# Suspensiones Coloidales

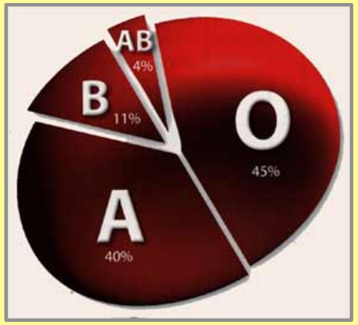
2015-1

L. Yeomans

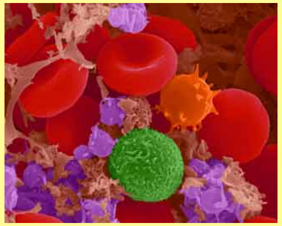
# Contenido

# i. Introducción

# Coloides conocidos




Sangre




Productos
Farmacéuticos


Alimentos

Productos
industriales

Etc...

# Galería de Coloideros.....

Robert Brown (1828)

*"..Remarks on active molecules....estan vivas?"*

Thomas Graham (1861)

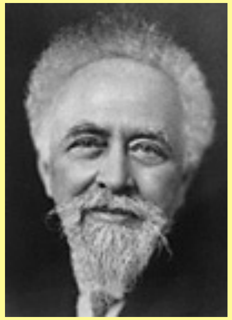
*"...les llamaremos COLOIDES"*

Albert Einstein (1906)

*"...movimiento Browniano...relación de Stokes-Einstein"*

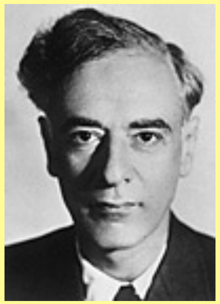
Paul Langevin (1908)

*"..la Ecuación de Langevin.."*



Jean B. Perrin (1926)

*"...por su trabajo sobre la estructura discontinua de la materia....."*



Lev D. Landau (1948)

*"..Potencial DLVO ..con L de Landau.."*

# Cárácterísticas y Curiosidades
(anexo)

# ii. Movimiento Browniano de una partícula coloidal

(difusión libre)

(dilución infinita)

# Movimiento Browniano

## (I) Descripción.

Consideremos una macropartícula (partícula browniana, coloide, también referidas así) de diámetro del orden de $\mu m$, inmersa en un líquido.

la separación de escalas de tiempo entre las partículas del solvente (líquido) y la partícula suspendida (macropartícula) permite describir el movimiento de ésta con la ecuación de Langevin:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\gamma\vec{v} + \vec{f}(t) \qquad (1)$$

Interacción Sistemática (Carácter Hidrodinámico)

Interacción aleatoria (Caracter aleatorio)

Características de las interacciones:

→ Hidrodinámicas: Partícula Browniana en un medio viscoso:
Fuerza de Stokes:

$$\vec{F}_s = -\gamma \vec{v}$$

donde:

$\gamma$ → Coeficiente de fricción

$$\gamma = 6\pi\eta a \qquad (2)$$

$\eta$ → Viscosidad del Solvente
$a$ → Radio de la partícula browniana supuesta esférica.

→ Estocástica: Producto de las multiples colisiones de las partículas del solvente sobre la Macropartícula. Provoca en ella el movimiento errático que se modula como Ruido Blanco:

$$i) \ \langle \vec{f}(t) \rangle = 0$$

$$ii) \ \langle f(t) f(t') \rangle = \mathbb{G} \, \delta(t - t') \qquad (3)$$

donde:

$\mathbb{G}$ → Intensidad de la fuerza fluctuante

Como consecuencia de la presencia de la fuerza aleatoria:

$\vec{r}$ y $\vec{p}$ serán variables aleatorias

La ec. de Langevin (1) no tendrá sentido sin la especificación de la fuerza fluctuante dadas en (3).

i) $\langle \vec{f}(t) \rangle = 0$

ii) $\langle f(t) f(t') \rangle = G\, \delta(t-t')$

## II Solución de la Ec. de Langevin en una dimensión.

Por sencillez ilustremos el procedimiento para el caso unidimensional.

