



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

**“ARRESTO DINÁMICO EN SISTEMAS  
MULTICOMPONENTE”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS  
(FÍSICA APLICADA)**

PRESENTA:

**OSCAR VÁZQUEZ RODRÍGUEZ**

ASESOR(ES):

**MAGDALENO MEDINA NOYOLA  
HONORINA RUIZ ESTRADA**

**FEBRERO DE 2016**



# **BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

---

**Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas**

---

## **“Arresto dinámico en sistemas multicomponente”**

Tesis presentada al

**Posgrado en Ciencias (Física Aplicada)**

como parte de los requerimientos para la obtención del grado de

**Doctor en Ciencias (Física Aplicada)**

Autor:

**M.C. Oscar Vázquez Rodríguez**

Dirigido por:

Dr. Magdaleno Medina Noyola

Dra. Honorina Ruiz Estrada

Puebla Pue.

Febrero 2016



**Título:** "Arresto Dinámico en Sistemas Multicomponente"  
**Estudiante** OSCAR VÁZQUEZ RODRÍGUEZ

COMITÉ



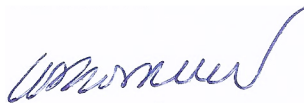
---

Dr. Roberto Ramírez Sánchez  
FCFM-BUAP  
Presidente



---

Dr. Eladio Flores Mena  
FCE-BUAP  
Secretario



---

Dr. Olegario Alarcón Waees  
UDLAP  
Vocal



---

Dra. Arlette Méndez Maldonado  
FM-UASLP  
Vocal externo



---

Dr. Pavel Castro Villareal  
FCFM-UNACH  
Vocal externo



---

Dra. Olga Leticia Fuchs Gómez  
FCFM-BUAP  
Suplente

DIRECTORES DE TESIS



---

Dr. Magdalena Medina Noyola  
IF-UASLP



---

Dra. Honorina Ruiz Estrada  
FCFM-BUAP



## Agradecimientos

---

Al Dr. Magdaleno Medina Noyola por la propuesta de tema de tesis, y su apoyo incondicional.

A la Dra. Honorina Ruiz Estrada, directora de esta tesis, por la orientación y supervisión de la misma, pero sobre todo por la paciencia, y la motivación que ha tenido desde el comienzo de este proyecto.

A mi esposa, Alejandra López Aguila, por su comprensión, su paciencia, apoyo y cariño.

A mis padres, suegros, hermanos, tíos y primos por su apoyo moral.

A mis amigos.

A Conacyt por la beca otorgada para realizar esta investigación a través del proyecto: 195594.

Al Cuerpo Académico “Aprendizaje y Enseñanza”, por la beca otorgada del plan de trabajo Acción 1, parte 2; para la culminación de la tesis.



## Resumen

---

En esta tesis se presenta la aplicación de la teoría conocida como el formalismo *Auto-consistente de la Ecuación Generalizada de Langevin* (SCGLE, por sus siglas en inglés), la cual permite describir las propiedades dinámicas, de sistemas compuestos por varias especies, hacia el estado de equilibrio termodinámico o hacia un estado no ergódico caracterizado por la transición vítrea o arresto dinámico. Específicamente, para caracterizar la dinámica de una suspensión coloidal es necesario proporcionar las propiedades estáticas de equilibrio; por lo tanto, como una primera contribución al trabajo de tesis se calculó de manera analítica el factor de estructura estático dentro de la cerradura de la Aproximación Esférica Media (MSA) usando  $N$  términos tipo Yukawa. Utilizando estos resultados, se corrigió el modelo de esfera dura monodisperso, y posteriormente este mejoramiento se utilizó para encontrar los diagramas de arresto dinámico de suspensiones coloidales modeladas con uno y dos términos tipo Yukawa con interacciones atractivas y repulsivas. En esta dirección, se realizó el análisis dinámico que permite caracterizar un estado de vitrificación como un *vidrio repulsivo* y un *vidrio atractivo*. Para el caso de una mezcla binaria, modeladas por interacciones de esferas duras, se realizó el análisis dinámico, notando que existe una variedad de comportamientos que van desde vidrios repulsivos a vidrios atractivos, debido a la naturaleza depletante en estos sistemas. Por último, para una mezcla binaria se utilizó un modelo de potencial cargado (tipo Yukawa) y no cargado para obtener los diagramas de la vitrificación, los cuales se comparan cuantitativamente bien con los datos experimentales de mezclas de polímeros tipo estrella.



---

# ÍNDICE GENERAL

---

---

<b>Resumen</b>	<b>VII</b>
----------------	------------

---

<b>Introducción</b>	<b>XI</b>
---------------------	-----------

---

<b>1</b>	<b>Marco teórico</b>	<b>1</b>
----------	----------------------	----------

---

§ 1.1	Dispersiones coloidales	2
§ 1.2	Sistema y modelo de potencial	4
§ 1.3	Escalas de tiempo	8
§ 1.4	Propiedades estructurales estáticas	10
§ 1.5	Propiedades estructurales estáticas en mezclas	14
§ 1.6	Ecuaciones integrales	15
§ 1.7	Estructura dinámica de las suspensiones coloidales	17
§ 1.8	Movimiento browniano y la ecuación de Langevin	19
§ 1.9	Proceso de Uhlenbeck-Ornstein y el teorema de estacionaridad	23
§ 1.10	Regimen difusivo de la función de dispersión intermedia	27
§ 1.11	Teoría autoconsistente de la ecuación general de Langevin	31
§ 1.11.1	Aproximación de memoria SEXP y Vineyard	32
§ 1.11.2	Relaciones de cerradura para la dinámica de Langevin	34

---

<b>2</b>	<b>Factor de estructura estático: aproximación MSA</b>	<b>37</b>
----------	--	-----------

---

§ 2.1	La cerradura de Yukawa	38
§ 2.2	Factor de estructura estático para la cerradura de Yukawa	42
§ 2.3	Algoritmo para la solución de la cerradura de Yukawa	44

