y el baño térmico, lo que resulta en efectos de memoria en la dinámica de la partícula.

Uno de los enfoques más utilizados para analizar la dinámica de sistemas influencia-

dos por fluctuaciones es el método de ecuaciones maestras generalizadas, junto con la metodología de ecuaciones de Langevin generalizadas. Estas aproximaciones extienden las ideas de Langevin de manera más amplia permitiendo que la escala de tiempo del movimiento molecular ya no sea considerablemente más corta que la del movimiento de la partícula en estudio. En sistemas dinámicos en general, es común que la coherencia dinámica prevalezca en intervalos de tiempo cortos o a altas frecuencias, que pueden ser comparables a las escalas temporales características del movimiento molecular. Esta observación conduce a la idea de que la fricción, o la resistencia al movimiento en el medio fluido, ya no se mantiene constante, sino que varía en función de la frecuencia.

Siguiendo el formalismo de Zwanzig [22], se puede derivar una generalización de la ecuación de Langevin unidimensional (la extensión a mas dimensiones es inmediata) para el movimiento de una partícula Browniana esférica de diámetro d_p sujeta a una fuerza externa debida a un potencial $U(x)$, la cual es de la forma [23],

$$m\ddot{x}(t) = - \int_0^t \Gamma(t-t')\dot{x}(t')dt' - \left. \frac{d}{dx}U(x) \right|_{x=x(t)} + \xi(t). \quad (2.1)$$

Los principales elementos de la ecuación generalizada de Langevin 2.1 son:

- 1) El termino de la izquierda, que representa las fuerzas inerciales, donde se involucra la masa de la partícula y la velocidad de esta.
- 2) Aparece la convolución de la función $\Gamma(t)$ con la velocidad de la partícula, $\dot{x}(t)$ ¹. La función $\Gamma(t)$ se conoce como kernel de memoria y representa un efecto de retardo en la fuerza de fricción con respecto a la velocidad instantánea de la partícula. Por razones de causalidad, se requiere que $\Gamma(t) = 0$ para $t < 0$, y que $\Gamma(t) \rightarrow 0$ a medida que $t \rightarrow \infty$.
- 3) La fuerza externa debida a un potencial que depende de la posición de la partícula, $-\left. \frac{d}{dx}U(x) \right|_{x=x(t)}$.
- 4) El ruido térmico, $\xi(t)$, el cual no esta limitado a ser delta-correlacionado (ruido blanco). En cambio, puede exhibir correlaciones que disminuyen lentamente en el tiempo, lo que da lugar a un espectro de potencias con un dominio particular en ciertos intervalos de frecuencias, esto se conoce como ruido de color.

Por otro lado, considerando que las partículas en el medio fluido permanecen en un equilibrio canónico a una temperatura constante T , se espera que $\xi(t)$ debe tener una relación directa con $\Gamma(t)$ a través del segundo teorema de fluctuación-disipación. Esto implica que el valor medio del ruido térmico es en promedio cero,

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad (2.2)$$

¹Definimos la convolución de dos funciones como $(f * g)(t) = \int_0^t f(t')g(t-t')dt'$.

y su función de correlación se expresa como,

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = k_B T \Gamma(|t - t'|). \quad (2.3)$$

Es importante destacar que cuando $\Gamma(t) = 2\gamma_0\delta(t - t')$ ¹, se recupera de manera precisa la ecuación de Langevin sin memoria, es decir,

$$m\ddot{x}(t) = -\gamma_0\dot{x}(t) - \left. \frac{d}{dx}U(x) \right|_{x=x(t)} + \xi(t), \quad (2.4)$$

donde ahora la convolución de la función $\Gamma(t)$ y $\dot{x}(t)$ es remplazada por la fuerza de fricción viscosa, $-\gamma_0\dot{x}(t)$, caracterizada por el coeficiente de fricción $\gamma_0 = 3\pi d_p\eta_0$, con η_0 la viscosidad de un fluido Newtoniano. En esta situación, el ruido térmico se comporta como ruido blanco y su función de correlación es delta-correlacionado, lo que concuerda con el caso de una partícula en equilibrio en un fluido sin interacciones significativas.

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 ($Re \ll 1$), por lo que 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, $m \rightarrow 0$. 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, en muchos cálculos posteriores finales se tomara este límite para poder hacer una comparación mas clara y sencilla.

2.1.2. Aspectos del movimiento Browniano con memoria

Tomemos el caso mas simple de confinamiento, cuando la partícula esta sometida a un potencial cuadrático, con constante κ , es decir $U(x) = \frac{1}{2}\kappa x^2$. Una forma eficaz para abordar la solución de la Ecuación Generalizada de Langevin, es emplear el dominio de frecuencias de Laplace a través de su transformada. En el contexto de este trabajo, se optará por utilizar la transformada unilateral de Laplace,

$$\tilde{f}(s) = \mathcal{L}[f(t)] = \int_0^\infty f(t)e^{-st} dt, \quad (2.5)$$

¹Recordando 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 $x_0 = a, b$.

de esta forma el término que involucra la convolución puede ser representado como el producto de las transformadas correspondientes. En dicho caso, se tiene que si la EGL (ecuación 2.1, tomando en cuenta los términos de fricción) se expresa en función de la velocidad $v(t) = \dot{x}(t)$, y de esta forma considerando las condiciones iniciales $x(0) = 0$ y $v(0) = v_0$, la transformada de Laplace correspondiente sin despreciar los términos de la masa de la partícula es,

$$ms\tilde{v}(s) - mv_0 = -\tilde{\Gamma}(s)\tilde{v}(s) - \frac{\kappa\tilde{v}(s)}{s} + \tilde{\xi}(s), \quad (2.6)$$

siendo $\tilde{\xi}(s) = \mathcal{L}[\xi(t)]$, $\tilde{\Gamma}(s) = \mathcal{L}[\Gamma(t)]$ y $\tilde{v}(s) = \mathcal{L}[v(t)]$, donde se usaron las propiedades de la transformada de Laplace, $\mathcal{L}[f'(t)] = sf(s) - f(0)$ y $\mathcal{L}[(f * g)(t)] = \tilde{f}(s)\tilde{g}(s)$. La solución para la velocidad en el espacio de Laplace queda como,

$$\tilde{v}(s) = \frac{mv_0 + \tilde{\xi}(s)}{ms + \tilde{\Gamma}(s) + \kappa s^{-1}}, \quad (2.7)$$

a partir del cual se puede calcular directamente la cantidad $\langle v(0)\tilde{v}(s) \rangle$ multiplicando por $v(0)$, en donde $\langle \dots \rangle$ representa un promedio de ensemble sobre diferentes realizaciones del ruido $\xi(t)$. Para ello, tomando en cuenta las propiedades del ruido estocástico $\xi(t)$, en particular $\langle \xi(s) \cdot v(0) \rangle = 0$, resultado de que la fuerza estocástica ξ no está correlacionada con la velocidad de la partícula $\langle \xi(t)v(t) \rangle = 0$, así como el teorema de equipartición para $N = 1$ grados de libertad, $\frac{m}{2}\langle |v(0)|^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T$, se obtiene

$$\langle v(0)\tilde{v}(s) \rangle = \frac{k_B T}{ms + \tilde{\Gamma}(s) + \kappa s^{-1}}. \quad (2.8)$$

Por otro lado, el Desplazamiento Cuadrático Medio (MSD) esta definido como,

$$\langle |\Delta x(t)|^2 \rangle \equiv \langle |x(t) - x(0)|^2 \rangle, \quad (2.9)$$

donde la relación de la autocorrelación con la velocidad en el espacio de Laplace es,

$$\langle v(0) \cdot \tilde{v}(s) \rangle = \frac{s^2 \langle |\widetilde{\Delta x(s)}|^2 \rangle}{2}, \quad (2.10)$$

donde $\langle |\widetilde{\Delta x(s)}|^2 \rangle = \mathcal{L}[\langle |\Delta x(t)|^2 \rangle]$ es la transformada de Laplace del MSD. De esta forma se obtiene una generalización de la expresión de Stokes-Einstein de la partícula

confinada en un medio con memoria [24],

$$\langle |\widetilde{\Delta x(s)}|^2 \rangle = \frac{2k_B T}{s^2 [ms + \widetilde{\Gamma}(s) + \kappa s^{-1}]}, \quad (2.11)$$

con lo cual se obtiene la forma del MSD en el espacio de coordenadas aplicando la transformada inversa de Laplace a partir de la función y la forma de la función de memoria $\Gamma(t)$.

Notemos que para el caso ampliamente conocido de un fluido Newtoniano de viscosidad constante $\Gamma(t) = 2\gamma_0\delta(t)$, entonces $\widetilde{\Gamma}(s) = 2\gamma_0\frac{1}{2} = \gamma_0$. Por consiguiente, al sustituir el valor de $\widetilde{\Gamma}(s)$ en la ecuación 2.11,

$$\langle |\widetilde{\Delta x(s)}|^2 \rangle = \frac{2k_B T}{s^2 (ms + \gamma_0 + \kappa s^{-1})}, \quad (2.12)$$

calculando su inversa de Laplace se recupera el valor del MSD del caso sin memoria, el cual tiene como resultado,

$$\langle |\Delta x(t)|^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\beta_1\beta_2} \left[1 + \frac{1}{\beta_1 - \beta_2} (\beta_2 e^{-\beta_1 t} - \beta_1 e^{-\beta_2 t}) \right]. \quad (2.13)$$

Los valores β_1 y β_2 están dados por,

$$\beta_{1,2} = -\frac{\gamma_0}{2m} \pm \frac{\sqrt{\frac{\gamma_0^2}{m^2} - \frac{4\kappa}{m}}}{2}, \quad (2.14)$$

donde el comportamiento del MSD dependerá de si el valor $\sqrt{\frac{\gamma_0^2}{m^2} - \frac{4\kappa}{m}}$ es real o complejo. Verificando otra aproximación podemos hacer $\kappa \rightarrow 0$, donde entonces $\beta_1 \rightarrow 0$ y $\beta_2 \rightarrow \frac{\gamma_0}{m}$, recuperando el resultado del MSD para la partícula libre sin memoria,

$$\langle |\Delta x(t)|^2 \rangle = 2D_0 \left\{ t - \frac{m}{\gamma_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\gamma_0}{m}t\right) \right] \right\}, \quad (2.15)$$

donde D_0 es el coeficiente de difusión traslacional,

$$D_0 = \frac{k_B T}{\gamma_0}. \quad (2.16)$$

De este análisis, podemos inferir que debido a la aparición de los efectos de memoria, los resultados de la dinámica de la partícula estarán intrínsecamente ligados a la

forma precisa del kernel de memoria $\Gamma(t)$. En la siguiente sección exploraremos como se modifica ahora la equivalencia de Fokker-Planck con la aparición de este kernel.

2.1.3. Ecuación equivalente de Fokker-Planck para la Ecuación Generalizada de Langevin

En el caso de sistemas no markovianos, que incluye la aparición del kernel de memoria, se puede hacer el cálculo de una ecuación equivalente de Fokker-Planck utilizando un enfoque basado en la Ecuación Generalizada de Langevin. Este tipo de generalizaciones han sido ampliamente calculadas, ejemplos como en los trabajos de Adelman [25], muestran generalizaciones para partículas Brownianas libres y el espacio de fase para osciladores Brownianos. Este enfoque de usar potenciales de tipo oscilatorios son el punto de partida para analizar situaciones relacionadas con el cruce de una barrera energética, como los artículos de Hänggi en el cálculo de la tasa de Kramers [26, 27] y en trabajos posteriores como el de Okuyama y Oxtoby [28], donde en ambos analizan casos de un potencial armónico invertido pero esta vez considerando el límite sobreamortiguado, derivando formulas para la tasa de cruce en barreras [29, 30].

Sin perder generalidad, a partir de la ecuación 2.1 en su versión unidimensional, se puede hacer una linealización alrededor de un punto donde la fuerza debida al potencial externo la aproximaremos como $-|\kappa_{\mathbf{S}}|x$, es decir un potencial armónico invertido centrado en $x = 0$ con constante de restitución $\kappa_{\mathbf{S}}$ [25, 27],

$$\begin{aligned}\dot{x}(t) &= v(t), \\ \dot{v}(t) &= -\frac{1}{m} \int_0^t \Gamma(t-t') \dot{x}(t') dt' + \frac{|\kappa_{\mathbf{S}}|}{m} x(t) + \frac{1}{m} \xi(t),\end{aligned}\quad (2.17)$$

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,

$$\begin{aligned}s\tilde{x}(s) - x_0 &= \tilde{v}(s), \\ m[s\tilde{v}(s) - v_0] &= -s\tilde{\Gamma}(s)\tilde{x}(s) + \tilde{\Gamma}(s)x_0 + |\kappa_{\mathbf{S}}|\tilde{x}(s) + \tilde{\xi}(s),\end{aligned}\quad (2.18)$$

donde $\tilde{x}(s) = \mathcal{L}[x(t)]$, $\tilde{v}(s) = \mathcal{L}[v(t)]$, $\tilde{\Gamma}(s) = \mathcal{L}[\Gamma(t)]$ y $\tilde{\xi}(s) = \mathcal{L}[\xi(t)]$. Las expresiones de 2.18 se pueden reagrupar para calcular explícitamente tanto $\tilde{x}(s)$ y $\tilde{v}(s)$, con lo que

calculando la inversa de Laplace el resultado es,

$$\begin{aligned} x(t) &= \chi_x(t)x_0 + \chi_v(t)v_0 + \frac{1}{m} \int_0^t \chi_v(t-t')\xi(t')dt', \\ v(t) &= \dot{\chi}_x(t)x_0 + \dot{\chi}_v(t)v_0 + \frac{1}{m} \int_0^t \dot{\chi}_v(t-t')\xi(t')dt', \end{aligned} \quad (2.19)$$

definiendo las funciones,

$$\begin{aligned} \chi_x(t) &= 1 + \frac{|\kappa_{\mathbf{S}}|}{m} \int_0^t \chi_v(t')dt', \\ \chi_v(t) &= \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{m}{ms^2 - |\kappa_{\mathbf{S}}| + s\tilde{\Gamma}(s)} \right]. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Notemos que las expresiones 2.20, al tener la condición inicial $x(0) = x_0$ y $v(0) = v_0$ deben de cumplir que, $\chi_x(0) = 1$, $\dot{\chi}_x(0) = 0$, $\chi_v(0) = 0$ 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 \mathcal{L}^{-1} la transformada inversa de Laplace. La aparición de las funciones $\chi_v(t)$ y $\chi_x(t)$ muestran la naturaleza no markoviana manifestada en la dependencia del kernel de memoria $\Gamma(t)$.

El método descrito por Adelman para la obtención de las ecuaciones equivalentes de Fokker-Plank [25] considera tomar una función de densidad de probabilidad para un oscilador Browniano en términos de una matriz de segundos momentos,

$$\rho(x, x_0; v, v_0, t) = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \left[\frac{1}{\text{Det}\mathbf{A}(t)} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{3}{2} \mathbf{y}^\dagger(t) \mathbf{A}^{-1}(t) \mathbf{y}(t) \right], \quad (2.21)$$

donde la matriz $\mathbf{A}(t)$ esta compuesta por los coeficientes $A_{1,1} = \langle y_1(t)^2 \rangle$, $A_{1,2} = A_{2,1} = \langle y_1(t)y_2(t) \rangle$, $A_{2,2} = \langle y_2(t)^2 \rangle$, cuyas funciones son definidas a partir de la ecuaciones 2.19 como, $y_1(t) = x(t) - [\chi_x(t)x_0 + \chi_v(t)v_0]$ y $y_2(t) = v(t) - [\dot{\chi}_x(t)x_0 + \dot{\chi}_v(t)v_0]$. Al ser x y v variables aleatorias, por simplicidad de notación, $x(t) \rightarrow x$, $v(t) \rightarrow v$, $y_{1,2}(t) \rightarrow y_{1,2}$.

Para obtener el espacio fase de Fokker-Plank se introducen las nuevas variables,

$$\begin{bmatrix} \sigma(t) \\ \rho(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_x(t) & \chi_v(t) \\ \dot{\chi}_x(t) & \dot{\chi}_v(t) \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} x \\ v \end{bmatrix}, \quad (2.22)$$

donde ahora reescribiendo $\rho(x, x_0; u, u_0, t)$ en estos términos y definiendo,

$$\begin{aligned}\bar{\gamma}(t) &= -m \frac{d}{dt} \ln a(t), \\ \bar{\kappa}(t) &= -m \frac{b(t)}{a(t)}, \\ a(t) &= \chi_x(t) \dot{\chi}_v(t) - \dot{\chi}_x(t) \chi_v(t), \\ b(t) &= \dot{\chi}_x(t) \ddot{\chi}_v(t) - \ddot{\chi}_x(t) \dot{\chi}_v(t),\end{aligned}\tag{2.23}$$

se calcula la derivada temporal, con lo que se encuentra que la densidad de probabilidad cumple [25],

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, v, t) &= \left[-v \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\bar{\kappa}(t)}{m} x \frac{\partial}{\partial v} \right] \rho(x, v, t) + \frac{\bar{\gamma}(t)}{m} \frac{\partial}{\partial v} [v \rho(x, v, t)] + \frac{1}{6} \left[\dot{A}_{1,1} - 2A_{1,2} \right] \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, v, t) \\ &+ \frac{1}{6} \left[\dot{A}_{2,2} + \frac{2\bar{\gamma}(t)}{m} A_{2,2} + 2\frac{\bar{\kappa}(t)}{m} A_{1,2} \right] \frac{\partial^2}{\partial v^2} \rho(x, v, t) \\ &+ \frac{1}{3} \left[\dot{A}_{1,2} + \frac{\bar{\gamma}(t)}{m} A_{1,2} + \frac{\bar{\kappa}(t)}{m} A_{1,2} - A_{2,2} \right] \frac{\partial}{\partial v} \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, v, t).\end{aligned}\tag{2.24}$$

Con lo anterior y calculando los valores de \mathbf{A} , la 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 2.17 es,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, v, t) &= \left[-v \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\bar{\kappa}(t)}{m} x \frac{\partial}{\partial v} \right] \rho(x, v, t) + \frac{\bar{\gamma}(t)}{m} \frac{\partial}{\partial v} [v \rho(x, v, t)] \\ &+ \frac{k_B T}{m^2} \bar{\gamma}(t) \frac{\partial^2}{\partial v^2} \rho(x, v, t) + \frac{k_B T}{m |\kappa_{\mathbf{S}}|} [\bar{\kappa}(t) - |\kappa_{\mathbf{S}}|] \frac{\partial^2}{\partial v \partial x} \rho(x, v, t).\end{aligned}\tag{2.25}$$

Si consideramos $\Gamma(t) = 2\gamma_0 \delta(t)$, es decir el caso sin memoria, los valores $\bar{\gamma}(t)$ y $\bar{\kappa}(t)$ de 2.23 tienden a los valores,

$$\begin{aligned}\bar{\gamma}(t) &= \gamma_0, \\ \bar{\kappa}(t) &= \kappa_{\mathbf{S}},\end{aligned}\tag{2.26}$$

con lo que la ecuación 2.25 se reduce a,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, v, t) &= -v \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, v, t) - \frac{1}{m} |\kappa_{\mathbf{S}}| x \frac{\partial}{\partial v} \rho(x, v, t) + \frac{\gamma_0}{m} \frac{\partial}{\partial v} [v \rho(x, v, t)] \\ &+ \frac{\gamma_0 k_B T}{m^2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \rho(x, v, t),\end{aligned}\tag{2.27}$$

esta es la ecuación equivalente de Fokker-Planck para el caso sin memoria (ecuación 2.4), la cual es un caso particular de la ecuación de Klein-Kramers [8] [31].

En un caso contrario a la parábola invertida, si consideramos un potencial arbitrario confinante, sin perder generalidad, se puede obtener la distribución de probabilidad estacionaria de una partícula en un potencial $U(x)$, es decir $\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, v, t) = 0$, donde si la función $\rho(x, v) = \rho(E(x, v))$ y la energía del sistema es $E(x, v) = U(x) + \frac{1}{2}mv^2$, entonces al calcular $\frac{d}{dE}\rho(E)$, se tiene que resolver lo siguiente,

$$\frac{\partial}{\partial v} \left[\frac{\gamma_0}{m} v \rho(E) + v \frac{k_B T \gamma_0}{m^2} \frac{d}{dE} \rho(E) \right] = 0, \quad (2.28)$$

que tiene como solución la distribución de Boltzmann ya que el sistema alcanzó un equilibrio térmico en un tiempo prolongado,

$$\rho_0(r, v) = Z^{-1} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \left[\frac{m}{2} v^2 + U(x) \right] \right\}, \quad (2.29)$$

donde,

$$Z = \iint_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \left[\frac{m}{2} v^2 + U(x) \right] \right\} dx dv. \quad (2.30)$$

Se puede hacer un cálculo análogo de todo el proceso anterior pero esta vez en el límite sobreamortiguado, que implica una generalización de la Ecuación de Smoluchowski, esta descripción es de particular interés en el proceso de activación térmica, particularmente en el cálculo de las distribución de tiempos de transición, como los trabajos previos de Okuyama y Oxtoby [28]. Para el caso unidimensional, de la misma forma se analiza el caso de una fuerza debida a un potencial externo $U(x) = -|\kappa_S|x^2/2$, la justificación de tener un potencial de esta forma tiene su origen en el estudio sobre la dinámica de transición en una barrera de energía, que se puede aproximar a una parábola invertida, como se vera en la siguientes secciones. Por otra parte, se desprecian los términos inerciales en la Ecuación Generalizada de Langevin, $m\dot{v}(t) \rightarrow 0$,

$$0 = \int_0^t \Gamma(t-t') \dot{x}(t') dt' + |\kappa_S|x(t) + \xi(t), \quad (2.31)$$

con lo que siguiendo este mismo formalismo se encuentra que [28],

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = -\frac{d \ln \chi(t)}{dt} \left[\frac{\partial}{\partial x} x \rho(x, t) - \frac{k_B T}{\kappa_S} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, t) \right], \quad (2.32)$$

donde $\chi(t) = \mathcal{L}^{-1}[\tilde{\chi}(s)]$, es la transformada inversa de Laplace de,

$$\tilde{\chi}(s) = \frac{\tilde{\Gamma}(s)}{s\tilde{\Gamma}(s) - \kappa_S}, \quad (2.33)$$

siendo $\tilde{\Gamma}(s) = \mathcal{L}[\Gamma(t)]$ la transformada del kernel de memoria en la EGL, mostrando de nuevo el surgimiento dependiente de la naturaleza no markoviana.

Como se vio en la sección 2.1, una de las diferencias distintivas en la dinámica Browniana en sistemas con memoria, en comparación con los sistemas sin memoria, es la aparición de la Ecuación Generalizada de Langevin, con un ruido $\xi(t)$ de color y la inclusión del kernel de memoria $\Gamma(t)$ como una extensión de la fuerza de Stokes. Esto conlleva a una generalización adicional en las ecuaciones de Fokker-Planck, donde tales generalizaciones se detallaron en esta sección.

Con los antecedentes ya expuestos, específicamente en relación a las ecuaciones equivalentes de Fokker-Plank para escenarios con memoria, se dará paso al cálculo y la descripción de los dos tiempos característicos cruciales en el contexto del proceso de activación térmica. Como se ha mencionado, en el proceso de escape del modelo de la partícula Browniana inmersa en un medio sometida a un potencial metaestable con cierta barrera de energía, existen dos tiempos relevantes que caracterizan estas transiciones. El primero se refiere al tiempo medio de escape de Kramers. El segundo tiempo característico, es el tiempo de transición (Transition Path Time, TPT). En las siguientes secciones se muestra una generalización para la derivación teórica de los tiempos medios de **Kramers** y los **TPT** para el caso con memoria. De estos resultados también se pueden obtener los casos cuando no hay memoria en el sistema, es decir $\Gamma(t) = 2\gamma_0\delta(y)$.

2.2. Tiempos medios de Kramers en sistemas con memoria

El modelo de Kramers supone a una partícula en un potencial de energía biestable como se muestra en la Figura 2.1. Inicialmente la partícula se localiza 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.

Tomemos en cuenta la Ecuación de Generalizada de Langevin en una dimensión para una partícula esférica de diámetro d_p moviéndose en un medio viscoso y en un potencial $U(x)$ (ecuación 2.1). Consideremos 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. El proceso de escape de una partícula desde **A**, pasando por el punto inestable **S** y llegando a **B**, simboliza la evolución en la conversión de reactivos en productos durante una reacción química a través de una barrera de energía en un solvente. En sistemas de partículas Brownianas, las fluctuaciones térmicas llevan la partícula a la cima de la barrera (**S**), y su escape del pozo **A** está regido principalmente por la difusión. En una situación de equilibrio termodinámico durante el cruce a través de **S**, la densidad de probabilidad sería la descrita por una solución estacionaria, 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 $\Delta U_A \gg k_B T$. 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 por Boltzmann en el punto **A** hacia **B**. Por lo tanto, en cualquier momento se puede considerar como un proceso de difusión estacionario [8].

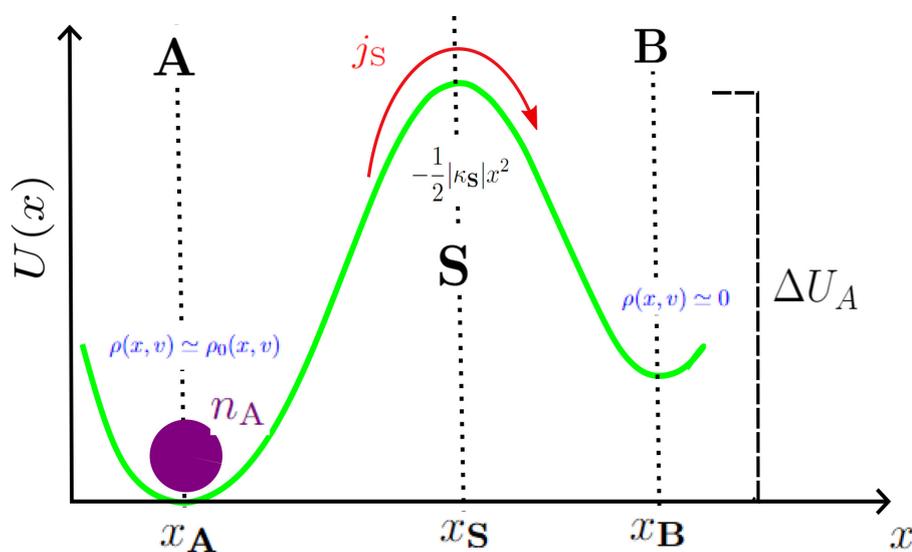


Figura 2.1: Partícula Browniana en un potencial $U(x)$, el cual consiste en dos pozos con mínimos locales **A** y **B** separados por una barrera energética de altura finita. Debido a las fluctuaciones térmicas, si la partícula está inicialmente localizada en **A**, puede llegar a **B** cruzando a través del punto inestable **S** localizado en el máximo de la barrera de potencial, cuya altura con respecto a **A** es ΔU_A . En **A**, n_0 denota la población de partículas dentro del pozo. En el estado estacionario, la probabilidad de no equilibrio genera un flujo J_0 . La densidad $\rho(x, v)$ tiende a ciertos valores de acuerdo a que tan cerca este de x_A , es decir el mínimo del potencial de energía.

Primero veamos que las curvaturas en los puntos **A**, **B** y **S** del potencial están dadas por su segunda derivada en dichos puntos críticos

$$\kappa_{\mathbf{S},\mathbf{A},\mathbf{B}} = \frac{d^2}{dx^2}U(x)\Big|_{x=x_{\mathbf{S},\mathbf{A},\mathbf{B}}}, \quad (2.34)$$

donde particularmente en $x_{\mathbf{S}}$, los cruces serán afectados por la fuerza ejercida por el potencial en la vecindad de **S**. Esta situación durante el proceso de salto, da como origen una densidad de probabilidad de **NO** equilibrio $\rho(x, v)$, que cumple con las condiciones de frontera [27],

$$\rho(x, v) \simeq \rho_0(x, v) \text{ cuando } x \simeq x_{\mathbf{A}}, \quad (2.35)$$

$$\rho(x, v) \simeq 0 \text{ cuando } x \gg x_{\mathbf{A}}. \quad (2.36)$$

Supongamos que hay cierta población de partículas en $x < x_{\mathbf{A}}$ y que esta cantidad es nula para $x > x_{\mathbf{S}}$. En el estado estacionario, la probabilidad de no equilibrio $\rho(x, v)$ genera un flujo $j_{\mathbf{S}}$, si entonces $n_{\mathbf{A}}$ denota la población de partículas dentro del pozo inicial, obtenemos que la tasa de escape es,

$$\nu = \frac{j_{\mathbf{S}}}{n_{\mathbf{A}}}, \quad (2.37)$$

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

$$\tau = \frac{n_{\mathbf{A}}}{j_{\mathbf{S}}}, \quad (2.38)$$

donde en $x_{\mathbf{S}}$ la corriente difusiva estacionaria asociada al salto a través de la barrera es,

$$j_{\mathbf{S}} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x = x_{\mathbf{S}}, v) v dv. \quad (2.39)$$

El problema entonces consiste en encontrar la solución estacionaria para la densidad de probabilidad de no equilibrio, $\rho(x, v)$, la cual se puede calcular a partir de la probabilidad de equilibrio de Boltzmann $\rho_0(x, v)$ (ecuación 2.29), mediante el ansatz [8] [27],

$$\rho(x, v) = F(x, v)\rho_0(x, v). \quad (2.40)$$

en donde $F(x, v)$ es una función a determinar, la cual debe satisfacer la condición $F(x, v) = 1$ cuando la partícula está en el pozo inicial, alrededor de $x \sim x_{\mathbf{A}}$, mientras que $F(x, v) = 0$ cuando $x \gg x_{\mathbf{S}}$. Sustituyendo la función $\rho(x, v)$ en la ecuación 2.25

además de agrupar términos comunes y tomando $t \rightarrow \infty$ se obtiene

$$v \frac{\partial}{\partial x} F(x, v) + \frac{\bar{\kappa}}{m} x \frac{\partial}{\partial v} F(x, v) = \frac{k_B T}{m^2} \bar{\gamma} \frac{\partial^2}{\partial v^2} F(x, v) - \frac{\bar{\gamma}}{m} v \frac{\partial}{\partial v} F(x, v) + \frac{k_B T}{m |\kappa_S|} (\bar{\kappa} - |\kappa_S|) \left[\frac{|\kappa_S| x}{k_B T} \frac{\partial}{\partial v} F(x, v) - \frac{mv}{k_B T} \frac{\partial}{\partial x} F(x, v) + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial v} F(x, v) \right] \quad (2.41)$$

con

$$\begin{aligned} \bar{\kappa} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \bar{\kappa}(t), \\ \bar{\gamma} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \bar{\gamma}(t), \end{aligned} \quad (2.42)$$

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

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 [8, 26, 27],

$$F(x, v) = F(\epsilon) = F(v - cx), \quad (2.43)$$

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

$$\begin{aligned} F(\epsilon \rightarrow \infty) &= 1, \\ F(\epsilon \rightarrow -\infty) &= 0, \end{aligned} \quad (2.44)$$

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

$$- \left[c \left(1 + \frac{\bar{\kappa} - |\kappa_S|}{|\kappa_S|} \right) - \frac{\bar{\gamma}}{m} \right] v \frac{d}{d\epsilon} F(\epsilon) + \frac{|\kappa_S|}{m} x \frac{d}{d\epsilon} F(\epsilon) = \frac{k_B T}{m^2} \left(\bar{\gamma} - \frac{\bar{\kappa} - |\kappa_S|}{|\kappa_S|} cm \right) \frac{d^2}{d\epsilon^2} F(\epsilon), \quad (2.45)$$

y para cumplir que lo anterior solo sea una función de ϵ se debe satisfacer,

$$c = \frac{|\kappa_S|}{cm \left(1 + \frac{\bar{\kappa} - |\kappa_S|}{|\kappa_S|} \right) - \bar{\gamma}}. \quad (2.46)$$

Las condiciones de frontera en $F(\epsilon)$ son las mismas que se indican en 2.44, con lo que

la ecuación 2.45 queda reescrita como,

$$-\left[c(1+q) - \frac{\tilde{\gamma}}{m}\right] \epsilon \frac{d}{d\epsilon} F(\epsilon) = \frac{k_B T}{m^2} (\tilde{\gamma} - qcm) \frac{d^2}{d\epsilon^2} F(\epsilon), \quad (2.47)$$

donde

$$q = \frac{\bar{\kappa} - |\kappa_{\mathbf{S}}|}{|\kappa_{\mathbf{S}}|}. \quad (2.48)$$

La solución de la ecuación diferencial anterior es [27],

$$F(\epsilon) = \phi_0 \int_{-\infty}^{\epsilon} \exp\left[-\frac{c(1+q) - \frac{\tilde{\gamma}}{m}}{\frac{2k_B T}{m^2} (\tilde{\gamma} - qcm)} z^2\right] dz, \quad (2.49)$$

siendo ϕ_0 una constante de normalización. La función $F(\epsilon)$ en $\epsilon \rightarrow -\infty$ claramente cumple la primera condición de frontera de 2.44. Por otro lado, para el caso $\epsilon \rightarrow \infty$ se necesita que el argumento cumpla la siguiente condición,

$$\frac{c(1+q) - \frac{\tilde{\gamma}}{m}}{\tilde{\gamma} - qcm} > 0, \quad (2.50)$$

teniendo entonces una función Gaussiana en la integral de 2.49. Por consiguiente, el valor de ϕ_0 se da con la condición $F(\epsilon \rightarrow \infty) = 1$, entonces la constante de normalización tiene como resultado,

$$\phi_0 = \sqrt{\frac{c(1+q) - \frac{\tilde{\gamma}}{m}}{2\pi \frac{k_B T}{m^2} (\tilde{\gamma} - qcm)}}. \quad (2.51)$$

Por simplicidad se toma $x_{\mathbf{S}} = 0$, por lo que la corriente estacionaria asociada al salto a través de la barrera es,

$$j_{\mathbf{S}} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x = x_{\mathbf{S}}, v) v dv = \int_{-\infty}^{\infty} F(v) \rho_0(0, v) dv, \quad (2.52)$$

con lo que $\epsilon = v$ y por lo tanto $F(x, v)$ pasa a ser solo una función de v . Si definimos el valor,

$$O = \frac{c(1+q) - \frac{\tilde{\gamma}}{m}}{\frac{2k_B T}{m^2} (\tilde{\gamma} - qcm)}, \quad (2.53)$$

al factor dentro de la exponencial en la integral de 2.49. El resultado de integrar por

partes j_S es,

$$\begin{aligned}
 j_S &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_0 \int_{-\infty}^v \exp(-O\epsilon^2) d\epsilon \frac{1}{Z} \exp\left\{-\frac{1}{k_B T} \left[\frac{m}{2}v^2 + U(r)\right]\right\} dv, \\
 &= \frac{1}{Z} \phi_0 \exp\left[-\frac{U(0)}{k_B T}\right] \left\{ \int_{-\infty}^v \exp(-O\epsilon^2) d\epsilon \int^v \exp\left[-\frac{m\epsilon^2}{2k_B T}\right] \epsilon d\epsilon \right\}_{-\infty}^{\infty} \\
 &\quad + \frac{k_B T}{m} \int_{-\infty}^{\infty} dv \exp\left[-\left(\frac{mv^2}{2k_B T} + O\right)v^2\right], \\
 &= \frac{1}{Z} \phi_0 \exp\left[-\frac{U(0)}{k_B T}\right] \frac{k_B T}{m} \left(\frac{m}{2k_B T} + O\right)^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\pi}, \\
 &= \frac{1}{Z} \phi_0 \exp\left[-\frac{U(0)}{k_B T}\right] \frac{k_B T}{m} \left\{ \frac{2\pi k_B T(\bar{\gamma} - qcm)}{m(\bar{\gamma} - qcm) + m^2 \left[c(1+q) - \frac{\bar{\gamma}}{m}\right]} \right\}^{\frac{1}{2}}, \\
 &= \frac{1}{Z} \left[\frac{c(1+q) - \bar{\gamma}/m}{2\pi \frac{k_B T}{m^2} (\bar{\gamma} - qcm)} \right]^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{U(0)}{k_B T}\right] \frac{k_B T}{m} \left[\frac{2\pi \frac{k_B T}{m^2} (\bar{\gamma} - qcm)}{c} \right]^{\frac{1}{2}}, \\
 j_S &= \frac{1}{Z} \frac{k_B T}{m} \left[\frac{c(1+q) - \bar{\gamma}/m}{c} \right]^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{U(0)}{k_B T}\right]. \tag{2.54}
 \end{aligned}$$

Por otro lado, el número de ocupación en el pozo \mathbf{A} corresponde a la probabilidad de encontrar la partícula en equilibrio local alrededor de $x = x_{\mathbf{A}}$, con la distribución de Boltzmann, por lo cual $n_{\mathbf{A}}$ está dada por,

$$n_{\mathbf{A}} \approx \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dv \rho_0(x, v), \tag{2.55}$$

donde se aproxima $U(x) \approx U(x_{\mathbf{A}}) + \frac{1}{2}\kappa_{\mathbf{A}}x^2$ y $F(x, v) \approx 1$ alrededor de $x_{\mathbf{A}}$. El resultado que se obtiene al considerar estas aproximaciones en la integral 2.55 es,

$$n_{\mathbf{A}} = \frac{1}{Z} \frac{2\pi k_B T}{\sqrt{\kappa_{\mathbf{A}}} m} \exp\left[-\frac{U(x_{\mathbf{A}})}{k_B T}\right], \tag{2.56}$$

el cual junto con el resultado de 2.54 conduce a la siguiente expresión para la tasa de escape de acuerdo a 2.37 [27],

$$\frac{j_S}{n_{\mathbf{A}}} = \frac{\sqrt{\kappa_{\mathbf{A}}}}{2\pi m} \left[\frac{c(1+q) - \bar{\gamma}/m}{c} \right]^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta U_{\mathbf{A}}}{k_B T}\right), \tag{2.57}$$

donde $\Delta U_{\mathbf{A}} = U(0) - U(x_{\mathbf{A}})$, calculando la raíz positiva de c y sustituyendo el valor q ,

la tasa de salto resultante está dada por la expresión [26],

$$\nu = \frac{\sqrt{\kappa_{\mathbf{A}}}}{2\pi\sqrt{|\kappa_{\mathbf{S}}|}} \left[\sqrt{\frac{\bar{\gamma}^2}{4m^2} + \frac{\bar{\kappa}}{m} - \frac{\bar{\gamma}}{2m}} \right] \exp\left(-\frac{\Delta U_A}{k_B T}\right), \quad (2.58)$$

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 2.23. De forma similar al resultado de Kramers en el caso sin memoria, aparecen los términos que depende de la altura de la barrera ΔU_A y el factor $k_B T$, de igual manera esta deducción solamente es valida en el equilibrio local tomando $\Delta U_A \gg k_B T$.