Veamos: Denotemos por $p$ y $x$ al momento y coordenada de la macro-partícula:

La Ec. de Langevin unidimensional se escribe de (1) como:

$$\frac{dp}{dt} = -\gamma v + f(t) \qquad (1')$$

donde: $v$ y $f(t)$ corresponderían a la velocidad y la fuerza fluctuante unidimensionales.

→ Ecuación del Momento $p(t)$ o $v(t)$

Haremos uso del Método de Transformaciones de Laplace. Así, escribimos:

$$\mathcal{L}\left\{\frac{dp(t)}{dt}\right\} = -\gamma\,\mathcal{L}\{v(t)\} + \mathcal{L}\{f(t)\} \quad (4)$$

Como: $\mathcal{L}\left\{\frac{dp(t)}{dt}\right\} = s\,p(s) - p_0$

$$\mathcal{L}\{v(t)\} = v(s)$$

$$\mathcal{L}\{f(t)\} = f(s)$$

entonces:

$$s\,p(s) - p_0 = -\gamma\,v(s) + f(s) \qquad (5)$$

o bien:

$$M s v(s) - M v_0 = -\gamma (v(s)) + f(s)$$

$$M\left[s v(s) - v_0\right] = -\gamma v(s) + f(s)$$

$$v(s)\left[s + \frac{\gamma}{M}\right] = v_0 + \frac{1}{M} f(s)$$

$\therefore$

$$v(s) = v_0\left(\frac{1}{s+\gamma/M}\right) + \frac{f(s)}{M}\left(\frac{1}{s+\gamma/M}\right) \qquad (6)$$

Aplicando la Transformada Inversa de Laplace a (6):

$$\mathcal{L}^{-1}\{v(s)\} = v_0\, \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{1}{s+\gamma/M}\right\} + \frac{1}{M}\, \mathcal{L}^{-1}\left\{f(s)\left(\frac{1}{s+\gamma/M}\right)\right\} \quad (7)$$

Como:

$$\mathcal{L}^{-1}\{v(s)\} = v(t)$$

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{\left(\frac{1}{s+\gamma/M}\right)\right\} = e^{-\frac{\gamma}{M}t}$$

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{f(s)\cdot\left(\frac{1}{s+\gamma/M}\right)\right\} = \int_0^t f(t')\,e^{-\frac{\gamma}{M}(t-t')}\,dt'$$

Entonces la ec. (7) se escribe como:

$$v(t) = v_0\,e^{-\frac{\gamma}{M}t} + \frac{1}{M}\int_0^t f(t')\,e^{-\frac{\gamma}{M}(t-t')}\,dt' \qquad (8)$$

o bien

$$v(t) = v_0\,e^{-\frac{\gamma}{M}t} + \frac{e^{-\frac{\gamma}{M}t}}{M}\int_0^t f(t')\,e^{\frac{\gamma}{M}t'}\,dt' \qquad (8')$$

o en términos de los momentos:

$$p(t) = p_0 e^{-\frac{\gamma}{\mu}t} + e^{-\frac{\gamma}{\mu}t}\int_0^t f(t')e^{\frac{\gamma}{\mu}t'}dt' \qquad (8'')$$

Así mismo:

$$p(t) - p_0 e^{-\frac{\gamma}{\mu}t} = \int_0^t f(t')e^{-\frac{\gamma}{\mu}(t-t')}dt'$$

Denotando por:

$$\xi_1 \equiv \int_0^t f(t')e^{-\frac{\gamma}{\mu}(t-t')}dt' \qquad (9)$$

tendremos que:

$$p(t) - p_0 e^{-\frac{\gamma}{\mu}t} = \xi_1(t) \qquad (10)$$

observe que el ingrediente aleatorio se encuentra contenido en $\xi_1(t)$ ya que depende de la fuerza fluctuante. Regresaremos más adelante a las ecuaciones (9) y (10).

→ Ecuación de la Coordenada $x(t)$.