§ 2.4	Factor de estructura estático para el sistema de esferas duras . . . . .	45
§ 2.5	Factor de estructura estático para una sola componente y $M$ términos tipo Yukawa	46
§ 2.5.1	Algoritmo para la solución de la cerradura de Yukawa: El caso diagonal	49
§ 2.5.2	Factor de estructura estático para un solo término tipo Yukawa . . . . .	50
§ 2.6	Factor de estructura estático para mezclas con un solo término tipo Yukawa . .	52
§ 2.7	Mejoramiento a la solución de Percus-Yevick para el sistema de esferas duras monocomponente . . . . .	54
§ 2.8	Resultados de la corrección a la solución de PY para esferas duras . . . . .	56
§ 2.9	Estructura estática de líquidos de Yukawa de una sola componente con corrección al término de HS . . . . .	60
§ 2.9.1	Un término tipo Yukawa: Gas de Argón . . . . .	61
§ 2.9.2	Dos términos tipo Yukawa: Mapeo a un potencial de Lennard-Jones . .	63
§ 2.10	Estructura estática de líquidos de Yukawa de una sola componente con interac- ciones atractivas de corto alcance y repulsivas de largo alcance . . . . .	67
<hr/>		
<b>3</b>	<b>Dinámica coloidal en la teoría SCGLE para sistemas monodisper- sos y para mezclas binarias</b>	<b>75</b>
§ 3.1	Esquema simplificado de la teoría SCGLE . . . . .	76
§ 3.2	Criterio general del arresto dinámico . . . . .	78
§ 3.3	Aplicación del esquema teórico de la SCGLE . . . . .	80
§ 3.3.1	Arresto dinámico para el modelo de esferas duras monocomponente . .	81
§ 3.3.2	Arresto dinámico para el modelo de mezclas binarias de HS . . . . .	87
§ 3.3.3	Arresto dinámico para el modelo de Yukawa monocomponente . . . . .	99
§ 3.3.4	Arresto dinámico para el modelo de Yukawa de una mezcla binaria de esferas duras con esferas cargadas . . . . .	112
<hr/>		
<b>4</b>	<b>Conclusiones y perspectivas</b>	<b>121</b>
<hr/>		
<b>A</b>	<b>Programas en <i>Mathematica</i></b>	<b>125</b>
<hr/>		
<b>B</b>	<b>Método numérico para la solución de las ecuaciones en el esquema SCGLE</b>	<b>135</b>
<hr/>		
<b>C</b>	<b>Artículo enviado a <i>Physics and Chemistry of Liquid</i></b>	<b>139</b>
<hr/>		
	<b>Bibliografía</b>	<b>155</b>

---

# INTRODUCCIÓN

---

*... El caos es un orden por descifrar (LIBRO DE LOS CONTRARIOS [Ensayo sobre la Seguera]) ...*

José Saramago

*... La teoría (dialéctica) que muestra cómo los contrarios pueden y suelen ser (cómo devienen) idénticos; en qué condiciones son idénticos, al transformarse unos en otros, por qué el espíritu humano no debe entender estos contrarios como muertos, rígidos, sino como vivos, condicionales, móviles, que se transforman unos en otros ...*

V. I. Lenin

Los vidrios están presentes en nuestra vida cotidiana, tanto en aplicaciones básicas como en sofisticadas tecnologías. Hay muchos ejemplos de sistemas vítreos con un notable interés tecnológico, tanto procedentes de la naturaleza como desarrollados por el hombre. Entre ellos, podemos citar los vidrios inorgánicos de borosilicatos que se usan para fabricar botellas o vidrios para las ventanas; los vidrios de calcogenuros que se usan para guías de ondas o para memorias de ordenador; los vidrios metálicos con excelentes propiedades mecánicas; y los polímeros tan habituales en nuestro entorno. Todos estos materiales se caracterizan por la ausencia de un orden cristalino (sus átomos no están colocados según la red ordenada que caracteriza los cristales) y por tener una temperatura de transición, llamada transición vítrea ( $T_g$ ), que separa el líquido subenfriado (a temperaturas por encima de  $T_g$ ) y el material rígido (a temperaturas por debajo de  $T_g$ ). Una característica importante de la transición vítrea es el tiempo de relajación asociado a la posición de las partículas. A una temperatura cercana a  $T_g$  estos tiempos de relajación son grandes comparados con el tiempo asociado a la relajación estructural, en consecuencia el sistema pierde la propiedad de ergodicidad, y queda en un estado “arrestado” que no es de equilibrio termodinámico puesto que no corresponde al mínimo de su energía libre [1]. La

comprensión de este proceso de vitrificación es uno de los problemas todavía pendientes en la físico-química de la materia condensada blanda, y por ello es objeto de una investigación intensa dentro de la comunidad científica.

El reconocimiento de transiciones de fase en sistemas coloidales, y la descripción de los diagramas de fase con herramientas propias de la mecánica estadística de fluidos simples, ha sido un avance significativo en la física coloidal. Los sistemas coloidales, en algunos aspectos, presentan una fenomenología similar a la de los fluidos atómicos, y a la vez, otras características propias sin semejanzas con otros sistemas. La característica común entre un sistema coloidal y un fluido molecular es la existencia de una transición *vítrea* (“glass” en inglés) a altas densidades, la cual es dirigida por el impedimento estérico, esto es, por la repulsión entre los núcleos de las partículas. Además de esta transición no ergódica, existe otra que se presenta cuando se varía las condiciones del medio en el que se encuentran las partículas coloidales, causando la modificación de las interacciones entre pares de partículas, dando lugar a interacciones atractivas o fuerzas de depleción; cuando esta interacción es suficientemente intensa el sistema pasa a una fase llamada *gel*, en esta transición el mecanismo es debido a los fuertes enlaces que le impiden a las partículas moverse libremente y explorar todo el espacio fase.