Finalmente, se puede demostrar que en 2.58, el término

$$\Omega \equiv \sqrt{\frac{\bar{\gamma}^2}{4m^2} + \frac{\bar{\kappa}}{m} - \frac{\bar{\gamma}}{2m}}, \quad (2.59)$$

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

$$ms^2 + s\tilde{\Gamma}(s) = |\kappa_{\mathbf{S}}|, \quad (2.60)$$

la cual corresponde a uno de los polos de la función $\tilde{\chi}_v(s) = \mathcal{L}[\chi_v(t)]$ definida en 2.20 [32], mayores detalles de esta derivación se encuentran en el Apéndice A.1. Por consiguiente, el inverso de la tasa de escape (o de salto) a través de la barrera puede expresarse en forma compacta como

$$\tau_K = \nu^{-1} = \frac{2\pi\sqrt{|\kappa_{\mathbf{S}}|}}{\sqrt{\kappa_{\mathbf{A}}}} \frac{1}{\Omega} \exp\left(\frac{\Delta U_A}{k_B T}\right), \quad (2.61)$$

en donde Ω juega el papel de una frecuencia de transmisión difusiva renormalizada por la memoria del sistema. La corrección a la tasa de Kramers viene dado principalmente por el factor Ω directamente relacionado con la raíz mas alta de la ecuación 2.60 que involucra la función $\tilde{\Gamma}(s)$. Esto es consistente con los aspectos vistos en la difusión libre con memoria (sección 2.1.1) donde la dinámica Browniana cambiaba principalmente por términos que involucran la transformada de Laplace del kernel de memoria $\tilde{\Gamma}(s) = \mathcal{L}[\Gamma(t)]$.

En la ecuación 2.60, si hacemos el kernel de memoria igual a una delta de dirac, $\Gamma(t) = 2\gamma_0\delta(t)$ y consideramos el límite sobreamortiguado $m \rightarrow 0$, se busca la solución

de, $s\gamma_0 = |\kappa_{\mathbf{S}}|$, entonces el valor de Ω es,

$$\Omega = \frac{|\kappa_{\mathbf{S}}|}{\gamma_0}, \quad (2.62)$$

por lo tanto el tiempo de Kramers para una partícula que supera una barrera de energía ΔU_A en un sistema sin memoria es,

$$\tau = \nu^{-1} = \frac{2\pi\gamma_0}{\sqrt{\kappa_{\mathbf{A}}|\kappa_{\mathbf{S}}|}} \exp\left(\frac{\Delta U_A}{k_B T}\right), \quad (2.63)$$

donde $\gamma_0 = 3\pi d_p \eta_0$ representa el acoplamiento viscoso de la partícula con el medio en el que se encuentra inmersa. Para fines de este trabajo, se usará τ_K , refiriéndose el subíndice K en la expresión 2.63 al resultado de Kramers en sistemas sin memoria, el cual se puede derivar directamente de la teoría original de Kramers [8, 26]. De manera similar, en la siguiente sección se exploró cómo la memoria modifica las distribuciones de tiempo de transición (TPT) y los resultados conocidos en el caso sin memoria.

2.3. Distribuciones TPT en sistemas con memoria

Los procesos de escape de estados metaestables que cruzan una barrera energética de activación suficientemente alta en comparación a la energía térmica del sistema, tienen lugar en escalas de tiempo que son largas en comparación con la dinámica de relajación dentro de los estados. Esta separación de escalas de tiempo permite aproximar la interconversión entre estados en términos de cinética química fenomenológica empleando un conjunto de coeficientes de velocidad y asumiendo efectivamente que la interconversión real entre estados es instantánea [33]. Como ya hemos visto, una descripción tipo Kramers, detalla una dinámica realista que involucra el acoplamiento y la difusión de la partícula con el medio. Sin embargo más allá de esta descripción, un desafío para comprender aún más los mecanismos subyacentes en los procesos de activación térmica, es que la información más interesante está contenida dentro de las llamadas rutas de transición, que son los períodos extremadamente cortos en los que se cruza la barrera. Algunos de los principales problemas para estudiar los TPT en el contexto de plegamiento molecular, son por ejemplo, la escala de tiempo de microsegundos de los TPT típicos, lo cual limita seriamente la cantidad de información accesible con resolución de tiempo experimental, el desconocimiento de la forma energética del potencial, la limitación de los observables experimentales, etc. Por esta razón, el modelo de la partícula Browniana y su estudio de estos tiempos ha hecho grandes progresos y ha sido de suma relevancia en los últimos años, debido a los avances experimental y de mejora en la resolución temporal para medir estas transiciones tan cortas que llegan a ser de orden de milisegundos [34].

Para obtener este tiempo de transición, primero consideremos la Ecuación General de Langevin unidimensional para una partícula esférica de diámetro d_p en el régimen sobreamortiguado (ecuación 2.31), que cumple con las propiedades de ruido 2.2 y 2.3. Ahora suponemos un potencial biestable como el mostrado en la Figura 2.2, donde alrededor del máximo en $x = 0$ de la barrera de energía que separa los dos estados metaestables del potencial, $U(x)$ puede aproximarse como,

$$U(x) \approx U(0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2} \right|_{x=0} x^2 = -\frac{1}{2} \kappa_{\mathbf{S}} x^2, \quad (2.64)$$

donde $-\kappa_{\mathbf{S}} = \left. \frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2} \right|_{x=0} < 0$ es la curvatura local del perfil de potencial y $U(0) = 0$ por conveniencia. Retomemos la respectiva ecuación equivalente de Smoluchowski, las cuales esta especificada en la expresión 2.32. A partir de ello se puede expresar la densidad de la posición de la partícula en el tiempo $t > 0$ comenzando en $x = y$, durante una transición sobre la barrera parabólica invertida a través de la siguiente ecuación de conservación de masa,

$$\frac{\partial \rho(x, t|y, 0)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x, t|y, 0)}{\partial x}, \quad (2.65)$$

donde $J(x, t|y, 0)$ es asociado a una densidad de probabilidad que esta dada por,

$$J(x, t|y, 0) = \frac{d \ln \chi(t)}{dt} \left[x \rho(x, t|y, 0) - \frac{k_B T}{\kappa_{\mathbf{S}}} \frac{\partial \rho(x, t|y, 0)}{\partial x} \right], \quad (2.66)$$

con $\chi(t) = \mathcal{L}^{-1}[\tilde{\chi}(s)]$, la transformada inversa de Laplace de la ecuación 2.33. Esta transformada involucra la función, $\tilde{\Gamma}(s) = \mathcal{L}[\Gamma(t)]$, lo que es la transformada del kernel de memoria en la EGL, con lo cual, análogo al caso de los tiempos de Kramers, podemos observar que la aparición del kernel de memoria muestra la naturaleza no markoviana del sistema estudiado.

Para la condición inicial $\rho(x, 0|y, 0) = \delta(x-y)$, la ecuación 2.65 puede ser resuelta por el método de características. Así expresamos $\rho(x, t|y, 0)$ en términos de su transformada de Fourier, $\tilde{\rho}(k, t|y, 0)$

$$\rho(x, t|y, 0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} \tilde{\rho}(k, t|y, 0), \quad (2.67)$$

donde la transformada de Fourier de la condición inicial es $\tilde{\rho}(k, 0|y, 0) = e^{-iky}$. Considerando las propiedades de la derivada de una función en términos de su transformada

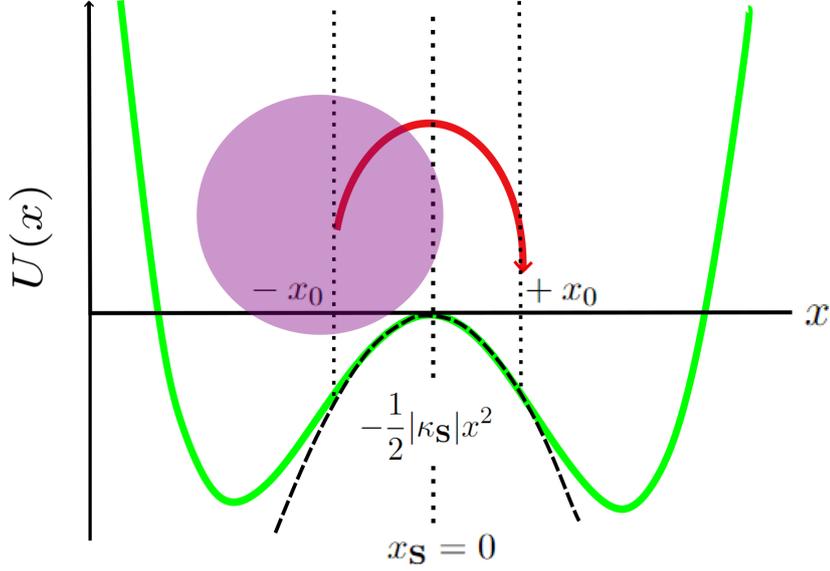


Figura 2.2: Diagrama del movimiento de una partícula Browniana durante una trayectoria de transición activada por fluctuaciones térmicas de $x = -x_0$ a $x = +x_0$ sobre una barrera de energía de un potencial de doble pozo $U(x)$.

de Fourier, las ecuaciones 2.65 y 2.66 pueden escribirse en el espacio de k como,

$$\frac{\partial \tilde{\rho}(k, t|y, 0)}{\partial t} = \frac{d \ln \chi(t)}{dt} k \frac{\partial \tilde{\rho}(k, t|y, 0)}{\partial k} - \frac{k_B T}{\kappa_S} \frac{d \ln \chi(t)}{dt} k^2 \tilde{\rho}(k, t|y, 0), \quad (2.68)$$

donde a lo largo de la curva característica, $(t(l), k(l), \tilde{\rho}(l))$, la solución de 2.68 satisface,

$$\frac{dt}{dl} = 1, \quad (2.69)$$

$$\frac{dk}{dt} = -\frac{d \ln \chi(t)}{dt} k, \quad (2.70)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = -\frac{k_B T}{\kappa_S} \frac{d \ln \chi(t)}{dt} k^2 \tilde{\rho}, \quad (2.71)$$

haciendo una integración directa de 2.69, 2.70, 2.71, se obtiene

$$t = l + l_0, \quad (2.72)$$

$$k = \frac{k_0}{\chi(t)}, \quad (2.73)$$

$$\tilde{\rho} = \tilde{\rho}_0 \exp \left[-\frac{k_B T}{2\kappa_S} k_0^2 \frac{\chi(t)^2 - 1}{\chi(t)^2} \right]. \quad (2.74)$$

Por otra parte $\tilde{\rho}(k, t = 0) = e^{-ik_0 y}$, k_0 y l_0 son constantes a lo largo de curva característica. Sustituyendo el valor de k_0 de 2.73 en la ecuación 2.74, la solución queda como,

$$\tilde{\rho}(k, t|y, 0) = \exp \left\{ -iky\chi(t) - \frac{k_B T}{2\kappa_S} [\chi(t)^2 - 1] k^2 \right\}, \quad (2.75)$$

donde ahora si invertimos en Fourier podemos notar que la función es la inversa de una Gaussiana desplazada en $y\chi(t)$ con varianza $\sigma^2 = \kappa_S / [\chi(t)^2 - 1] k_B T$. De esta forma obtenemos finalmente la solución de la ecuación 2.65 para una partícula que inicia en una posición y con densidad de probabilidad inicial $\delta(x - y)$ a un tiempo $t = 0$ en una barrera parabólica invertida,

$$\rho(x, t|y, 0) = \sqrt{\frac{\kappa_S}{2\pi k_B T [\chi(t)^2 - 1]}} \exp \left\{ -\frac{\kappa_S}{2k_B T} \frac{[x - y\chi(t)]^2}{\chi(t)^2 - 1} \right\}, \quad (2.76)$$

recordando que la función $\chi(t)$ esta dada por,

$$\chi(t) = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{\tilde{\Gamma}(s)}{s\tilde{\Gamma}(s) - \kappa_S} \right], \quad (2.77)$$

donde particularmente, $\chi(t) \rightarrow \infty$ a $t \rightarrow \infty$, debido a que se considero una barrera parabólica invertida.

A partir de 2.76 y 2.66 se obtiene la probabilidad de densidad de corriente de una partícula que transita de una posición $y = -x_0$ hasta $x = x_0$, que serian del lado izquierdo al derecho del potencial respectivamente (ver Figura 2.2). En un tiempo t esta probabilidad de corriente es,

$$J(x_0, t | -x_0, 0) = \frac{d\chi(t)}{dt} \frac{x_0}{\chi(t) - 1} \sqrt{\frac{\kappa_S}{2\pi k_B T [\chi(t)^2 - 1]}} \exp \left\{ -\frac{\kappa_S x_0^2}{2k_B T} \frac{\chi(t) + 1}{\chi(t) - 1} \right\}. \quad (2.78)$$

Para barreras suficientemente altas respecto al punto de partida $x = \pm x_0$ a $t = 0$, es decir, $U(0) - U(x_0) = \frac{1}{2}\kappa_S x_0^2 \gg k_B T$, la distribución de los tiempos de transición, a los que denotaremos como t_{TP} , es proporcional a la corriente de partículas que pasa de $-x_0$ a x_0 durante un intervalo de tiempo t_{TP} , el resultado entonces se obtiene a partir de,

$$\varrho_{TP}(t_{TP}) = \frac{J(x_0, t_{TP} | -x_0, 0)}{\int_0^\infty dt_{TP} J(x_0, t_{TP} | -x_0, 0)}, \quad (2.79)$$

donde la constante de normalización $\int_0^\infty dt_{TP} J(x_0, t_{TP} | -x_0, 0)$ representa la probabilidad de que una partícula liberada en $x = -x_0$ sea absorbida en $x = +x_0$. Particular-

mente, para un potencial parabólico invertido, su expresión analítica es [35],

$$\begin{aligned}
 \int_0^\infty dt_{\text{TP}} J(x_0, t_{\text{TP}} | -x_0, 0) &= \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\int_{-x_0}^{-x_0+\delta} dx \exp\left(-\frac{\kappa_{\text{S}} x^2}{2k_{\text{B}}T}\right)}{\int_{-x_0}^{+x_0} dx \exp\left(-\frac{\kappa_{\text{S}} x^2}{2k_{\text{B}}T}\right)}, \\
 &\approx \frac{\int_{-\infty}^{-x_0} dx \exp\left(-\frac{\kappa_{\text{S}} x^2}{2k_{\text{B}}T}\right)}{\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp\left(-\frac{\kappa_{\text{S}} x^2}{2k_{\text{B}}T}\right)}, \\
 &= \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\kappa_{\text{S}} x_0^2}{2k_{\text{B}}T}}\right), \tag{2.80}
 \end{aligned}$$

donde $\operatorname{erfc}(z)$ es la función error complementaria, $\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty dw e^{-w^2} = 1 - \operatorname{erf}(z)$ y $\operatorname{erf}(z)$ es la función error, $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z dw e^{-w^2}$. El cálculo de $\int_0^\infty dt_{\text{TP}} J(x_0, t_{\text{TP}} | -x_0, 0)$ resulta ser independiente de la forma del kernel de memoria que incluye la expresión $J(x_0, t_{\text{TP}} | -x_0, 0)$ a través de $\chi(t)$ [17].

Con lo anterior, la distribución de los tiempos de transición de una partícula esférica en un medio con memoria a través de una barrera parabólica desde $-x_0$ a x_0 es,

$$\varrho_{\text{TP}}(t_{\text{TP}}) = \frac{1}{\operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\kappa_{\text{S}} x_0^2}{2k_{\text{B}}T}}\right)} \frac{d\chi(t)}{dt} \frac{2x_0}{\chi(t) - 1} \sqrt{\frac{\kappa_{\text{S}}}{2\pi k_{\text{B}}T [\chi(t)^2 - 1]}} \exp\left[-\frac{\kappa_{\text{S}} x_0^2}{2k_{\text{B}}T} \frac{\chi(t) + 1}{\chi(t) - 1}\right] \Bigg|_{t=\text{TP}}. \tag{2.81}$$

Es evidente que la presencia de la función $\chi(t)$ tiene como consecuencia que la distribución de los tiempos de transición variará en función de la forma particular del kernel de memoria. Particularmente, si consideramos un fluido Newtoniano de viscosidad η_0 , cuyo kernel es $\Gamma(t) = 2\gamma_0\delta(t)$, el resultado de la función $\chi(t)$ de acuerdo a 2.33 es,

$$\chi(t) = \mathcal{L}^{-1}\left[\frac{\tilde{\Gamma}(s)}{s\tilde{\Gamma}(s) - \kappa_{\text{S}}}\right] = \mathcal{L}^{-1}\left[\frac{1}{s - \frac{\kappa_{\text{S}}}{\gamma_0}}\right] = \exp\left(\frac{t}{\tau_{\text{S}}}\right), \tag{2.82}$$

donde $\tau_{\text{S}} = \gamma_0/\kappa_{\text{S}}$, con lo cual se recupera exactamente el resultado conocido para el caso sin memoria [35, 36],

$$\varrho_{\text{TP}}(t_{\text{TP}}) = \frac{1}{\tau_{\text{S}}} \sqrt{\frac{\kappa_{\text{S}} x_0^2}{4\pi k_{\text{B}}T}} \frac{\operatorname{csch}\left(\frac{t_{\text{TP}}}{2\tau_{\text{S}}}\right) \sqrt{\operatorname{csch}\left(\frac{t_{\text{TP}}}{\tau_{\text{S}}}\right)}}{\operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\kappa_{\text{S}} x_0^2}{2k_{\text{B}}T}}\right)} \exp\left[-\frac{\kappa_{\text{S}} x_0^2}{2k_{\text{B}}T} \coth\left(\frac{t_{\text{TP}}}{2\tau_{\text{S}}}\right)\right], \tag{2.83}$$

donde $\text{csch}(x)$ y $\text{coth}(x)$ son las funciones hiperbólicas cosecante y cotangente respectivamente. Por otra parte aparece el valor,

$$\tau_{\mathbf{S}} = \frac{\gamma_0}{\kappa_{\mathbf{S}}}, \quad (2.84)$$

que representa la escala de tiempo característica de disipación viscosa en las proximidades de la barrera potencial.

Para obtener el valor esperado de la distribución tenemos que calcular,

$$\langle t_{\text{TP}} \rangle = \int_0^\infty t_{\text{TP}} \varrho_{\text{TP}}(t_{\text{TP}}) dt_{\text{TP}} = \int_0^\infty t_{\text{TP}} \frac{J(x_0, t_{\text{TP}} | -x_0, 0)}{\int_0^\infty dt'_{\text{TP}} J(x_0, t'_{\text{TP}} | -x_0, 0)} dt_{\text{TP}}, \quad (2.85)$$

particularmente en el caso sin memoria, este valor tiene una aproximación conocida, el cual se tratara en la siguiente sección.

2.3.1. Caso particular del valor esperado TPT del caso sin memoria

Para poder calcular el valor esperado en 2.85 entonces definimos una probabilidad de tener un tiempo $t > t_{\text{TP}}$,

$$g(x, t_{\text{TP}}) = \int_{t_{\text{TP}}}^\infty J(x, t' | -x, 0) dt', \quad (2.86)$$

que cumple los limites,

$$g(x, t_{\text{TP}} = 0) = \frac{1}{2} \text{erfc} \left(\sqrt{\frac{\kappa_{\mathbf{S}} x^2}{2k_B T}} \right), \quad (2.87)$$

$$g(x, t_{\text{TP}} = \infty) = 0, \quad (2.88)$$

además de que su derivada es,

$$\frac{\partial}{\partial t_{\text{TP}}} g(x, t_{\text{TP}}) = J(x, t_{\text{TP}} = \infty | -x, 0) - J(x, t_{\text{TP}} | -x, 0) = -J(x, t_{\text{TP}} | -x, 0). \quad (2.89)$$

El valor esperado de la ecuación 2.85 es reescrito,

$$\langle t_{\text{TP}} \rangle = -\frac{1}{g(x, 0)} \int_0^\infty t_{\text{TP}} \frac{\partial}{\partial t} g(x, t_{\text{TP}}) dt_{\text{TP}}, \quad (2.90)$$

integrando por partes,

$$\langle t_{\text{TP}} \rangle = \frac{1}{g(x, 0)} \int_0^\infty g(x, t_{\text{TP}}) dt_{\text{TP}}, \quad (2.91)$$

y retomando la definición de 2.86, integramos la función $g(x, t_{\text{TP}})$ cuando cumple la ecuación de Fokker-Plank del caso sin memoria,

$$\frac{\partial}{\partial t} g(x, t) = \frac{k_B T}{\gamma_0} \frac{\partial^2}{\partial x^2} g(x, t) + \frac{\kappa_S}{\gamma_0} x \frac{\partial}{\partial x} g(x, t), \quad (2.92)$$

$$\int_0^\infty \frac{\partial}{\partial t} g(x, t) dt = \int_0^\infty dt \left[\frac{k_B T}{\gamma_0} \frac{\partial^2}{\partial x^2} g(x, t) + \frac{\kappa_S x}{\gamma_0} \frac{\partial}{\partial x} g(x, t) \right] \quad (2.93)$$

donde,

$$\int_0^\infty \frac{\partial}{\partial t} g(x, t) dt = g(x, \infty) - g(x, 0) = -g(x, 0). \quad (2.94)$$

Ahora considerando que,

$$\langle t_{\text{TP}} \rangle g(x, 0) = \int_0^\infty g(x, t_{\text{TP}}) dt_{\text{TP}}, \quad (2.95)$$

nos queda la siguiente ecuación diferencial parcial,

$$-g(x, 0) = \frac{k_B T}{\gamma_0} \frac{\partial^2}{\partial x^2} h(x) + \frac{\kappa_S}{\gamma_0} x \frac{\partial}{\partial x} h(x), \quad (2.96)$$

donde $h(x) = g(x, 0) \langle t_{\text{TP}} \rangle$ cumple las condiciones de frontera, $h(x_0) = h(-x_0) = 0$. La solución de la ecuación 2.96 se calcula aplicando métodos de función de Green, por lo que la solución explícita de $\langle t_{\text{TP}} \rangle$ es,

$$\langle t_{\text{TP}} \rangle = \left\{ \frac{\gamma_0}{k_B T} \int_{-x_0}^{x_0} \exp \left[-\frac{\kappa_S x^2}{2k_B T} \right] dx \right\} \left\{ \int_{-x_0}^{x_0} \exp \left[\frac{\kappa_S x^2}{2k_B T} \right] g(x, 0)^2 dx \right\}, \quad (2.97)$$

donde si consideramos barreras energéticas muy grandes a partir de los puntos $\pm x_0$, es decir $\frac{\kappa_S x_0^2}{2} \gg k_B T$,

$$\int_{-x_0}^{x_0} \exp \left[-\frac{\kappa_S}{2k_B T} x^2 \right] \approx \exp \left(\frac{\kappa_S}{2k_B T} \right) \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{\kappa_S}}, \quad (2.98)$$

el tiempo medio se aproxima como,

$$\begin{aligned}
 \langle t_{\text{TP}} \rangle &\approx \frac{\gamma_0}{k_B T} \exp\left(\frac{\kappa_{\mathbf{S}}}{2k_B T}\right) \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{\kappa_{\mathbf{S}}}} \left\{ \int_{-x_0}^{x_0} \exp\left[\frac{\kappa_{\mathbf{S}} x^2}{2k_B T}\right] g(x, 0)^2 dx \right\}, \\
 &= \frac{\gamma_0}{k_B T} \exp\left(\frac{\kappa_{\mathbf{S}}}{2k_B T}\right) \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{\kappa_{\mathbf{S}}}} \left\{ \int_{-x_0}^{x_0} \exp\left[\frac{\kappa_{\mathbf{S}} x^2}{2k_B T}\right] \frac{1}{4} \operatorname{erfc}^2\left(\sqrt{\frac{\kappa_{\mathbf{S}} x^2}{2k_B T}}\right) dx \right\}, \\
 &= \frac{\gamma_0}{k_B T} \exp\left(\frac{\kappa_{\mathbf{S}}}{2k_B T}\right) \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{\kappa_{\mathbf{S}}}} \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\kappa_{\mathbf{S}}}{2k_B T}} \left\{ \int_{-y_0}^{y_0} \exp(y^2) (1 - \operatorname{erf}(y))^2 dy \right\}, \\
 &= \frac{\sqrt{\pi} \gamma_0}{4k_B T} \exp\left(\frac{\kappa_{\mathbf{S}}}{2k_B T}\right) \left\{ 2 \int_0^{y_0} \exp(y^2) [1 - \operatorname{erf}(y)]^2 dy \right\}, \\
 &\approx \frac{\sqrt{\pi} \gamma_0}{2k_B T} \exp\left(\frac{\kappa_{\mathbf{S}}}{2k_B T}\right) \left\{ \int_0^1 \exp(y^2) (1 - \operatorname{erf}(y))^2 dy \right. \\
 &\quad \left. + \int_1^{y_0} \exp(y^2) (1 - \operatorname{erf}(y))^2 dy \right\}, \tag{2.99}
 \end{aligned}$$

lo anterior resulta de considerar la definición de la función error complementaria, definiendo $y_0 = \sqrt{\kappa_{\mathbf{S}}/2k_B T} x_0$ y considerando $y_0 \gg 1$ debido a la situación de barreras altas.

La expresión 2.99 tiene como resultado en esta condición $y_0 \gg 1$,

$$\langle t_{\text{TP}} \rangle \approx \frac{\gamma_0}{\kappa_{\mathbf{S}}} \left\{ \ln [2 \exp(\gamma_{em})] + \ln \left[\frac{\kappa_{\mathbf{S}} x_0^2}{2k_B T} \right] \right\} \tag{2.100}$$

que es conocida como la aproximación o fórmula de Szabo [37, 38]. La constante γ_{em} es la constante de Euler cuyo valor aproximado es,

$$\gamma_{em} \approx 0.57721, \tag{2.101}$$

donde podemos notar que el valor medio de los TPT depende de manera logarítmica de la altura de la barrera de energía, $\Delta U = \kappa_{\mathbf{S}} x_0^2 / 2$ y el valor $\tau_{\mathbf{S}} = \gamma_0 / \kappa_{\mathbf{S}}$, el tiempo característico del movimiento de la partícula sobre la barrera de potencial.

En el caso con memoria, la forma de estos tiempos medios dependerá en gran medida de las distribuciones específicas y de la forma según el kernel de memoria utilizado. Una manera de abordar el resultado de este tiempo medio en el caso con memoria es calcular numéricamente el primer momento de la distribución $\varrho_{\text{TP}}(t_{\text{TP}})$ (ecuación 2.81), detalle que se explora en el capítulo 5. Con todo lo expuesto hasta este punto, se ha delineado una comprensión general de la dinámica de una partícula Browniana, las implicaciones de la memoria inducida por el medio en el que se encuentra, así como las investigaciones

2. MARCO TEÓRICO

actuales relacionadas con estos efectos en el problema de Kramers y en la distribución de los tiempos de transición, junto con sus implicaciones físicas y correcciones. Para abordar experimentalmente tanto la tasa de tiempo de escape como los tiempos de transición, es esencial disponer de una partícula coloidal en un medio que exhiba efectos de memoria, por ejemplo; los fluidos viscoelásticos. Además, se debe someter esta partícula a un potencial metaestable de energía, que puede construirse utilizando pinzas ópticas. En el próximo capítulo, se detalla el proceso experimental para la obtención de un potencial de energía biestable y la captura de trayectorias para adquirir los resultados de los tiempos característicos en un medio sin memoria como el agua. Este enfoque permitirá verificar el funcionamiento del sistema experimental antes de introducir un fluido con memoria.

Sistema experimental

El objetivo es calcular experimentalmente los tiempos de Kramers y TPT en el proceso en el que una partícula Browniana que transita entre los mínimos un potencial biestable de energía. Para los propósitos de este trabajo, se creó un potencial biestable utilizando dos pinzas ópticas independientes. En este capítulo se comienza explicando los conceptos básicos de las fuerzas ópticas y el tipo de montaje experimental necesario para confinar partículas que están inmersas en un fluido. Luego, se describe en detalle el diseño experimental específico utilizado en esta tesis, que da como resultado la creación de un potencial óptico de doble pozo. Se abordan los procedimientos para la obtención y análisis de datos experimentales. Finalmente, se presentan los resultados que muestran tanto la tasa media de Kramers como los tiempos de transición de una partícula de sílice inmersa en agua y su comparación con lo predicho teóricamente.

3.1. Contrucción de un potencial biestable

Recientemente, el uso de técnicas de pinzas ópticas para la realización experimental de potenciales efectivos no armónicos, ya sea periódicos o no lineales, ha sido de gran interés en diversas áreas como la física estadística. Uno de los problemas clásicos son los procesos de activación térmica, en los cuales los experimentos de atrapamiento óptico han explicado distintos aspectos de dicha teoría, como las tasas de transición [1], las transiciones estocásticas en potenciales periódicos [39, 40], el cambio del proceso de escape de Kramers del régimen sobreamortiguado al subamortiguado [41], resonancia estocástica [42] y la caracterización precisa de la dinámica de la trayectoria de transición [11]. Las ventajas del uso de potenciales creados mediante técnicas de micromanipulación óptica incluyen la posibilidad de un atrapamiento preciso de la partícula, el estudio de condiciones extremas, la caracterización cuantitativa de propiedades del potencial, la exploración de la dinámica en un amplio rango además del control de parámetros externos. A continuación se mostrarán brevemente los fundamentos para la obtención de pinzas ópticas.

3.1.1. Micromanipulación y fundamentos de una pinza 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 [43]. Más adelante se encontró con este tipo de técnicas, que la fuerza de gradiente y de esparcimiento junto con la fuerza de gravedad pueden ser empleadas para atrapar y manipular partículas [44]. La pinza óptica mas común usa una fuerza de gradiente creada por un haz láser fuertemente enfocado, la cual por si sola es suficiente para confinar y manipular un objeto micrométrico [45, 46]. Aplicaciones directas de las pinzas implican, por mencionar algunos ejemplos: procesos biológicos como las observaciones directas en el ADN [47], experimentos para entender el momento angular de la luz [48], confinamiento atómico, [49] etc.

Fuerzas ópticas

Las fuerzas debidas a la luz en objetos dieléctricos se dividen en fuerza de esparcimiento y fuerza de gradiente de intensidad, quedando descritas por la teoría de Lorenz-Mie-Debye en el caso de partículas esféricas. Cuando las partículas más grandes que la longitud de onda ($d_p \gg \lambda$), se aplica la óptica geométrica según la teoría de Mie. Para partículas pequeñas ($d_p \ll \lambda$), se usa la aproximación de Rayleigh, tratando las partículas como dipolos eléctricos.

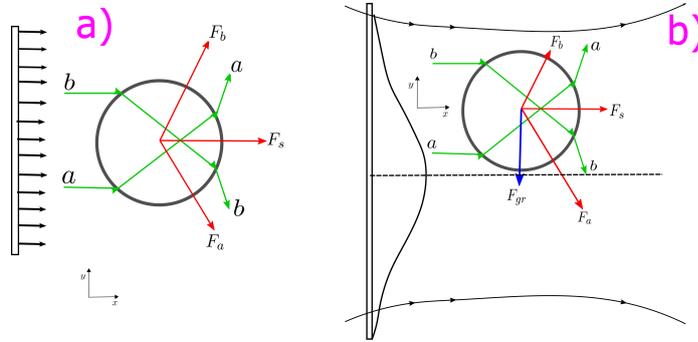


Figura 3.1: Fuerzas que actúan sobre una partícula esférica producida por dos tipos de perfiles de intensidad. a) Perfil de intensidad plano: Se obtiene una fuerza F_s (fuerza de esparcimiento) en dirección de la propagación de la onda. b) Perfil de intensidad Gaussiano: La fuerza de gradiente apuntará a la región de mayor intensidad siempre que el índice de refracción de la partícula sea mayor que la del medio.

La primera aproximación con óptica geométrica, se muestra en la Figura 3.1 a), cuando una onda plana de longitud de onda λ incide en una partícula dieléctrica esférica transparente, se genera una fuerza de esparcimiento debido a la reflexión y refracción de la luz en la partícula. Esta fuerza, conocida como fuerza de scattering, actúa en la dirección de propagación del haz de luz. La simetría del problema garantiza que esta fuerza neta se obtenga de manera similar en las tres dimensiones espaciales [43, 44]. Por

otro lado, si la intensidad del haz de luz es Gaussiano, las fuerzas ejercidas sobre una partícula dieléctrica esférica dependen de la posición. En esta configuración, los rayos de luz se refractan dentro de la partícula, generando fuerzas debido al cambio de momento. Sin embargo, los rayos que provienen de zonas de mayor intensidad, como el rayo a en la Figura 3.1 b), experimentan un mayor cambio en el momento lineal, lo que resulta en una fuerza F_a de mayor magnitud en comparación con F_b . Esto da como resultado fuerzas perpendiculares a la dirección del haz, dependiendo de la intensidad luminosa, y estas fuerzas se suman para crear una fuerza resultante conocida como fuerza de gradiente F_{gr} [45] [46].