De la ec. (8) y sabiendo que:

$$v(t) = \frac{dx(t)}{dt}$$

escribimos:

$$\frac{dx(t)}{dt} = v_0 e^{-\frac{\gamma}{M}t} + \frac{1}{M}\int_0^t f(t')e^{-\frac{\gamma}{M}(t-t')}dt' \quad (11)$$

Aplicando la Transformada de Laplace a la ec. (11) escribimos:

$$\mathcal{L}\left\{\frac{dx(t)}{dt}\right\} = v_0 \mathcal{L}\left\{e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right\} + \frac{1}{M}\mathcal{L}\left\{\int_0^t f(t')e^{-\frac{\gamma}{M}(t-t')}dt'\right\} \quad (12)$$

Como:

$$\mathcal{L}\left\{\frac{dx(t)}{dt}\right\} = sX(s) - x_0$$

$$\mathcal{L}\{e^{-\frac{\gamma}{M}t}\} = \frac{1}{s+\gamma/M}$$

$$\mathcal{L}\left\{\int_0^t f(t')\, e^{-\frac{\gamma}{M}(t-t')}\, dt'\right\} = f(s)\cdot\left(\frac{1}{s+\gamma/M}\right)$$

entonces, la ec.(12) se escribe como:

$$s\,x(s) - x_0 = v_0\left(\frac{1}{s+\gamma/M}\right) + \frac{1}{M}\, f(s)\cdot\left(\frac{1}{s+\gamma/M}\right)$$

de donde:

$$x(s) = \frac{x_0}{s} + v_0\cdot\frac{1}{s}\cdot\left(\frac{1}{s+\gamma/M}\right) + \frac{1}{M}\, f(s)\cdot\frac{1}{s}\left(\frac{1}{s+\gamma/M}\right) \qquad (13)$$

o bien:

$$X(s) = \frac{x_0}{s} + v_0 \frac{\left(\frac{1}{s+\gamma/M}\right)}{s} + \frac{1}{M} f(s) \cdot \left[\frac{1}{s}\left(\frac{1}{s+\gamma/M}\right)\right] \quad (14)$$

El último término, fracciones parciales:

$$\frac{1}{s} \cdot \frac{1}{s+\gamma/M} = \frac{A}{s} + \frac{B}{s+\gamma/M}$$

$$\Rightarrow \quad 1 = A(s+\gamma/M) + Bs = (A+B)s + A\frac{\gamma}{M}$$

entonces: $B = -A$ y $A = \frac{M}{\gamma}$

$$\therefore \quad \frac{1}{s} \cdot \frac{1}{s+\gamma/M} = \frac{M}{\gamma}\left[\frac{1}{s} - \frac{1}{s+\gamma/M}\right] \quad (15)$$

Sust. (15) en (14) tendremos:

$$X(s) = \frac{x_0}{s} + v_0 \frac{\left(1/s + \gamma/M\right)}{s} + \frac{1}{\gamma}\left[\frac{f(s)}{s} - \frac{f(s)}{s+\gamma/M}\right] \quad (16)$$

Aplicando la T. Inv. de Laplace:

$$\mathcal{L}^{-1}\{X(s)\} = x_0 \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{1}{s}\right\} + v_0 \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{\frac{1}{s+\gamma/M}}{s}\right\}$$

$$+ \frac{1}{\gamma}\left[\mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{f(s)}{s}\right\} - \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{f(s)}{s+\gamma/M}\right\}\right] \quad (17)$$

Como:

$$\mathcal{L}^{-1}\{X(s)\} = x(t)$$

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{1}{s}\right\} = 1$$

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{y(s)}{s}\right\} = \int_0^t y(t')\,dt'$$

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{ f(s)\left(\frac{1}{s+\gamma/m}\right)\right\} = \int_0^t f(t')\, e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')}\,dt'$$

entonces, la ec. (17) se puede escribir como:

$$x(t) = x_0 + v_0\int_0^t e^{-\frac{\gamma}{m}t'}\,dt' + \frac{1}{\gamma}\int_0^t f(t')\,dt'$$

$$- \frac{1}{\gamma}\int_0^t f(t')\, e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')}\,dt' \qquad (18)$$