Entre los primeros intentos teóricos para describir la transición vítrea, desde un punto de vista molecular, destaca la Teoría de Acoplamiento de Modos (MCT, por sus siglas en inglés) [1]; dicha teoría, primeramente obtenida para líquidos moleculares [1], y posteriormente generalizada para suspensiones coloidales [2], ha sido capaz de hacer predicciones cuantitativas y específicas sobre la propiedades de algunos materiales que presentan estados dinámicamente arrestados. La MCT es una de las primeras teorías autoconsistentes que permitió describir los diagramas de fase de estados arrestados con herramientas propias de la mecánica estadística de líquidos; así, el reconocimiento de la transiciones de fase en sistemas coloidales supuso un avance significativo en la física coloidal. Sin embargo, debido a la complejidad formal de sus fundamentos y algunas dificultades prácticas en su aplicación específica, la predicciones de la MCT han sido proporcionadas, principalmente, para modelos coloidales monodispersos. Uno de lo mayores éxitos de dicha teoría es la predicción de una transición “reentrante” hacia los estados de vidrio-líquido-vidrio en suspensiones coloidales monoccomponentes con interacciones atractivas de corto alcance, la cual ha sido confirmada de manera experimental en un sistema binario de coloides y polímeros no absorbentes [3, 4]. No obstante a pesar de este éxito, la MCT no puede explicar ciertas características experimentales como es la correcta localización de la curva de transición a los estados de arresto [3], además de que la versión multicomponente no predice estados de reentrada de arresto dinámico [5]. Los estados de reentrada pueden ocurrir cuando surgen fuerzas de vaciamiento o de depleción entre los coloides la cual es provocada por efectos solvofóbicos (tales como la concentración de sal) o debido a que se agrega una segunda componente (adición de polímeros).

Recientemente, dentro de la gran diversidad de enfoques y modelos teóricos [6], ha emergido una nueva propuesta cinética basada en la ecuación generalizada de Langevin, tal propuesta ha sido desarrollada por el equipo de trabajo de M. Medina Noyola. La teoría a la que hacemos referencia es conocida como la SCGLE (self-consistent generalized

Langevin equation, por sus siglas en inglés) para la dinámica coloidal del arresto dinámico; esta teoría es muy semejante a la MCT pero ha sido complementada con algunas ideas físicamente intuitivas. La versión para una sola especie ha sido desarrollada en los siguientes trabajos [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]; en tanto que, la extensión a mezclas coloidales se han reportado en las siguientes referencias [14, 15]. Las ideas principales del esquema de la SCGLE descansan en la extensión de las bases teóricas dadas por Einstein, Smoluchowski y Paul Langevin [16], así como también en las ideas fundamentales de la termodinámica irreversible de Onsager [17, 18].

La descripción de las propiedades dinámicas de los sistemas coloidales en equilibrio termodinámico, y en ausencia de campos externos, se basa en el conocimiento de la función de dispersión intermedia,  $F(k, t)$  [19]. Esta función es en esencia la transformada espacial de Fourier de la función de van Hove  $G(r, t)$ , que mide el promedio de las correlaciones espacio-temporales de las fluctuaciones térmicas en la concentración local  $n(\mathbf{r}, t)$  alrededor de su valor de equilibrio  $n$ . Así, sin considerar las interacciones hidrodinámicas, los resultados fundamentales de la SCGLE consisten en proporcionar expresiones exactas para  $F(k, t)$  y la función de dispersión intermedia incoherente (de una partícula),  $F^{(s)}(k, t)$ , y para la función de fricción dependiente del tiempo,  $\Delta\zeta(t)$ ; esta última función mide los efectos de memoria sobre la partícula de estudio (“trazadora”) debido a las interacciones con el resto de las demás partículas en la dispersión coloidal. Estos resultados exactos fueron complementados con dos aproximaciones que proporcionan una solución consistente para las tres cantidades antes referidas. Tales aproximaciones están basadas en expectativas físicamente intuitivas, la primera de ellas consiste en relacionar la dinámica colectiva dada por  $F(k, t)$  con la dinámica de una partícula, representada por  $F^{(s)}(k, t)$ , la cual está relacionada con las propiedades de autodifusión de la trazadora. La segunda aproximación consiste en expresar a  $F^{(s)}(k, t)$  en términos de la función de fricción  $\Delta\zeta(t)$ , a través de una cerradura. En principio, tales expresiones fueron diseñadas para describir la evolución temporal de la relajación estructural de las partículas coloidales hacia su estado de equilibrio, en el régimen de tiempos cortos e intermedios, sin embargo fue posible extender su aplicación a tiempos largos debido al carácter autoconsistente, el cual introduce una retroalimentación dinámica no lineal; de hecho, eliminando la contribución a tiempos cortos y haciendo el límite asintótico exacto a tiempos largos para la función de fricción fue posible encontrar una expresión canónica que permite predecir cuando un sistema está en un estado ergódico o en un estado de vitrificación ideal [10, 11, 12, 13, 15]; tal expresión canónica es semejante a la que proporciona la teoría de acoplamiento de modos. El enfoque de la SCGLE no solamente ha permitido estudiar algunas propiedades dinámicas de interés para los sistemas coloidales, como por ejemplo la difusión, el desplazamiento cuadrático medio, y las funciones de correlación, por mencionar algunas de ellas, sino que también ha permitido encontrar los diagramas de fases de arresto dinámico para algunos sistemas de interés modelados por interacciones atractivas [12, 11, 13], mezclas binarias de esferas duras [15, 20], e interacciones de coulomb en el modelo primitivo [21].

El principal objetivo de esta tesis es la aplicación de la teoría de la SCGLE para encontrar los diagramas de arresto dinámico usando otros modelos de interacción, entre estos modelos, se propone uno que permite mejorar la contribución a la parte de repulsiva de

contacto entre un par de partículas coloidales, y contrastarlo con los resultados publicados en [13, 22, 23]; así mismo, se obtienen los diagramas de arresto para un modelo equivalente a un potencial DLVO. Para mezclas binarias se propuso un modelo de esferas duras cargadas y descargadas. Además de los diagramas, se analizó la dinámica cerca de la transición vítrea para encontrar las causas que dirigen el mecanismo de arresto dinámico. De esta forma, la estructura de la tesis se expone como sigue: en el segundo capítulo se desarrolla los conceptos fundamentales en que se basa el esquema teórico de la SCGLE; en el capítulo siguiente se reporta los insumos estáticos necesarios para encontrar los resultados en el contexto de la teoría de la SCGLE, este capítulo contiene la primera contribución original al trabajo de tesis, el cual consiste en el cálculo analítico de los factores de estructura estática usando la aproximación esférica media (MSA, por sus siglas en inglés). En el cuarto capítulo se presenta los resultados de los diagramas de fases de arresto dinámico para los sistemas ya antes mencionados, así como su análisis dinámico; en ese mismo capítulo también se profundiza aún más sobre los conceptos de “vidrios repulsivos y atractivos” en mezclas binarias, por medio del análisis dinámico a tiempos largos; en este sentido, el capítulo también representa otra de las contribuciones importantes de esta tesis. En el capítulo perteneciente a las conclusiones se resumen los alcances obtenidos en este trabajo de tesis, así como las expectativas de trabajos futuros dentro de este esquema teórico. Finalmente, en el apéndice se presentan algunos algoritmos usados para el cálculo de las propiedades estáticas y dinámicas.