La otra aproximación es la de el régimen de esparcimiento de Rayleigh, cuando el diámetro de la partícula d_p es mucho menor que la longitud de onda λ del haz de luz incidente ($d_p \ll \lambda$), la partícula dieléctrica puede aproximarse como un dipolo puntual. En esta aproximación, la polarizabilidad de la partícula, denotada como α , se calcula utilizando la relación de Clausius-Mossoti, que depende del índice de refracción del medio n_1 , el índice de refracción de la partícula n_2 , y el tamaño de la partícula d_p . La fuerza de gradiente, que se origina debido a la interacción de los dipolos inducidos, depende de la intensidad del campo eléctrico \mathbf{E} , y se expresa como

$$F_{grad} = \frac{2\pi\alpha}{cn_1^2} \nabla I, \quad (3.1)$$

donde I representa la intensidad del campo y c es la velocidad de la luz. Esta fuerza es conservativa y puede ser positiva o negativa dependiendo de si el índice de refracción de la partícula es mayor o menor que el del medio, lo que determina si la partícula se acerca o se aleja de las zonas de mayor intensidad del campo. Además de la fuerza de gradiente, en este régimen, también se presenta una fuerza de esparcimiento, $F_s = \frac{I\sigma n_1}{c}$, donde σ es la sección eficaz de esparcimiento. Estas fuerzas son fundamentales en la manipulación de partículas dieléctricas pequeñas mediante la radiación láser [50].

Creación experimental de una pinza óptica

Como se ha mencionado anteriormente, si concentramos un único haz tipo Gaussiano de manera intensa en una región muy pequeña, la fuerza de gradiente resultante puede ser lo suficientemente potente como para atrapar uno o varios objetos en el centro del haz. Esta fuerza, en sí misma, supera en magnitud tanto a la fuerza de esparcimiento como a la fuerza gravitatoria. Por lo tanto, no es necesario utilizar sistemas de haces de luz que se propaguen en múltiples direcciones para atrapar y manipular objetos de tamaño micrométrico [45, 46]. Una forma de tener un haz de este tipo es mediante el uso de un objetivo de microscopio, como es observa en la Figura 3.2. Esta configuración se emplea cuando se utiliza un objetivo de microscopio de alta apertura numérica, que desempeña una doble función simultáneamente. En primer lugar, focaliza el haz láser de manera precisa en un punto específico, y al mismo tiempo, sirve como sistema de

3. SISTEMA EXPERIMENTAL

observación para seguir la partícula.

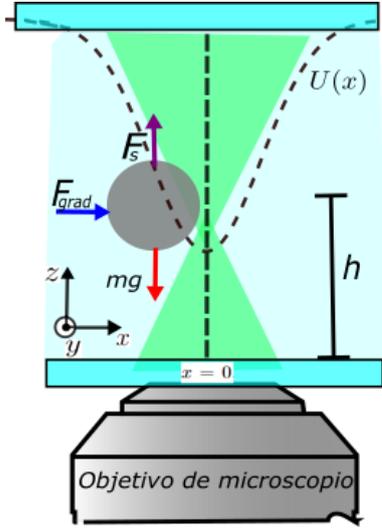


Figura 3.2: Esquema de fuerzas en una pinza óptica. La partícula se atrapa a una distancia $h = 10 - 20 \mu\text{m}$ sobre la superficie inferior donde incide el haz proveniente del objetivo de microscopio. Se indica como la fuerza de gradiente confina a la partícula a lo largo de x , y y z .

El haz láser altamente enfocado converge para formar una cintura donde la fuerza de gradiente F_{grad} , conduce a la partícula hacia el foco, mientras que la fuerza de esparcimiento F_s , la empuja en la dirección de propagación del haz. La fuerza de gravedad, en cambio, actúa en la dirección opuesta contrarrestando el efecto de la presión de radiación. Por lo tanto, si la longitud de onda del haz es menor que el diámetro de la partícula, se espera que la fuerza de gradiente sea dominante sobre la de esparcimiento y la gravedad, lo que resulta en una fuerza restauradora sobre la partícula, proveniente de un potencial, apuntando hacia la región de mayor intensidad del haz. A esta región la denominamos punto de equilibrio.

3.1.2. Arreglo experimental de potencial biestable

Se construyó el potencial biestable mediante el uso de dos pinzas ópticas independientes con polarizaciones ortogonales entre sí, las cuales fueron obtenidas mediante un divisor de haz. El esquema del sistema experimental utilizado se encuentra en la Figura 3.3. En el montaje experimental se utilizó un láser Opus MPC6000 de longitud de onda $\lambda = 532 \text{ nm}$ y longitud de coherencia de $\sim 0.7 \text{ cm}$ con diámetro de spot de 1.85 mm . El haz primero pasa por una placa de media onda, $P\lambda/2$, que controla la potencia del haz generado y posteriormente a un cubo polarizador que ayuda a direccionar el haz láser. El haz posteriormente pasa por un arreglo de lentes tipo telescopio (L1+L2) que magnifica el spot en $M = 3$, donde las lentes utilizadas son dobles o compuestas con focos $f_1 = 100 \text{ mm}$ y $f_2 = 300 \text{ mm}$ respectivamente. Después de pasar por el primer arreglo de telescopio, el haz pasa por una placa $\lambda/2$ que lo rota para posteriormente incidir sobre un cubo polarizador. Al pasar por el cubo, este se divide en dos, un haz reflejado y uno transmitido. El transmitido se refleja en un espejo E_1 que por sencillez es fijo, pasa por una placa de un cuarto de onda $P\lambda/4$ y finalmente se refleja en el cubo polarizador dirigiéndose hacia el sistema de lentes (L3+L4). Por otro lado el haz reflejado llega a un espejo tipo Gimbal EG, se refleja y pasa por una placa $P\lambda/4$ donde se transmite en el cubo llegando hacia el

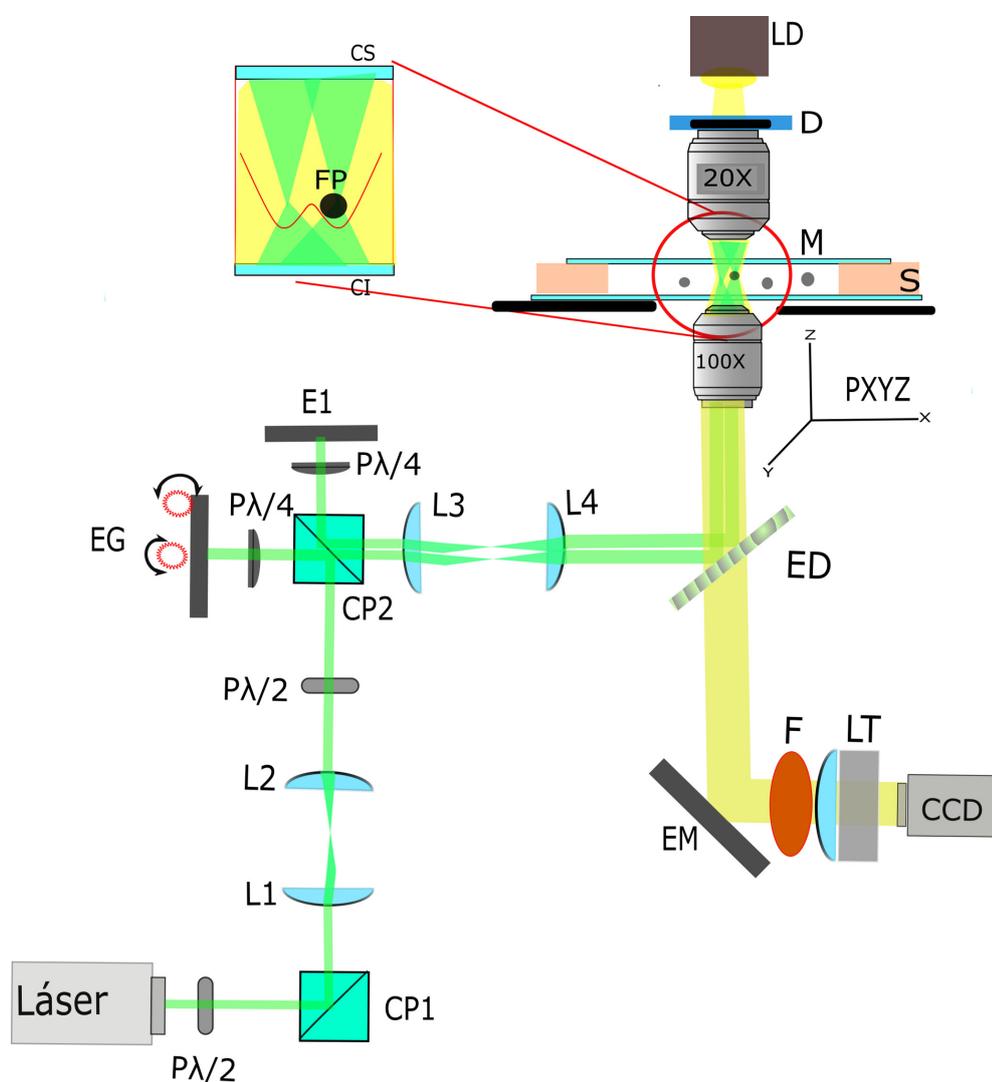


Figura 3.3: Arreglo experimental para la generación de un potencial de doble pozo. El sistema se compone de un Láser ($\lambda = 532\text{nm}$), 4 lentes; $L1$, $L2$, $L3$, $L4$, dos placas de media onda ($P\frac{\lambda}{2}$), dos placas de un cuarto de onda $P\frac{\lambda}{4}$, dos cubos polarizadores ($CP1$ Y $CP2$), dos espejos donde uno es un tipo Gimbal, ($E1$ y EG), un espejo dicróico (ED) y un objetivo $100\times$ de inmersión en aceite. El sistema de visualización consiste en un filtro de vidrio coloreado de paso largo de 570nm (F), un lente de tubo (LT), una cámara (CCD), un espejo metálico (EM), un condensador $10\times$, un dispersor de luz (D) y una lámpara de iluminación de luz blanca basada en diodos (LD). La muestra (M) está colocada sobre una platina que se mueve sobre el plano. La muestra es construida y sellada con dos portaobjetos (CI y CS) y un separador. La partícula inmersa en el fluido (FP) es atrapada sobre la superficie CI .

arreglo de lentes ($L3+L4$). El sistema anterior es un divisor de haz donde se obtienen dos haces con polarización ortogonal. El arreglo de lentes ($L3+L4$) es un telescopio con

3. SISTEMA EXPERIMENTAL

magnificación $M = 4/3$, con lentes dobles de focos $f_3 = 100$ mm y $f_4 = 200$ mm respectivamente. Los sistemas de telescopios son necesarios para aprovechar la apertura numérica grande del objetivo, dando una magnificación final de $M = 4$ resultando un haz con tamaño de spot de aproximadamente 7.4 mm además también son necesarios para crear planos conjugados entre el dispositivo de dirección del haz y la apertura posterior del objetivo [51]. 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 aceite Olympus ($100\times$) con apertura numérica $NA=1.3$, que sirve como sistema de focalización del haz que genera una pinza óptica [44].

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 difusor y posteriormente a un condensador $20\times$ 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 metálico (EM) y pasa por un filtro paso largo de 590 nm (F). Finalmente la luz llega a una lente tubo (LT) con distancia focal $f = 200$ mm y a una cámara marca Basler acA720-520 μm (720 px \times 520 px). El tamaño de la imagen proyectada y capturada por la cámara tiene una relación de 62 nm/píxel con una resolución espacial para determinar el centro de masa (~ 5 nm). La celda de la muestra se crea con dos cubreobjetos, uno superior y uno inferior. Sobre el cubreobjetos inferior se coloca un separador, hecho con una cinta adhesiva de doble cara, creando una separación de aproximadamente 150 μm entre los cubreobjetos. Posteriormente se introduce una solución muy diluida de micro-partículas en agua (o el líquido de interés) que después se cubre con el cubreobjetos superior para finalmente ser sellada en con una resina epoxy, evitando así corrientes o escape del líquido en la celda. La muestra es puesta sobre el objetivo de microscopio que permite enfocar el haz profundamente en la celda con aberraciones mínimas, permitiendo observar la partícula por encima del cubreobjetos inferior.

El resultado de lo anterior, es tener en la muestra colocada sobre una platina PXYZ la formación de dos pinzas ópticas en donde se puede controlar su separación y la posición a través del espejo EG. La configuración de las dos pinzas ópticas cercanas da como resultado que la partícula se vea afectada por un potencial efectivo de tipo doble pozo o biestable. Este potencial se caracteriza por la presencia de dos puntos mínimos, **A** y **B**, así como un punto inestable **S**, como se ilustra en la Figura 3.4. Por lo general, estos potenciales no son perfectamente simétricos, lo que se traduce en la existencia de dos alturas de barrera distintas con respecto al mínimo desde donde se mide, como se muestra en la Figura 3.4. Estas dos alturas se representan como $\Delta U_{\mathbf{A}}$ y $\Delta U_{\mathbf{B}}$.

Como ya se ha discutido, la manipulación de la pinza es posible con ayuda del Espejo Gimbal, lo que permite buscar mediante un ajuste mecánico, una distancia óptima de separación entre los pozos que resulte en un potencial biestable de energía para la partícula esférica. Particularmente para el caso de solo necesitar una sola pinza, basta con bloquear el haz reflejado en espejo E1 o EG, y obtenemos un potencial armónico.

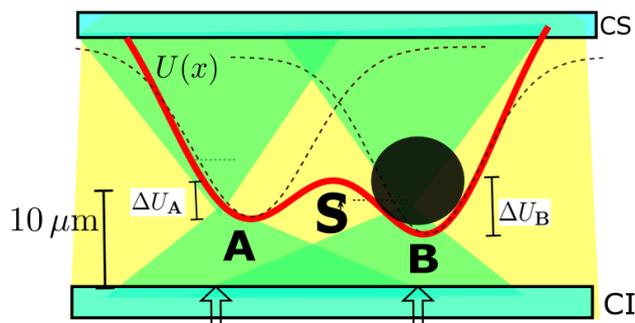


Figura 3.4: Potencial óptico de doble pozo. La partícula se encuentra atrapada por dos pinzas ópticas polarizadas ortogonalmente. El potencial resultante $U(x)$ (línea roja continua) está bien descrito por la resultante de dos pinzas individuales cercanas entre sí, dando lugar a dos puntos estables (**A** y **B**) y un punto inestable (**S**) con alturas de barrera ΔU_A y ΔU_B que la partícula es capaz de superar por las fluctuaciones térmicas. La partícula es atrapada $10 \mu\text{m}$ por encima del cubreobjetos inferior

Una vez que se colocan partículas de sílice suficientemente diluidas, aproximadamente una partícula por nanolitro en el líquido de interés, la metodología consiste en atrapar una sola partícula con las pinzas ópticas a poca distancia sobre la superficie inferior de la pared interior de la celda de muestra. En los experimentos, la partícula quedó atrapada entre $10\text{-}20 \mu\text{m}$ 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 (ver Figura 3.4).

3.2. Calibración y obtención de datos experimentales

A continuación, se proporcionará una descripción general del proceso de obtención de datos experimentales y su posterior análisis para determinar la correcta construcción de un pozo biestable de energía. Como primer punto, para este sistema experimental, la obtención de datos se realiza mediante videomicroscopía estándar, donde se hace un seguimiento de la proyección en dos dimensiones del centro de masa de la partícula en cada cuadro de los vídeos obtenidos [52, 53]. El resultado es una lista de tres vectores, dos de posiciones (x, y) y uno del tiempo en cada par de coordenadas. Un ejemplo de este tipo de proceso para la obtención de datos se encuentra en la Figura 3.5, donde se muestra una imagen del centro de masa de una partícula.

Mediante este método de obtención de datos, los resultados presentados a continuación se refieren al escape en agua desionizada (resistividad de $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a 25°C), que es un líquido viscoso sin efectos de memoria, siendo análogo el procedimiento utilizado para el doble pozo en los demás líquidos. La partícula esférica utilizada es de sílice con diámetro $d_p = 0.5 \mu\text{m}$. La razón principal del tamaño de la partícula es la facilidad de

3. SISTEMA EXPERIMENTAL

obtener un potencial biestable bien estructurado en comparación a partículas de mayor tamaño. Como primera aproximación para la construcción efectiva del potencial biestable, se hizo una calibración en agua de distintos potenciales obtenidos y se analizó cómo estos varían su forma cambiando la distancia de separación entre las pinzas ópticas con el tornillo micrométrico del Espejo Gimbal y con la potencia de salida del controlador láser.

Al modificar la distancia entre las dos pinzas ópticas **A** y **B**, se presentan diversas situaciones de relevancia. En primer lugar, cuando las pinzas se encuentran muy cercanas entre sí, donde en cuyo caso la partícula estará en un potencial armónico, no existiendo una distinción notable entre las dos pinzas, como se muestra en la Figura 3.6 a). A medida que las pinzas se separan, se llega al segundo caso en el que el potencial biestable no se forma adecuadamente, tal como se muestra en la Figura 3.6 b). En particular, en la zona donde se espera el punto inestable **S** de la barra, aparece un tercer mínimo local. El tercer caso se representa en la Figura 3.6 c), donde se ha observado que las pinzas deben estar separadas por una distancia óptima que permita transiciones continuas entre los pozos. Esta distancia puede variar ligeramente según la preparación de la muestra, el tamaño de la partícula atrapada, la alineación del objetivo de microscopio, los espejos móviles o el tipo de líquido utilizado [54]. Esta situación es la más propicia para obtener las transiciones de la partícula a través del potencial de energía. Por último, se ilustra el caso mostrado en la Figura 3.6 d), cuando los pozos están muy distantes, cada pozo actúa como un potencial armónico independiente y la partícula no puede transitar entre ambos mínimos.

Como muestra del punto anterior, se hicieron experimento de partículas de sílice en agua, donde se modificó principalmente la distancia entre las pinzas. Los experimentos de doble pozo en agua se hicieron a una temperatura constante promedio de $T = 20.6$ °C. Se grabaron vídeos de alrededor de 15 minutos a una frecuencia de muestreo de 1000 Hz con un tiempo de exposición de $800 \mu\text{s}$ para una misma partícula en agua a diferentes distancias entre ambas pinzas ópticas.

Para adquirir los datos relevantes sobre los tiempos medios y el potencial de energía obtenido experimentalmente, se construyó un histograma basado en la trayectoria bidimensional (2D) de la partícula (x, y) . Esto permitió determinar la densidad de probabilidad de su posición, denotada como $\rho_0(x, y)$. Considerando la expresión para la densidad de probabilidad estacionaria 2.29, integrando sobre todos los posibles valores de las velocidades e invirtiendo, encontramos la forma del potencial en el que se

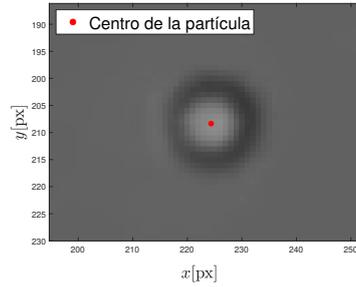


Figura 3.5: Ejemplo de videomicroscopía del centro de masa de una partícula. Imagen del tracking del centro de masa de la partícula en pixeles [px].

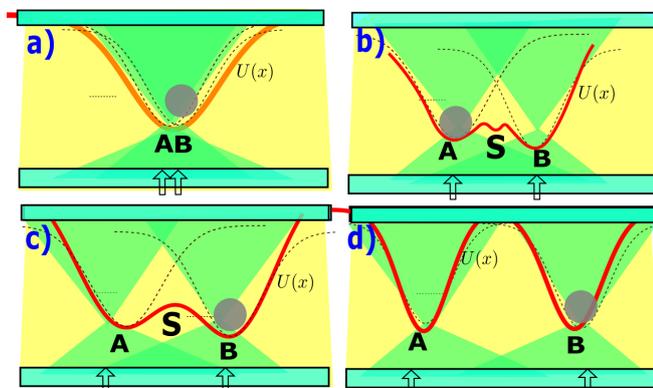


Figura 3.6: Esquematzación de distintos casos de potenciales de energía obtenidos al variar la distancia entre ambas pinzas ópticas. a) Pinzas muy cercanas forman un solo potencial. b) La separación forma dos pozos con una barrera irregular. c) Distancia óptima entre las pinzas donde se obtiene un potencial biestable de energía. d) Separación entre pinzas que no permite la transición de la partícula.

encuentra la partícula,

$$U(x, y) = -k_B T \ln [Z \rho_0(x, y)], \quad (3.2)$$

donde,

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{U(x, y)}{k_B T} \right] dx dy. \quad (3.3)$$

Así podemos conocer el potencial en términos de la energía térmica del sistema, $k_B T$ junto a la distribución de la densidad. Por conveniencia, el paso subsiguiente implica redefinir las coordenadas (x, y) para lograr rotación y traslación tanto del histograma como del potencial bidimensional (2D), con el propósito de asegurar que los dos puntos estables **A** y **B**, así como el punto inestable **S**, se sitúen alineados a lo largo de $y = 0$ estando **S** localizado en $(x = 0, y = 0)$. Un ejemplo experimental de este análisis se presenta en la Figura 3.7.

Hasta este paso se ha considerado el potencial bidimensional que actúa sobre la partícula. Sin embargo, en la práctica se puede usar una descripción reducida basada en un modelo unidimensional, permitiendo así 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. En ese sentido, en la proyección a lo largo del eje x del potencial en 2D, se obtiene un perfil de energía con la respectiva trayectoria que pasa por los puntos críticos **A**, **B** y **S**. Como ejemplo, a partir de la Figura 3.7, se obtiene una sección de una trayectoria unidimensional que atraviesa los puntos

3. SISTEMA EXPERIMENTAL

críticos. La evolución temporal estocástica de esta trayectoria, $x(t)$, es mostrada en la parte izquierda de la Figura 3.8, donde se indican las posiciones de los puntos críticos, **A**, **B** y **S**. Notemos que en la trayectoria se observan los saltos estocásticos que van desde **A** hacia **B** y viceversa, siempre pasando por el punto **S**. A partir del histograma de los valores de la coordenada unidimensional a lo largo del tiempo se obtiene la densidad de probabilidad correspondiente, $\rho(x)$, la cual se muestra mediante la línea azul de la Figura 3.8. Con la densidad de probabilidad se calcula el potencial de energía aplicando la ecuación 3.2 en su versión unidimensional. En este ejemplo experimental se puede ver la construcción de un perfil de doble pozo o biestable a partir del uso de dos pinzas ópticas, tal como se ha reproducido anteriormente [1, 51, 55]. El resultado del perfil de energía biestable se muestra mediante la línea naranja de la Figura 3.8, indicando también la posición de los puntos críticos.

Los pasos que anteriormente se describieron, se aplican a todos los distintos experimentos de doble pozo, esperando así encontrar potenciales biestables con las variaciones ya sea de partículas, distancia entre las pinzas, potencia del controlador láser. Siguiendo este análisis, a continuación se muestran directamente 4 potenciales de energía en una dimensión obtenidos en experimentos con agua y partículas de sílice ($d_p = 0.5 \mu\text{m}$) variando distancia entre las pinzas ópticas, los resultados se muestran en la Figura 3.9.

La metodología presentada en esta sección se aplicó a todos los experimentos de doble pozo de este trabajo, independientemente del fluido que se usara. El objetivo es

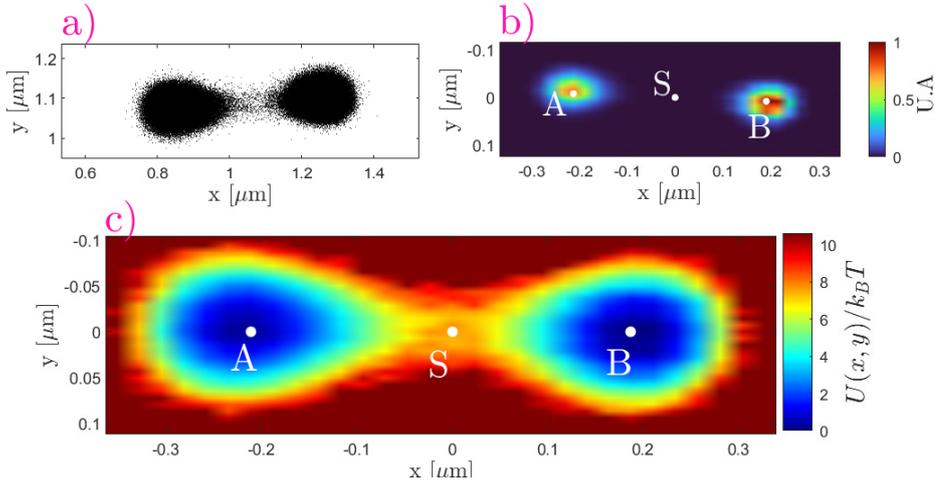


Figura 3.7: Reconstrucción del potencial biestable de energía para un experimento en agua. a) Trayectoria 2D de la partícula, las coordenadas son obtenidas a través de video-microscopía. b) Histograma 2D de la partícula antes de rotar los puntos de interés **A**, **B** y **S**. c) Potencial $U(x, y)$ de energía donde se muestran los puntos estables **A**, **B** y el punto de inestabilidad **S** alineados sobre el mismo eje horizontal $y = 0$ y **S** localizado en $(x = 0, y = 0)$.

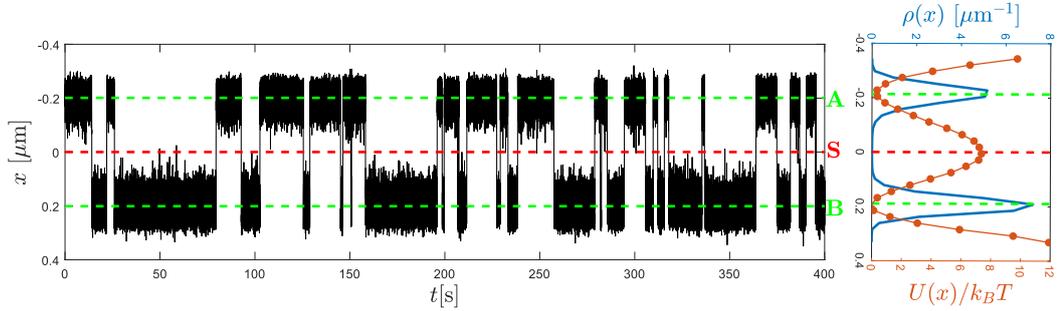


Figura 3.8: Reconstrucción de potencial de energía a partir de la trayectoria unidimensional para el experimento de la Figura 3.7. A la izquierda se muestra la evolución temporal de la trayectoria unidimensional de la partícula que cruza por los puntos críticos **A**, **B** y **S**. En la parte derecha se muestra la densidad de probabilidad de la partícula, $\rho(x)$ (línea azul) y el potencial, $U(x)$, (línea naranja). Se señalan los puntos estables **A**, **B** (línea punteada verde) y el punto de inestabilidad **S** (línea punteada roja). Podemos notar naturalmente una asimetría, tanto en la densidad de probabilidad como en el potencial de energía, hecho que refleja una anchura mayor de un pozo respecto al otro.

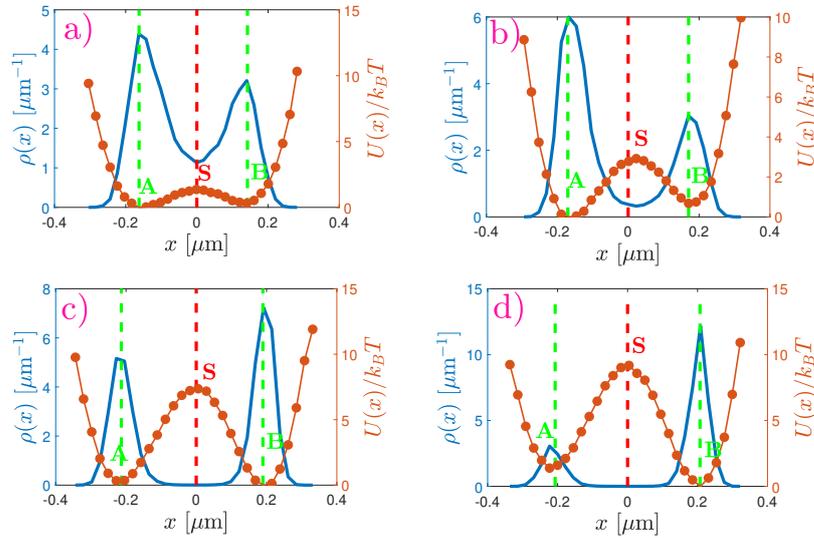


Figura 3.9: Potenciales de energía con distintas distancias de separación entre las pinzas ópticas en experimentos con agua. Se muestra la densidad de probabilidad de la posición de la partícula, $\rho(x)$ (línea azul) y el potencial, $U(x)$, (línea naranja). Se señalan los puntos estables **A**, **B**, y el punto inestable **S**. a) Distancia entre mínimos $0.30 \mu\text{m}$, b) Distancia de $0.34 \mu\text{m}$, c) Distancia de $0.40 \mu\text{m}$, d) Distancia de $0.42 \mu\text{m}$.

obtener los perfiles de potencial y las trayectorias unidimensionales, como el ejemplo de la Figura 3.8. En la siguiente sección, se muestra como es la medición de la tasa media

de escape de Kramers y de la distribución de los tiempos de trayecto de transición en experimentos con agua.

3.3. Tiempos característicos (Kramers y TPT) en agua

Para obtener resultados tanto del tiempo medio de Kramers como de las distribuciones de los Tiempos de Transición (TPT) en sistemas sin memoria, se emplearon partículas de sílice con un diámetro de $0.5 \mu\text{m}$ suspendidas en agua desionizada (resistividad de $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a 25°C). A diferencia de los vídeos obtenidos durante la calibración del doble pozo, como se describe en la sección 3.2, en esta ocasión se incrementó la frecuencia de adquisición de datos a 2500 Hz , con un tiempo de exposición de aproximadamente $300 \mu\text{s}$ por imagen. Se eligió una concentración de partículas lo suficientemente baja en el agua (aproximadamente una partícula por nanolitro) para permitir la grabación de una única partícula durante un período prolongado de tiempo, aproximadamente una hora. Además, se aseguró que las barreras de energía fueran lo suficientemente altas para permitir la medición tanto del tiempo medio de Kramers como de los TPT en un solo experimento. A continuación, se presentan los resultados obtenidos, junto con la metodología utilizada para medir ambos tiempos a partir de un único conjunto de datos, una metodología que se mantuvo constante en los experimentos posteriores con fluidos con memoria.

3.3.1. Resultados de los tiempos de escape de Kramers en agua

Como ya se ha señalado anteriormente, el tiempo medio de Kramers se refiere al tiempo medio que la partícula necesita para superar una barrera de energía y realizar una transición desde un estado a otro debido a las fluctuaciones térmicas o ruido que experimenta al estar inmersa en un ambiente fluido a temperatura finita, cuyo valor exacto, para un sistema sin memoria, depende de las curvaturas del potencial, la altura de barrera de energía y el medio fluido en el que esta inmersa. Al considerar un potencial de doble pozo, surgen dos curvaturas de potencial referentes a las partes mínimas $\kappa_{\mathbf{A}}$ y $\kappa_{\mathbf{B}}$. De forma muy general, si se considera un pozo biestable asimétrico, existirán dos tiempos medios de escape, $\tau_{K_{\mathbf{A}}}$ y $\tau_{K_{\mathbf{B}}}$. Si se cumple con la condición $k_{\text{B}}T \ll \Delta U_{\mathbf{A}} \leq \Delta U_{\mathbf{B}}$ ¹, además de que los tiempos de relajación del fluido τ_m sean despreciables, en comparación a las escalas típicas del tiempo medio de escape (por ejemplo, en el caso del agua, $\tau_m \approx 10^{-7} \text{ s}$), entonces cada uno de los tiempos medios podrá ser analizado de forma independiente y su resultado deberá ser descrito adecuadamente por la ecuación 2.63. 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 ($\kappa_{\mathbf{A}}$ o $\kappa_{\mathbf{B}}$) y de la altura de la barrera correspondientes, $\Delta U_{\mathbf{A}}$ o $\Delta U_{\mathbf{B}}$.

¹Una condición equivalente se tiene cuando $\Delta U_{\mathbf{B}} \leq \Delta U_{\mathbf{A}}$.

Para estimar el tiempo medio de escape de la partícula, se utiliza su trayectoria unidimensional rotada y alineada a lo largo de $y = 0$, representada como $x(t)$ a lo largo del tiempo, como se muestra en la Figura 3.10 a). En este ejemplo de una sección de trayectoria típica experimental, se pueden observar las transiciones estocásticas por activación térmica entre las dos posiciones metaestables. El cálculo de los tiempos se realiza definiendo una vecindad $\sigma_{\mathbf{A},\mathbf{B}}$ alrededor de los puntos \mathbf{A} y \mathbf{B} localizados en $x_{\mathbf{A}}$ y $x_{\mathbf{B}}$, respectivamente. El tiempo en el que la partícula pasa de una vecindad a otra se registra y estos resultados pueden variar según el ancho $\sigma_{\mathbf{A},\mathbf{B}}$, el cual se define como la desviación estándar de la partícula respecto a la posición del punto de equilibrio respectivo (\mathbf{A} o \mathbf{B}). Las Figuras 3.10 b),c) y d) ilustran este método para estimar los tiempos de escape correspondientes a cada punto inicial de equilibrio. Cada una de las trayectorias iniciando de un punto de equilibrio dentro de un pozo dado se representa con un color diferente, rojo y azul, y se registra este color hasta que la partícula haya realizado una transición al pozo contiguo de acuerdo al criterio mencionado anteriormente. De esta manera, los valores estocásticos del tiempo de escape de la partícula de \mathbf{A} a \mathbf{B} (\mathbf{B} a \mathbf{A}), se determina a partir de la duración de los intervalos de tiempo correspondientes a los segmentos de la trayectoria de color rojo (azul).

Si se hace el procedimiento anterior sobre una trayectoria suficientemente larga de un experimento, (≈ 3600 s = 1 hora), se obtiene una lista de valores de tiempos, a partir de lo cuales se puede determinar la distribución de tiempos de escape. Al tener dos tipos de eventos, los que van de \mathbf{A} hacia \mathbf{B} y viceversa, se obtienen dos distribuciones de tiempos, como se muestra en los histogramas normalizados de la Figura 3.11 (línea continua oscura). A través de una estimación de máxima verosimilitud utilizando un modelo exponencial, se verifica que la distribución de τ se ajusta de manera adecuada a

$$\rho(\tau) = \frac{1}{\tau_{\text{exp}}} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{\text{exp}}}\right), \quad (3.4)$$

donde τ_{exp} representa el tiempo medio de escape, el cual también se llamará *tiempo medio de cruce* de la barrera. Esta distribución, descrita por la ecuación 3.4, como una primera aproximación es coherente debido a que un comportamiento exponencial sugiere que los saltos activados térmicamente pueden considerarse como un proceso de Poisson [56]. Además, es importante destacar que esta distribución ya ha sido respaldada experimentalmente [1]. El ajuste usando la distribución exponencial se muestra con las líneas continuas rojas y azul, respectivamente.