Como:
$$\int_0^t e^{-\frac{\gamma}{M}t'}dt' = -\frac{M}{\gamma}\, e^{-\frac{\gamma}{M}t'}\Big|_0^t$$

$$= -\frac{M}{\gamma}\left(e^{-\frac{\gamma}{M}t}-1\right)$$

$$= \frac{M}{\gamma}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right)$$

y
$$\int_0^t f(t')dt' - \int_0^t f(t')e^{-\frac{\gamma}{M}(t-t')}dt' = \int_0^t f(t')\left[1-e^{-\frac{\gamma}{M}(t-t')}\right]dt'$$

podemos escribir a (18) como:

$$x(t) = x_0 + \frac{M v_0}{\gamma}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right) + \frac{1}{\gamma}\int_0^t f(t')\left[1-e^{-\frac{\gamma}{M}(t-t')}\right]dt' \qquad (19)$$

o bien:

$$x(t) - x_0 - \frac{p_0}{\gamma'}\left(1 - e^{-\frac{\gamma}{\mu}t}\right) = \frac{1}{\gamma'}\int_0^t f(t')\left[1 - e^{-\frac{\gamma}{\mu}(t-t')}\right]dt' \qquad (19')$$

Así mismo, denotando por:

$$\xi_2(t) \equiv \frac{1}{\gamma'}\int_0^t f(t')\left[1 - e^{-\frac{\gamma}{\mu}(t-t')}\right]dt' \qquad (20)$$

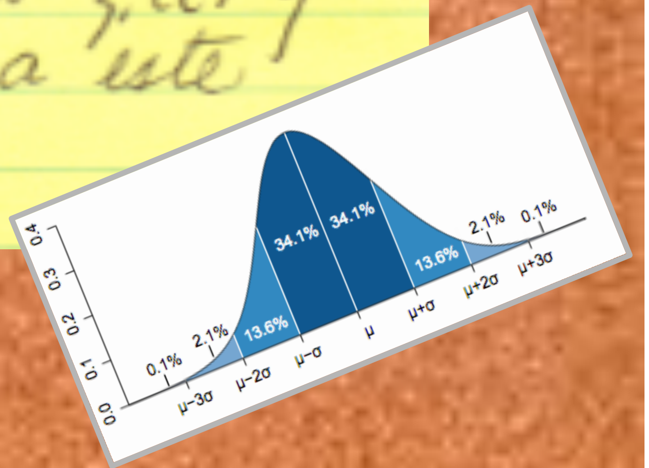
tendremos que:

$$x(t) - x_0 - \frac{p_0}{\gamma'}\left(1 - e^{-\frac{\gamma}{\mu}t}\right) = \xi_2(t) \qquad (21)$$

Al igual que en el caso de la ec. (10) el elemento aleatorio en la ec. (21) reside en la variable aleatoria $\xi_2(t)$.

## (III) Propiedades Estadísticas.

Como debimos haber podido verificar con el experimento de los múltiples pasos de los balines y el estudio estadístico de Caminatas aleatorias simuladas para una partícula "markoviana" (Problema del Camino Aleatorio o "del Borracho"), las condiciones del modelo en ecs. (3) son consistentes con una Distribución de Probabilidad Gaussiana, de forma tal que las variables aleatorias $\xi_1(t)$ y $\xi_2(t)$ también corresponden a este tipo de distribución!



Las Propiedades estadísticas que nos interesa calcular, luego de un conjunto suficientemente grande de realizaciones, son las siguientes

(i) $\langle p(t) \rangle$

(ii) $\langle x(t) \rangle$

Valores Medios ó Primeros Momentos

(iii) $\langle p(t) \cdot p(t) \rangle = \langle p^2(t) \rangle$

(iv) $\langle x(t) \cdot x(t) \rangle = \langle x^2(t) \rangle$

(v) $\langle x(t) \cdot p(t) \rangle$

Auto Correlaciones (al mismo tiempo)

Calculemos ahora c/u de las propiedades estadísticas.