---

## MARCO TEÓRICO

---

El objetivo de este capítulo es presentar, de forma general, el contexto en el que se desarrolla este trabajo. Por consiguiente, primeramente se definirán el concepto de dispersión coloidal y las escalas de tiempo inherente a los procesos evolutivos espacio-temporal de estos sistemas [24, 25]. Continuando, se expondrán los conceptos necesarios para describir las propiedades estructurales estáticas y dinámicas de una suspensión coloidal, para finalmente presentar la teoría Autoconsistente de la ecuación de Langevin Generalizada (SCGLE, por sus siglas en inglés) y una serie de aproximaciones que describe el fenómeno de arresto dinámico de estos sistemas.

En la descripción de los líquidos coloidales existe tres conceptos centrales, el primero de estos es el potencial efectivo de interacción entre pares de partículas, a partir del cual se puede obtener todas las propiedades físicas de equilibrio. Ubicándonos en el contexto de la mecánica estadística clásica de equilibrio o estadística de Boltzman se definirán las propiedades estructurales estáticas de un fluido, en especial, se desarrolla el concepto de función de distribución radial como una aproximación efectiva para describir la configuración espacial promedio de las partículas de un líquido [19, 26]. También se revisará el formalismo de las ecuaciones integrales de Ornstein-Zernike como un método para calcular la función de distribución radial [19].

Otro concepto central en el estudio de las suspensiones coloidales es la función de correlación espacio-temporal que caracterizan los procesos de relajación de las fluctuaciones dentro o fuera del equilibrio termodinámico; para este enfoque es preciso introducirnos al análisis del movimiento Browniano y al formalismo de las ecuaciones hidrodinámicas lineales, toda vez que se consideran desviaciones pequeñas respecto a las propiedades del equilibrio térmico o de los estados estacionarios [19, 27].

Por último, para la descripción de las suspensiones coloidales se precisará del concepto

de función de memoria, que toma en cuenta el efecto de acoplamiento entre la dinámica de las partículas del solvente y las del soluto (partículas coloidales) y que se manifiesta como un fenómeno de disipación y fluctuante de los constituyentes granulares del solvente con las partículas coloidales. Las funciones de memoria aunadas a las ecuaciones hidrodinámicas constituyen lo que a veces se conoce como la hidrodinámica generalizada [19, 27]. En esta dirección se introducirán los conceptos de “estacionaridad” y de la contracción de la descripción; conceptos fundamentales en la construcción de la Ecuación de Langevin Generalizada (o ELG) para sistemas coloidales [28], para posteriormente llegar a la teoría Autoconsistente de la ecuación de Langevin Generalizada, y sus aproximaciones, las cuales describen los fenómenos de arresto dinámico en suspensiones coloidales [7, 9, 14, 29].

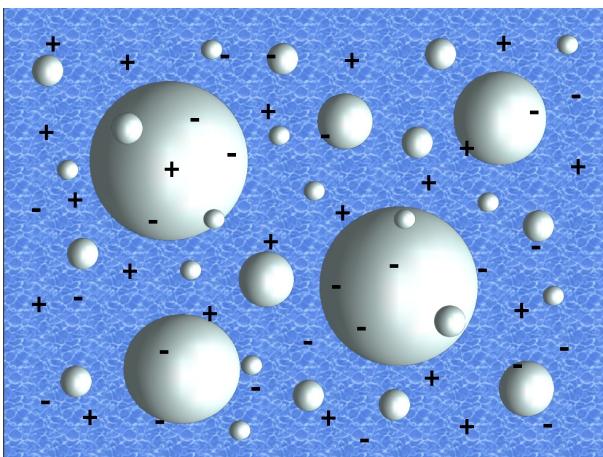
## § 1.1

# Dispersiones coloidales

Normalmente llamamos al gas, líquido y sólido como los tres estados fundamentales de la materia, y de estos, las fases gaseosa y sólida son de los que más conocimiento y comprensión tenemos pues poseemos una descripción casi completa de sus propiedades físicas y químicas. En contraposición, el entendimiento de las propiedades de los líquidos representa un reto actual en la investigación científica. Aunado a estos tres estados, también existen otros materiales que poseen propiedades físicas y químicas distintas o intermedias a aquellos tres estados; comúnmente estos materiales forman parte de una clasificación de la materia a la que se les denomina *materiales blandos* [24].

Existen multitud de ejemplos de materiales blandos en nuestra vida cotidiana, que van desde las suspensiones coloidales (como la leche o la sangre) a soluciones poliméricas (pinturas y recubrimientos), polímeros fundidos (plásticos), cristales líquidos (pantallas de dispositivos electrónicos), sistemas anfifílicos (detergentes), micro-emulsiones (medicamentos, productos cosméticos), fluidos multifásicos (bebidas carbónicas), vidrios, geles, entre otros. Como vemos, la materia blanda forma parte de procesos biológicos, químicos y físicos, y en consecuencia es de interés en numerosas aplicaciones tanto industriales como tecnológicas.

En general, el estudio de la materia blanda es compleja debido a que poseen propiedades reológicas intermedias entre las de un sólido cristalino y las de un líquido molecular. Sus interacciones entre partículas no son del tipo covalente, esto es, presentan interacciones de Coulomb, o de Yukawa o de enlaces de hidrógeno. Normalmente los materiales blandos son flexibles ya que pueden sufrir grandes deformaciones sin fracturarse, esto es debido a que las susceptibilidades de estos materiales son grandes, es decir, responden fácilmente ante esfuerzos generalizados de poca magnitud. La estructura promedio de un material blando puede ser manipulada y a veces controlada por medios químicos, electroquímicos, mecánicos, etc. También algunos materiales blandos de origen orgánico tienen la cualidad de auto-organizarse. En general, en el contexto de la termodinámica, se puede decir que la entropía es un factor preponderante en las propiedades de los materiales blandos.



**Figura 1.1:** Ilustración de una suspensión coloidal con partículas coloidales esféricas de diferentes tamaños. El solvente se ilustra como un fondo rugoso en color azul. Los símbolos “+” y “-” representan a los iones libres, estos iones provienen de la disolución de una sal en el solvente y de los radicales que se disocian de los coloides.