Para poder hacer una comparación directa del resultado del tiempo medio de escape, recordemos la expresión de Kramers en el régimen sobreamortiguado,

$$\tau_{K_{\mathbf{A},\mathbf{B}}} = \frac{2\pi\gamma_0}{\sqrt{|\kappa_{\mathbf{S}}|\kappa_{\mathbf{A},\mathbf{B}}}} \exp\left(\frac{\Delta U_{\mathbf{A},\mathbf{B}}}{k_B T}\right), \quad (3.5)$$

donde de $\gamma_0 = 3\pi d_p \eta_0$, siendo en este caso $\eta_0 = 0.001$ Pa s la viscosidad del agua a

3. SISTEMA EXPERIMENTAL

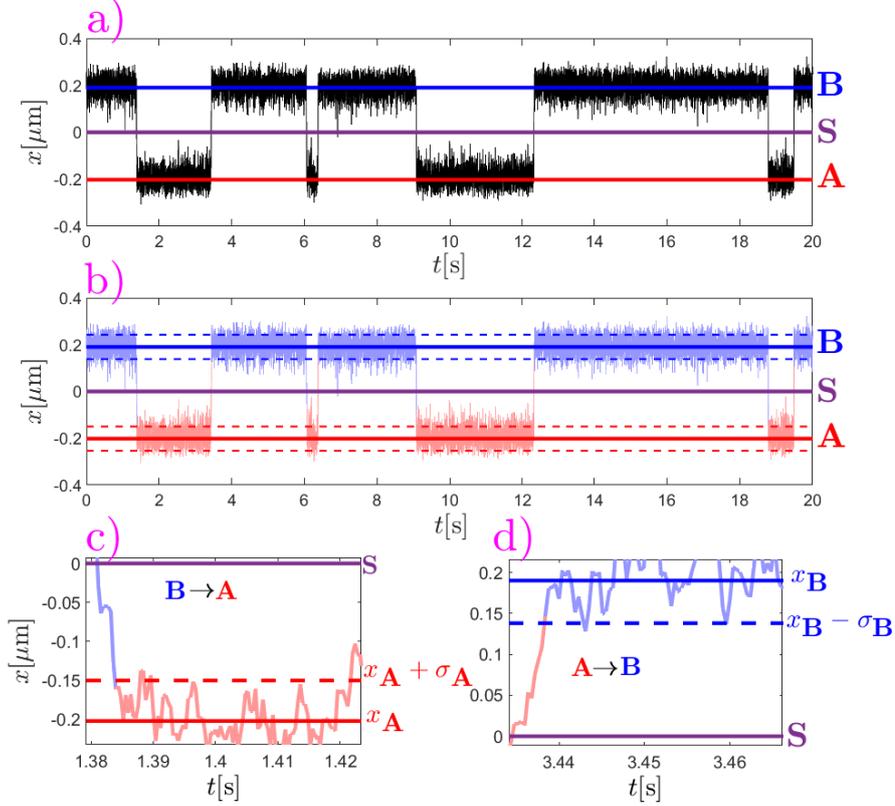


Figura 3.10: Ejemplo ilustrativo del cálculo de tiempos de escape de Kramers. a) Sección de trayectoria experimental en agua con los puntos de interés. En b) se muestra el registro de color de la trayectoria a lo largo del tiempo en el cual la partícula permanece en un pozo hasta que realiza la transición al pozo contiguo (cambia de color). En c) se ejemplifica una trayectoria azul proveniente del pozo **B**, la cual cambia de color (rojo) cuando llega a el intervalo $x_A + \sigma_A$. En d) se muestra una trayectoria roja proveniente del pozo **A**, la cual cambia de color (azul) cuando llega a el intervalo $x_B - \sigma_B$. El valor de $\sigma_{A,B}$ puede diferir entre los pozos y en diversos experimentos, dependiendo de la asimetría del doble pozo.

20°C y el diámetro de la partícula $d_p = 0.5 \mu\text{m}$. Las curvaturas $\kappa_{A,B,S}$, y la altura de las barreras $\Delta U_{A,B}$, se obtienen mediante el ajuste del potencial unidimensional experimental, $U(x)$, como en el ejemplo de la Figura 3.8. Como función de ajuste se propone la suma de dos funciones Gaussianas de la forma,

$$U(x) = u_1 \exp \left[-\frac{(x - \mu_1)^2}{\sigma_1^2} \right] + u_2 \exp \left[-\frac{(x + \mu_2)^2}{\sigma_2^2} \right] + u_0, \quad (3.6)$$

donde $u_{1,2,0}$, $\mu_{1,2}$ y $\sigma_{1,2}$ son parámetros libres de ajuste. Un ejemplo de un ajuste de este tipo, se encuentra en la Figura 3.12. Una vez teniendo la curva de ajuste analítica

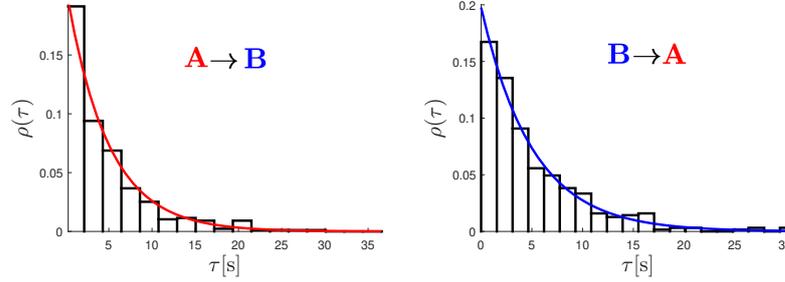


Figura 3.11: Histogramas normalizados de los tiempos de escape. a) De **A** a **B**, y b) de **B** a **A** respectivamente. Las líneas solidas roja y azul representan las estimaciones de máxima verosimilitud dadas por la ecuación 3.4.

dada por 3.6, se pueden obtener los valores de las curvaturas de los potenciales en los puntos de interés

$$\left. \frac{\partial^2}{\partial x^2} U(x) \right|_{x=x_{\mathbf{S},\mathbf{A},\mathbf{B}}} = \kappa_{\mathbf{S},\mathbf{A},\mathbf{B}}, \quad (3.7)$$

así como de las alturas de las barreras

$$\Delta U_{\mathbf{A},\mathbf{B}} = U(x_{\mathbf{S}}) - U(x) \Big|_{x=x_{\mathbf{A},\mathbf{B}}}. \quad (3.8)$$

El análisis detallado previamente se llevó a cabo en el contexto de un experimento con una partícula en un potencial de doble pozo en agua. Este procedimiento se repite en varias ocasiones con diferentes experimentos, variando la altura de la barrera mediante la potencia del láser o la distancia entre las pinzas. El objetivo principal es obtener varios potenciales de doble pozo, cada uno con diferentes alturas de barrera y curvaturas de potencial. En total, se realizaron cuatro experimentos de doble pozo en agua, lo que resultó en la obtención de dos tiempos medios distintos de escape en cada uno correspondientes a los saltos de **A** a **B** y **B** a **A**, estimación calculada a partir de la distribución exponencial de tiempos de cruce. Con todos estos tiempos medios, se llevó a cabo una comparación directa con la ecuación 3.5, ya que se conocen todos los parámetros del proceso en el experimento. Los resultados se muestran en la

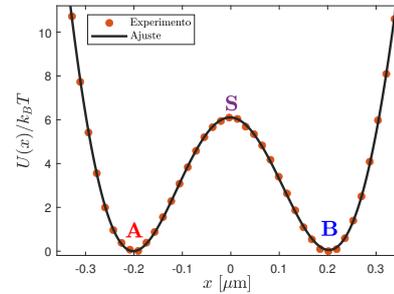


Figura 3.12: Potencial experimental creado en agua (puntos rojos) y ajuste de acuerdo a la función 3.6 (línea continua oscura), siendo $d_p = 0.5 \mu\text{m}$ y $T = 21.7 \text{ }^\circ\text{C}$. Los parámetros de ajuste $u_{1,2,0}$, $\mu_{1,2}$ y $\sigma_{1,2}$, dan como resultado, $\kappa_{\mathbf{S}} = 2.66 \pm 0.063 \text{ pN}\mu\text{m}^{-1}$, $\kappa_{\mathbf{A}} = 4.2 \pm 0.051 \text{ pN}\mu\text{m}^{-1}$, $\kappa_{\mathbf{B}} = 3.79 \pm 0.062 \text{ pN}\mu\text{m}^{-1}$, $\Delta U_{\mathbf{A}} = 6.11 \pm 0.22$ y $\Delta U_{\mathbf{B}} = 6.05 \pm 0.17$, de acuerdo a las ecuaciones 3.7 y 3.8.

3. SISTEMA EXPERIMENTAL

Figura 3.13, donde se representa el tiempo medio τ_{exp} obtenido de los experimentos contra el tiempo teórico predicho por la teoría de Kramers, τ_K , según se describe en la ecuación 3.5. La línea punteada en el gráfico denota la concordancia perfecta entre la teoría y el experimento. Los resultados confirman que la teoría de Kramers para el proceso de escape por activación térmica predice de manera satisfactoria los tiempos medios de salto en un potencial óptico biestable de una partícula coloidal en agua, en línea con lo que se ha establecido en investigaciones anteriores [1, 11]. Esta evaluación valida la eficacia del sistema experimental utilizado para generar el potencial biestable y permite el estudio directo del proceso de escape de la partícula por activación térmica, descartando la presencia de posibles artefactos experimentales.

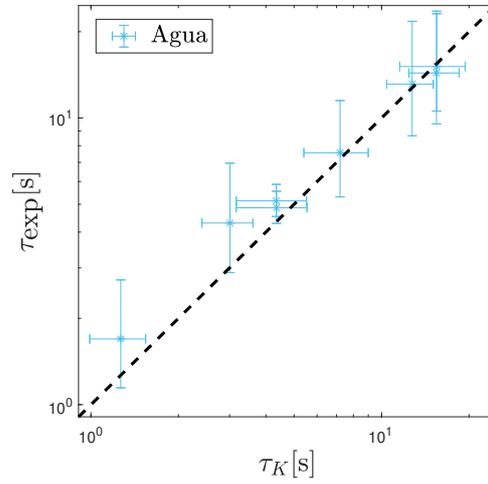


Figura 3.13: Tiempos medios de cruce experimentales contra tiempos teóricos esperados de acuerdo a la teoría de Kramers para una partícula en agua en un potencial biestable. La línea punteada representa el acuerdo perfecto entre teoría y experimento

Hasta este punto se ha proporcionado una exposición de la metodología empleada para el cálculo de los tiempos medios de Kramers. En la próxima sección, procederemos a detallar el procedimiento experimental para la obtención de las distribuciones de los tiempos de transición (TPT). Asimismo, presentaremos los resultados obtenidos en agua y los compararemos con las predicciones teóricas y observaciones experimentales previas.

3.3.2. Resultados TPT en agua

Previamente, se ha introducido la noción de tiempo de trayecto de transición (TPT), definido como el período durante el cual una partícula o sistema atraviesa directamente una región espacial específica *sin retorno* durante una transición entre dos estados. Cabe destacar que este tiempo es significativamente más breve que el tiempo de escape de

Kramers y se relaciona exclusivamente con la dinámica que ocurre en las inmediaciones de la barrera de energía. A diferencia de los tiempos de escape de Kramers, en este contexto, es esencial contar con una aproximación parabólica precisa de la barrera de energía y cumplir con la condición $\Delta U \gg k_B T$ conforme a la teoría presentada previamente. En una analogía con el enfoque de Kramers, en este caso particular de un sistema de doble pozo, se consideran los eventos que transitan desde $-x_0$ hacia x_0 y viceversa. No obstante, es importante resaltar que no existen diferencias en las alturas de la barrera de energía, dado que, en las distribuciones teóricas calculadas, se ha asumido una barrera simétrica. Por lo tanto, el proceso de transición es el mismo tanto desde $-x_0$ hacia x_0 como desde x_0 hacia $-x_0$.

El cálculo de los tiempos de transición requiere un enfoque especial en la región alrededor de la barrera de energía y, en particular, la capacidad de aproximar el potencial en esta región como una parábola invertida para poder realizar una comparación con los resultados teóricos, descritos en la sección 2.3. A diferencia de los tiempos de escape de Kramers, es esencial conocer la forma de la barrera de energía antes de proceder con los cálculos de los tiempos de transición. Para ilustrar este proceso, tomemos como ejemplo el potencial de doble pozo obtenido en un experimento en agua, representado en la Figura 3.14. En contraste con el enfoque de Kramers, no es relevante considerar lo que sucede en los mínimos de energía; en cambio, nos enfocamos en la parte de la barrera donde el máximo \mathbf{S} se encuentra centrado en la posición $x = 0$. A partir de $x = 0$, seleccionamos los puntos $\pm x_0$, los cuales deben estar ubicados en el intervalo comprendido entre los puntos $x_{\mathbf{A}}$ y $x_{\mathbf{B}}$, cumpliendo la condición de estar lejos de los mínimos del doble pozo.

Una característica relevante de las posiciones $\pm x_0$ es la proximidad con respecto al punto máximo de la barrera de energía, es decir, $x = 0$. Para abordar esta característica, al situarnos en una posición $\pm x_0$, consideramos todos los puntos experimentales del potencial de energía que se encuentren dentro del intervalo $[-x_0, x_0]$. A partir de estos puntos, llevamos a cabo un ajuste a una parábola invertida, como se muestra en la Figura 3.14. La consideración clave es que, a medida que nos alejamos del punto $x = 0$, la parábola del potencial se abre cada vez más, lo que plantea un problema cuando $\pm x_0$ se acercan a los mínimos del doble pozo. En contraste, a medida que nos acercamos a $x = 0$, la parábola se vuelve cada vez más cerrada. La dificultad al acercarnos a este punto máximo de la barrera radica en que, la altura de la barrera de energía, ΔU en relación con los puntos $\pm x_0$ disminuirá. En resumen, debemos establecer un rango de posibles valores para $\pm x_0$ de manera que, en puntos cercanos a la barrera, el ajuste parabólico resulte en barreras de energía suficientemente altas y, por otro lado, que en puntos lejanos la forma parabólica siga siendo una buena aproximación. Esta selección cuidadosa del rango de valores de $\pm x_0$ es fundamental, ya que la asimetría inherente de los dobles pozos y la proximidad a los mínimos de energía naturalmente afectan la calidad del ajuste parabólico.

3. SISTEMA EXPERIMENTAL

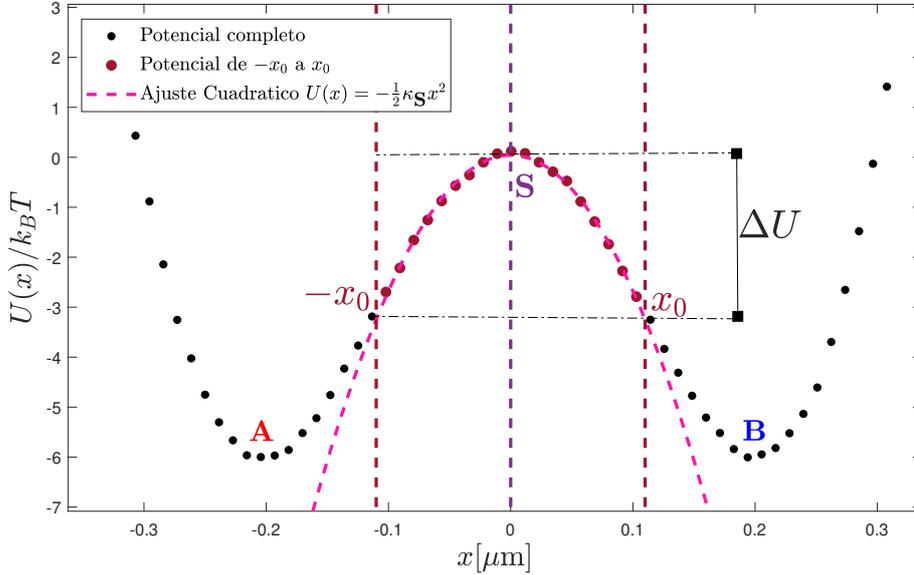


Figura 3.14: Ejemplo de ajuste parabólico sobre la barrera de potencial obtenido experimentalmente tomando un rango seleccionado entre los puntos $[-x_0, x_0]$. Para que el ajuste sea lo más parabólico posible se seleccionan puntos lejanos a **A** y **B**. Conforme los puntos $\pm x_0$ se aproximen a **S** la altura de la barrera de energía disminuye.

Una vez obtenido el ajuste parabólico con respecto a los puntos $\pm x_0$ de interés, se procede a la medición de los tiempos de transición (TPT) en la trayectoria. Para ello, es esencial asegurarse que la trayectoria esté centrada en el punto **S** en $x = 0$, como se muestra en la Figura 3.15 a). El procedimiento implica la selección de las secciones de las trayectorias que se encuentran completamente en el intervalo $[-x_0, x_0]$, donde a partir de estas trayectorias se cuentan los tiempos de primer paso, ya sea de $-x_0$ a x_0 o de x_0 a $-x_0$. Estas secciones de trayectoria, las cuales reciben el nombre de trayectos de transición [57], son extremadamente cortas en términos temporales, como se ilustra en la Figura 3.15 b). Cabe destacar que solo se consideran trayectorias que inicien aproximadamente desde el punto de interés, $\pm x_0$, y que no se salgan del rango $[-x_0, x_0]$, es decir, que no tengan recruces múltiples a través de dichos puntos. Lo anterior se realiza como una estimación practica debido a que se tiene un espacio continuo y barreras de potencial altas, por ejemplo, si la partícula parte de $-x_0$ esta puede caer inmediatamente al mínimo **A**, lo que hace que la presencia de los pozos tenga un papel importante en la estimación del tiempo de trayecto, razón por la cual durante toda la trayectoria se consideran aquellas que van de $-x_0 \rightarrow x_0$ y viceversa. Un ejemplo de un trayecto de transición que cumple con estos criterios se muestra en la Figura 3.15 c), donde el tiempo t_i marcado en color rosa representa el tiempo que la trayectoria requiere para ir de x_0 a $-x_0$, es decir, el tiempo de transición.

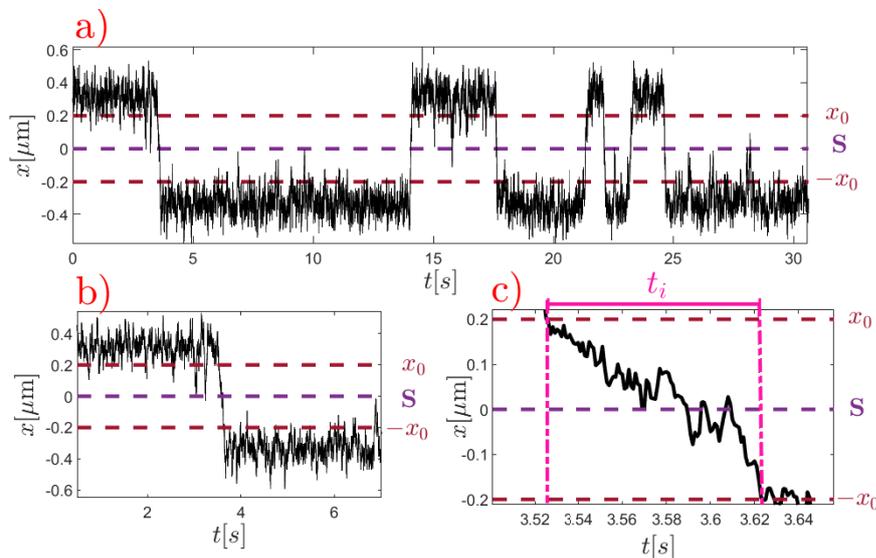


Figura 3.15: Ejemplo de cálculo de tiempos de transición en una trayectoria típica experimental de una partícula moviéndose en el potencial de doble pozo en agua. a) Se definen los puntos $\pm x_0$ alrededor de la barrera S , cuyo máximo está localizado en $x = 0$. b) Se seleccionan las secciones de las trayectorias comprendidas completamente dentro del intervalo $[-x_0, x_0]$. c) Ejemplo del cálculo de tiempo de primer paso de x_0 a $-x_0$ mostrando en rosa el tiempo t_i que tarda la partícula en hacer el trayecto de transición.

Otro aspecto crucial es calcular exclusivamente los tiempos de primer paso en una trayectoria continua, sin tomar en consideración las posiciones fuera del intervalo $[-x_0, x_0]$. En otras palabras, se excluyen aquellas trayectorias que parten de $-x_0$ y en algún momento se desplazan a una posición $x < -x_0$ antes de alcanzar x_0 , o viceversa, aquellas que inician desde x_0 y llegan a $x > x_0$ antes de llegar a $-x_0$. Se ilustra un ejemplo de tiempos válidos y no válidos en las Figuras 3.16 a) y b), donde se muestra en color rosa t_i como ejemplo de tiempo válido y en color rojo los t_x como ejemplos de tiempos no válidos. La estimación de los tiempos se realiza mediante un código en software Matlab donde se especifica el rango de valores x_0 de interés.

Para una trayectoria de duración lo suficientemente larga (aproximadamente 3600 s o 1 hora), utilizando los criterios y el procedimiento descritos previamente, se genera una lista de tiempos que, debido a la naturaleza estocástica del sistema, puede ser representada como un histograma que corresponde a la distribución de densidad de tiempos de transición, $\rho_{\text{TPT}}(t_{\text{TP}})$. Esta distribución experimental puede ser contrastada con la obtenida a partir de la ecuación 2.83, en la cual, al considerar una barrera de potencial parabólica, el valor $\kappa_S x_0^2 / 2 = \Delta U$ representa la altura de la barrera de energía en relación con el punto x_0 . Recordando que la distribución de densidad TPT de una

3. SISTEMA EXPERIMENTAL

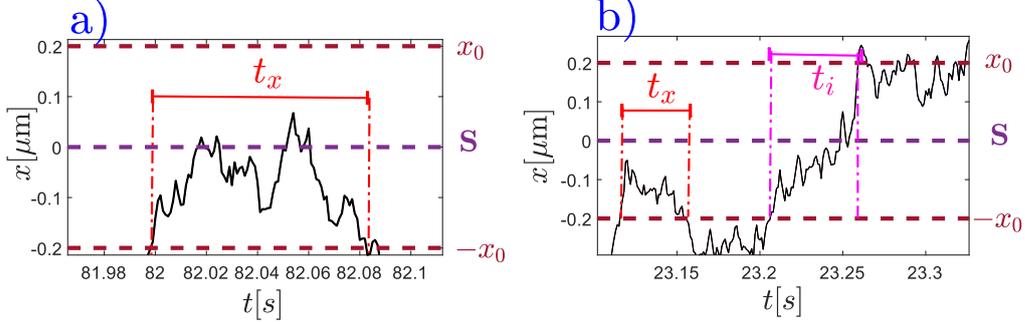


Figura 3.16: Ejemplos de secciones de trayectorias y tiempos de trayecto de transición válidos y no válidos. En a) y b), t_x representa los tiempos en los que la sección de la trayectoria no cumple con los criterios de transición, mientras que t_i denota la trayectoria y el tiempo que sí cumplen con estos criterios.

partícula esférica en un medio fluido con viscosidad η_0 desde un punto $-x_0$ hasta x_0 es,

$$\varrho_{\text{TPT}}(t_{\text{TPT}}) = \frac{1}{\tau_{\text{S}}} \sqrt{\frac{\Delta U}{2\pi k_B T}} \frac{\text{csch}\left(\frac{t_{\text{TPT}}}{2\tau_{\text{S}}}\right) \sqrt{\text{csch}\left(\frac{t_{\text{TPT}}}{\tau_{\text{S}}}\right)}}{\text{erfc}\left(\sqrt{\frac{\Delta U}{k_B T}}\right)} \exp\left[-\frac{\Delta U}{k_B T} \coth\left(\frac{t_{\text{TPT}}}{2\tau_{\text{S}}}\right)\right], \quad (3.9)$$

donde $\tau_{\text{S}} = \gamma_0/\kappa_{\text{S}}$. En este punto, se conocen todos los parámetros del experimento, lo que permite una comparación directa entre los resultados experimentales y teóricos. Se presentan un par de ejemplos de distribuciones y su correspondiente comparación teórica en un experimento con agua, tal como se muestra en la Figura 3.17. Ambas distribuciones son el resultado del mismo experimento, diferenciándose únicamente en la distancia x_0 , lo que conlleva a variaciones en la barrera de energía ΔU y la curvatura κ_{S} . Es importante destacar que a medida que la distancia x_0 disminuye, se observa un incremento en el número de eventos en comparación con distancias mayores de x_0 .

Cuando se selecciona un valor para x_0 de manera que se cumplan las condiciones de barreras altas y, al mismo tiempo, se mantenga a una distancia significativa de los puntos mínimos **A** y **B**, las distribuciones experimentales quedan muy bien descritas por la expresión teórica dada en la ecuación 3.9, como se observa en la Figura 3.17. Sin embargo, cuando se elige un valor de x_0 muy cercano a las regiones donde las alturas de barrera son pequeñas o muy próximo a los puntos mínimos, la distribución teórica proporcionada por la ecuación 3.9 presenta desviaciones en comparación con los resultados experimentales. A modo de ejemplificación de este punto, se presentan dos casos extremos en experimentos con agua en la Figura 3.18, donde a) es el caso de x_0 muy pequeños, $x_0 = 0.04$, lo que da como resultado una barrera $\Delta U = 0.5647k_B T$. En trabajos previos reportados en la literatura se ha encontrado empíricamente que a partir de barreras mayores a $2k_B T$, tanto la aproximación de Kramers como la de los TPT son válidas [1, 34]. En el caso b), se utiliza una distancia muy grande cercana a

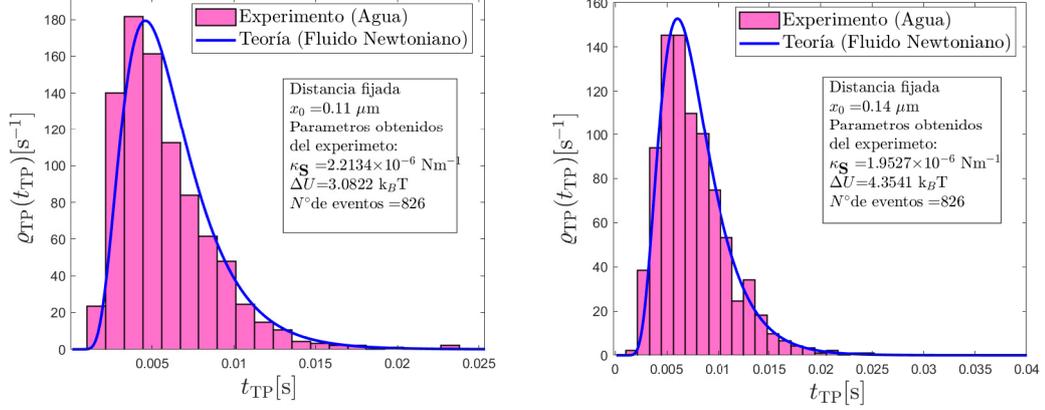


Figura 3.17: Comparación entre el resultado experimental y el resultado teórico esperado para la función de densidad de probabilidad del tiempo de transición de acuerdo a la ecuación 3.9. Para una misma trayectoria experimental, en el caso a), se fijó $x_0 = 0.11 \mu\text{m}$, mientras que en el caso b) se utilizó $x_0 = 0.14 \mu\text{m}$. Se observa que la forma de la distribución varía en función del punto desde el cual se inician las mediciones de los tiempos de transición.

uno de los mínimos, lo que resulta en desviaciones debido a que a estas distancias la aproximación parabólica de la barrera no es muy precisa.

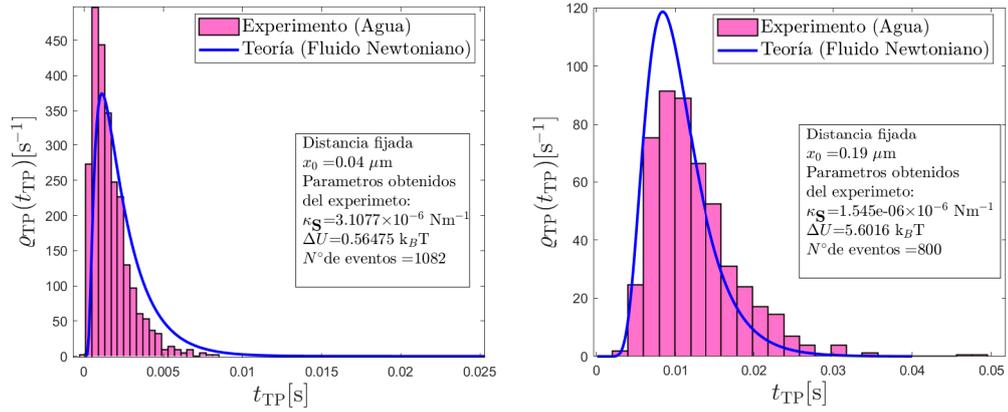


Figura 3.18: Casos extremos en el cálculo de distribuciones experimentales de tiempos de transición. En a) se muestra la distribución para una barrera de altura muy pequeña, $\Delta U = 0.56475 k_B T < 2 k_B T$. En b) se muestra la distribución cuando x_0 es cercano a los puntos mínimos del potencial de doble pozo, **A** y **B**.

Una vez obtenidas las distribuciones de los tiempos de transición, se puede hacer una comparación directa con la ecuación 2.100, en la cual podemos notar que el termino

3. SISTEMA EXPERIMENTAL

$\kappa_{\mathbf{S}}x_0^2/2$ es igual a la altura de la barrera (ΔU) partiendo desde $\pm x_0$, correspondiente al potencial armónico invertido. El valor $\gamma_0/\kappa_{\mathbf{S}} = \tau_{\mathbf{S}}$ es la escala de tiempo característica de disipación viscosa en las proximidades de la barrera. Por lo tanto, si calculamos el cociente, $\langle t_{\text{TP}} \rangle / \tau_{\mathbf{S}}$ para una partícula esférica inmersa en un fluido con viscosidad η_0 , la cual va desde $-x_0$ a x_0 o viceversa, a través de una barrera de energía de forma parabólica invertida, este comportamiento solo depende de la altura de la barrera de energía ΔU , de la siguiente forma,

$$\frac{\langle t_{\text{TP}} \rangle}{\tau_{\mathbf{S}}} = \ln \left[2 \exp(0.577) \frac{\Delta U}{k_B T} \right]. \quad (3.10)$$

En la ecuación 3.10, podemos encontrar los valores ΔU y $\tau_{\mathbf{S}}$ a partir de los datos experimentales. Para obtener diferentes puntos, podemos variar x_0 en una misma trayectoria experimental, lo que nos permitirá explorar diferentes alturas de barrera. Además, al realizar diversos experimentos, podremos encontrar variaciones en las curvaturas de los potenciales. Es importante notar que aunque la variación de x_0 no esté explícitamente presente en la ecuación 3.10, esta variación se manifiesta de manera implícita en los valores de $\kappa_{\mathbf{S}}$ y en las alturas de barrera ΔU .

La figura 3.19 muestra el cálculo de $\langle t_{\text{TP}} \rangle / \tau_{\mathbf{S}}$ para los diversos experimentos en agua con partículas de sílice de $d_p = 0.5 \mu\text{m}$, con diferentes valores de x_0 y alturas de barrera ΔU en escala semilogarítmica, donde la variable $\Delta U/k_B T$ está representada en el eje de las abscisas. Se puede observar que los resultados experimentales muestran una concordancia muy buena respecto al valor teórico esperado, y se aprecia claramente la dependencia del cociente $\langle t_{\text{TP}} \rangle / \tau_{\mathbf{S}}$ con la altura de la barrera. Es importante señalar que a cada punto específico, con su correspondiente valor de x_0 , le corresponde también una distinta curvatura de la barrera, donde los valores se encuentran en el rango $\kappa_{\mathbf{S}} \in [1.714 \pm 0.046 \text{ Nm}^{-1}, 2.33 \pm 0.22 \text{ Nm}^{-1}]$. En la Figura 3.19 se observa una tendencia a alturas de barrera altas que se alejan respecto a la teoría, estas discrepancias se deben a que con alturas suficientemente grandes, la aparición de los pozos de potencial mínimos, **A** y **B** y su curvatura respectiva, hacen que la aproximación cuadrática de la barrera de energía no sea válida. Los resultados obtenidos en agua reproducen lo que se ha investigado previamente en el trabajo de Zijlstra et al. [34], donde realizaron el experimento de doble pozo en agua con partículas de sílice de $d_p = 0.540 \mu\text{m}$ y midieron tanto el tiempo de escape de Kramers como los tiempos de trayecto de transición a través de la barrera de energía.

En este capítulo, se describió la metodología utilizada para calcular las distribuciones de tiempo de transición y su valor promedio. El buen acuerdo entre los resultados obtenidos en experimentos con partículas en agua y las expresiones teóricas correspondientes respaldan la validez del sistema experimental, de manera similar a los tiempos medios de Kramers. Sin embargo, para abordar el estudio de estos tiempos característicos de partículas coloidales en un potencial óptico biestable en un medio no Markoviano,

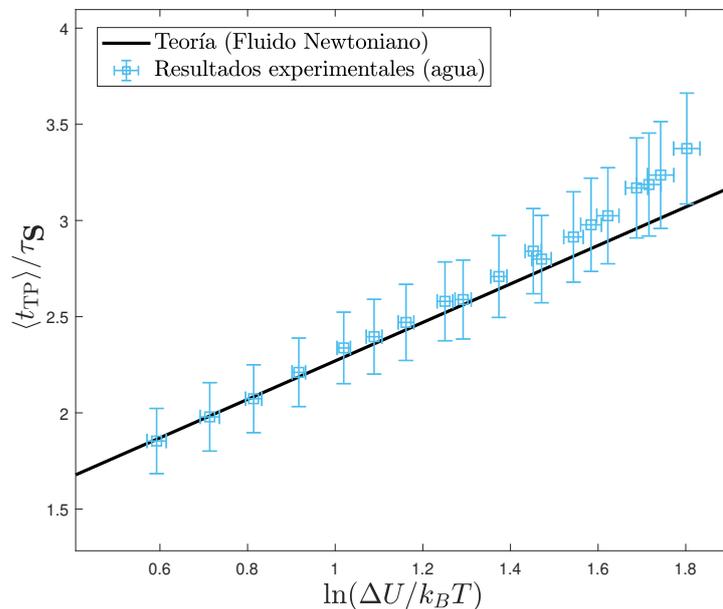


Figura 3.19: Los tiempos medios de transición normalizados con respecto al valor de τ_S se representan en función del logaritmo de la altura de la barrera de energía normalizada por $k_B T$. Los puntos azules en el gráfico corresponden a los resultados experimentales de los tiempos medios de transición obtenidos para una partícula de $d_p = 0.5$ micrómetros en agua. Por otro lado, la línea oscura continua representa el valor teórico esperado de acuerdo con la ecuación 3.10.

se hace necesario emplear un fluido complejo con memoria, como un fluido viscoelástico. En el próximo capítulo, se profundizará en la influencia de la viscoelasticidad en la dinámica estocástica de partículas. Se llevará a cabo una detallada caracterización de las propiedades reológicas de fluidos viscoelásticos y se explicará cómo obtener el kernel de memoria que describe el movimiento Browniano de partículas coloidales inmersas en dicho fluido. Estos análisis se llevarán a cabo utilizando técnicas de microreología con pinzas ópticas, por lo que este enfoque ampliará nuestra comprensión de estas las transiciones en un entorno no Markoviano y proporcionará otras metodologías para el estudio de sistemas coloidales en medios viscoelásticos.

Microrreología de fluidos viscoelásticos

Como se ha enfatizado con anterioridad, existen sistemas con dinámica Browniana que tienen inexorablemente memoria debido a la aparición de diversas escalas temporales. Un ejemplo usual e investigado tanto teórica como experimentalmente son las partículas coloidales inmersas en fluidos viscoelásticos [24]. Sin embargo, como se ha visto, la mayoría de los resultados experimentales tanto de Kramers como de los TPT, han sido estudiados usualmente en agua, que es un líquido en el cual su respuesta ante deformaciones externas sigue una pauta newtoniana, la cual se caracteriza de manera completa mediante su viscosidad. Sin embargo, en la naturaleza, encontramos una variedad de fluidos que muestran una complejidad notable, ya que pueden exhibir tanto comportamientos viscosos como elásticos, dependiendo de las particularidades de su microestructura, las cuales están caracterizadas por su módulo de relajación en el régimen de respuesta lineal. En general, si se conoce el módulo de relajación del fluido, se puede determinar 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 2.1.1, 2.2 y 2.3. La microrreología, en esencia, implica la aplicación de un proceso inverso: a partir del análisis del movimiento Browniano de la partícula inmersa en el fluido, se logra determinar la forma específica del kernel de memoria y en consecuencia, del módulo de relajación del fluido. [24, 58].