(i) $\langle p(t) \rangle$.

De (8") tenemos que

$$p(t) - p_0 e^{-\frac{\gamma}{M}t} = \xi_1(t) \qquad (23)$$

entonces promediando en las realizaciones:

$$\langle p(t) \rangle - p_0 e^{-\frac{\gamma}{M}t} = \langle \xi_1(t) \rangle \qquad (24)$$

Como:

$$\langle \xi_1(t) \rangle = \sum_j e^{-\frac{\gamma}{M}(t-j\tau)} \int_{j\tau}^{(j+1)\tau} \langle f(t') \rangle dt'$$

y de la Condición (3i):

$$\langle f(t')\rangle = 0$$

$$\Rightarrow \langle \xi_1(t)\rangle = 0 \qquad (25)$$

Sust. (25) en (24) tenemos que:

$$\boxed{\langle p(t)\rangle = p_0\, e^{-\frac{\gamma}{m}t}} \qquad (26)$$

(ii) $\langle x(t)\rangle$.

De (21) tenemos que:

$$x(t) - x_0 - \frac{p_0}{\gamma}\left(1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t}\right) = \xi_2(t)$$

promediando:

$$\langle x(t)\rangle - x_0 - \frac{p_0}{\gamma}\left(1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t}\right) = \langle \xi_2(t)\rangle \quad (27)$$

Como: de (20)

$$\langle \xi_2(t)\rangle = \frac{1}{\gamma}\int_0^t \langle f(t')\rangle\, e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')}\, dt'$$

y de (3i): $\langle f(t')\rangle = 0$

entonces tendremos que:

$$\langle \xi_2(t) \rangle = 0 \qquad (28)$$

Sust. (28) en (27) obtenemos:

$$\boxed{\langle x(t) \rangle = x_0 + \frac{p_0}{\gamma}\left(1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t}\right)} \qquad (29)$$

Pasemos ahora a los segundos momentos

(iii) $\langle p(t)\, p(t) \rangle$.

De (8") podemos escribir:

$$p(t) = p_0\, e^{-\frac{\gamma}{m}t} + \xi_1(t)$$

entonces:

$$p(t)\cdot p(t) = \left(p_0 e^{-\frac{\gamma}{m}t} + \xi_1(t)\right)^2$$

$$= p_0^2 e^{-\frac{2\gamma}{m}t} + 2p_0 e^{-\frac{\gamma}{m}t}\xi_1(t)$$

$$+ \; \xi_1(t)\cdot\xi_1(t) \qquad (30)$$

Promediando en las realizaciones:

$$\langle p(t)\,p(t)\rangle = p_0^2 e^{-\frac{2\gamma}{m}t} + 2p_0 e^{-\frac{\gamma}{m}t}\langle \xi_1(t)\rangle$$

$$+ \langle \xi_1(t)\,\xi_1(t)\rangle \qquad (31)$$

Como de (25): $\langle \xi_1(t)\rangle = 0$

Como de (25): $\langle \xi_1(t)\rangle = 0$

$$\langle p(t)p(t)\rangle = p_0^2 e^{-\frac{2\gamma}{M}t} + \langle \xi_1(t)\xi_1(t)\rangle \tag{32}$$

De (9):

$$\langle \xi_1(t)\xi_1(t)\rangle = \left\langle \int_0^t f(t')e^{-\frac{\gamma}{M}(t-t')}dt' \cdot \int_0^t f(t'')e^{-\frac{\gamma}{M}(t-t'')}dt'' \right\rangle$$

$$= \left\langle e^{-\frac{2\gamma}{M}t} \int_0^t \int_0^t e^{\frac{\gamma}{M}(t'+t'')} f(t')f(t'')dt'dt'' \right\rangle$$

$$= e^{-\frac{2\gamma}{M}t} \int_0^t \int_0^t e^{\frac{\gamma}{M}(t'+t'')} \langle f(t')f(t'')\rangle dt'dt'' \tag{33}$$