En cuanto a la materia blanda, nosotros estamos interesados en el estudio de los *fluidos complejos*, en especial de las *dispersiones coloidales* [25], que a escala mesoscópica pueden presentar la coexistencia de dos o más estados de la materia. La descripción hidrodinámica de estos sistemas no está dada simplemente por las ecuaciones constitutivas de Newton y Fourier; esto es porque a escala mesoscópica las fluctuaciones térmicas son importantes y son las responsables últimas de los procesos difusivos; particularmente, en el dominio coloidal se manifiesta la coexistencia de las fluctuaciones térmicas con las constricciones impuestas por las interacciones, estas últimas son semejantes a las existentes en el estado sólido.

Una *suspensión coloidal* es un fluido cuyas “partículas” se constituyen de grupos enormes de moléculas ligadas llamadas *partículas coloidales*, y son las que componen el *soluto* en una suspensión coloidal. Estas partículas se encuentran inmersas en un líquido molecular y/o en un “mar” de iones llamado *solvente*. Los grupos moleculares son lo suficientemente grandes tal que forman una fase distinta al del solvente, pero a su vez son lo suficientemente pequeños para que sus fluctuaciones térmicas sean relevantes en su descripción. Las dimensiones lineales de una partícula coloidal van desde los nanómetros hasta los micrómetros, y las dimensiones de los constituyentes moleculares o atómicos son del orden de unos cuantos Angstroms. En muchas situaciones prácticas, el sistema bajo consideración puede contener también partículas con tamaños intermedios, como polímeros no adsorbentes, o pequeñas partículas coloidales o micelas, con tamaños característicos de diferentes nanómetros (por ejemplo, el radio de giro de colas de polímeros). En la Figura 1.1 se ilustra una “caricatura” de una suspensión coloidal.

Por escala mesoscópica (del griego mesos -medio-) designamos un rango comprendido entre lo molecular y lo macroscópico, aunque esta definición es ciertamente vaga: como ya se ha evocado, el tamaño de dichas estructuras puede variar mucho de un sistema a otro, incluso para un mismo fluido coloidal podemos tener varias escalas mesoscópicas. Además, asociada a cada escala de longitud existe una escala temporal característica. En las siguientes secciones ahondaremos más acerca de la escala espacio-temporal asociado a los sistemas coloidales.

## § 1.2

## Sistema y modelo de potencial

Imaginemos una suspensión coloidal; entonces, designaremos a las posiciones y momentos de las partículas coloidales como los *grados de libertad mesoscópicos*, mientras que a las posiciones y momentos de las moléculas del solvente las denominaremos como *grados de libertad microscópicos*. Como ya se ha mencionado antes, en una dispersión coloidal son importantes las fluctuaciones térmicas, que no son más que un desequilibrio de las fuerzas que experimentan tanto las moléculas del solvente como las partículas coloidales, provocando que las partículas del soluto y del solvente adquieran una velocidad distinta a la velocidad promedio en equilibrio térmico. El tiempo que le toma a una partícula coloidal *relajar su velocidad* o alcanzar la velocidad de equilibrio es, al menos, tres ordenes de magnitud mayor que el tiempo que le toma a una molécula [25, 30]. Debido a lo diacrónico de estos tiempos de relajación es muy común que a los grados de libertad microscópicos se les llame también, *grados de libertad rápidos*, y a los grados de libertad mesoscópicos se les denomina como *grados de libertad lentos*.

Experimentalmente es más fácil rastrear la dinámica de las partículas coloidales, debido a que la relajación de la velocidad de una de ellas es más lenta que la de una molécula. Por lo tanto, podemos construir descripciones de la dinámica de la suspensión coloidal en las que intervengan solamente los grados de libertad mesoscópicos [25, 30]. En general, el estudio de la *dinámica del soluto* o la *dinámica lenta* se le llama *dinámica disipativa*. En lo sucesivo, la frase *dinámica coloidal* indicará a la dinámica lenta o mesoscópica.

En la mecánica clásica aprendemos que la energía potencial de interacción entre pares de partículas, junto con las condiciones iniciales y de frontera, son suficientes para elaborar una descripción completa de las propiedades físicas de un sistema. En general, la descripción de un sistema clásico se obtiene a partir de la solución a la ecuación de Liouville. Ciertamente para un sistema de muchas partículas y con alto grado de asimetría, como es el caso de una suspensión coloidal, sería una tarea casi imposible; además, sería necesario contar con un esquema adecuado que describa de manera correcta las diferentes escalas espacio-temporal claramente delineadas que están presentes en una suspensión coloidal.

Un acercamiento al estudio de la física coloidal conlleva a considerar que los potenciales de interacción entre pares de partículas coloidales, sean, en esencia, *potenciales efectivos*. Los potenciales efectivos contienen solamente información promedio-configuracional de las macropartículas, de su constitución y de su distribución espacial, en tanto que la información concerniente al solvente queda reducida a algunos parámetros independientes del tiempo. La obtención de un potencial efectivo formalmente se logra integrando (*contrayendo*) los grados de libertad de las pequeñas partículas y/o de un subconjunto de las macropartículas en una suspensión coloidal polidispersa [30, 31]. El resultado de esta contracción en el espacio fase (de Liouville) debe ser un espacio de fase reducido, lo que es equivalente a sustituir las interacciones directas entre las partículas coloidales observadas por una interacción efectiva. Estas interacciones efectivas, por lo general, involucran una

energía libre de las partículas pequeñas y en consecuencia tienen un componente entrópico. En muchas situaciones este componente domina, y las fuerzas efectivas son conocidas como *fuerzas entrópicas*. La contracción también puede dar lugar a *fuerzas de vaciamiento* o *depleción* entre partículas coloidales inmersas en una solución de partículas sin interacción (o con interacción débil). Por ejemplo, en partículas coloidales inmersas en una solución de polímeros no adsorbentes, se encuentra que estas partículas se atraen cuando la distancia de acercamiento entre ellas es menor que el tamaño característico de las partículas pequeñas (polímeros).