En este capítulo se hará una descripción general del comportamiento físico de los fluidos viscoelásticos, se analizarán las implicaciones de este en la dinámica de las partículas Brownianas inmersas en ellos y se explorará cómo se pueden aprovechar estos efectos en la caracterización de los propios fluidos. Nuestro objetivo primordial consistirá en la preparación de dos tipos de fluidos viscoelásticos con el propósito de llevar a cabo una caracterización precisa. Esto incluirá la determinación del módulo de relajación del fluido, o equivalentemente, de su transformada de Laplace, la cual representa una viscosidad dependiente de la frecuencia. Posteriormente, se procederá hacia la realización de experimentos de doble pozo en estos medios viscoelásticos.

4.1. Viscoelásticidad en fluidos

Los sistemas formados por partículas mesoscópicas en fluidos no newtonianos están presentes en una gran variedad de aplicaciones biológicas e industriales. A diferencia de los fluidos Newtonianos, los fluidos no Newtonianos poseen una microestructura viscoelástica compleja debido a la presencia de macromoléculas, por ejemplo, cadenas biomoleculares, polímeros y micelas parecidas a gusanos, o coloides suspendidos en un solvente, exhibiendo así un comportamiento similar al sólido y al líquido [59]. Lo anterior quiere decir que cuando a un fluido viscoelástico se le aplica una deformación de corte,

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

donde $\gamma_0 > 0$ es una constante y $\Theta(t)$ representa la función escalón de Heaviside, entonces el comportamiento de un fluido viscoelástico inicialmente se asemeja al de un sólido, ya que experimenta una respuesta inmediata a la deformación con un esfuerzo inicial diferente a cero. Sin embargo, con el paso del tiempo, el esfuerzo se relaja gradualmente decayendo a cero, en un tiempo característico τ_0 conocido como tiempo de relajación (ver Figura 4.1).

En contraste, cuando esta misma deformación se aplica a un fluido Newtoniano, el esfuerzo resultante en el plano paralelo, $\sigma(t)$, aumenta de manera abrupta y luego disminuye a cero de manera cuasi-instantánea debido a la rápida disipación de la energía. Esto se describe mediante una función delta de Dirac, que involucra la viscosidad dinámica η del fluido, expresada como $\sigma(t) = 2\eta\dot{\gamma}_0\delta(t)$. Por otro lado, el comportamiento elástico de un sólido sigue la Ley de Hooke. Cuando se aplica la misma deformación descrita anteriormente, el esfuerzo resultante es directamente proporcional a la deformación, es decir, $\sigma(t) = G'\gamma(t)$, donde G' representa una constante conocida como módulo elástico. Lo dicho anteriormente se puede ver en la Figura 4.1, donde se observa como actúa una deformación de corte y su esfuerzo de acuerdo a cada caso.

Las propiedades mencionadas anteriormente indican que los fluidos viscoelásticos presentan un comportamiento similar al de un sólido a corto plazo, pero se asemejan a un líquido en tiempos prolongados. En consecuencia, esta respuesta mecánica indican que estos fluidos pueden almacenar y disipar energía de una manera que depende de la frecuencia a la que se someten a deformaciones [24]. El comportamiento viscoelástico lineal de este tipo de sistemas para deformaciones y esfuerzos suficientemente pequeños se puede caracterizar completamente con la función escalar,

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0}, t \geq 0, \quad (4.2)$$

llamado módulo de relajación. En 4.2, $G(t)$ está definido a partir de la aplicación tem-

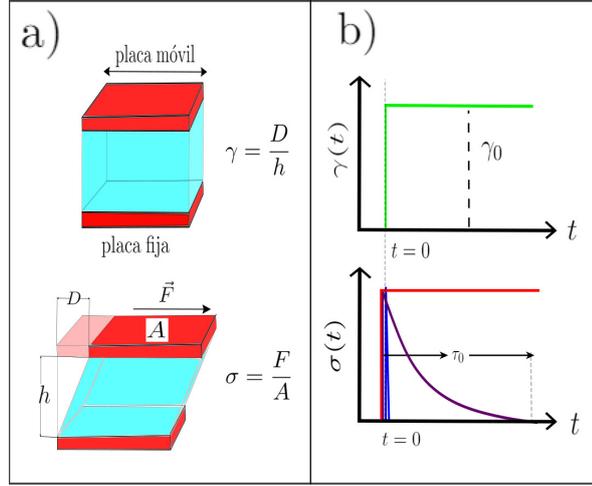


Figura 4.1: Esfuerzo resultante $\sigma(t)$ debido a una deformación de corte $\gamma(t) = \gamma_0\Theta(t)$ para distintos materiales blandos. a) Esquema de la aplicación de una deformación en un material y la medición de su respuesta reológica. b) Deformación aplicada (línea verde) y el respectivo esfuerzo resultante, $\sigma(t)$. La línea azul describe un fluido Newtoniano, la línea roja de un sólido de Hooke y la línea morada de un fluido viscoelástico que decae a $\sigma(t > \tau_0) = 0$ en un tiempo finito τ_0 .

poral de la deformación, midiendo la variación temporal del esfuerzo resultante, $\sigma(t)$. En particular, para un fluido Newtoniano de viscosidad η , el módulo 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 $G(t) = G'\Theta(t)$.

4.2. Obtención del kernel de memoria en fluidos viscoelásticos

Retomemos los aspectos de la sección 2.1.1 y la descripción de movimiento Browniano con memoria a partir de la Ecuación Generalizada de Langevin (ecuación 2.1). El kernel de memoria asociado al movimiento Browniano de una partícula esférica con un diámetro d_p en un fluido viscoelástico guarda una relación directa con las propiedades reológicas del sistema caracterizadas completamente por el módulo de relajación $G(t)$. Cuando el diámetro d_p de la partícula es significativamente mayor que las escalas de longitud características del fluido, esta relación se describe mediante la ecuación generalizada de Stokes en el dominio de frecuencias [60, 61],

$$\tilde{\Gamma}(s) = 3\pi d_p \tilde{\eta}(s) + \frac{3}{2}\pi d_p^2 \sqrt{\rho s \tilde{\eta}(s)}, \quad (4.3)$$

en donde ρ es la densidad del fluido, $\tilde{\eta}(s)$ es la viscosidad dependiente de la frecuencia s , la cual corresponde a la transformada de Laplace del módulo de relajación,

$$\tilde{\eta}(s) = \mathcal{L}[G(t)] \equiv \int_0^{\infty} dt e^{-st} G(t). \quad (4.4)$$

Dentro del paréntesis de la ecuación 4.3, el primer término, constituye una extensión directa de la Ley de Stokes y representa el coeficiente de fricción que la partícula experimenta a diferentes frecuencias s , expresado como $3\pi d_p \tilde{\eta}(s)$. Por otro lado, el segundo término, que incluye la raíz cuadrada de ρ , s y $\tilde{\eta}(s)$, está relacionado con el fenómeno conocido como la fuerza de Basset-Boussinesq [62, 63]. Esta fuerza emerge debido a los efectos inerciales en la capa límite del fluido que rodea a la partícula esférica, ya sea cuando la partícula se mueve debido a fuerzas externas o como resultado de fluctuaciones térmicas.

Si nos centramos en el límite sobreamortiguado, es decir $m \rightarrow 0$, donde en experimentos coloidales, el tamaño de las partículas son del orden $d_p \sim 10^{-6}$ m, la masa $m \sim 10^{-15}$ kg y los fluidos típicos similares al agua $\rho \sim 1 \text{ kg m}^{-3}$ donde las frecuencias accesibles para el movimiento de una sola partícula son comúnmente $|s| \ll |\tilde{\Gamma}(s)|/m \sim 10^6 \text{ rad s}^{-1}$ y $|s| \ll |\tilde{\eta}(s)|/(\rho d_p^2) \sim 10^6 \text{ rad s}^{-1}$, en consecuencia,

$$\tilde{\Gamma}(s) \approx 3\pi d_p \tilde{G}(s) = 3\pi d_p \tilde{\eta}(s). \quad (4.5)$$

Lo anterior nos dice que el kernel de memoria para una partícula Browniana esférica de diámetro d_p , es proporcional al módulo de relajación del fluido, siendo esta una generalización de la ley de Stokes para una 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. Lo anterior se ha comprobado en trabajos previos que es valido cuando la longitud de persistencia l_p es menor que el tamaño del trazador coloidal [64, 65].

En la sección 2.1.2, se derivó la ecuación 2.11, que establece una relación entre las transformadas de Laplace del desplazamiento cuadrático medio y la transformada de Laplace del kernel de memoria $\Gamma(t)$ para una partícula Browniana sometida a un potencial confinante cuadrático. Cuando la relación entre el módulo de relajación y kernel de memoria sigue la forma dada en la ecuación 4.5, la transformada de Laplace del desplazamiento cuadrático medio a la frecuencia s se expresa como,

$$\langle |\widetilde{\Delta x(s)}|^2 \rangle = \frac{2k_B T}{s^2 [ms + 3\pi d_p \tilde{\eta}(s) + \kappa s^{-1}]}, \quad (4.6)$$

entonces considerando el caso unidimensional en el régimen sobreamortiguado ($m \rightarrow 0$),

$$\langle |\widetilde{\Delta x(s)}|^2 \rangle = \frac{2k_B T}{s^2 3\pi d_p \tilde{\eta}(s) + \kappa s}. \quad (4.7)$$

Si en un experimento se obtienen trayectorias y se conoce el MSD, y por lo tanto su transformada de Laplace, la viscosidad en función de la frecuencia se puede determinar mediante la siguiente expresión,

$$\tilde{\eta}(s) = \frac{1}{3\pi d_p s} \left[\frac{2k_B T}{s \langle |\widetilde{\Delta x(s)}|^2 \rangle} - \kappa \right], \quad (4.8)$$

esta ecuación permite obtener la viscosidad en función de la frecuencia a partir de los datos experimentales del MSD. Además, a partir de esta función, es posible invertir para obtener el kernel de memoria $\Gamma(t)$, que juega un papel crucial en los cálculos de los tiempos de escape de Kramers y TPT en los casos con memoria (ver secciones 2.2 y 2.3). Es importante notar que cuando estamos tratando el caso de una partícula libre, es decir, cuando $\kappa \rightarrow 0$, la viscosidad en función de la frecuencia depende únicamente del inverso del MSD en el dominio de Laplace. Además, la aparición de la constante de restitución en este cociente es análoga a eliminar el efecto de la trampa óptica, lo que permite estudiar el comportamiento del fluido de manera controlada y sin la necesidad de seguir una partícula libre.

De esta forma en la caracterización del fluido, es fundamental calcular el Desplazamiento Cuadrático Medio (MSD), en el que $\langle \dots \rangle$ representa un promedio de ensemble sobre diferentes realizaciones del ruido térmico. Sin embargo, en la mayoría de los casos de datos experimentales, no se dispone de un conjunto sustancial de trayectorias para realizar estadísticas del MSD en un mismo instante de tiempo t . Por lo tanto, no es posible efectuar un promedio de ensemble convencional.

La metodología recomendada para analizar el MSD cuando solo se dispone de una única trayectoria es mediante un promedio temporal. En este enfoque, se toma un tiempo inicial de referencia t_0 en la trayectoria de la partícula y se define un intervalo de tiempo de duración t a partir de este punto, es decir, $[t_0, t_0 + t]$. Luego, este intervalo se desplaza a lo largo de la trayectoria de la partícula, abarcando todos los posibles valores de t_0 . En cada iteración, se calcula el módulo al cuadrado de la diferencia entre la posición en el tiempo $t_0 + t$ y la posición en el tiempo t_0 , es decir, $|x(t_0 + t) - x(t_0)|^2$. Finalmente, se obtiene el MSD a través del promedio temporal, como se muestra en la siguiente ecuación,

$$\langle |\Delta x(t)|^2 \rangle_{t_0} = \frac{1}{t_f - t} \int_0^{t_f - t} dt_0 |x(t_0 + t) - x(t_0)|^2, \quad (4.9)$$

donde esta expresión va a ser válida si el sistema es *ergodico*, es decir si los efectos de memoria no son tan prolongados.

En esta ecuación, el cálculo de $\langle \dots \rangle_{t_0}$ se lleva a cabo a lo largo del intervalo de tiempo $[0, t_f - t]$ para un valor dado de t , donde t_f representa la duración total de la trayectoria. Es importante señalar que a medida que t aumenta, la estadística de los promedios en 4.9 disminuye considerablemente en el intervalo $[0, t_f - t]$, lo que podría dar lugar a artefactos numéricos en el comportamiento del MSD cuando t se acerca a valores comparables con t_f . Para abordar este problema, se recomienda limitar el valor máximo de t a $t_{max} = n\Delta t$, donde n es el entero más cercano a $\sqrt{t_f/\Delta t}$ y Δt en el caso de los experimentos realizados representa el inverso de la frecuencia de muestreo. Utilizando el método descrito anteriormente, se obtuvieron los MSD experimentales de una partícula confinada en un potencial armónico.

4.3. Experimentos de partículas confinadas inmersas en fluidos viscoelásticos

Como se ha mencionado anteriormente, hay ejemplos de fluidos que deben su comportamiento viscoelástico a su microestructura compleja compuesta de macromoléculas, algunos de estos tipo de fluidos se pueden obtener sintéticamente como en el caso de soluciones de polímeros y micelas tubulares. Para los fines del presente trabajo, se prepararon dos tipo de fluidos viscoelásticos, una solución de polímeros y otra solución de micelas.

4.3.1. Preparación de fluidos viscoelásticos

El primer fluido consiste en una solución del polímero soluble en agua, el **Óxido de Polietileno (PEO)**, con peso molecular $M_w = 4 \times 10^6$ Da, disuelto en agua ultrapura (resistividad a 25 °C $\sim 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) a una concentración de $c = 0.1\%$ en peso, que es menor que la concentración crítica de traslape ($c^* \approx 0.65\%$ en peso) y corresponde al régimen semidiluido de partícula en el que las cadenas de polímero no están entrelazadas pero las interacciones entre cadenas no son despreciables [66]. En esta solución de polímeros, el radio de giro es de alrededor de 400 nm, mientras que la longitud de persistencia es aproximadamente 0.4 nm [67]. Se tiene que asegurar que este fluido consiga una completa homogeneización, lo anterior se hace mediante un agitador magnético de forma continua durante 24 horas a temperatura ambiente, volviéndose transparente a la luz visible y dotada de viscoelasticidad debido a la presencia de las cadenas de polímeros que se describieron anteriormente. Posteriormente la solución puede ser resguardada mediante refrigeración sin perder sus propiedades viscoelásticas.

El segundo fluido preparado consiste en una solución equimolar del surfactante **Cloruro de Cetilpiridinio (CPyCl)**, con peso molecular de 339.269 g/mol, la sal **Salicilato de Sodio (NaSal)** con peso molecular 160.104 g/mol, disueltas en agua desionizada (resistividad a 25 °C $\sim 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) a una concentración de $c = 5 \text{ mM}$. Esta concentración, que está en el régimen semidiluido, supera la Concentración Micelar Crítica (CMC). En este régimen, las moléculas de la solución tienen la capacidad de formar estructuras cilíndricas similares a gusanos, con un radio aproximado de 2 nm y una longitud de contorno que puede variar desde 100 nm hasta varios μm , mientras la longitud de persistencia de estas estructuras es de alrededor de 15 nm [68–70]. Para el caso de este fluido, se consigue la homogeneización mezclando durante 24 horas con el agitar magnético a una temperatura controlada de 40 °C volviéndose así transparente a la luz visible y dotada de viscoelasticidad debido a la formación de las micelas tubulares.

A diferencia del **PEO**, que está compuesto por macromoléculas con una longitud de contorno fija, las micelas de la solución equimolar de **CPyCl** y **NaSal**, tienen la capacidad de romperse y recombinarse continuamente en el solvente por efecto de la agitación térmica. Esto la hace más sensible a los cambios de temperatura, ya que las propias micelas pueden desintegrarse por debajo de una temperatura crítica ($T_c \approx 18 \text{ }^\circ\text{C}$) [71]. Debido a esta sensibilidad, estas soluciones no deben refrigerarse. Para mantener un control constante de la temperatura y garantizar que esta no disminuya por debajo de la temperatura crítica, la solución se coloca en un agitador magnético donde la temperatura se mantiene a 25 °C en todo momento.

4.3.2. Resultados de viscosidad en función de la frecuencia

Para los experimentos de la partícula confinada por una pinza óptica, se utilizaron partículas de sílice con $d_p = 2 \mu\text{m}$, a muy baja concentración (menos de una partícula coloidal en 1 nl de solución), en ambos fluidos, tanto el **PEO** como el **CPyCl-NaSal**. Para fines de este trabajo y por simplicidad, nos referiremos a cada una como solución de polímeros (**PEO**) y solución de micelas (**CPyCl-NaSal**). Para obtener la viscosidad en función de la frecuencia, se tiene que someter una partícula a un potencial armónico con constante de restitución κ , por lo que se utiliza el sistema experimental explicado en el capítulo 3 y especificado en la Figura 3.3, donde para tener una sola pinza óptica basta con bloquear un brazo del divisor de haz. De la misma forma que el doble pozo, la obtención de datos se hace con videomicroscopía estándar. La partícula de sílice es atrapada a unos 20 μm sobre la superficie del portaobjetos, es decir, a una distancia de 10 veces su diámetro con el objetivo de reducir el efecto de posibles interacciones hidrodinámicas con la superficie interna inferior de la celda de muestra, como en el caso de los experimentos de doble pozo.

Una sola pinza óptica de este tipo confina el movimiento estocástico de las partículas dentro de un potencial armónico, cuya rigidez κ se mantiene constante para cada fluido fijando la potencia del láser. Se grabó un video de la partícula atrapada en cada uno

de los fluidos, estos se graban a una frecuencia de muestreo de $f_s = 2000$ fotogramas por segundo durante aproximadamente $t_{\max} = 30$ minutos. La posición de la partícula (x, y) es detectada mediante videomicroscopía estándar (ver sección 3.2). Durante la grabación de los videos, la muestra se mantuvo a la temperatura ambiente que en ese momento fue medida, $T = 20.7 \pm 0.2$ °C para la soluciones polímeros y $T = 22.1 \pm 0.2$ °C para la solución de micelas.

A partir de las trayectorias de la partícula atrapada, es posible derivar las distribuciones de probabilidad su posición. Utilizando la distribución de equilibrio de Boltzmann, podemos determinar el potencial creado experimentalmente. Este potencial se ajusta a un modelo cuadrático dado por la ecuación:

$$U(x) = \frac{1}{2} \kappa x^2 \quad (4.10)$$

donde κ representa la constante de la trampa. Para ilustrar esto, se presentan las trayectorias unidimensionales experimentales en ambos fluidos en las Figuras 4.2 a) y 4.3 a). Estas Figuras muestran los resultados correspondientes a la solución de polímeros y a la micelar, respectivamente. En las Figuras 4.2 b) y 4.3 b), se visualiza la densidad de probabilidad de la posición de la partícula representada mediante histogramas azules, junto con el potencial de energía calculado a partir de la distribución de Boltzmann (puntos naranjas). Por último, a partir de la trayectoria de la partícula, con la metodología descrita en la sección 4.2 se cálculo el MSD en cada experimento, estos resultados se muestran en la Figuras 4.2 c) y 4.3 c). Podemos observar como naturalmente los MSD en ambos casos saturan a un valor constante conforme la variable temporal t crece

Con lo anterior, para obtener el resultado de la función $\tilde{\eta}(s)$, hace falta conocer la transformada de Laplace del MSD, el cálculo y algoritmo de este valor a partir de los datos experimentales del MSD se puede ver en el Apéndice A.2. Los resultados del cálculo de la función $\tilde{\eta}(s)$ usando la ecuación 4.8 para las soluciones de polímeros y micelas se encuentran en la Figura 4.4, donde se han consideraron únicamente frecuencias reales positivas $s > 0$ por simplicidad. La dependencia de la viscosidad con respecto a la frecuencia en ambos casos se puede ajustar a la función,

$$\tilde{\eta}(s) = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{[1 + (\lambda s)^{\alpha}]^{\beta}} \quad (4.11)$$

cuya forma funcional es consistente con la llamada ecuación de Carreau-Yasuda, la cual se usa comúnmente como modelo fenomenológico para la viscosidad dependiente de la velocidad de corte de fluidos no newtonianos [72]. En la ecuación 4.11, η_0 es la viscosidad de corte cero, corresponde a los valores de la viscosidad del fluido a frecuencias bajas, η_{∞} corresponde al valor de la viscosidad a frecuencias infinitas y es cercana a la del solvente, λ es el tiempo de relajación característico del fluido y α, β son exponentes

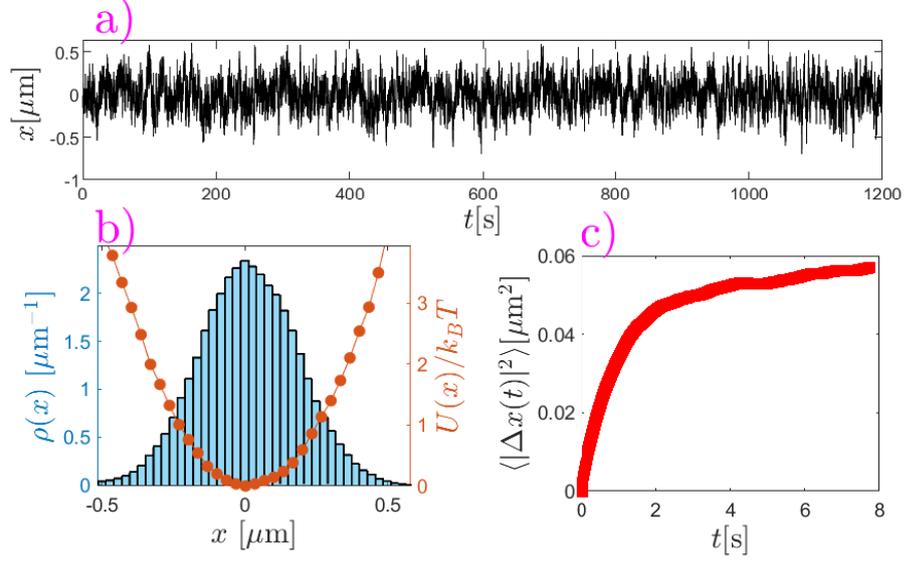


Figura 4.2: Experimento de partícula en potencial armónico confinante en la solución de polímeros. a) Ejemplo de la evolución temporal estocástica de la coordenada x de la partícula. b) Función de densidad de probabilidad de la posición de la partícula, x (histograma azul) y perfil experimental del potencial (puntos naranjas). c) MSD resultante a partir de la trayectoria mostrada en a).

que dependen de las características microscópicas específicas del fluido y describen un decaimiento similar a una ley potencial de, $\tilde{\eta}(s) - \eta_\infty \propto s^{-\alpha\beta}$ a frecuencias intermedias. La elección de la función 4.11 está motivada por estudios reológicos previos sobre el comportamiento macroscópico no newtoniano de soluciones de PEO semidiluidas informados en la literatura [66]. Notemos que en la función 4.11, si $\beta = 1$, entonces se obtiene el conocido modelo de Cross que está caracterizado por un único exponente de ajuste α [73]. Por otro lado si tanto $\alpha = \beta = 1$, se recupera el modelo de Jeffreys, el cual en términos del módulo de relajación $G(t)$, tiene un decaimiento exponencial con un solo tiempo de relajación [74, 75]. Con todo lo anterior es claro que el modelo Carreau-Yasuda generaliza el comportamiento fenomenológico de la viscosidad en fluidos no Newtonianos.

Sin embargo, no todos los valores de α , β son físicamente aceptables. Para ello nos enfocamos en la dependencia temporal de $G(t)$, es decir el módulo de relajación $G(t) = \mathcal{L}^{-1}[\tilde{\eta}(s)]$, donde la transformada inversa de Laplace de 4.11 es,

$$G(t) = 2\eta_\infty\delta(t) + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\lambda} \left(\frac{t}{\lambda}\right)^{\alpha\beta} E_{\alpha,1}^\beta\left(-\frac{t^\alpha}{\lambda^\alpha}\right), \quad (4.12)$$

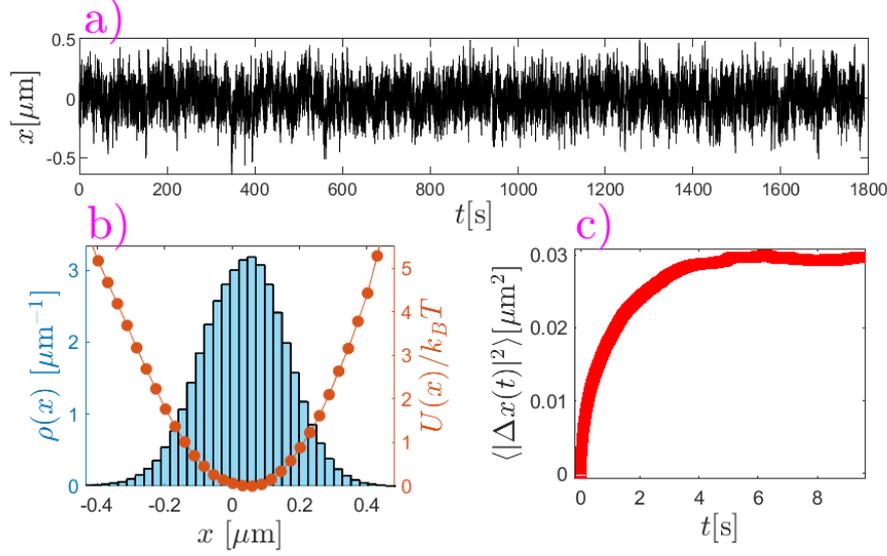


Figura 4.3: Experimento de partícula en potencial armónico confinante en la solución de micelas. a) Ejemplo de la evolución temporal estocástica de la coordenada x de la partícula. b) Función de densidad de probabilidad de la posición de la partícula, x (histograma azul) y perfil experimental del potencial (puntos naranjas). c) MSD resultante a partir de la trayectoria mostrada en a).

donde,

$$E_{\alpha,\epsilon}^{\beta}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\beta)_k}{\Gamma(\alpha k + \epsilon)} \frac{z^k}{k!}, \quad (4.13)$$

es la función generalizada de Mittag-Leffler, donde $\Gamma(r) = \int_0^{\infty} u^{r-1} \exp(-u) du$ es la función Gamma (no confundir con el kernel de memoria) y $(\beta)_k = \Gamma(\beta + k)/\Gamma(\beta)$ es el símbolo de Pochhammer.

La función 4.12 solo tiene sentido si en el límite de $[G(t) - 2\eta_{\infty}\delta(t)]$ cuando $t \rightarrow 0$ se tiende a una constante distinta de cero y cuando $t \rightarrow \infty$ el valor tiende a cero. Aplicando el teorema del valor inicial y final, encontramos que,

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow 0} [G(t) - 2\eta_{\infty}\delta(t)] &= \lim_{s \rightarrow \infty} \left[s \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{[1 + (\lambda s)^{\alpha}]^{\beta}} \right], \\ &= \lim_{s \rightarrow \infty} \left[\frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{\lambda^{\alpha\beta}} s^{1-\alpha\beta} \right], \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} [G(t) - 2\eta_{\infty}\delta(t)] = \lim_{s \rightarrow 0} \left[s \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{[1 + (\lambda s)^{\alpha}]^{\beta}} \right] = 0. \quad (4.15)$$

Los límites anteriores se dan pensando en que esta diferencia a $t \rightarrow 0$, tiene que ser finita y distinta de cero, esto por que cuando se hace un integración de esta diferencia, el valor tiene que tender a la viscosidad de corte cero, η_0 . En cambio si el valor fuera 0 no habría viscoelasticidad en el fluido. Por lo tanto, el término 4.14 resulta constante solamente si $1 = \alpha\beta$, entonces $\alpha = 1/\beta$.

El comportamiento de $\tilde{\eta}(s)$ como función de la frecuencia y sus respectivos ajustes, usando como parámetros de ajuste η_0 , η_∞ , λ y $\alpha = 1/\beta$, se muestran en la Figura 4.4. Los valores de dichos parámetros de ajuste con sus respectivas incertidumbres para cada fluido se encuentra en la Tabla 4.1. Podemos notar que la dependencia de la viscosidad con la frecuencia es mucho más pronunciada para la solución micelar que para la solución polimérica, donde el tiempo de relajación característico λ de las micelas es de un orden de magnitud mayor que el de los polímeros. Una diferencia tan marcada en las propiedades reológicas de estos fluidos nos permite analizar los efectos que tendrá esta viscosidad en el proceso de salto sobre una barrera de energía, es decir el caso de un sistema con comportamiento viscoelástico bastante fuerte y otro con viscoelasticidad mas débil.

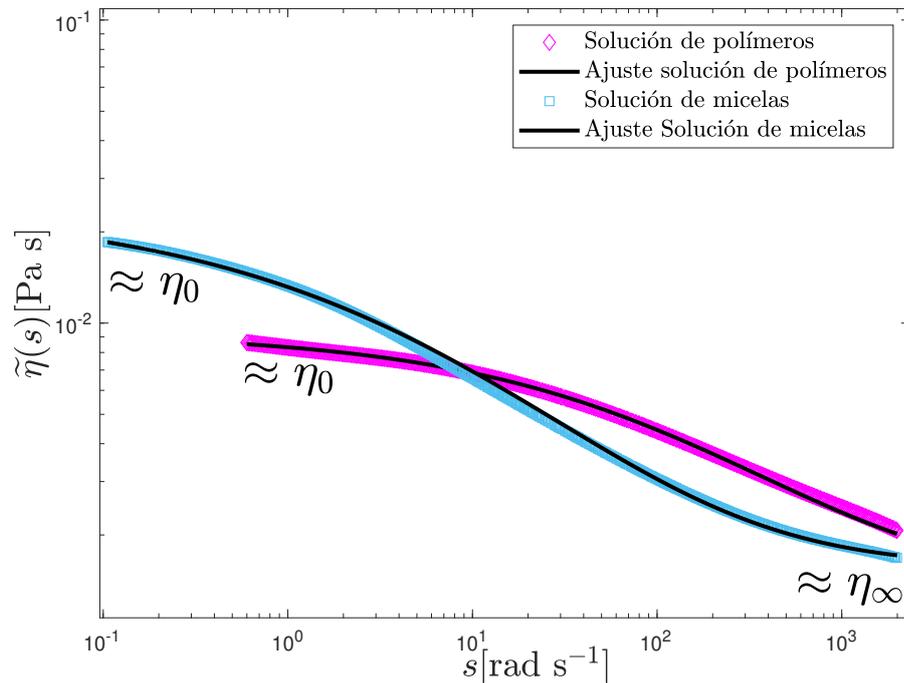


Figura 4.4: Viscosidades como función de la frecuencia de las soluciones de polímero (rombos rosas) y micelas (cuadrados azules), determinadas experimentalmente. Las líneas continuas representan el mejor ajuste no lineal de los datos experimentales al modelo dado en 4.11. Los valores de ajuste se encuentran en la Tabla 4.1.

Una manera más precisa de cuantificar el comportamiento viscoelástico de ambos

4. MICRORREOLOGÍA DE FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

Fluido viscoelástico	η_0 [Pa s]	η_∞ [Pa s]	λ [s]	α	κ [Nm ⁻¹]
Polímeros	0.00932 ± 0.0005	0.0014 ± 0.00015	0.003 ± 0.0004	0.471 ± 0.0088	$1.43 \pm 0.012 \times 10^{-7}$
Micelas	0.024 ± 0.003	0.0013 ± 0.00012	0.0562 ± 0.0013	0.405 ± 0.011	$2.61 \pm 0.032 \times 10^{-7}$

Tabla 4.1: Parámetros que caracterizan la viscoelasticidad del fluido en cada caso. Los valores son obtenidos a través del experimento de potencial armónico óptico. Los parámetros de ajuste se hacen con la función 4.11 para la condición $\alpha = 1/\beta$. Las gráficas de los ajustes se encuentran en la Figura 4.4.

fluidos es a través del cálculo del *módulo de corte*, una medida comúnmente empleada en reología para caracterizar la viscoelasticidad lineal de fluidos complejos. Este módulo de corte, denotado como $G^*(\omega)$, es una cantidad compleja que se determina directamente mediante experimentos de cizallamiento oscilatorio y depende de la frecuencia ω . Se expresa como la suma de dos componentes, $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$, conocidos como el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida, respectivamente. Estos componentes pueden interpretarse como la capacidad del material para almacenar energía o disiparla por medio de la disipación [58, 76]. La relación se expresa matemáticamente de la siguiente forma,

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega), \quad (4.16)$$

donde $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ representan el módulo de almacenamiento y pérdida, respectivamente.

El módulo de corte $G^*(\omega)$ está relacionado con la transformada de Fourier del módulo de relajación, $\hat{G}(\omega) = \mathcal{F}[G(t)] = \int_{-\infty}^{\infty} G(t)e^{-i\omega t} dt$, mediante $G^*(\omega) = i\omega\hat{G}(\omega)$ con $i = \sqrt{-1}$. Por otro lado, retomando la relación de la transformada de Laplace del módulo de relajación con la viscosidad en función de la frecuencia, $\tilde{G}(s) = \tilde{\eta}(s)$, se puede entonces hacer el cambio $s = i\omega$, con ω real y multiplicar $\eta(s = i\omega)$ por $i\omega$. De esta forma se obtiene una relación directa del módulo de corte con esta viscosidad dependiente de la frecuencia,

$$G^*(\omega) = i\omega\tilde{\eta}(s = i\omega), \quad (4.17)$$

$$G^*(\omega) = i\omega\eta_\infty + \frac{i\omega(\eta_0 - \eta_\infty)}{[1 + (\lambda i\omega)^\alpha]^{1/\alpha}} \quad (4.18)$$

La forma de obtener las curvas de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ directamente es calcular $G^*(\omega)$ usando la función de ajuste del modelo de Carreau-Yasuda para $\tilde{\eta}(s)$ (ecuación 4.11) con los parámetros correspondiente de la Tabla 4.1 para cada fluido. Los resultados en la solución de micelas y polímeros se muestran en la Figura 4.5. 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. 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 ω [24, 76]. En ambos fluidos se observa como el valor $G'(\omega) > 0$, mostrando el comportamiento viscoelástico de estas soluciones de polímeros y micelas. En la Figura 4.5 se incluye un recuadro del cociente $G'(\omega)/G''(\omega)$, que cuantifica el *grado* de elasticidad de la solución respectiva. Por ejemplo, para el caso de un fluido Newtoniano, $G'(\omega) = 0$ y $G''(\omega) = \eta_0\omega$, entonces este cociente es cero, $G'(\omega)/G''(\omega) = 0$, mientras que para un sólido elástico, $G'(\omega) = G_0 > 0$ y $G''(\omega) = 0$, este valor diverge, $G'(\omega)/G''(\omega) \rightarrow \infty$, por lo que entre mayor sea el cociente, más viscoelástico será el fluido.