De la Condición (3ii):

$$\langle f(t')f(t'')\rangle = G\,\delta(t'-t'')$$

entonces :

$$\langle \xi_1(t)\,\xi_1(t)\rangle = e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\int_0^t e^{\frac{\gamma}{M}t''}\left[\int_0^t e^{\frac{\gamma}{M}t'}\,G\,\delta(t'-t'')\,dt'\right]dt''$$

$$= e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\int_0^t e^{\frac{\gamma}{M}t''}\,G\,e^{\frac{\gamma}{M}t''}\,dt''$$

$$= G\,e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\int_0^t e^{\frac{2\gamma}{M}t''}\,dt''$$

$$= G\,e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\,\frac{M}{2\gamma}\,e^{\frac{2\gamma}{M}t''}\Big|_0^t$$

$$= \frac{MG}{2\gamma}\,e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\left(e^{\frac{2\gamma}{M}t}-1\right)$$

$$\langle \xi_1(t)\xi_1(t)\rangle = \frac{MG}{2\gamma}\left(1-e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\right) \quad (34)$$

Sust. (34) en (32) tenemos que:

$$\boxed{\langle p(t)p(t)\rangle = p_0^2\, e^{-\frac{2\gamma}{M}t} + \frac{MG}{2\gamma}\left(1-e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\right)}$$

(35)

(iv) $\langle x(t)\,x(t)\rangle$

De (21):

$$x(t) = x_0 + \frac{p_0}{\gamma}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right) + \xi_2(t)$$

entonces:

$$X(t)\cdot X(t) = X_0^2 + 2\frac{p_0 x_0}{\gamma}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{m}t}\right) + 2X_0\,\xi_2(t) + \frac{p_0^2}{\gamma^2}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{m}t}\right)^2 + \frac{2p_0}{\gamma}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{m}t}\right)\xi_2(t) + \xi_2(t)\cdot\xi_2(t) \qquad (36)$$

Promediando de nuevo:

$$\langle X(t)X(t)\rangle = X_0^2 + 2\frac{p_0 X_0}{\gamma}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{m}t}\right) + 2X_0\langle\xi_2(t)\rangle + \frac{p_0^2}{\gamma^2}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{m}t}\right)^2 + 2\frac{p_0}{\gamma}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{m}t}\right)\langle\xi_2(t)\rangle + \langle\xi_2(t)\cdot\xi_2(t)\rangle$$

Como de (28) sabemos que: $\langle \xi_2(t) \rangle = 0$, entonces:

$$\langle x(t)x(t) \rangle = x_0^2 + 2\frac{p_0 x_0}{\gamma}\left(1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t}\right) + \frac{p_0^2}{\gamma^2}\left(1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t}\right)^2 + \langle \xi_2(t)\,\xi_2(t) \rangle$$

$$= \left[x_0 + \frac{p_0}{\gamma}\left(1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t}\right)\right]^2 + \langle \xi_2(t)\,\xi_2(t) \rangle \qquad (37)$$

Como de (20):

$$\xi_2(t) = \frac{1}{\gamma}\int_0^t f(t')\left[1 - e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')}\right] dt'$$

entonces:

$$\langle \xi_2(t)\,\xi_2(t)\rangle = \frac{1}{\gamma'^2}\int_0^t\!\!\int_0^t \langle f(t')f(t'')\rangle \left[1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')}\right]\times$$

$$\left[1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t'')}\right]dt'dt''$$

$$=\frac{1}{\gamma^2}\int_0^t \left(1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t'')}\right)dt'' \times$$

$$\int_0^t G\,\delta(t'-t'')\left[1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')}\right]dt'$$

donde hemos usado la condición (3ii).

$$\langle \xi_2(t)\,\xi_2(t)\rangle = \frac{G}{\gamma'^2}\int_0^t \left[1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t'')}\right]^2 dt'' \qquad (38)$$