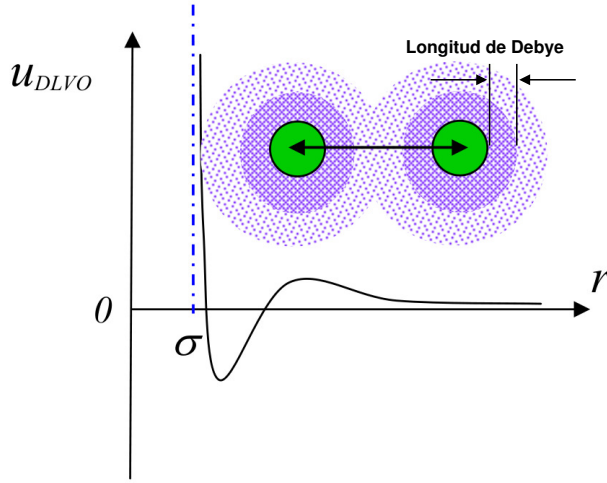
En este trabajo de tesis nuestro sistema de estudio es una suspensión coloidal polidispersa, y vamos a considerar que tanto la estructura estática como la dinámica ocurren en la escala mesoscópica. Asumiremos que el potencial a pares entre las partículas coloidales es un potencial efectivo y que la información debida al solvente y/o a los iones libres está representada por los parámetros del potencial efectivo. Por otro lado, el acoplamiento fluctuante y de disipación del solvente con las partículas coloidales se describirá a través de las *funciones de memoria*. En las secciones siguientes ahondaremos más acerca de la dinámica y de las funciones de memoria.

Principalmente, el modelo de potencial a pares que vamos a usar es tipo Yukawa y consideraremos que las partículas coloidales son esferas duras. El potencial de Yukawa entre una partícula de la especie  $\alpha$  y otra de la especie  $\beta$  es

$$u_{\alpha\beta}(r) = A_{\alpha}A_{\beta} \frac{\exp(-z[r - \sigma_{\alpha\beta}])}{r}, \quad (1.1)$$

donde  $r$  es la distancia de separación entre estas dos partículas coloidales,  $\sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta})/2$  es el promedio aritmético de sus diámetros;  $A_{\alpha}$  representa la amplitud de interacción de las partículas de la especie  $\alpha$  y  $z$  es el inverso del alcance del potencial.

En los sistemas coloidales y, en general, en los fluidos complejos, existen dos clases de fuerzas que siempre están presentes: las fuerzas de atracción de van der Waals y las fuerzas de repulsión debidas al principio de exclusión de Pauli o llamadas de “esfera dura”. Existen métodos, como la estabilización estérica, que permiten inhibir las interacciones de van der Waals [24]. Como ya se ha mencionado, en la Figura 1.1, las macropartículas dispersas en agua invariablemente pueden adquirir una carga eléctrica liberando aniones o cationes a través de la ionización o disociación de grupos polares. La liberación de iones en una solución son llamados *contraiones* (*referido como un polielectrólito*), dado que éstos llevan una carga eléctrica de signo opuesto al de la macropartícula, en consecuencia existe una interacción repulsiva de origen Coulombico entre las partículas coloidales. Esos contraiones son electrostáticamente atraídos por la carga de la macropartícula, no obstante, en orden de incrementar su entropía, los contraiones también tenderán a moverse térmicamente lejos de las macropartículas, hacia el bulto de la solución acuosa. La fuerza que tiende a equilibrar esos dos efectos opuestos conlleva a la formación de una *doble capa eléctrica*, esto es, la distribución o “nube” de carga de los contraiones “apantalla” la interacción electrostática entre las partículas coloidales. Ciertamente, el solvente acuoso generalmente contiene aniones y cationes de electrolitos disueltos (por ejemplo sal de cocina). Los iones que llevan una carga opuesta a los polielectrólitos son llamados *coiones* y, obviamente, estos



**Figura 1.2:** Forma general de un potencial DLVO entre dos partículas cargadas del mismo diámetro como función de la distancia de separación  $r$ . En esta figura se describe la contribución tanto de la parte atractiva (interacción de van der Waals) como de la parte repulsiva (interacción “suave” de Esfera Dura), y estas partes están ilustradas por el primer y el segundo mínimo. En la parte de arriba del potencial se muestra una caricatura de la interacción entre partículas coloidales indicando la distancia de Debye.

son repelidos por las macropartículas; y los iones de carga opuesta a las macropartículas son también atraídos, y tanto iones como contraiones del solvente también contribuyen al efecto de la doble capa eléctrica.

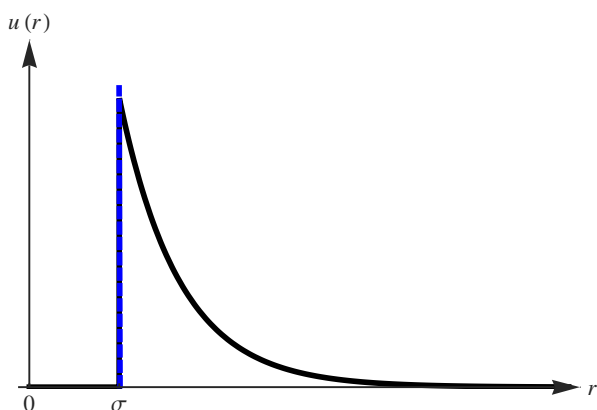
El efecto de la doble capa eléctrica está plasmado en la teoría de *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek* o *DLVO* [24, 25, 30], aquel efecto está modelado por un potencial a pares que considera tanto la parte de la fuerza electrostática repulsiva como la parte de la fuerza atractiva entre partículas coloidales. La Figura 1.2 muestra la forma general de un potencial DLVO. Básicamente, la parte repulsiva es de la misma forma que el potencial de Yukawa (ecuación (1.1)), pero la información del solvente y de los iones libres está resumida en los parámetros del potencial [30]:

$$A_\alpha = \frac{Q_\alpha}{\sqrt{\epsilon}(1 + \kappa\sigma_\alpha/2)} \quad (1.2)$$

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{\epsilon k_B T} \sum_i n_i q_i^2, \quad (1.3)$$

donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del solvente (en el Sistema Internacional de unidades  $\epsilon = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r$ ),  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta del baño térmico,  $n_i$  es la densidad de iones de especie  $i$  y  $q_i$  es la carga electrónica de uno de sus iones. Además,  $Q_\alpha$  es la carga que adquiere una partícula coloidal de especie  $\alpha$  y  $\kappa^{-1} = \lambda^{-1}$  recibe el nombre de la *longitud de apantallamiento de Debye-Hückel*. El potencial de Yukawa es una aproximación excelente cuando  $\sigma_{\alpha\beta} < \kappa^{-1} < d$ , es decir, a una dilución infinita, donde  $d$  es la distancia promedio entre dos macropartículas cualesquiera. La Figura 1.3 muestra el modelo de potencial de Yukawa repulsivo para coloides del mismo diámetro,  $\sigma$ .