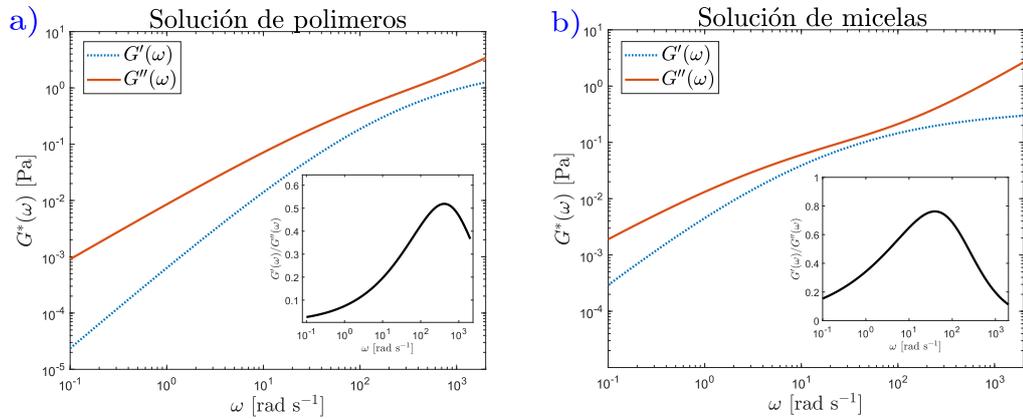


Figura 4.5: Módulo de almacenamiento $G'(\omega)$ (línea punteada azul) y módulo de pérdida $G''(\omega)$ (línea naranja). El cálculo de las curvas se realiza a partir de la parte real e imaginaria de la relación 4.17 considerando el modelo de Carreau-Yasuda para $\tilde{\eta}(s)$ y los parámetros de la Tabla 4.1. a) Solución de polímeros. b) Solución de micelas. Los inset muestran el cociente $G'(\omega)/G''(\omega)$ que cuantifica la viscoelasticidad del fluido.

Abarcando esta idea de que una solución presenta mayor viscoelasticidad respecto a otra, se puede hacer una comparación entre las curvas del cociente $G'(\omega)/G''(\omega)$ para ambos fluidos. Esto se muestra en la Figura 4.6, donde para la solución de micelas este cociente es mayor que en la solución de polímeros en un rango de frecuencias que va desde [0-230] rad/s.

Es importante destacar que este procedimiento para determinar la viscosidad en función de la frecuencia utilizando potenciales confinantes presenta varias ventajas en comparación con otros métodos alternativos de microrreología, como el método más común que utiliza partículas en suspensión libre. Algunas de estas ventajas incluyen;

- **Amplio Rango de Frecuencias:** Este método permite obtener curvas de viscosidad que abarcan un amplio espectro de frecuencias. La extensión de este rango dependerá de la capacidad de adquisición de las cámaras de videomicroscopía utilizadas en el experimento.
- **Sensibilidad a Concentraciones Bajas:** Una novedad significativa de este en-

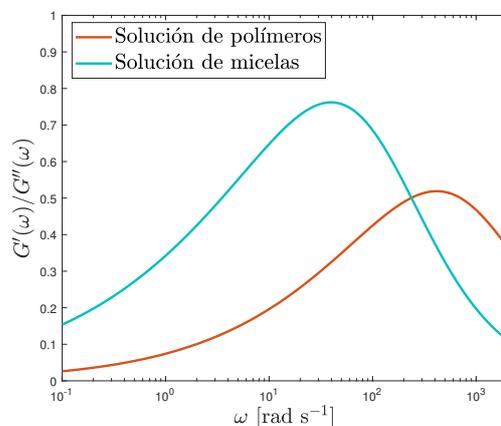


Figura 4.6: Comparación del valor $G'(\omega)/G''(\omega)$ para los fluidos viscoelásticos. La línea naranja muestra el resultado en la solución de polímeros mientras que la línea azul es el caso de la solución de micelas. Se puede observar que la micelas presentan un cociente mayor en un rango de frecuencias en un rango de [0-230] rad/s.

foque es la capacidad para obtener curvas de viscosidad a concentraciones muy bajas de soluciones de polímeros y micelas, en el régimen semidiluido y por debajo de la concentración crítica de traslape en los que ya se presenta viscoelasticidad. En este caso se utilizaron **Óxido de Polietileno (PEO)** en agua a concentración de $c = 0.1\%$ en peso y **Cloruro de Cetilpiridinio (CPyCl)** con **Salicilato de Sodio (NaSal)** a $c=5\text{mM}$. Esto es especialmente valioso ya que otros métodos convencionales de microrreología pueden tener limitaciones en la detección y caracterización de sistemas con concentraciones tan bajas.

- **Tiempos largos de medición:** La ventaja de utilizar un potencial confinante armónico es que permite mantener la partícula atrapada por períodos prolongados en un entorno bidimensional (2D). Esto supone una ventaja significativa en comparación con los métodos que emplean partículas libres, ya que no es necesario rastrear su movimiento tridimensional (3D).

Estas ventajas hacen que la determinación de la viscosidad utilizando potenciales confinantes sea una herramienta valiosa para el estudio de propiedades viscoelásticas en una amplia gama de condiciones experimentales. Este método fue elaborado y calibrado como parte de una investigación en el Laboratorio de Materia Blanda Fuera de Equilibrio del Instituto de Física de la UNAM, resultando en la siguiente publicación [77]:

- F. Darabi, B. R. Ferrer, and J. R. Gomez-Solano, “Stochastic energetics of a colloidal particle trapped in a viscoelastic bath,” *New Journal of Physics*, vol. 25, p. 103021, oct 2023

Con toda la información proporcionada anteriormente, ahora tenemos un conocimiento concreto y detallado sobre la viscoelasticidad de los fluidos viscoelásticos que se han

preparado. En los capítulos anteriores, se ha verificado que el sistema experimental de doble pozo funciona correctamente, además de haber descrito el procedimiento para calcular los tiempos de medios de escape de Kramers y las distribuciones de los tiempos de transición. Por lo tanto, en el siguiente capítulo, se procedió a llevar a cabo el experimento de doble pozo utilizando los fluidos viscoelásticos previamente caracterizados. En este experimento, el objetivo fue obtener tanto los tiempos de escape de Kramers como los tiempos de transición (TPT).

Tiempos característicos en procesos activados térmicamente en fluidos viscoelásticos

Con lo anterior, queda claro que el estudio de efectos no-Markovianos en el problema de escape de Kramers y los tiempos de transición (TPT) de una partícula Browniana dentro de un medio fluido con memoria, como en fluidos no-Newtonianos, es de gran importancia en la actualidad. Esto por la gran variedad de aplicaciones biológicas como los modelos de transporte celular [78], movimiento de ARN en células vivas [79], difusión en citoplasma o núcleo de células vivas [80] y pruebas a nanoescala de viscoelasticidad de medios celulares [81]. En este trabajo, hemos aprovechado la caracterización detallada de fluidos viscoelásticos, como se ha descrito en el capítulo anterior, que exhiben fenomenologías notablemente diferentes en comparación con un fluido Newtoniano debido a la dependencia de la viscosidad con su frecuencia. Debido a la falta de una separación clara entre las escalas de tiempo del entorno, el acoplamiento entre el movimiento de la partícula y la respuesta viscoelástica del medio da como resultado una dinámica no-Markoviana, que se describe mediante el kernel de memoria que decae lentamente en el tiempo, el cual naturalmente modificará los resultados de los tiempos de escape de Kramers y los TPT.

5.1. Resultados de tiempos m de escape de Kramers en fluidos viscoelásticos

Se utilizó la configuración experimental de dos pinzas ópticas, tal como se detalló en el capítulo 3, y se implementó el esquema experimental ilustrado en la Figura 3.3. La

5. TIEMPOS CARACTERÍSTICOS EN PROCESOS ACTIVADOS TÉRMICAMENTE EN FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

celda experimental se construyó siguiendo el mismo procedimiento descrito previamente, utilizando una resina epóxica para sellar la muestra. La diferencia principal radica en el uso de los fluidos viscoelásticos, tanto la solución de polímeros como la de micelas, que fueron caracterizados en el capítulo 4. Para llevar a cabo los experimentos, se emplearon partículas de sílice con un diámetro de $d_p = 0.5 \mu\text{m}$, las cuales se encontraban suficientemente diluidas en la solución (aproximadamente 1 partícula por 1 nl). Mediante un control preciso de las pinzas ópticas, se logró atrapar una de estas partículas a una distancia de $10 \mu\text{m}$ por encima de la superficie del vidrio inferior de la celda de muestra, manteniendo la temperatura ambiente constante. Una vez que se atrapó con éxito una partícula y se optimizó la distancia de separación entre los pozos a la cual la partícula podía saltar (dicha distancia siendo $x_{op} \approx 0.4 \mu\text{m}$), se grabaron múltiples videos, cada uno con una duración de aproximadamente 60 minutos. Estos videos se registraron a una frecuencia de 2500 cuadros por segundo con un tiempo de exposición de $400 \mu\text{s}$.

Con cada vídeo grabado, se llevaron a cabo todos los pasos detallados en la sección 3.3.1, repasando los pasos a continuación:

- **Obtención de trayectorias experimentales:** Se obtuvieron las trayectorias experimentales a partir de la videomicroscopía, permitiendo el seguimiento de la partícula atrapada en la solución viscoelástica.
- **Alineación e identificación de puntos en el potencial de doble pozo:** Se procedió a la alineación y la identificación de los puntos característicos del potencial de doble pozo formado en el experimento. Esto incluyó la identificación de los puntos críticos **A**, **B** y **S** en el potencial.
- **Cálculo de distribuciones de tiempo:** Se calcularon las distribuciones de tiempo de cruce entre los mínimos del potencial, es decir, los tiempos de escape desde el punto **A** al punto **B** y viceversa (**A** \rightarrow **B** y **B** \rightarrow **A**).
- **Cálculo experimental del tiempo medio de escape:** Se determinó experimentalmente el tiempo medio de escape, que representa el tiempo promedio que una partícula tarda en cambiar de uno de los mínimos del potencial al otro.
- **Ajuste de potencial unidimensional:** Se realizó el ajuste de un potencial unidimensional usando el modelo de la suma de dos Gaussianas para cada experimento de doble pozo, lo que permitió caracterizar y modelar el comportamiento de la partícula atrapada en el potencial.
- **Estimación de parámetros experimentales:** Finalmente, se procedió a la estimación de los parámetros experimentales, incluyendo las curvaturas de los mínimos, $\kappa_{\mathbf{A,B}}$, y barrera, $\kappa_{\mathbf{S}}$, así como las alturas de las barreras $\Delta U_{\mathbf{A,B}}$ de energía en el potencial de doble pozo.

Con estos resultados, se utilizó la expresión de los tiempos medios de escape de Kramers (ecuación 3.5), donde el valor del coeficiente de fricción $\gamma_0 = 3\pi d_p \eta_0$ está relacionado con la viscosidad de corte cero, η_0 , que está asociada al comportamiento difusivo de la partícula a tiempos muy largos en el fluido viscoelástico. Por esta razón, la comparación directa más natural de los tiempos medidos de escape en el fluido viscoelástico con viscosidad η_0 , es con los tiempos medios esperados, τ_K , de acuerdo a la expresión de Kramers en un fluido Newtoniano con la misma viscosidad [55]. En las siguientes secciones, se presentan los resultados tanto en la solución de polímeros como en la de micelas.

5.1.1. Tiempos de escape de Kramers en solución de polímeros

Para el caso de la solución de polímeros (PEO a $c = 0.1\%$ wt), los resultados de la comparación entre los tiempos medios de escape obtenidos experimentalmente y las estimaciones correspondientes mediante la fórmula de Kramers para un fluido Newtoniano se muestran en la Figura 5.1 a). El valor $\eta_0 = 0.00932 \pm 0.005$ Pa s, es el de la tabla 4.1 para el fluido de polímeros. Podemos observar una reducción de respecto a lo esperado teóricamente para un fluido con viscosidad η_0 . Este resultado contrasta con el proceso de escape en el caso de un fluido Newtoniano, para el cual se verificó en el capítulo 3 que la expresión 3.5 describe muy bien los resultados experimentales en agua. En el caso de los experimentos realizados en la solución de polímeros, los resultados muestran que la viscoelasticidad del medio tiene como consecuencia un aumento en la frecuencia de los saltos a través de la barrera de energía del potencial biestable. Este aumento en la frecuencia de los saltos se traduce en una reducción de los tiempos medios de cruce correspondientes.

Es relevante destacar que este fenómeno de la reducción de los tiempos medios de Kramers en un fluido viscoelástico ha sido corroborado experimentalmente en investigaciones previas [55, 82]. En estos estudios, se confirmó que los resultados experimentales para los tiempos medios de escape en un fluido con un kernel de memoria que sigue un decaimiento monoexponencial, o equivalentemente, un fluido con viscosidad dependiente de la frecuencia que se ajusta a un modelo de Jeffreys, se describen mediante la siguiente expresión:

$$\tau_{ve} = \frac{2\pi\sqrt{|\kappa_S|}}{\sqrt{\kappa_{A,B}}} \frac{1}{\Omega} \exp\left(\frac{\Delta U_{A,B}}{k_B T}\right), \quad (5.1)$$

donde

$$\Omega = \frac{1}{2} \left[\frac{|\kappa_S|}{\gamma_\infty} - \frac{\gamma_0}{\gamma_\infty \tau_0} + \sqrt{\left(\frac{\gamma_0}{\gamma_\infty \tau_0} - \frac{|\kappa_S|}{\gamma_\infty}\right)^2 + \frac{4|\kappa_S|}{\gamma_\infty \tau_0}} \right], \quad (5.2)$$

es la raíz más grande de la ecuación $s\tilde{\Gamma}(s) = |\kappa_S|$, y $\tilde{\Gamma}(s)$ representa la transformada de Laplace del kernel de memoria.

5. TIEMPOS CARACTERÍSTICOS EN PROCESOS ACTIVADOS TÉRMICAMENTE EN FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

La diferencia principal en este trabajo en comparación con los anteriores radica en que el kernel de memoria ya no sigue un decaimiento monoexponencial. En otras palabras, el fluido sigue un modelo mucho más complejo que el de Jeffreys, específicamente el modelo de Carreau-Yasuda (función 4.11), lo que agrega un nivel adicional de complejidad a la dinámica de escape de partículas en medios viscoelásticos.

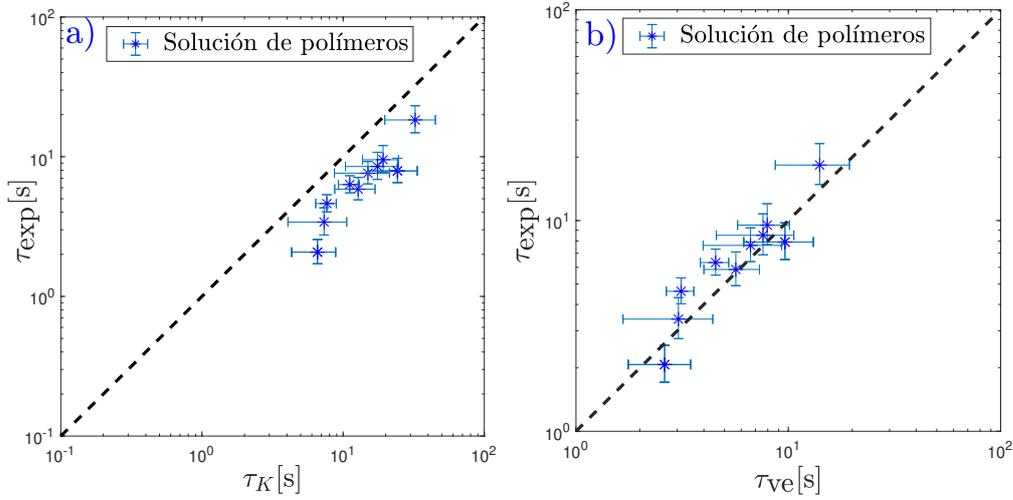


Figura 5.1: a) Tiempos medios de cruce a través de la barrera energética de un potencial óptico biestable, obtenidos experimentalmente en la solución de polímeros contra tiempos teóricos esperados de acuerdo a la ecuación 3.5 en un fluido Newtoniano con viscosidad η_0 . La línea punteada representa la concordancia perfecta que se esperaría entre los experimentos y la teoría de Kramers. b) Corrección al tiempo medio de escape de Kramers en un fluido viscoelástico. Se representan los tiempos medios de cruce a través de la barrera energética de un potencial óptico biestable, obtenidos experimentalmente en la solución de polímeros contra los tiempos teóricos esperados de acuerdo a la ecuación 5.1. La línea punteada representa la concordancia perfecta que se esperaría entre los resultados experimentales τ_{exp} y el valor τ_{ve} .

Como se discutió anteriormente, en el rango de frecuencias accesibles por videomicroscopía en los experimentos, para el caso de la solución de polímeros, la transformada de Laplace del kernel de memoria se puede expresar como $\tilde{\Gamma}(s) = 3\pi d_p \tilde{\eta}(s)$, donde $\tilde{\eta}(s)$ está definida por la función 4.11 considerando $\beta = 1/\alpha$. Esto nos lleva a determinar de manera numérica el valor Ω , que es el valor de la raíz más grande positiva y real de la

siguiente ecuación,

$$3\pi d_p s \left\{ \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{[1 + (\lambda s)^\alpha]^{\frac{1}{\alpha}}} \right\} - |\kappa \mathbf{s}| = 0, \quad (5.3)$$

o,

$$s [1 + (\lambda s)^\alpha]^{\frac{1}{\alpha}} + \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)}{\eta_\infty} - \frac{|\kappa \mathbf{s}|}{3\pi d_p \eta_\infty} [1 + (\lambda s)^\alpha]^{\frac{1}{\alpha}} = 0, \quad (5.4)$$

donde se utilizan los datos experimentales para η_0 , η_∞ , λ y α correspondientes a la solución de polímeros mencionados en la tabla 4.1 así como el valor experimental de la curvatura de la barrera de energía, $\kappa \mathbf{s}$. Además, para el cálculo del tiempo medio de escape en la solución de polímeros, se emplean los valores de las curvaturas de los pozos, $\kappa_{\mathbf{A}, \mathbf{B}}$ y las alturas de las barreras, $\Delta U_{A,B}$, que varían en cada experimento y son obtenidos con el ajuste de la suma de dos Gaussianas.

Con esta información, se obtiene una curva teórica τ_{ve} que representa el comportamiento de los tiempos medios de Kramers para este fluido viscoelástico. La comparación entre los tiempos experimentales τ_{exp} y los valores teóricos τ_{ve} se muestra en la Figura 5.1 b). Los resultados obtenidos confirman y respaldan los hallazgos previos en investigaciones anteriores, sobre este factor de corrección a la teoría de Kramers, que involucra el acoplamiento de la viscoelasticidad con la partícula Browniana [55, 82]. La relevancia en este trabajo en comparación con investigaciones anteriores radica en la complejidad del kernel de memoria, que ya no sigue una forma monoexponencial sino un modelo más complejo.

5.1.2. Tiempos de escape de Kramers en solución de micelas

En el caso de la solución micelar (CPyCl-NaSal a 5 mM), se siguió un procedimiento similar al descrito en la sección 5.1.1. Se calcularon los tiempos medios de salto experimentales, τ_{exp} , y se compararon con los tiempos esperados de acuerdo a la teoría de Kramers, τ_K , asumiendo una viscosidad $\eta_0 = 0.024 \pm 0.003$ Pa s. Luego, se realizó la corrección calculando el factor Ω , resolviendo la misma ecuación 5.4 con los valores de los parámetros que caracterizan la viscoelasticidad de la solución micelar registrados en la Tabla 4.1.

Los resultados de este análisis se presentan en la Figura 5.2. En la a), se observa una reducción significativa en los tiempos medios de escape de Kramers en el caso de la solución micelar, que en comparación con la solución de polímeros, es apreciablemente mayor. Esta reducción más pronunciada puede explicarse mediante las curvas de la viscosidad dependientes de la frecuencia de ambos fluidos graficadas en la Figura 4.4, donde se observa que a frecuencias mayores a $s \sim 10$ rad s⁻¹, la viscosidad de la solución micelar presenta valores menores a la de la solución de polímeros, lo que permite que la

5. TIEMPOS CARACTERÍSTICOS EN PROCESOS ACTIVADOS TÉRMICAMENTE EN FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

partícula explore viscosidades significativamente menores cuando salta sobre la barrera de energía. Por lo tanto, esto resulta en una reducción más pronunciada de la movilidad efectiva de la partícula durante el evento de salto en la solución micelar. En la Figura b), de nuevo se comprueba que el factor Ω corrige al tiempo medio de escape de Kramers para el caso de la solución micelar. Los resultados recalcan esta idea de un factor de corrección que depende de los parámetros que caracterizan la viscoelasticidad del fluido y de la curvatura de la barrera potencial [55, 82].

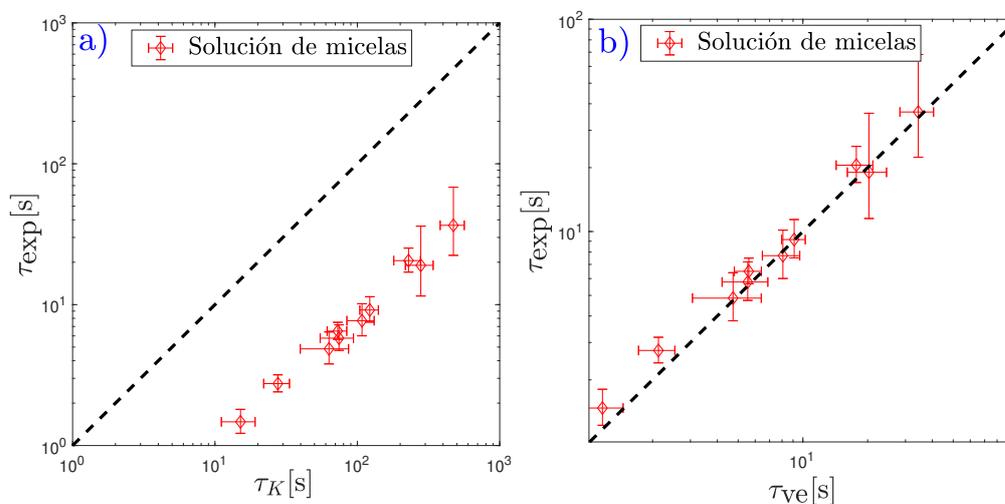


Figura 5.2: Tiempos medios de cruce a través de la barrera energética de un potencial óptico biestable, obtenidos experimentalmente en la solución de micelas. a) Tiempos experimentales τ_{exp} contra tiempos teóricos de Kramers τ_K usando η_0 . b) Corrección al tiempo medio de escape de Kramers. Se muestran los tiempos experimentales contra los tiempos teóricos esperados de acuerdo a la ecuación 5.1. En a) y b) la línea punteada representa la concordancia perfecta entre teoría y experimento.

Una pregunta que puede surgir naturalmente es si este efecto de reducción de tiempo es debido a la viscoelasticidad del fluido o es un artefacto de la propia activación térmica y el sistema de doble pozo. En la teoría, para cualquier fluido Newtoniano con viscosidad η_0 , tanto el tiempo de Kramers como las distribuciones TP están bien descritos por la ecuaciones 3.5 y 3.9. Por lo que al cambiar a fluidos con mayor o menor viscosidad, tanto la tasa de los tiempos medios como de las distribuciones TPT se verán modificados en forma proporcional a este valor. Este punto se abordará en la siguiente sección.

5.2. Tiempos de escape de Kramers y TPT en distintos fluidos viscosos

En la literatura, todas las pruebas experimentales de la teoría de escape de Kramers y de las expresiones teóricas para los TPT en el régimen sobreamortiguado en fluidos puramente viscosos se han realizado en agua, por ejemplo, McCann et. al. en 1999 para la tasa de escape de Kramers [1] y Zijlstra et. al en 2020 para los TPT [11], para partículas coloidales esféricas moviéndose en potenciales ópticos de doble pozo. Sin embargo, hasta el momento no han habido pruebas experimentales en fluidos con mayor viscosidad, esto debido a que en teoría los tiempos esperados aumentarían considerablemente y eso tiene como consecuencia complicaciones experimentales no triviales en la detección y manipulación de las partículas. Por esta razón, para abordar los puntos antes mencionados, en el presente trabajo se realizaron también pruebas en fluidos Newtonianos con viscosidad mayor que la del agua.

Las viscosidades seleccionadas se eligieron teniendo en cuenta los límites de los espectros de viscosidad de los fluidos viscoelásticos. Específicamente, se buscaron viscosidades que estuvieran cerca de los valores límite de η_0 y η_∞ . Para el valor de η_∞ , el límite inferior, se consideró el agua a temperatura ambiente, con una viscosidad de aproximadamente 0.001 Pa s, lo que ya se ha analizado previamente. El otro extremo, que corresponde a η_0 , se estimó en alrededor de $\eta_0 = 0.00932 \pm 0.0005$ Pa·s para el caso de la solución de polímeros y $\eta_0 = 0.024 \pm 0.003$ Pa·s para el caso de la solución micelar. Para crear fluidos viscosos que se asemejaran a las viscosidades límite (η_0) de interés, se utilizaron soluciones de glicerol (1,2,3-propanetriol, glicerina) en agua. Se consideraron dos concentraciones diferentes: 55 % en peso (wt) y 70 % en peso (wt). De acuerdo a la literatura conocida [83], a estas concentraciones las mezclas de glicerol y agua presentan valores de viscosidad similares a los de η_0 para las soluciones de polímeros y de micelas, respectivamente.

Para caracterizar experimentalmente las viscosidades de los dos fluidos Newtonianos antes descritos, se emplearon pinzas ópticas. En este caso, no fue necesario calcular el espectro viscoelástico completo; en su lugar, se calculó directamente el desplazamiento cuadrático medio (MSD) de las partículas en estos fluidos viscosos. Los detalles de este procedimiento se encuentran en el Apéndice B. Los resultados de la viscosidad para la solución de glicerol al 55 % wt mostraron un valor de $\eta_0 = 0.0076 \pm 0.0017$ a una temperatura $T = 20.9$ °C, mientras que para la solución de glicerol al 70 % wt, la viscosidad resultante fue de $\eta_0 = 0.023 \pm 0.0022$ a una temperatura $T = 21.5$ °C.

Una vez encontrados los valores de las viscosidades de los dos fluidos de glicerol, se procedió a realizar el experimento de doble pozo con partículas de sílice de $d_p = 0.5$ μm en cada uno de ellos. Se grabaron vídeos a una frecuencia de $f_s = 1500$ Hz con un tiempo de exposición de 600 μs . Se siguieron los pasos especificados en la sección 3.2

5. TIEMPOS CARACTERÍSTICOS EN PROCESOS ACTIVADOS TÉRMICAMENTE EN FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

para la alineación de los pozos biestables y de la sección 3.3.1 para el cálculo de los tiempos de escape de Kramers y las distribuciones TPT. Los resultados del tiempo de escape de Kramers en las dos concentraciones de glicerol se muestran en la Figura 5.3 para las concentraciones de 55 % wt (círculos rojos) y 70 % wt (cuadrados verdes). De igual forma se muestran de nuevo los resultados en agua calculados en la sección 3.3.1 (asteriscos azules). En la Figura 5.3 se puede observar que los resultados de los tiempos de escape de Kramers con fluidos Newtonianos de diferente viscosidad tienen una buena concordancia con la predicción teórica de la ecuación 3.5. La relevancia en comparación a otros trabajos previos es la realización de este experimento en otros fluidos Newtonianos distintos al agua con viscosidades mucho más elevadas .

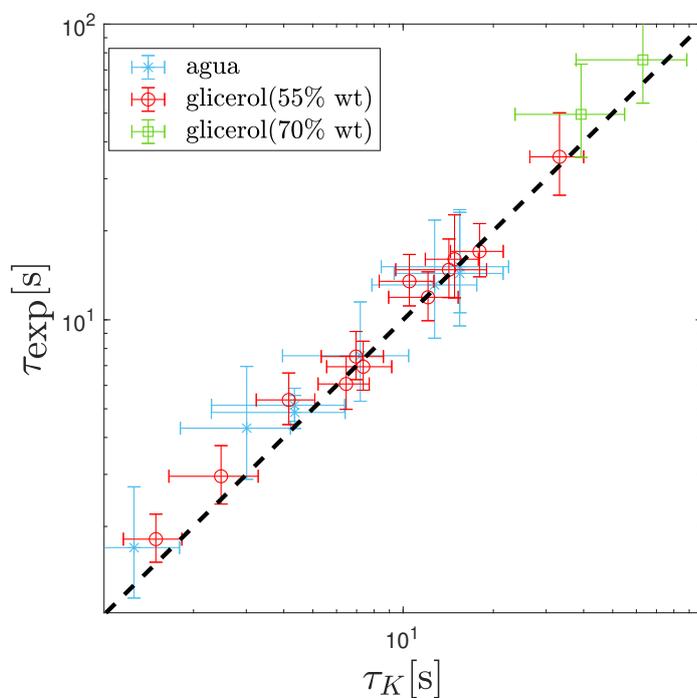


Figura 5.3: Tiempos medios de cruce experimentales contra tiempos teóricos esperados de acuerdo a la teoría de Kramers para una partícula de diámetro $d_p = 0.5 \mu\text{m}$ en agua y glicerol a 55 % wt y 70 % wt en un potencial óptico biestable. La línea punteada representa el acuerdo perfecto entre teoría y experimento.

Una de las principales dificultades en estos experimentos es el número de eventos que se pueden tener, como se puede notar en los resultados de la Figura 5.3, donde hay una menor cantidad de datos conforme la concentración de glicerol aumenta. Esto puede implicar dificultades técnicas sobre el tiempo de grabación de la partícula que puede prolongarse debido al número menor de eventos que se obtienen, lo cual tiene como consecuencia una reducción la estadística de eventos y la estimación y errores

del tiempo medio. Otro desafío particular al trabajar con glicerol es que esta solución presenta un índice de refracción mayor que el del agua y de las soluciones de polímeros y de micelas, por lo que el contraste con el índice de refracción de la partícula de sílice disminuye. Esto restringe la frecuencia de adquisición de datos, que no pudo llegar a 2500 Hz como en el caso del agua y los fluidos viscoelásticos. Sin embargo, a pesar de estas limitaciones, los resultados muestran la clara tendencia esperada en un fluido newtoniano. En base a estos hallazgos, podemos afirmar que la fórmula para el tiempo de escape de Kramers dada en 2.63 se cumple en fluidos newtonianos de diferentes viscosidades.

Para el caso de las distribuciones y el valor medio de los tiempos de transición (TPT), se repitió el análisis descrito en la sección 3.3.2, con los datos obtenidos para las dos concentraciones de glicerol. En la Figura 5.4 se muestra el resultado del tiempo medio normalizado respecto a τ_S , cuyo valor varía en función de la viscosidad del fluido y la curvatura de la barrera de energía (ecuación 3.10). En la Figura 5.4 se incluyen también los resultados en agua.

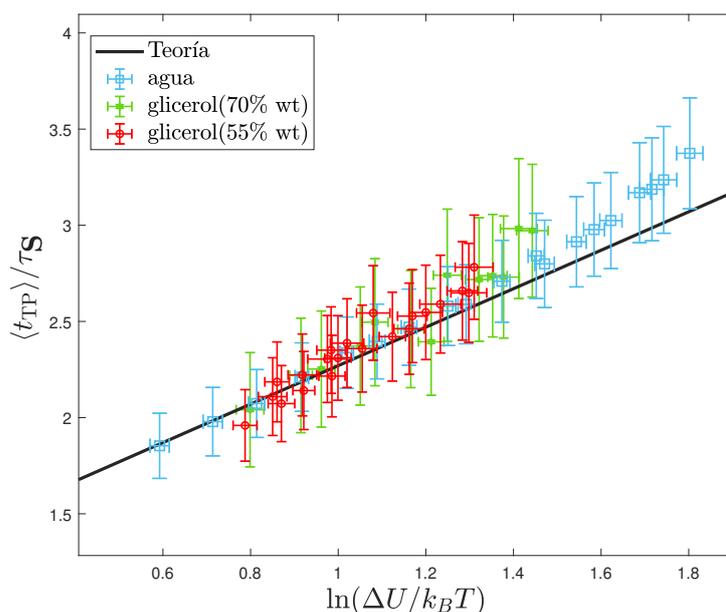


Figura 5.4: Tiempos medios de transición normalizados con respecto al valor de τ_S en función del logaritmo de la altura de la barrera de energía normalizada por $k_B T$. Se presentan los datos con agua (cuadrados azules), glicerol a 55 % wt (círculos rojos) y glicerol a 70 % wt (estrellas verdes). La línea continua oscura representa el valor teórico dado por la ecuación 3.10.

Con todos los resultados anteriores, hemos establecido los tiempos de escape de Kra-

mers y los tiempos de transición (TPT) para fluidos newtonianos cuyas viscosidades se asemejan a los límites característicos de los valores de viscosidad en los dos fluidos viscoelásticos que se prepararon. Es importante destacar que en todos los casos se verifican las predicciones teóricas para los tiempos medios característicos, tanto de escape como TPT, derivados a partir de un modelo basado en la ecuación de Langevin con un baño térmico puramente markoviano. Lo que diferencia estos resultados es la exploración de otros fluidos más viscosos, los cuales siguen siendo consistentes respecto a investigaciones previas realizadas en agua y proporcionan una validación adicional de la teoría de las transiciones activadas térmicamente en el régimen sobreamortiguado.

5.3. Resultados de TPT para fluidos no Newtonianos

Se utilizan los mismos videos experimentales con los respectivos parámetros descritos al inicio de la sección 5.1. Con cada video grabado, ahora se llevaron a cabo los pasos detallados en la sección 3.3.2 referentes en esta ocasión a las distribuciones de los TPT, repasando los pasos a continuación:

1. **Obtención de trayectorias experimentales y alineación del potencial de doble pozo:** Se adquirieron las trayectorias experimentales utilizando videomicroscopía, y se identificó el punto máximo local \mathbf{S} en el potencial de doble pozo.
2. **Ajuste parabólico centrado:** Se llevó a cabo la alineación del punto \mathbf{S} de la barrera energética para asegurar un ajuste parabólico de la forma $U(x) = -\kappa_{\mathbf{S}}x_0^2/2$. El rango de valores $\pm x_0$ se estableció siguiendo los criterios previamente definidos en la sección 3.3.2.
3. **Cálculo de distribuciones TPT:** Se procedió al cálculo de los tiempos de transición (TPT) desde la posición $-x_0$ hasta x_0 y viceversa. Los criterios para determinar si un tiempo de transición es válido se describen en detalle en la sección 3.3.2. Después de obtener las listas de tiempos de transición para cada trayectoria, considerando los valores de $\pm x_0$ y, por lo tanto, $\kappa_{\mathbf{S}}$ y ΔU , se construyeron los histogramas de los tiempos de transición.

Con las distribuciones TPT en los fluidos viscoelásticos se procede ahora a la comparación con los resultados teóricos conocidos para el caso de fluidos Newtonianos, los cuales están dados por la distribución de la ecuación 3.9 así como el valor del tiempo medio de la ecuación 3.10, y cómo estos resultados experimentales son modificados por la naturaleza viscoelástica del sistema.

5.3.1. TPT en solución de polímeros

En el caso de la solución de polímeros, se obtuvieron las distribuciones de los TPT para todos los experimentos realizados, calculando los valores de $\pm x_0$, $\kappa_{\mathbf{S}}$ y ΔU para

cada caso. Como ejemplo, en la Figura 5.5 se presenta un histograma (color magenta) que representan una de las distribuciones TPT experimentales obtenidas con este fluido. La primera comparación que surge de manera natural es la que se realiza al contrastar estas distribuciones experimentales con las predicciones teóricas (ecuación 3.9) que resultarían para un fluido con una viscosidad η_0 , donde de nuevo resaltamos el hecho de que η_0 esta asociado al comportamiento difusivo de la partícula tiempos largos o frecuencias bajas. La línea azul en la Figura 5.5 representa la distribución de los tiempos de transición (TPT) calculada utilizando la ecuación 3.9, considerando un fluido Newtoniano con una viscosidad a corte cero de $\eta_0 = 0.00932$ Pa s. En comparación con los resultados experimentales en el fluido viscoelástico, se puede notar una clara discrepancia en el comportamiento de estas distribuciones. Específicamente, la distribución experimental muestra un sesgo hacia la izquierda, lo que indica que en el fluido viscoelástico se observan tiempos de transición más cortos en comparación con las predicciones teóricas para un fluido Newtoniano. Esta discrepancia sugiere un efecto significativo de la viscoelasticidad en los tiempos de transición de la partícula.