Como:

$$\int_0^t \left[1-e^{-\frac{\gamma}{M}(t-t'')}\right]^2 dt'' = t - \frac{2M}{\gamma}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right) + \frac{M}{2\gamma}\left(1-e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\right) \qquad (39)$$

entonces (39) en (38)

$$\langle \xi_2(t)\,\xi_2(t)\rangle = \frac{G}{\gamma^2}t - \frac{2GM}{\gamma^3}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right) + \frac{MG}{2\gamma^3}\left(1-e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\right) \qquad (40)$$

o bien:

$$\langle \xi_2(t)\,\xi_2(t)\rangle = \frac{MG}{\gamma^3}\left[\frac{\gamma}{M}t - 2\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right) + \frac{1}{2}\left(1-e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\right)\right] \qquad (40')$$

Sustituyendo (40') en (37) obtenemos:

$$\boxed{\langle x(t)x(t)\rangle = \left[x_0 + \frac{p_0}{\gamma'}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right)\right]^2 + \frac{MG}{\gamma^3}\left[\frac{\gamma}{M}t - 2\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right) + \frac{1}{2}\left(1-e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\right)\right]}$$

(41)

(v) $\langle x(t)\cdot p(t)\rangle = \langle p(t)\cdot x(t)\rangle$

De (8'') y (21) escribimos:

$$p(t)x(t) = \left[p_0 e^{-\frac{\gamma}{M}t} + \xi_1(t)\right]\left[x_0 + \frac{p_0}{\gamma'}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right) + \xi_2(t)\right]$$

$$= x_0 p_0 e^{-\frac{\gamma}{M}t} + \frac{p_0^2}{\gamma'}\left(e^{-\frac{\gamma}{M}t}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right)\right) + p_0 e^{-\frac{\gamma}{M}t}\xi_2(t)$$

$$+ x_0\xi_1(t) + \frac{p_0}{\gamma'}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right)\xi_1(t) + \xi_1(t)\xi_2(t)$$

(42)

promediando y recordando que:

$$\langle \xi_1(t)\rangle = \langle \xi_2(t)\rangle = 0$$

$$\langle p(t)\cdot x(t)\rangle = x_0 p_0\, e^{-\frac{\gamma}{m}t} + \frac{p_0^2}{\gamma}\, e^{-\frac{\gamma}{m}t}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{m}t}\right)$$

$$+ \langle \xi_1(t)\,\xi_2(t)\rangle \qquad (43)$$

Por otra parte:

$$\langle \xi_1(t)\,\xi_2(t)\rangle = \int_0^t\!\!\int_0^t \frac{1}{\gamma}\,\langle f(t')f(t'')\rangle\, e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t'')}\right) dt'\,dt''$$

entonces, de la condición (3ii):

$$\langle \xi_1(t)\,\xi_2(t)\rangle = \frac{G}{\gamma}\int_0^t \left(1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t'')}\right) e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t'')}\, dt''$$

$$\langle \xi_1(t)\,\xi_2(t)\rangle = \frac{G}{\gamma}\left[\int_0^t e^{-\frac{\gamma}{M}(t-t'')}\,dt'' - \int_0^t e^{-\frac{2\gamma}{M}(t-t'')}\,dt''\right]$$

$$= \frac{G}{\gamma}\left[e^{-\frac{\gamma}{M}t}\int_0^t e^{\frac{\gamma}{M}t''}\,dt'' - e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\int_0^t e^{\frac{2\gamma}{M}t''}\,dt''\right]$$

$$= \frac{G}{\gamma}\left[\frac{M}{\gamma}e^{-\frac{\gamma}{M}t}\left(e^{\frac{\gamma}{M}t}-1\right) - \frac{M}{2\gamma}e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\left(e^{\frac{2\gamma}{M}t}-1\right)\right]$$

$$= \frac{MG}{\gamma^2}\left[\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right) - \frac{1}{2}\left(1-e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\right)\right]$$

$$\langle \xi_1(t)\,\xi_2(t)\rangle = \frac{MG}{2\gamma'^2}\left[1 - e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right]^2 \qquad (44)$$

Sust. (44) en (43) obtenemos que:

$$\boxed{\langle p(t)\cdot x(t)\rangle = x_0 p_0\, e^{-\frac{\gamma}{M}t} + \frac{p_0^2}{\gamma'} e^{-\frac{\gamma}{M}t}\left(1 - e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right) + \frac{MG}{2\gamma'^2}\left(1 - e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right)^2}$$

(45)

## (IV) Análisis y Escalas de Tiempo.

Regresemos a las propiedades estadís-ticas (i)-(v) y veamos su comporta-miento según las escalas de tiempo que emergen de la descripción.