En este trabajo de tesis modelaremos las interacciones entre dos partículas coloidales a través del potencial tipo Yukawa repulsivo o/y atractivo. Con la interacción atractiva entre dos macropartículas intentamos modelar las fuerzas de vaciamiento y asumiremos que estas fuerzas están presentes para distancias grandes comparadas con las dimensiones



**Figura 1.3:** Modelo de potencial tipo Yukawa repulsivo como función de la distancia de separación  $r$ . El potencial de Yukawa modela la parte repulsiva de las interacciones electrostáticas de la teoría DLVO a dilución infinita, o cuando las partículas coloidales adquieren una carga de magnitud grande. La línea discontinua en color azul representa la interacción de volumen excluido.

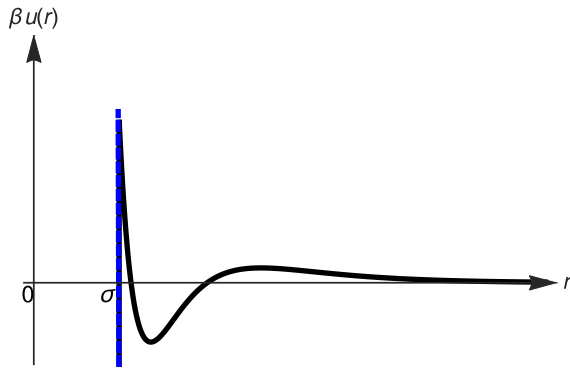
longitudinales de dichas partículas. Los parámetros dados en las relaciones (1.2) y (1.3) no son únicos, y la forma funcional respecto a la información del solvente y los iones libres no se conoce con exactitud; nosotros emplearemos esta parametrización.

Una forma más general de modelo de potencial puede ser representada por la suma de  $M$  términos tipo Yukawa; tal potencial junto con la fuerza de repulsión a distancias cercanas al diámetro de las partículas coloidales (interacción de esfera dura o de volumen excluido) se escribe como

$$\frac{u_{\alpha\beta}(r)}{k_B T} = \begin{cases} \infty, & \text{si } r < \sigma_{\alpha\beta}, \\ \sum_{n=1}^M \mathcal{K}^{(n)} Z_{\alpha}^{(n)} Z_{\beta}^{(n)} \frac{\exp(-z_n [r - \sigma_{\alpha\beta}])}{r}, & \text{si } r > \sigma_{\alpha\beta}. \end{cases} \quad (1.4)$$

Aquí los subíndices representan a las diferentes especies y  $\mathcal{K}^{(n)}$  es la amplitud de interacción para cada término tipo Yukawa; una magnitud negativa describe una interacción atractiva entre pares de partículas coloidales. Además,  $Z_{\alpha}^{(n)}$  es una cantidad adimensional y puede representar a la valencia de un coloide de especie  $\alpha$ .

La ventaja de usar este modelo de interacción radica en que podemos representar diversos potenciales como sumas de exponenciales; por ejemplo, se puede representar un potencial similar al de Lennard-Jones con dos términos tipo Yukawa, o un potencial análogo al DLVO con dos o tres términos tipo Yukawa. En la Figura 1.4 se muestra una representación del potencial DLVO formada con tres términos tipo Yukawa. Otro punto a favor de usar  $M$  términos de Yukawa es que puede servir para mejorar la estructura estática del sistema de referencia de esfera dura. En este trabajo nosotros también usaremos el potencial dado en (1.4) dentro de la Aproximación Esférica Media (o MSA por sus siglas en inglés) para obtener la estructura estática de un sistema coloidal, no obstante debido a la complejidad matemática que emana del uso de este potencial nosotros reducimos la aplicación al caso en que todas las partículas coloidales son de la misma especie. También se usará la forma matemática de dicho potencial para mejorar la estructura estática de un sistema modelado por el potencial de esfera dura (o HS, por sus siglas en inglés).



**Figura 1.4:** Potencial similar a un DLVO obtenido por tres términos tipo Yukawa (ecuación (1.4) para partículas coloidales de la misma especie). Los parámetros usados para generar esta figura son:  $Z^{(1)} = Z^{(2)} = Z^{(3)} = 1$ ,  $\sigma\mathcal{K}^{(1)} = 5.0$ ,  $\sigma\mathcal{K}^{(2)} = -5.75$ ,  $\sigma\mathcal{K}^{(3)} = 1.75$ ,  $z_1/\sigma = 14.0$ ,  $z_2/\sigma = 7.0$  y  $z_3/\sigma = 3.5$ . La línea a trozos en color azul señala el potencial de esfera dura, y  $\beta = 1/k_B T$ .

## § 1.3

### Escalas de tiempo

Como ya se ha mencionado en las anteriores secciones, en una dispersión coloidal existe una separación espacio-temporal de escalas; en particular, el *tiempo de relajación* asociado a las partículas de una suspensión, es un concepto que nos permite distinguir entre diferentes escalas, que se asocian con el tiempo que tarda una partícula dada en desplazarse una fracción de su tamaño. Experimentalmente se conoce que el tiempo de relajación relacionado con la dinámica microscópica o del solvente es del orden de  $\tau_{\text{solvente}} \sim 10^{-14}$  segundos, mientras que el tiempo de relajación de las macropartículas es del orden de  $\tau_B \sim 10^{-9}$  a  $10^{-7}$  segundos [30]. Por lo tanto, existe una separación de varios órdenes de magnitud entre la escala de tiempo asociada a la dinámica propia del solvente (dinámica rápida) y la dinámica de las partículas coloidales (dinámica lenta).