Siguiendo la comparación de las distribuciones de los TPT en la solución de polímeros, ahora consideramos otro extremo de las viscosidades características del fluido: la viscosidad a frecuencias altas, η_∞ , que tiene un valor de $\eta_\infty = 0.0014$ Pa s. Con este valor, se realizó nuevamente la comparación utilizando la ecuación 3.9, y los resultados se muestran mediante la línea roja en la Figura 5.5. Es evidente que esta distribución tampoco logra reproducir el comportamiento de las distribuciones experimentales en el fluido viscoelástico. En contraste con el caso de η_0 , la distribución experimental muestra un sesgo hacia la derecha en relación con la distribución suponiendo un fluido Newtoniano con viscosidad η_∞ .

En la Figura 5.5, se aprecia cómo los resultados experimentales en el fluido viscoelástico exhiben un comportamiento intermedio entre las distribuciones calculadas para fluidos Newtonianos cuyas viscosidades son los valores característicos extremos del fluido de polímeros, η_0 y η_∞ . Es evidente que la naturaleza viscoelástica del fluido de polímeros modifica la distribución de los tiempos de transición. Sin embargo, es importante señalar que en esta comparación aún no se han tenido en cuenta otros parámetros del fluido que caracterizan su viscoelasticidad, como λ y α , los cuales se detallan en la Tabla 4.1. Este análisis preliminar resalta la influencia de la viscoelasticidad en los tiempos de transición, pero una comprensión completa requerirá considerar estos otros parámetros característicos del fluido.

Para abordar el punto anterior, consideramos ahora una distribución de TPT en un sistema inmerso en un fluido con memoria, el cual fue abordado en la sección 2.3, cuyo resultado general se muestra en la ecuación 2.81. Tomando en cuenta que para una barrera parabólica $\kappa_{\mathcal{S}}x_0^2/2 = \Delta U$, la distribución en el caso con memoria puede

5. TIEMPOS CARACTERÍSTICOS EN PROCESOS ACTIVADOS TÉRMICAMENTE EN FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

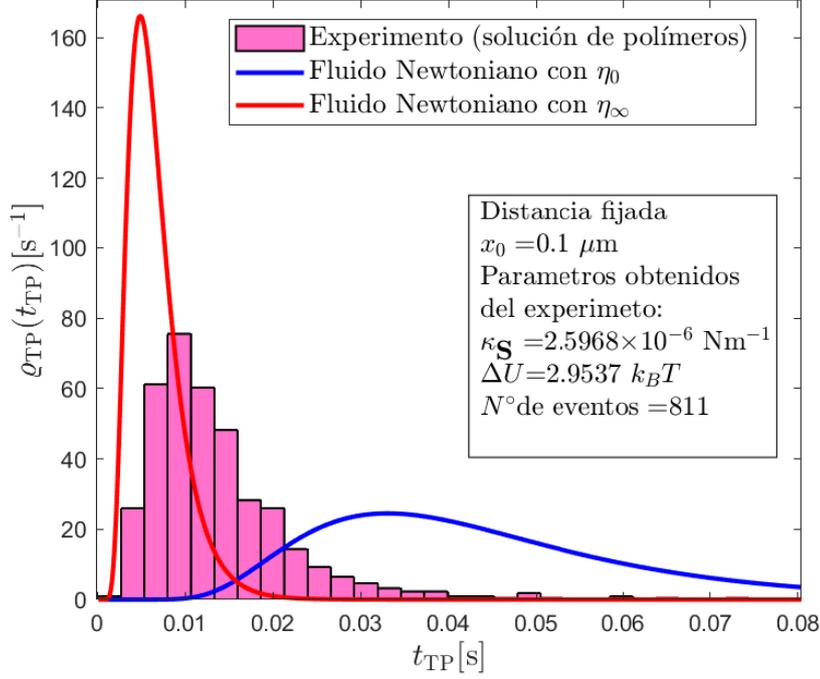


Figura 5.5: Comparación del resultado experimental para la distribución de TPT en el fluido de polímeros (histograma magenta) con la expresión teórica dada en la ecuación 3.9 para fluidos Newtonianos con viscosidad $\eta_0 = 0.00932$ Pa s (línea azul) y $\eta_\infty = 0.0014$ Pa s (línea roja). Se observa cómo la distribución en el fluido viscoelástico muestra un comportamiento intermedio entre estos dos extremos.

expresarse como,

$$\rho_{\text{TTP}}(t_{\text{TTP}}) = \frac{1}{\text{erfc}\left(\sqrt{\frac{\Delta U}{k_B T}}\right)} \frac{d\chi(t)}{dt} \frac{2}{\chi(t) - 1} \sqrt{\frac{\Delta U}{\pi k_B T [\chi(t)^2 - 1]}} \exp\left[-\frac{\Delta U}{k_B T} \frac{\chi(t) + 1}{\chi(t) - 1}\right] \Bigg|_{t=t_{\text{TTP}}}, \quad (5.5)$$

donde la función $\chi(t)$ está relacionada con la viscosidad en función de la frecuencia mediante,

$$\chi(t) = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{s - \frac{\kappa_S}{3\pi d_p \tilde{\eta}(s)}} \right] = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{s - \frac{\kappa_S}{3\pi d_p \left(\eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{[1 + (\lambda s)^\alpha]^{\frac{1}{\alpha}}} \right)}} \right], \quad (5.6)$$

en donde se ha considerado el modelo de Carreau-Yasuda para $\tilde{\eta}(s)$ dado por la ecuación

4.11 con los valores η_0 , η_∞ , λ , α mostrados en la Tabla 4.1.

Para obtener una mejor aproximación para la forma de la distribución en el caso de estos fluidos viscoelásticos, es necesario calcular la inversa de Laplace de la función 5.6. Este cálculo se realizó numéricamente utilizando un algoritmo basado en el método de Talbot [84, 85]. Una vez obtenida numéricamente $\chi(t)$ como función de t , se procede a calcular directamente la distribución de TPT dada por la función 5.5, teniendo en cuenta todos los parámetros experimentales. De esta manera, se puede realizar una comparación directa entre estas distribuciones teóricas que incluyen los efectos de la viscoelasticidad del fluido y los resultados experimentales, como se muestra en la Figura 5.6. Los resultados de la distribución teórica para el caso viscoelástico (línea verde) reproducen muy bien el resultado experimental, dejando entrever que la distribución tiene un comportamiento intermedio entre lo que correspondería a los casos Newtonianos para los valores η_0 y η_∞ . El resultado claro es que la viscosidad en función de la frecuencias cambia completamente las distribuciones de los TPT.

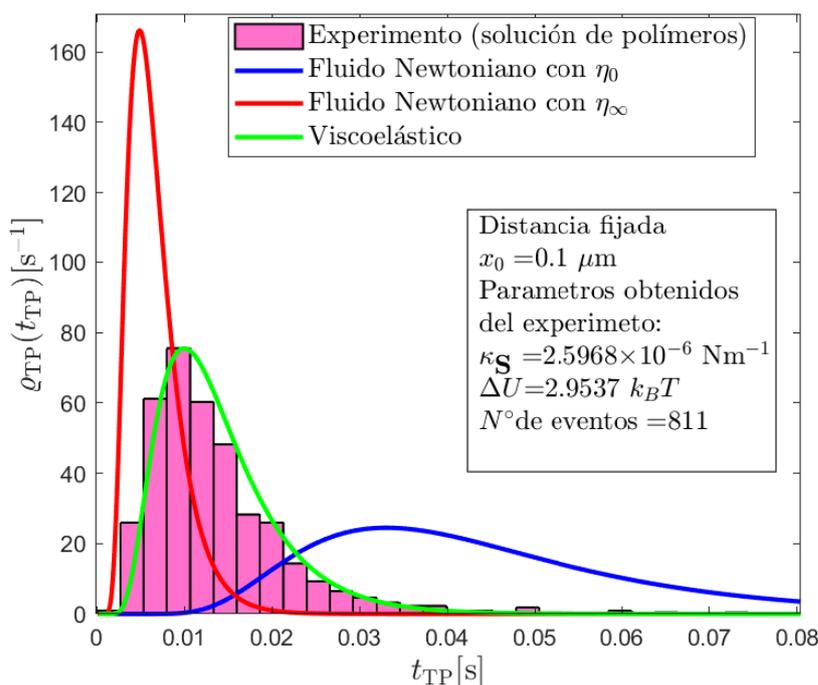


Figura 5.6: Comparación del resultado experimental para la distribución de TPT (histograma magenta) con la expresión teórica dada por 5.5 para la solución de polímeros (línea verde). Se muestra como la distribución teórica donde se incluye la viscoelasticidad del fluido reproduce los resultados experimentales, en contraste con las distribuciones de TPT para fluidos puramente Newtonianos con viscosidades $\eta_0 = 0.00932$ Pa s (línea azul) y $\eta_\infty = 0.0014$ Pa s (línea roja).

5. TIEMPOS CARACTERÍSTICOS EN PROCESOS ACTIVADOS TÉRMICAMENTE EN FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

La siguiente comparación puede hacerse entre el tiempo medio de la distribución experimental, normalizado con respecto a $\tau_{\mathbf{S}}$ y la expresión teórica de la ecuación 3.10 para un fluido Newtoniano. Para cada experimento y sus respectivos valores de $\pm x_0$ y $\kappa_{\mathbf{S}}$, se obtiene una distribución como la mostrada en el histograma de la Figura 5.6, y a partir de esta se calcula el valor medio, es decir, $\langle t_{\text{TP}} \rangle$. El valor respecto al cual se normaliza el tiempo medio es $\tau_{\mathbf{S}} = \gamma_0 / \kappa_{\mathbf{S}}$, y para una comparación directa con los tiempos medios en los fluidos Newtonianos, se utiliza el valor η_0 . Es importante recordar que η_0 representa la viscosidad asociada al comportamiento difusivo a tiempos largos en el fluido viscoelástico. Los resultados experimentales se muestran en la Figura 5.7 en puntos azules para el fluido de polímeros. Se representa su comportamiento en escala semilogarítmica en función de ΔU .

Para realizar una comparación más completa, se ha incluido en la misma gráfica de la Figura 5.7 el comportamiento del tiempo medio de transición que siguen los fluidos Newtonianos como función de ΔU para distintos valores de $\kappa_{\mathbf{S}}$. La línea oscura representa el valor teórico obtenido a partir de la ecuación 3.10, además, se han agregado los resultados experimentales del caso de fluidos Newtonianos formados por agua y por glicerol al 55 % wt de concentración en agua (consulte la sección 5.2). Estos resultados se han incluido ya que estos fluidos Newtonianos tienen viscosidades que se asemejan a η_{∞} en el caso del agua (cuadrados verdes) y a η_0 en el caso del glicerol al 55 % wt (círculos rojos). Es evidente que los resultados experimentales muestran una reducción significativa debido a la viscoelasticidad del sistema en comparación con los fluidos Newtonianos.

Otro punto de importancia es que los resultados en el fluido viscoelástico muestran una tendencia que varía en función de la curvatura de la barrera de potencial. Este comportamiento es claro gracias a la forma de $\chi(t)$, en la cual $\kappa_{\mathbf{S}}$ aparece explícitamente en la expresión de su transformada de Laplace. Para realizar una comparación aún más completa de estos resultados experimentales, se calculó numéricamente el valor de $\langle t_{\text{TP}} \rangle / \tau_{\mathbf{S}}$ a partir de la distribución 5.5. En este proceso, se fija un valor de $\kappa_{\mathbf{S}}$ en el rango de valores obtenidos en todos los experimentos ($1.5 \text{ pN}\mu\text{m}^{-1}$ a $3 \text{ pN}\mu\text{m}^{-1}$). Una vez determinado el valor de $\kappa_{\mathbf{S}}$, se generan distribuciones para diferentes alturas de barrera ΔU , dentro del rango de valores experimentales. Para cada posible valor de ΔU y $\kappa_{\mathbf{S}}$, se obtiene una distribución similar a la línea verde en la Figura 5.5. Luego, se realiza una integración numérica por el método de trapecios para obtener el primer momento de cada distribución. De esta manera, el resultado es una curva continua para cada valor de $\kappa_{\mathbf{S}}$ a lo largo de los valores de ΔU . En la Figura 5.7, se muestra $\langle t_{\text{TP}} \rangle / \tau_{\mathbf{S}}$ en función del logaritmo de ΔU en donde se observa la variación de esta cantidad en función de $\kappa_{\mathbf{S}}$. Esto está en contraste con los resultados en los dos fluidos Newtonianos, para los cuales $\langle t_{\text{TP}} \rangle / \tau_{\mathbf{S}}$ solamente depende de la altura de la barrera dentro del intervalo de valores de ΔU explorados, como se puede verificar en la Figura 5.7 para el agua y el glicerol al 55 % wt. Los resultados de los tiempos indican que a medida que la curvatura del potencial aumenta, el valor de $\langle t_{\text{TP}} \rangle / \tau_{\mathbf{S}}$ disminuye en comparación con barreras de

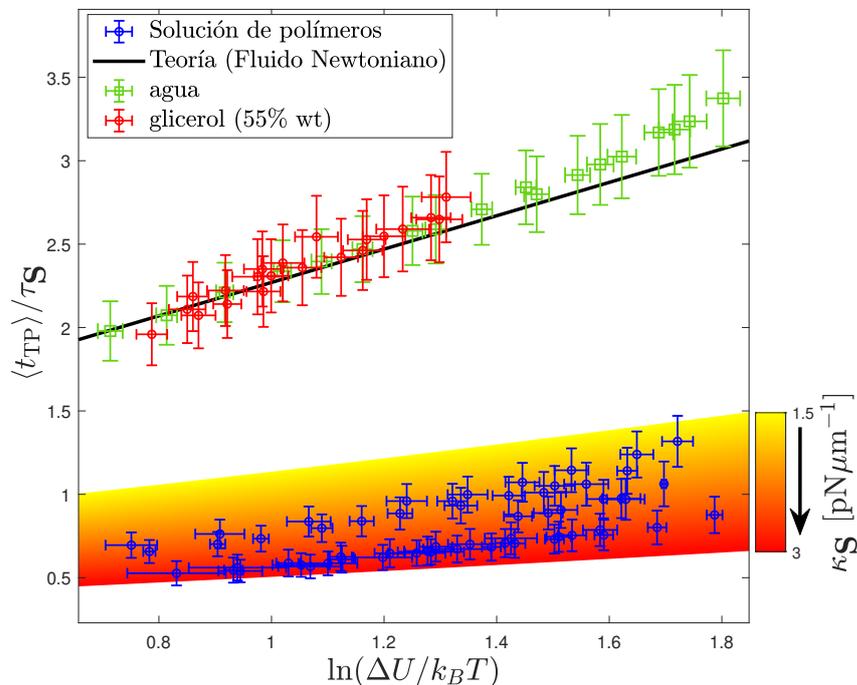


Figura 5.7: Tiempo medio de transición normalizado a través de la barrera $\langle t_{TP} \rangle / \tau_S$, en función del logaritmo de la altura de la barrera de energía. Se presentan los datos de la solución de polímeros (círculos azules). La línea oscura representa el valor teórico esperado en un fluido Newtoniano (ecuación 3.10), mientras que los cuadrados verdes y círculos rojos son los experimentos en agua y glicerol al 55 % wt, respectivamente. El mapa de color indica los resultados teóricos calculados a partir de la distribución 5.5 para el caso particular del fluido de polímeros de acuerdo al valor específico de la curvatura de la barrera, κ_S .

la misma altura pero de menor curvatura. Por ejemplo, en el caso de barreras altas y $\kappa_S = 1.5 \text{ pN}/\mu\text{m}^{-1}$, el cociente es aproximadamente 1.5, mientras que para $\kappa_S = 3.0 \text{ pN}/\mu\text{m}^{-1}$, el cociente es aproximadamente 0.5. Esto significa que al duplicar el valor de κ_S , la reducción en el cociente es tres veces menor.

Es importante notar que la reducción en los TPT medios en la solución viscoelástica de polímeros con respecto a aquellos en fluidos Newtonianos es mucho más marcada que la reducción en los tiempos medios de escape. Esto se ilustra claramente comparando los resultados presentados en la Figura 5.1 con los de la Figura 5.7, la cual que pone de manifiesto de manera más contundente el efecto de la viscoelasticidad en el sistema en la dinámica de partícula durante las transiciones activadas térmicamente entre los mínimos del potencial de doble pozo.

5.3.2. TPT en solución de micelas

A continuación, se presentan los resultados en la solución de micelas, donde se siguieron los mismos pasos descritos en la sección 5.3.1. Como ejemplo gráfico, se muestra en la Figura 5.8 la distribución experimental del TPT (histograma magenta) y su comparación con las expresiones obtenidas a partir de la ecuación 3.9 para la distribución de TPT de una partícula moviéndose en un fluido Newtoniano. Para ello se utilizaron los valores característicos de la viscosidad de la solución micelar a frecuencias bajas y altas de la tabla 4.1, es decir, $\eta_0 = 0.024$ Pa s y $\eta_\infty = 0.0013$ Pa s, los cuales son mostrados en color azul y rojo, respectivamente. Se puede observar que, en comparación con el caso de la solución de polímeros, la distribución experimental tiende a parecerse más a la distribución teórica para un fluido Newtoniano con viscosidad η_∞ , lo que implica que los tiempos promedios son mucho más cortos que los que se obtendrían con el fluido con viscosidad η_0 . A simple vista, debido a la escala, podría parecer que el resultado experimental se ajusta a la distribución correspondiente a un fluido de viscosidad η_∞ , sin embargo, en la Figura 5.8 se muestra un recuadro donde se representa una sección ampliada de la figura principal a tiempos cortos ($0 \leq t \leq 0.03$), y se puede observar que en realidad hay discrepancias notables con respecto a la distribución experimental. Este resultado más abrupto debido a la viscoelasticidad de la solución micelar está directamente relacionado con la forma de la función $\tilde{\eta}(s)$, en cuyo caso la dependencia monótonicamente decreciente con valores crecientes de la frecuencia es mucho más pronunciada que en el caso de la solución de polímeros (ver Figura 4.4).

Lo siguiente ahora es obtener la distribución teórica de TPT siguiendo el mismo proceso descrito en la sección 5.3.1, utilizando la ecuación 5.5 y la forma de la función $\chi(t)$ considerando el modelo de Carreau-Yasuda para la viscosidad en función de la frecuencia con valores de los parámetros de la Tabla 4.1, así como los respectivos valores de $\pm x_0$, $\kappa_{\mathbf{S}}$ y ΔU para cada caso experimental. Para ilustrar este resultado, se presenta un ejemplo del cálculo de esta distribución en la Figura 5.9 y su comparación con los datos experimentales y las distribuciones correspondientes a fluidos Newtonianos con viscosidades con valores en los extremos límites η_0 y η_∞ . En este resultado, podemos observar que la distribución calculada a partir de la ecuación 5.5 nuevamente concuerda con las distribuciones obtenidas experimentalmente. Estos resultados, junto con el caso de la solución de polímeros, nos proporciona una sólida evidencia de que estas distribuciones que incluyen los términos de memoria debido a la viscoelasticidad del fluido son válidas para describir adecuadamente estos procesos de activación térmica.

Siguiendo el análisis similar al caso de la solución de polímeros, el siguiente paso es calcular el valor de $\langle t_{\text{TP}} \rangle / \tau_{\mathbf{S}}$ para los diferentes potenciales ópticos creados en la solución micelar. Estos resultados se presentan en la Figura 5.10 (círculos azules). Es importante destacar que se observa una reducción aún más drástica de $\langle t_{\text{TP}} \rangle / \tau_{\mathbf{S}}$ en comparación con los resultados teóricos para un fluido Newtoniano, donde la línea continua oscura representa el valor teórico obtenido a partir de la ecuación 3.10. De la misma forma, se

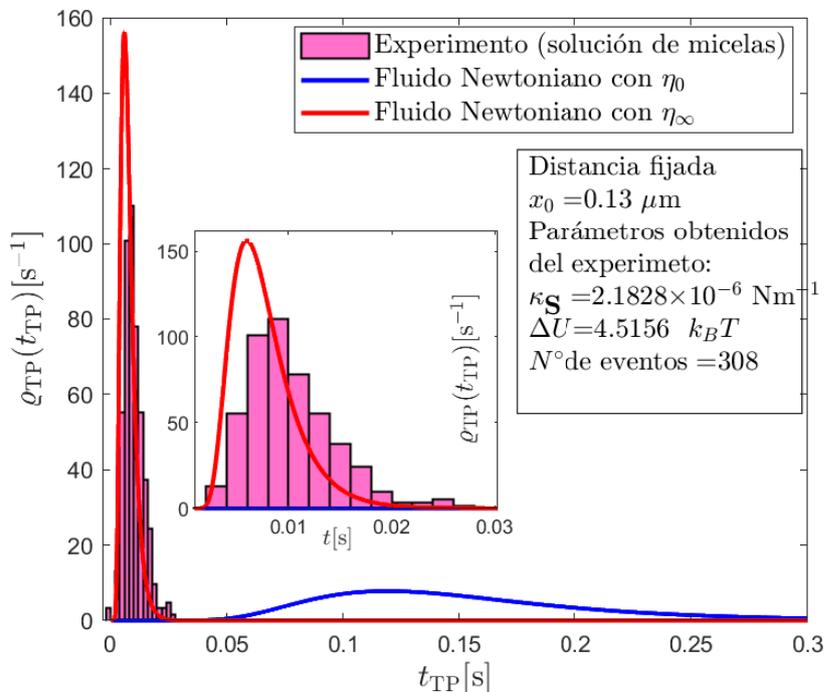


Figura 5.8: Comparación del resultado experimental para la distribución TPT en el fluido de micelas (histograma magenta) con la expresión teórica dada en la ecuación 3.9 para fluidos Newtonianos con viscosidad $\eta_0 = 0.024$ Pa s (línea azul) y $\eta_\infty = 0.0013$ Pa s (línea roja). Se observa cómo la distribución en el fluido viscoelástico muestra un comportamiento intermedio entre estos dos extremos, pero con una mayor tendencia hacia el caso de un fluido Newtoniano con viscosidad η_∞ . El recuadro es una ampliación donde se aprecia la diferencia de la distribución correspondiente a un fluido Newtoniano con viscosidad η_∞ en comparación el resultado experimental en la solución de micelas.

han incluido los resultados experimentales correspondientes a los fluidos Newtonianos agua y glicerol al 70 % wt. Ambos fluidos tienen viscosidades que se asemejan a η_∞ en el caso del agua (puntos verdes) y a η_0 en el caso del glicerol al 70 % (estrellas rojas). Es evidente que los resultados experimentales muestran una reducción significativa del cociente $\langle t_{\text{TPT}} \rangle / \tau_{\text{S}}$ debido a la viscoelasticidad del sistema en comparación con los fluidos Newtonianos.

Estos resultados concuerdan con los observados en el caso de los tiempos de escape de Kramers, donde se evidenció que la reducción de los tiempos medios de escape en la solución de micelas es aún mayor, llegando a ser el proceso de escape hasta un orden de magnitud más rápido que la solución de polímeros. Para realizar una comparación más detallada con las distribuciones de los TPT, se calculó una curva que muestra la dependencia del cociente $\langle t_{\text{TPT}} \rangle / \tau_{\text{S}}$ con el logaritmo de ΔU . Además, se varió la curvatura del potencial considerando un rango de valores de κ_{S} que abarca todos los casos

5. TIEMPOS CARACTERÍSTICOS EN PROCESOS ACTIVADOS TÉRMICAMENTE EN FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

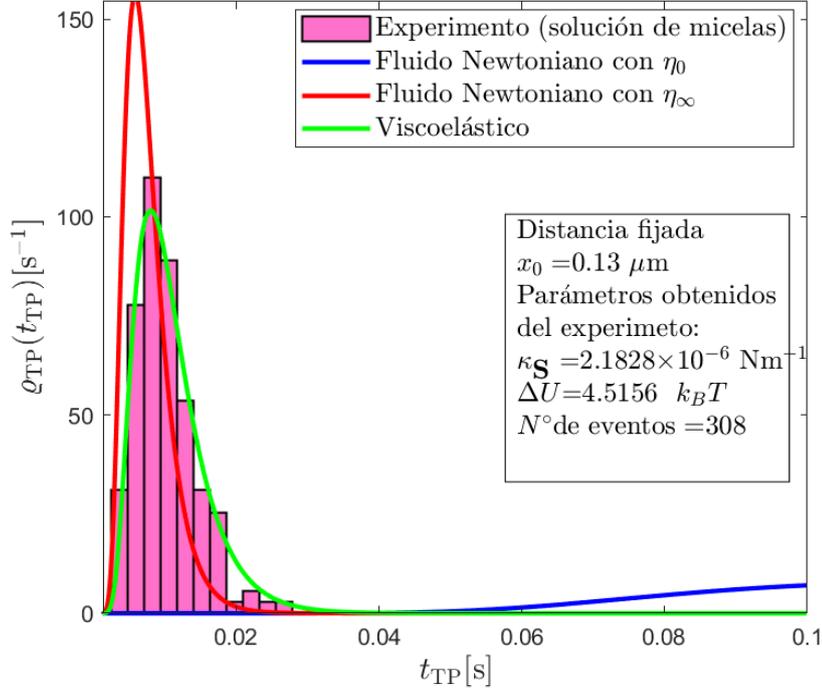


Figura 5.9: Comparación del resultado experimental para la distribución de TPT (histograma magenta) con la expresión teórica dada por 5.5 para la solución de micelas (línea verde). Se muestra cómo la distribución teórica donde se incluye la viscoelasticidad del fluido reproduce los resultados experimentales, en contraste con las distribuciones de TPT para fluidos puramente Newtonianos con viscosidades $\eta_0 = 0.024$ Pa s (línea azul) y $\eta_\infty = 0.0013$ Pa s (línea roja).

experimentales obtenidos, de manera similar a lo realizado en la sección 5.3.1 y como se ilustró en la Figura 5.7 para el caso de la solución de polímeros.

El análisis de estas curvas revela que, en el caso de la solución de micelas, la reducción en $\langle t_{TPT} \rangle / \tau_S$ es aún más pronunciada a medida que aumenta la curvatura del potencial. Por ejemplo, se puede observar que para valores extremos de barreras altas y $\kappa_S \approx 1 \text{ pN}\mu\text{m}^{-1}$, el cociente es aproximadamente 0.3, lo que indica una reducción significativa de los tiempos de transición normalizados en comparación con el cociente correspondiente a las transiciones en un fluido Newtoniano cuyo valor es alrededor de 3, como puede observarse en la figura 5.10. Este resultado sugiere que el grado de elasticidad de la solución micelar tiene un impacto aún más marcado en los tiempos de transición que la elasticidad de la solución de polímeros. Este punto de la discusión es más claro con las curvas del cociente $G'(\omega)/G''(\omega)$, donde este valor es mayor en la micelas en un rango de frecuencias de [0-230] rad/s, mientras que los polímeros empieza a ser mayor a partir de frecuencias mayores 230 rad/s. Entonces el efecto elástico en la

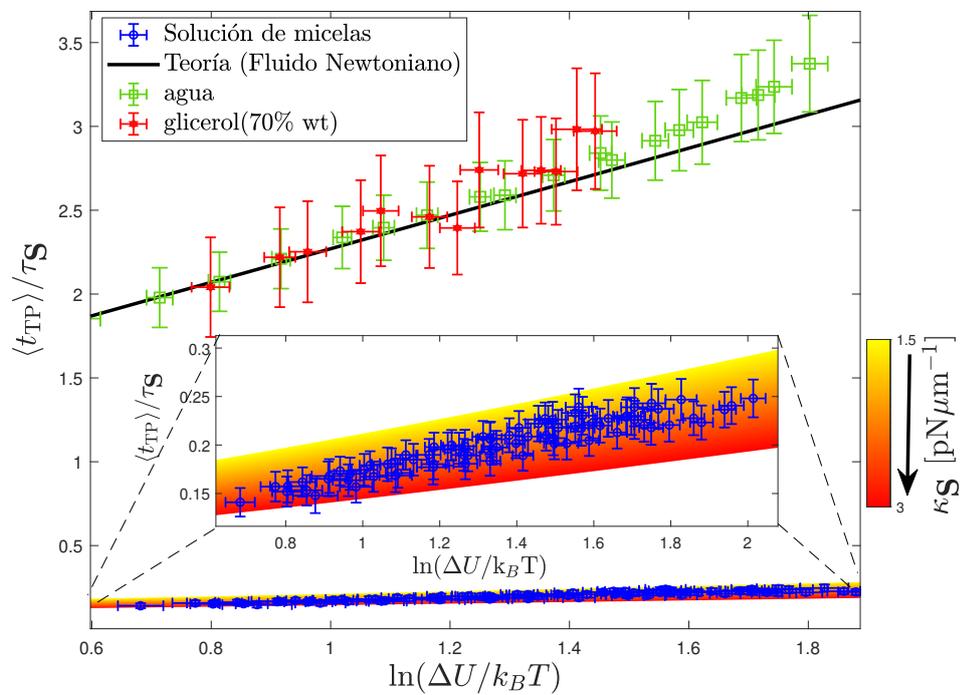


Figura 5.10: Tiempo medio de transición normalizado a través de la barrera $\langle t_{TP} \rangle / \tau_S$, en función del logaritmo de la altura de la barrera de energía. Se presentan los datos de la solución de polímeros (círculos azules). La línea oscura representa el valor teórico esperado en un fluido Newtoniano (ecuación 3.10), mientras que los cuadrados verdes y círculos rojos son los experimentos en agua y glicerol al 70% wt, respectivamente. Se muestra una ampliación donde el mapa de color indica los resultados teóricos calculados a partir de la distribución 5.5 para el caso particular del fluido de polímeros de acuerdo al valor específico de la curvatura de la barrera, κ_S .

solución de micelas es más pronunciado en estos trayectos cortos cuando la partícula cruza la barrera, lo cual puede explicarse como una mayor facilidad de almacenar y liberar energía elástica que provoca una aceleración en el proceso de cruce sobre la barrera, hecho que se observa en el comportamiento de distribuciones de los TPT en las micelas que es más cercano a lo que sería un fluido con η_∞ .

5.4. Dependencia de los TPT con la curvatura de las barreras de energía

Un resultado claro en el caso de los fluidos Newtonianos es que la relación $\langle t_{TP} \rangle / \tau_S$ solo depende logarítmicamente de la altura de la barrera de energía ΔU , para barreras

5. TIEMPOS CARACTERÍSTICOS EN PROCESOS ACTIVADOS TÉRMICAMENTE EN FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

suficientemente altas, típicamente $\Delta U \gtrsim 2k_B T$, como se muestra en la ecuación 3.10. Por lo tanto, el cociente $\langle t_{TP} \rangle / \tau_S$ como función de κ_S queda representado como una línea constante para una altura de barrera ΔU dada. Sin embargo, los resultados experimentales en los fluidos viscoelásticos de las secciones anteriores sugieren que esto no se cumple en estas situaciones. En particular, los resultados de las Figuras 5.7 y 5.10 muestran una clara dependencia del cociente $\langle t_{TP} \rangle / \tau_S$ con κ_S . Para demostrar esto, se generan curvas de nivel a un valor constante de la altura de la barrera para el cociente $\langle t_{TP} \rangle / \tau_S$ en función de κ_S a partir del cálculo numérico del primer momento de la distribución 5.5, utilizando los valores experimentales de los parámetros de cada uno de los fluidos. Dado que cada resultado experimental tiene su propio valor de κ_S , este análisis permite realizar una comparación directa del cociente $\langle t_{TP} \rangle / \tau_S$ con el resultado teórico derivado incluyendo efectos de memoria debido a la viscoelasticidad del fluido.

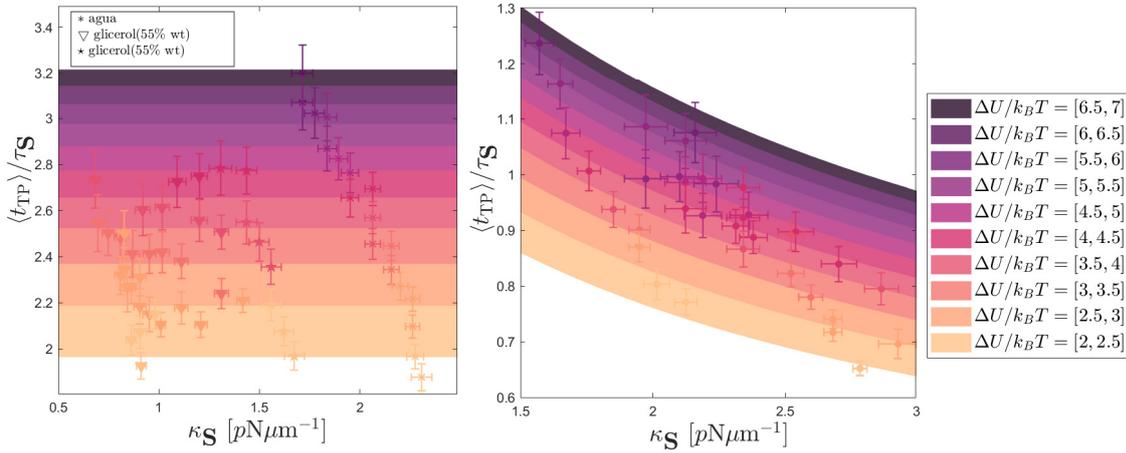


Figura 5.11: Dependencia del cociente $\langle t_{TP} \rangle / \tau_S$ en función de κ_S . a) Caso de fluidos Newtonianos, incluyen agua (*) y ambas concentraciones de glicerol (∇ y ★). Se muestran curvas teóricas agrupadas en colores en función a la altura de la barrera de acuerdo a la ecuación 3.10. b) De la misma manera que en a) se muestra el resultado experimental en función de κ_S para el caso de la solución de polímeros. Las curvas de colores indican el resultado teórico calculado para la solución de polímeros a partir de 5.5.

La Figura 5.11 ilustra lo anteriormente discutido, sobre la dependencia de $\langle t_{TP} \rangle / \tau_S$ con respecto a κ_S . En la Figura 5.11 a) se muestran los resultados de los experimentos realizados en fluidos viscosos que incluyen, agua, glicerol al 55% wt y 70% wt. De acuerdo a la ecuación 3.10, estas curvas no dependen de κ_S y su valor estará determinado por solamente por ΔU . De esta forma se graficaron curvas teóricas de nivel que abarcan cierto rango de valores de ΔU , con un ancho de $0.5 k_B T$, para el caso de fluidos Newtonianos. Los puntos experimentales fueron agrupados en familias de colores correspondientes a estos rangos de ΔU . Se observa que, tanto en los experimentos de agua como de glicerol, estos fluidos presentan un comportamiento markoviano tal que el cociente $\langle t_{TP} \rangle / \tau_S$ no varía con κ_S . Por otra parte en la Figura 5.11 b) se muestra el

resultado de las curvas de nivel teóricas calculadas por un fluido viscoelástico, en este caso la solución de polímeros. De forma similar se hacen curvas de nivel con un rango seleccionado ΔU y se agrupan los resultados experimentales en colores de acuerdo a la altura de barrera que tienen. El resultado de 5.11 b) muestra esta dependencia con κ_S tanto de los resultados experimentales como de aquellos obtenidos numéricamente a partir de la distribución teórica dada en 5.5, lo cual está ausente en el caso de trayectorias de transición en fluidos Newtoniano, como se mostró en la Figura 5.11 a). Por último, en la Figura 5.12 se muestra este mismo análisis en el caso de la dinámica de la partícula en el fluido micelar. El aspecto notorio es que la reducción en el cociente $\langle t_{TP} \rangle / \tau_S$ en la solución de micelas es mayor que en el caso de la solución de polímeros, siendo esto resultado directo del decaimiento más pronunciado de la viscosidad de la solución micelar con respecto a valores crecientes de la frecuencia.