Resumen:

(i) $\langle p(t) \rangle = p_0 \, e^{-\frac{\gamma}{M} t}$

(ii) $\langle x(t) \rangle = x_0 + \frac{p_0}{\gamma} \left(1 - e^{-\frac{\gamma}{M} t}\right)$

$$(iii)\ \langle p(t)p(t)\rangle = p_0^2\, e^{-\frac{2\gamma}{M}t} + \frac{MG}{2\gamma}\left(1-e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\right)$$

$$(iv)\ \langle x(t)\,x(t)\rangle = \left[x_0 + \frac{p_0}{\gamma}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right)\right]^2 + \frac{MG}{\gamma^3}\left[\frac{\gamma}{M}t - 2\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right) + \frac{1}{2}\left(1-e^{-\frac{2\gamma}{M}t}\right)\right]$$

$$(v)\ \langle x(t)p(t)\rangle = x_0 p_0\, e^{-\frac{\gamma}{M}t} + \frac{p_0^2}{\gamma} e^{-\frac{\gamma}{M}t}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right) + \frac{MG}{2\gamma^2}\left(1-e^{-\frac{\gamma}{M}t}\right)^2$$

observemos que aparece un tiempo $\tau_0$ característico en estas ecuaciones de las propiedades estadísticas:

$$\tau_0 \equiv \frac{M}{\gamma} \qquad (46)$$

entonces los términos exponenciales se escriben como:

$$e^{-\frac{\gamma}{M}t} = e^{-t/\tau_0}$$

$$e^{-\frac{2\gamma}{M}t} = e^{-2t/\tau_0}$$

y así, analizaremos lo que predicen en dos regímenes:

$$t << \tau_0 \quad (t \to 0)$$

y

$$t >> \tau_0 \quad (t \to \infty)$$

Veamos:

Iniciemos por darle sentido a la intensidad del ruido aleatorio, a la constante G que aparece en los segundos momentos o autocorrelaciones (Nota: auto- se refiere al mismo tiempo: $\langle p(t)p(t)\rangle \ldots$, ya que podrían ser correlaciones a dos tiempos diferentes: $\langle p(t)\,p(t')\rangle \ldots$ )

De (iii):

$$\langle p^2(t)\rangle = p_0^2 e^{-2\frac{t}{\tau_0}} + \frac{MG}{2m}\left(1 - e^{-2\frac{t}{\tau_0}}\right)$$

observemos que para $t \gg \tau_0$ $(t \to \infty)$:

$$\langle p^2(t) \rangle \simeq \frac{MG}{2\gamma} \qquad (47)$$

Como:

$$\frac{p^2}{2M} = K \qquad (\text{En. Cinética}) \qquad (48)$$

entonces (48) en (47):

$$2\cancel{M} \langle K \rangle = \frac{\cancel{M}G}{2\gamma} \qquad (49)$$

Del Teorema de Equipartición de la Energía Cinética para mov. unidimensional.

$$\langle K \rangle = \frac{k_B T}{2} = \frac{1}{2\beta} \qquad (50)$$

Sust. en (49):

$$\cancel{\gamma} \cdot \frac{1}{\cancel{2}\beta} = \frac{G}{2\gamma}$$

De donde se obtiene que:

$$\boxed{G = \frac{2\gamma}{\beta}} \qquad (51)$$

$\gamma \rightarrow$ Viscosidad

$\beta \rightarrow$ fluctuaciones Térmicas

Teorema de Fluctuación-Disipación