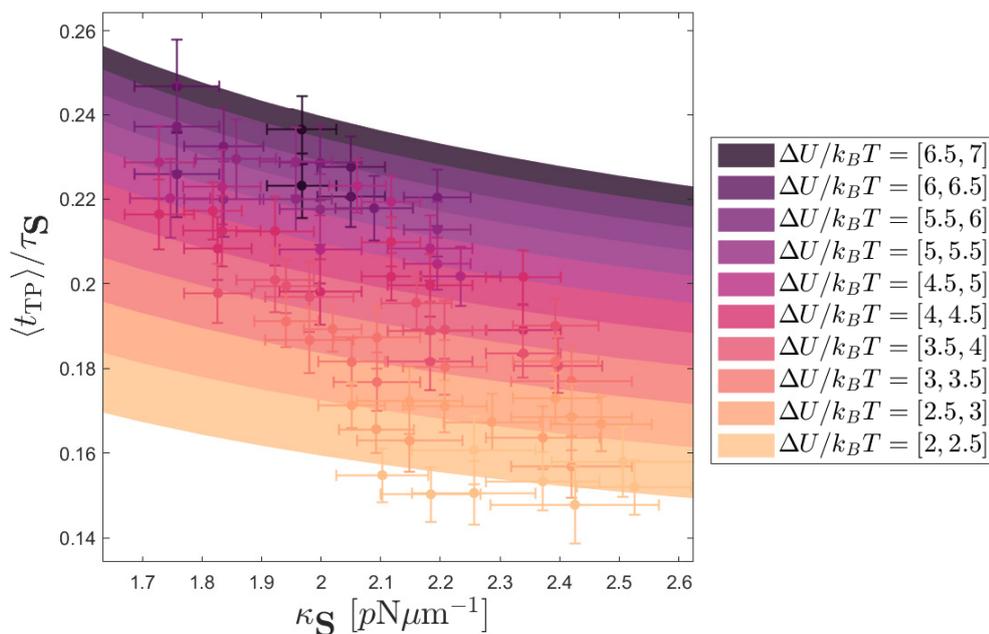


Figura 5.12: Dependencia del cociente $\langle t_{TP} \rangle / \tau_S$ en función de κ_S para el caso de la solución de micelas. De la misma manera que en la Figura 5.11 en a) se muestran mediante símbolos (círculos) los distintos valores de este cociente correspondientes a diferentes valores de κ_S y distintos valores de la altura de la barrera. Las curvas de colores indican el resultado teórico calculado para la solución de micelas a partir de 5.5.

Con base en los resultados obtenidos en este capítulo, tanto en el análisis de los tiempos de escape de Kramers como de las distribuciones TPT, se destaca de manera evidente el impacto significativo de la viscoelasticidad en el proceso de escape de una partícula en un fluido viscoelástico en comparación con la dinámica en un fluido Newtoniano. La presencia de memoria en el sistema inducida por la viscoelasticidad del fluido

5. TIEMPOS CARACTERÍSTICOS EN PROCESOS ACTIVADOS TÉRMICAMENTE EN FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

tiene un efecto notorio tanto en el tiempo medio de escape de Kramers como en la forma de las distribuciones TPT, lo que conduce a una reducción sustancial en el valor medio de estos tiempos. Estos hallazgos subrayan la importancia de la viscoelasticidad como un factor clave en la dinámica de activación térmica en sistemas confinados. Además, se destaca que la forma específica de la función $\tilde{\eta}(s)$ para cada fluido la cual caracteriza su viscoelasticidad, así como la curvatura de la barrera de energía $\kappa_{\mathbf{g}}$, desempeñan un papel fundamental en la modulación de la dinámica de la trayectorias de transición.

Conclusiones

En esta tesis, se ha llevado a cabo un estudio experimental y teórico detallado de dos tiempos característicos en el proceso de cruce de barreras energéticas en un sistema con memoria inducida por la no-Markovianidad del entorno: los tiempos medios de Kramers y los tiempos de trayecto de transición (TPT). El enfoque adoptado consistió en desarrollar un modelo que aborda específicamente el problema de una partícula Browniana inmersa en un fluido viscoelástico y sometida a un potencial de energía biestable. Los resultados clave de este trabajo son los siguientes:

- Se implementó un sistema experimental para investigar el problema de una partícula Browniana que atraviesa una barrera de energía, creado mediante dos pinzas ópticas separadas a una distancia óptima, lo que resulta en un potencial formado por dos pozos separados por una barrera de energía. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando partículas de sílice de $0.5 \mu\text{m}$ de diámetro inmersas en agua. Los resultados, tanto de los tiempos medios de Kramers como de las distribuciones de los TPT y su valor medio, validaron resultados teóricos y experimentales previamente conocidos.
- Los experimentos para el cálculo del tiempo medio de Kramers y los TPT, también se realizaron en fluidos Newtonianos con mayor viscosidad. Esto se logró mediante mezclas de glicerol a distintas concentraciones en peso (55 % wt y 70 % wt) en agua. Los resultados en estos fluidos viscosos nuevamente confirmaron las predicciones teóricas y experimentales previamente conocidas.
- Se realizaron y caracterizaron dos tipos de fluidos viscoelásticos. El primero corresponde a una solución de polímeros (**PEO** $c = 0.1 \%$ wt, peso molecular $M_w = 4 \times 10^6$ Da), y el segundo a una solución de micelas tubulares (**CPyCl** y **NaSal**, concentración equimolar $c = 5$ mM). Ambos fluidos se caracterizaron mediante técnicas de microreología utilizando una pinza óptica y una partícula coloidal de sílice con un diámetro de $d_p = 2\mu\text{m}$. Este método, que emplea la pinza óptica para determinar la viscosidad en función de la frecuencia, representa un procedimiento alternativo con ventajas sobre las técnicas microreológicas habituales con partículas libres. Las curvas de viscosidad de ambos fluidos se pueden describir y

6. CONCLUSIONES

ajustar utilizando el modelo de Carreau-Yasuda, encontrando que la solución de micelas exhibe una variación en función de la frecuencia mayor que la solución de polímeros, lo que indica un comportamiento viscoelástico más pronunciado para las micelas en comparación con los polímeros. El aspecto elástico de los fluidos se cuantifica a través del cálculo de los módulos de almacenamiento y pérdida. Los resultados de esta caracterización nos proporcionan información relevante y muy precisa sobre los efectos no markovianos a través de su kernel de fricción con memoria resultante.

- Se calculó experimentalmente el tiempo medio de Kramers de partículas coloidales inmersas en fluidos viscoelásticos, en potenciales ópticos de doble pozo a partir de sus trayectorias. Los resultados mostraron una reducción en el tiempo en comparación con la teoría conocida para un fluido Newtoniano. Se observó que dicha reducción en la solución de micelas fue significativamente mayor que en la solución de polímeros, lo que destacó la importancia de una mayor viscoelasticidad en el fluido respecto al otro. Se realizó una corrección teórica de los tiempos medios de Kramers teniendo en cuenta la memoria en la fricción, aprovechando el conocimiento del kernel de memoria derivado de la caracterización previa de ambos fluidos viscoelásticos. Estos resultados corregidos mostraron un acuerdo cuantitativo con los datos experimentales de los tiempos medios de salto. La novedad en estos resultados en comparación con trabajos anteriores radica en la consideración de kernels de memoria no monoexponenciales.
- Se obtuvieron las distribuciones de los tiempos de trayecto de transición (TPT) en experimentos con potenciales de doble pozo que involucraban partículas coloidales inmersas en fluidos viscoelásticos. Los resultados de las distribuciones en el fluido de polímeros describen un comportamiento intermedio en comparación con lo esperado teóricamente para fluidos Newtonianos con viscosidades iguales a las del solvente y al valor de corte cero. En el caso del fluido micelar, las distribuciones experimentales se asemejan al caso de un fluido Newtoniano con viscosidad igual a la del solvente. Se llevó a cabo una corrección teórica de las distribuciones TPT tomando en cuenta la memoria en la fricción. Esta corrección involucra una función definida en términos de la transformada de Laplace del kernel de memoria, el cual fue caracterizado anteriormente. Para ambos fluidos, las correcciones de las distribuciones reproducen de manera muy cercana los resultados obtenidos experimentalmente
- Se calculó el tiempo medio de las distribuciones experimentales de TPT para los fluidos viscoelásticos. Los resultados muestran una clara reducción y una tendencia completamente diferente con respecto a lo esperado en un fluido Newtoniano. Esta reducción se puede explicar mediante el grado de elasticidad en ambas soluciones de micelas y polímeros. A partir de las distribuciones teóricas obtenidas, se pudo calcular el tiempo medio, con lo que se obtuvo una curva en función de la variación de la altura de la barrera energética tomando en cuenta las curvaturas del potencial. Los resultados teóricos de estas curvas replican de manera efectiva los

resultados experimentales correspondientes. En contraste con los fluidos Newtonianos, los resultados en los fluidos viscoelásticos muestran una clara dependencia respecto a la curvatura de la barrera de energía. Esto es resultado de que, a medida que aumenta la curvatura de la barrera energética, el proceso de cruce se acelera. Este efecto no se observa en los fluidos Newtonianos, y su aparición en los fluidos viscoelásticos es una consecuencia relacionada con la dependencia de la viscosidad en función de la frecuencia.

Como conclusión general, el estudio realizado en esta tesis destaca la importancia de los efectos de memoria en la dinámica de partículas coloidales en fluidos viscoelásticos a través de potenciales de energía no lineales con multiestabilidad. Se encontró de manera experimental que la viscoelasticidad modifica los tiempos medios de Kramers y las distribuciones TPT. Considerar estos efectos de memoria debido a la viscoelasticidad es esencial para explicar las observaciones experimentales y su descripción desde un marco basado en la Ecuación Generalizada de Langevin da resultados en acuerdo cuantitativo con los experimentos realizados en este trabajo. Este estudio proporciona una contribución significativa al entendimiento de cómo los efectos de memoria modifican el proceso de cruce de barreras energéticas. En particular, este trabajo experimental proporciona evidencias de a medida que la elasticidad de un fluido aumenta, su impacto en la reducción de la dinámica de transición sobre una barrera también se intensifica, lo cual se verifica mediante resultados experimentales en dos tipos de fluidos con distinta viscoelasticidad. En particular, este trabajo experimental proporciona evidencias de que entre mayor grado de elasticidad tenga un fluido mayor será su efecto en la reducción en la dinámica de la transición sobre una barrera, lo cual se verifica mediante resultados experimentales en dos tipos de fluidos con distinta viscoelasticidad. Finalmente, los resultados experimentales y teóricos respaldan la importancia de considerar estos factores en la modelización y comprensión de sistemas físicos, químicos y biológicos sujetos a transiciones por activación térmica.

Como trabajo a futuro quedan distintas cuestiones, por ejemplo abordar experimentalmente esta dinámica de cruce con partículas activas [14, 15, 86], modificaciones a estos tiempos de transición para el caso de barreras de energéticas muy pequeñas [87–89] y el estudio de transiciones activadas térmicamente de partículas anisotrópicas.

Teoría complementaria

A.1. Equivalencia de la frecuencia de memoria normalizada

Retomemos la forma de calcular el factor Ω 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 2.20, 2.23 y 2.42. Particularmente todas las expresiones tienen su origen en la segunda expresión de 2.20 dada por,

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

donde $\tilde{\Gamma}$ 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, $\chi_v(t) = m\mathcal{L}^{-1}[\tilde{\rho}(s)]$,

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

donde esta función presenta polos que son las raíces del denominador. Para entender esta expresión y lo que podría significar 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 $\mathcal{L}[x(t)] = x(s)$, el resultado final sería el de la ecuación A.3. Entonces los polos de esta ecuación son los mismos que el de una partícula en un potencial parabólico invertido, entonces lo ideal sería que la parte real de algunos de los

polos sea positiva. La parte imaginaria de la raíz con la parte real mas grande debe de ser cero, de lo contrario, el movimiento de larga duración aparecería como una oscilación entre los dos lados de la barrera de potencial [32].

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 2.20, 2.23 y 2.42, 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 2.23. El calculo explicito 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,

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

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,

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

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,

$$\begin{aligned} \bar{\gamma}(t) &= -m2 \left[(M_0 - 2)t^{-1} + 2s_0 \right], \\ \bar{\kappa}(t) &= -ms_0^2, \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

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. Cálculo de transformada de Laplace del MSD

La ecuación 4.8 requiere el cálculo de la transformada de Laplace del Desplazamiento Cuadrático Medio (MSD) en función de la frecuencia. Dado que en este caso consideramos únicamente frecuencias positivas ($s > 0$), todas ellas son valores reales, y conocemos la constante κ . Por lo tanto, podemos calcular la transformada de Laplace del MSD de la siguiente manera,

$$\mathcal{L} [\langle |\Delta x(t)|^2 \rangle] = \langle |\Delta \tilde{x}(s)|^2 \rangle, \quad (\text{A.21})$$

sin embargo, es importante tener en cuenta algunas consideraciones al calcular numéricamente la transformada de Laplace de $\langle |\Delta x(t)|^2 \rangle$, ya que en principio sería necesario tener una trayectoria de partícula de duración infinita para determinar completamente la dependencia de $\langle |\Delta x(\tau)|^2 \rangle$ en τ durante el intervalo $0 \leq \tau < \infty$, de acuerdo con la definición de $\langle |\Delta \tilde{x}(s)|^2 \rangle$. Consideramos entonces propiedades de equilibrio sobre el MSD, la primera es determinar, $\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle |\Delta x(\tau)|^2 \rangle = \lim_{s \rightarrow 0} s \langle |\Delta \tilde{x}(s)|^2 \rangle$,

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{2k_B T s}{s^2 [ms + \tilde{\Gamma}(s) + \kappa s^{-1}]} = \frac{2k_B T}{\kappa}, \quad (\text{A.22})$$

de acuerdo al resultado 4.11. Por otro lado es claro que, $\langle |\Delta x(0)|^2 \rangle = 0$.

Utilizando la propiedad de las transformadas de Laplace, $\int_0^\infty e^{-s\tau} \frac{d}{d\tau} f(\tau) d\tau = s\tilde{f}(s) - f(0)$, podemos escribir el MSD en el espacio de frecuencias como,

$$\langle |\Delta \tilde{x}(s)|^2 \rangle = \frac{1}{s} \langle |\Delta x(0)|^2 \rangle + \frac{1}{s} \int_0^\infty e^{-s\tau} \frac{d}{d\tau} \langle |\Delta x(\tau)|^2 \rangle d\tau, \quad (\text{A.23})$$

$$= -\frac{1}{s} \int_0^\infty \frac{d}{d\tau} (e^{-s\tau}) \langle |\Delta x(\tau)|^2 \rangle d\tau, \quad (\text{A.24})$$

donde se realizó una integración por partes en A.24. Considerando una discretización del tiempo como se describe en la ecuación A.24, donde el tiempo se define como $\tau_j = (j-1)\delta t$, con $j = 1, 2, \dots$, y δt es el inverso de la frecuencia de adquisición en el experimento, el Desplazamiento Cuadrático Medio (MSD) en el espacio de Laplace se calcula como se muestra a continuación,

$$\langle |\Delta \tilde{x}(s)|^2 \rangle = \frac{1}{s} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\langle \Delta x_{j-1}^2 \rangle + \langle \Delta x_j^2 \rangle}{2} (e^{-s\tau_{j-1}} - e^{-s\tau_j}) \quad (\text{A.25})$$

$$= \frac{1}{s} \sum_{j=1}^N \frac{\langle \Delta x_{j-1}^2 \rangle + \langle \Delta x_j^2 \rangle}{2} (e^{-s\tau_{j-1}} - e^{-s\tau_j}) + \frac{2k_B T}{s\kappa} e^{-s\tau_N}, \quad (\text{A.26})$$

. Para fines prácticos y computacionales, esta suma se suele truncar en un número finito

de términos, digamos N . Por lo tanto, la expresión se simplifica de la siguiente manera,

$$\begin{aligned}
\sum_{j=N+1}^{\infty} \frac{\langle \Delta x_{j-1}^2 \rangle + \langle \Delta x_j^2 \rangle}{2} (e^{-s\tau_{j-1}} - e^{-s\tau_j}) &= \frac{2k_B T}{\kappa} \sum_{j=N+1}^{\infty} [e^{-s\tau_N} - e^{-s\tau_{N+1}} \\
&\quad + e^{-s\tau_{N+1}} - e^{-s\tau_{N+2}} \\
&\quad + e^{-s\tau_{N+2}} - \dots], \\
&= \frac{2k_B T}{\kappa} e^{-s\tau_N}, \tag{A.27}
\end{aligned}$$

donde $\langle \Delta x_j^2 \rangle$ representa el valor del MSD calculado en el tiempo τ_j . El número entero N se elige de tal manera que $\langle \Delta x_N^2 \rangle$ haya convergido al valor asintótico $\langle |\Delta x(\tau \rightarrow \infty)|^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\kappa}$. Esto implica que, para todo $j \geq N$, $\langle \Delta x_j^2 \rangle$ toma el valor constante de $\frac{2k_B T}{\kappa}$.

En el cálculo anterior, hemos utilizado el hecho de que todos los términos con $j \geq N+1$ se cancelan en pares, lo que simplifica la expresión al término único correspondiente a $j = N$. Esta simplificación es posible debido a la convergencia del Desplazamiento Cuadrático Medio (MSD) a un valor asintótico. Es importante destacar que la expresión [A.26](#) solo requiere el conocimiento de los primeros N valores discretos del MSD para calcular la transformada de Laplace correspondiente para $s > 0$. Además, dado que todos los términos en la suma del lado derecho de [A.26](#) son positivos, se deduce que,

$$\frac{2k_B T}{s \langle |\Delta \tilde{x}(s)|^2 \rangle} < \kappa e^{s\tau_N}, \tag{A.28}$$

para cualquier frecuencia $s > 0$. Esta desigualdad establece una limitación en la frecuencia mínima que se puede resolver de manera confiable en la práctica, de acuerdo con la relación generalizada de Stokes-Einstein (ecuación [4.8](#)). De hecho, implica que $6\pi a s \tilde{\eta}(s) < \kappa (e^{s\tau_N} - 1)$, lo que a su vez requiere que $s\tau_N \gtrsim 1$ para un valor fijo de κ a fin de resolver el régimen de baja frecuencia de $\tilde{\eta}(s)$, que es una función monótonamente decreciente de s . Por lo tanto, la frecuencia mínima que se puede resolver con confiabilidad se elige como $s_{\text{mín}} = (N\delta t)^{-1}$, mientras que la frecuencia máxima se establece simplemente mediante la frecuencia de muestreo de adquisición del experimento, es decir, $s_{\text{máx}} = \delta t^{-1}$. Por lo tanto, la ecuación [A.26](#) proporciona la base para el cálculo de la viscosidad dependiente de la frecuencia del fluido, así como el cálculo del kernel de memoria experimentado por la partícula atrapada en el rango de frecuencia $[s_{\text{mín}}, s_{\text{máx}}]$, todo ello a partir de los datos experimentales de la evolución temporal estocástica de la posición de la partícula.

Caracterización de fluidos viscosos

Para determinar la viscosidad de un fluido Newtoniano se puede hacer uso de una partícula atrapada una pinza óptica, lo que aproximará un confinamiento de un potencial cuadrático. Considerando una partícula unidimensional confinada en un potencial cuadrático $U(x) = \kappa x_0^2/2$, de acuerdo a la expresión de la ecuación 2.13, si tomamos el régimen sobreamortiguado $m \rightarrow 0$, entonces,

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

por lo que en un experimento de una partícula confinada, si calculamos el Desplazamiento Cuadrático Medio (MSD), podemos conocer el valor de la viscosidad haciendo un ajuste de la función B.1.

Para los experimentos se utilizó una partícula de sílice de $d_p = 2 \mu\text{m}$ diluidas aproximadamente a una partícula nanolitro. Usando el sistema experimental del capítulo 3 y especificado en la Figura 3.3, donde para tener una sola pinza óptica basta con bloquear un brazo del divisor de haz. Se realizaron los experimentos a una frecuencia de muestreo de $f_s = 2000 \text{ hz}$ con tiempo de adquisición de $600 \mu\text{s}$, durante un tiempo de grabación de 25 minutos aproximadamente. En las Figuras B.1 y B.2 se muestran en a) una sección de la trayectoria de la partícula confinada. En b) la distribución de equilibrio y el potencial de los experimentos donde se obtiene el valor de κ . En c) el MSD con el ajuste de acuerdo a la ecuación B.1 de donde se obtiene el valor de η_0 para ambos fluidos. Para el caso del fluido a 55 % la temperatura ambiente se registró en $T = 20.9 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que para el fluido a 70 % la temperatura fue de $T = 21.5 \text{ }^\circ\text{C}$. La constante κ de cada pinza fue calculada con valores de $\kappa = 1.9 \pm 0.006 \times 10^{-7} \text{ N m}^{-1}$ y $\kappa = 1.49 \pm 0.004 \times 10^{-7} \text{ N m}^{-1}$ para 55 % y 70 % respectivamente.

B. CARACTERIZACIÓN DE FLUIDOS VISCOSOS

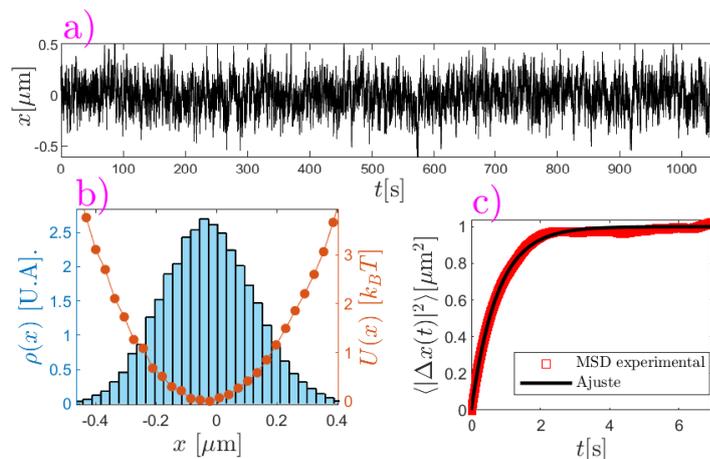


Figura B.1: Experimento de partícula en potencial armónico confinante con glicerol a 55%. a) Ejemplo de la evolución temporal estocástica de la coordenada x de la partícula. b) Función de densidad de probabilidad de la posición de la partícula, x (histograma azul) y perfil experimental del potencial (puntos naranjas). c) MSD resultante a partir de la trayectoria mostrada en a) (puntos rojos). La línea continua oscura muestra el ajuste del MSD de acuerdo a la ecuación B.1. La viscosidad determinada fue de $\eta_0 = 0.0076 \pm 0.0017$

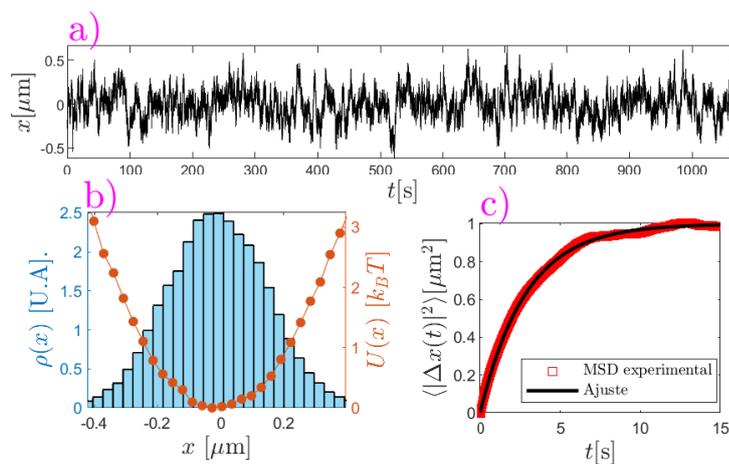


Figura B.2: Experimento de partícula en potencial armónico confinante con glicerol a 70%. a) Ejemplo de la evolución temporal estocástica de la coordenada x de la partícula. b) Función de densidad de probabilidad de la posición de la partícula, x (histograma azul) y perfil experimental del potencial (puntos naranjas). c) MSD resultante a partir de la trayectoria mostrada en a) (puntos rojos). La línea continua oscura muestra el ajuste del MSD de acuerdo a la ecuación B.1. La viscosidad determinada fue de $\eta_0 = 0.023 \pm 0.0022$

Bibliografía

- [1] 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. [1](#), [2](#), [31](#), [40](#), [43](#), [46](#), [50](#), [77](#)
- [2] 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] 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.
- [4] 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.
- [5] 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. [2](#)
- [6] 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. [1](#)
- [7] 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. [1](#)
- [8] H. Kramers, “Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions,” *Physica*, vol. 7, pp. 284–304, Apr. 1940. [1](#), [2](#), [14](#), [16](#), [17](#), [18](#), [22](#)
- [9] N. Kiesel and E. Lutz, “Nanoparticles jumping high,” *Nature Nanotechnology*, vol. 12, pp. 1119–1120, Dec. 2017. [2](#)

- [10] A. M. Berezhkovskii, L. Dagdug, and S. M. Bezrukov, “Exact solutions for distributions of first-passage, direct-transit, and looping times in symmetric cusp potential barriers and wells,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 123, no. 17, pp. 3786–3796, 2019. PMID: 30964994. [2](#)
- [11] 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. [2](#), [31](#), [46](#), [77](#)
- [12] 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. [3](#)
- [13] 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. [3](#)
- [14] 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. [3](#), [95](#)
- [15] 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. [3](#), [95](#)
- [16] 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. [3](#)
- [17] 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. [3](#), [26](#)
- [18] A. Einstein, “Investigation on the theory, the brownian movement,” -, p. 11, -. [5](#)
- [19] 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. [5](#)
- [20] P. A. Gagniuc, *Markov chains: from theory to implementation and experimentation*. non, 2017. OCLC: 982373850. [6](#)
- [21] M. Doi and S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*. Internat. Ser. Mono. Phys., Oxford: Oxford Univ. Press, 1986. [6](#)
- [22] R. Zwanzig, “Nonlinear generalized Langevin equations,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 9, pp. 215–220, Nov. 1973. [7](#)

-
- [23] R. Kubo, “The fluctuation-dissipation theorem,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 29, pp. 255–284, Jan. 1966. [7](#)
- [24] T. M. Squires and T. G. Mason, “Fluid Mechanics of Microrheology,” *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 42, pp. 413–438, Jan. 2010. [10](#), [55](#), [56](#), [67](#)
- [25] S. A. Adelman, “Fokker–Planck equations for simple non-Markovian systems,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 64, pp. 124–130, Jan. 1976. [11](#), [12](#), [13](#)
- [26] 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. [11](#), [18](#), [21](#), [22](#)
- [27] P. Hanggi, “Escape from a metastable state,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 42, pp. 105–148, Jan. 1986. [11](#), [17](#), [18](#), [19](#), [20](#)
- [28] S. Okuyama and D. W. Oxtoby, “The generalized Smoluchowski equation and non-Markovian dynamics,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 84, no. 10, pp. 5824–5829, 1986. [11](#), [14](#)
- [29] 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. [11](#)
- [30] 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. [11](#)
- [31] 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. [14](#)
- [32] 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. [21](#), [98](#)
- [33] N. Van Kampen, “Chapter vii - chemical reactions,” in *Stochastic Processes in Physics and Chemistry (Third Edition)* (N. Van Kampen, ed.), North-Holland Personal Library, pp. 166–192, Amsterdam: Elsevier, third edition ed., 2007. [22](#)
- [34] N. Zijlstra, D. Nettel, 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. [22](#), [50](#), [52](#)
- [35] B. W. Zhang, D. Jasnow, and D. M. Zuckerman, “Transition-event durations in one-dimensional activated processes,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, p. 074504, 02 2007. [26](#)
- [36] S. Chaudhury and D. E. Makarov, “A harmonic transition state approximation for the duration of reactive events in complex molecular rearrangements,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 133, p. 034118, 07 2010. [26](#)
-

- [37] H. S. Chung, J. M. Louis, and W. A. Eaton, “Experimental determination of upper bound for transition path times in protein folding from single-molecule photon-by-photon trajectories,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106, no. 29, pp. 11837–11844, 2009. [29](#)
- [38] G. Hummer, “From transition paths to transition states and rate coefficients,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, pp. 516–523, 12 2003. [29](#)
- [39] M. Šiler and P. Zemánek, “Particle jumps between optical traps in a one-dimensional (1d) optical lattice,” *New Journal of Physics*, vol. 12, p. 083001, aug 2010. [31](#)
- [40] S.-H. Lee, K. Ladavac, M. Polin, and D. G. Grier, “Observation of flux reversal in a symmetric optical thermal ratchet,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, p. 110601, Mar 2005. [31](#)
- [41] L. Rondin, J. Gieseler, F. Ricci, R. Quidant, C. Dellago, and L. Novotny, “Direct measurement of kramers turnover with a levitated nanoparticle,” *Nature nanotechnology*, vol. 12, no. 12, pp. 1130–1133, 2017. [31](#)
- [42] K. Hayashi, S. de Lorenzo, M. Manosas, J. M. Huguët, and F. Ritort, “Single-molecule stochastic resonance,” *Phys. Rev. X*, vol. 2, p. 031012, Aug 2012. [31](#)
- [43] A. Ashkin, “Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure,” *Physical Review Letters*, vol. 24, pp. 156–159, Jan. 1970. [32](#)
- [44] A. Ashkin, “Optical trapping and manipulation of neutral particles using lasers,” *Opt. Photon. News*, vol. 10, p. 41, May 1999. [32](#), [36](#)
- [45] 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. [32](#), [33](#)
- [46] 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. [32](#), [33](#)
- [47] M. Wang, H. Yin, R. Landick, J. Gelles, and S. Block, “Stretching dna with optical tweezers,” *Biophysical Journal*, vol. 72, no. 3, pp. 1335–1346, 1997. [32](#)
- [48] A. T. O’Neil, I. MacVicar, L. Allen, and M. J. Padgett, “Intrinsic and extrinsic nature of the orbital angular momentum of a light beam,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, p. 053601, Jan 2002. [32](#)
- [49] T. L. Gustavson, A. P. Chikkatur, A. E. Leanhardt, A. Görlitz, S. Gupta, D. E. Pritchard, and W. Ketterle, “Transport of bose-einstein condensates with optical tweezers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, p. 020401, Dec 2001. [32](#)
- [50] P. H. Jones, O. M. Maragò, and G. Volpe, *Optical Tweezers: Principles and Applications*. Cambridge University Press, 2015. [33](#)

-
- [51] 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, K. Volke-Sepúlveda, and G. Volpe, “Optical tweezers — from calibration to applications: a tutorial,” *Adv. Opt. Photon.*, vol. 13, pp. 74–241, Mar 2021. [36](#), [40](#)
- [52] 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. [37](#)
- [53] S. V. Franklin and M. D. Shattuck, *Handbook of granular materials*. CRC Press, 2016. [37](#)
- [54] 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. [38](#)
- [55] 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. [40](#), [73](#), [75](#), [76](#)
- [56] A. Simon and A. Libchaber, “Escape and synchronization of a Brownian particle,” *Physical Review Letters*, vol. 68, pp. 3375–3378, jun 1992. [43](#)
- [57] A. M. Berezhkovskii, L. Dagdug, and S. M. Bezrukov, “Peculiarities of the mean transition path time dependence on the barrier height in entropy potentials,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 124, no. 12, pp. 2305–2310, 2020. PMID: 32176487. [48](#)
- [58] 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](#), [66](#)
- [59] R. G. Larson, “The structure and rheology of complex fluids,” *New York: Oxford University Press*, 1999. [56](#)
- [60] 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. [57](#)
- [61] 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. [57](#)
- [62] R. Zwanzig and M. Bixon, “Hydrodynamic theory of the velocity correlation function,” *Phys. Rev. A*, vol. 2, pp. 2005–2012, Nov 1970. [58](#)

- [63] 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. [58](#)
- [64] J. Szymański, A. Patkowski, A. Wilk, P. Garstecki, and R. Holyst, “Diffusion and viscosity in a crowded environment: from nano- to macroscale,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 51, pp. 25593–25597, 2006. PMID: 17181192. [58](#)
- [65] K. Makuch, R. Holyst, T. Kalwarczyk, P. Garstecki, and J. Brady, “Diffusion and flow in complex liquids †,” *Soft Matter*, vol. 16, 11 2019. [58](#)
- [66] K. W. Ebagninin, A. Benchabane, and K. Bekkour, “Rheological characterization of poly(ethylene oxide) solutions of different molecular weights,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 336, no. 1, pp. 360–367, 2009. [60](#), [63](#)
- [67] H. Lee, R. M. Venable, A. D. MacKerell, and R. W. Pastor, “Molecular dynamics studies of polyethylene oxide and polyethylene glycol: Hydrodynamic radius and shape anisotropy,” *Biophysical Journal*, vol. 95, no. 4, pp. 1590–1599, 2008. [60](#)
- [68] D. Gaudino, R. Pasquino, J. Stellbrink, N. Szekely, 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. [61](#)
- [69] 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.
- [70] J. F. Berret, J. Appell, and G. Porte, “Linear rheology of entangled wormlike micelles,” *Langmuir*, vol. 9, no. 11, pp. 2851–2854, 1993. [61](#)
- [71] C. A. Dreiss, “Wormlike micelles: where do we stand? recent developments, linear rheology and scattering techniques,” *Soft Matter*, vol. 3, pp. 956–970, 2007. [61](#)
- [72] K. Yasuda, R. C. Armstrong, and R. E. Cohen, “Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes,” *Rheologica Acta*, vol. 20, pp. 163–178, 1981. [62](#)
- [73] M. M. Cross, “Relation between viscoelasticity and shear-thinning behaviour in liquids,” *Rheologica Acta*, vol. 18, pp. 609–614, 1979. [63](#)
- [74] 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. [63](#)
- [75] M. Grimm, S. Jeney, and T. Franosch, “Brownian motion in a maxwell fluid,” *Soft Matter*, vol. 7, pp. 2076–2084, 2011. [63](#)

-
- [76] T. M. Squires and T. G. Mason, “Fluid mechanics of microrheology,” *Annual review of fluid mechanics*, vol. 42, pp. 413–438, 2010. [66](#), [67](#)
- [77] F. Darabi, B. R. Ferrer, and J. R. Gomez-Solano, “Stochastic energetics of a colloidal particle trapped in a viscoelastic bath,” *New Journal of Physics*, vol. 25, p. 103021, oct 2023. [68](#)
- [78] P. C. Bressloff and J. M. Newby, “Stochastic models of intracellular transport,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 85, pp. 135–196, Jan 2013. [71](#)
- [79] I. Golding and E. C. Cox, “Physical nature of bacterial cytoplasm,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 098102, Mar 2006. [71](#)
- [80] 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. [71](#)
- [81] G. Guigas, C. Kalla, and M. Weiss, “Probing the nanoscale viscoelasticity of intracellular fluids in living cells,” *Biophysical journal*, vol. 93, pp. 316–23, 08 2007. [71](#)
- [82] R. F. B. Alejandro, “Transiciones activadas térmicamente de partículas brownianas en fluidos viscoelásticos,” *Universidad Nacional Autónoma de México*, 2021. [73](#), [75](#), [76](#)
- [83] J. B. Segur and H. E. Oberstar, “Viscosity of glycerol and its aqueous solutions,” *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 43, no. 9, pp. 2117–2120, 1951. [77](#)
- [84] T. McClure, “Numerical inverse laplace transform,” *MATLAB Central File Exchange*, September 25, 2023. [83](#)
- [85] J. Abate and W. Whitt, “A unified framework for numerically inverting laplace transforms,” *INFORMS Journal on Computing*, vol. 18, no. 4, pp. 408–421, 2006. [83](#)
- [86] E. Woillez, Y. Kafri, and N. S. Gov, “Active trap model,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 124, p. 118002, Mar 2020. [95](#)
- [87] 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. [95](#)
- [88] 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.
- [89] 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. [95](#)