Esta separación de escalas permite elaborar una descripción en términos de las posiciones y momentos de las macropartículas de la suspensión, e incluir el efecto del solvente, primero, a través de una fuerza fluctuante, que manifiesta el efecto de las múltiples colisiones de las moléculas del solvente sobre las macropartículas, y segundo, a través de una fuerza de fricción, que muestra el efecto de las fuerzas sistemáticas y disipativas del solvente sobre las partículas coloidales. Usualmente, la escala de tiempo que permite construir esta descripción se le llama *escala de tiempo de Fokker-Planck* y se denota como  $\tau_{FP}$ , y en consecuencia el estudio de su dinámica se le conoce como *dinámica de Fokker-Planck* [25].

Formalmente el estudio de la dinámica coloidal constituye la esencia de la ecuación de Langevin, que aunada a una serie de hipótesis inherentes a las propiedades estadísticas de la fuerza fluctuante, permite obtener ecuaciones válidas a escalas de tiempo mayores a la escala de tiempo relacionada con la dinámica del solvente. En este enfoque, la dinámica coloidal es la manifestación natural del *movimiento browniano*. Más adelante haremos referencia a este concepto, a su formulación matemática y a su generalización. Por el momento, basta decir que si  $M$  es la masa de una macropartícula y  $\zeta^{(0)}$  es el coeficiente de fricción entre ésta y el solvente, entonces, se puede mostrar que para tiempos mayores a  $\tau_B = M/\zeta^{(0)}$ , los momentos de las macropartículas alcanzan sus valores de equilibrio, de tal

suerte que la descripción dinámica de las partículas coloidales que incluya a los momentos (velocidades) es innecesaria; es decir, para tiempos  $\tau_S \gg \tau_B$  es suficiente con proporcionar las posiciones de las partículas coloidales. A este régimen de tiempo,  $\tau_S$ , se le conoce como el *régimen difusivo*, de *Smoluchowski* o *sobreamortiguado* [25, 30]. En el estudio experimental de una suspensión coloidal con dispersión de luz, los tiempos sondeados son mayores que el tiempo  $\tau_B$ , por consiguiente, el régimen difusivo es importante porque nos permite comprender mejor la dinámica real de una suspensión coloidal.

Generalmente para las suspensiones coloidales concentradas, se puede definir dos escalas de tiempo adicionales a la escala de tiempo  $\tau_B$ . La primera de ellas es la escala relacionada con las interacciones directas entre las macropartículas, denotada como  $\tau_I$ , y las *interacciones hidrodinámicas*, denotada como  $\tau_H$ , las cuales se propagan a través del solvente como respuesta al movimiento del resto de las partículas coloidales en la suspensión.

La definición del tiempo de interacción  $\tau_I$  no es simple, depende de los parámetros propios del potencial efectivo entre las partículas coloidales; sin embargo, puede estimarse como el tiempo que le toma a una macropartícula difundirse una distancia comparable con la distancia media entre ellas,  $d \sim n^{-1/3}$  (con  $n$  la densidad de número), o salir de la “caja” de sus vecinos más cercanos, es decir  $\tau_I \sim d^2/D^{(0)}$  con  $D^{(0)}$  el coeficiente de difusión libre de una macropartícula [32]. A esta escala de tiempo se le denomina la escala de *relajación estructural*. Además, se tiene que  $\tau_I \gg \tau_B$ , es decir, el tiempo característico relacionado con las fluctuaciones en la velocidad, debido a las interacciones directas entre coloides, es mayor que las fluctuaciones en la velocidad asociada a las interacciones de las macropartículas con las moléculas del solvente. También, la escala  $\tau_I$  es el intervalo de tiempo en el que las partículas coloidales presentan un movimiento difusivo en su “paisaje” de energía [25].

Las interacciones hidrodinámicas están determinadas tanto por las velocidades como por las posiciones de las macropartículas, y se originan cuando una partícula coloidal, en su movimiento, induce un flujo en el solvente que se propaga a través de este, hasta encontrar a otras macropartículas, y en consecuencia, estas macropartículas son afectadas en su movimiento. La escala de tiempo de las interacciones hidrodinámicas se puede estimar como:  $\tau_H = nd^2/\eta^{(0)}$  (donde  $\eta^{(0)}$  es la viscosidad de corte del solvente); esto es, el tiempo que le lleva a una onda hidrodinámica propagarse a una distancia  $d$  [32]. La escala de tiempo  $\tau_H$  es del orden del correspondiente régimen difusivo. Si se pretende describir completamente la dinámica coloidal, deberán incluirse, de alguna manera, las interacciones hidrodinámicas. Ciertamente, el acoplamiento entre los movimientos de todas las partículas coloidales debido a las interacciones hidrodinámicas hace que la dinámica coloidal sea un problema difícil de abordar de manera robusta. Solamente en el caso de soluciones infinitamente diluidas se pueden desprestigiar estas interacciones, o en algunos sistemas cargados esas interacciones son opacadas por las interacciones electrostáticas. En este trabajo de tesis, nosotros asumimos que las interacciones hidrostáticas, de alguna manera, no están presentes, es decir, serán omitidas por completo.

## § 1.4

## Propiedades estructurales estáticas

En los sistemas formados por muchos cuerpos, como las dispersiones coloidales, existen efectos colectivos que no se pueden explicar simplemente en términos del tipo de interacción entre sus partículas. El concepto asociado a dichos efectos se denomina *correlación* espacial. En el caso de una dilución infinita, es decir, cuando el sistema está formado tan solo por unas cuantas partículas, la correlación entre éstas es el potencial de interacción. Una primera aproximación al concepto de correlación entre las partículas puede entenderse como la respuesta a la acción o perturbación a la que es sometida una de ellas debida a la presencia de las partículas restantes que se encuentran dispersadas o suspendidas en el medio. El conocimiento completo de las correlaciones nos permite determinar las propiedades estructurales estáticas y en consecuencia las propiedades termoestáticas de la suspensión.

Las funciones de distribución representan la configuración espacial promedio de las partículas en un líquido; a esta configuración se le conoce como la estructura de un líquido. Para una dispersión coloidal, en la que las partículas coloidales tienen un tamaño que va desde los nanómetros hasta las micras; diremos que la distribución espacial promedio de las partículas coloidales define la mesoestructura de esa dispersión coloidal; por otro lado, el solvente define la microestructura. En adelante, al menos que se especifique lo contrario, se usará el término de *estructura de un líquido coloidal* como la configuración espacial referente a la mesoestructura. En la teoría de líquidos, uno está interesado especialmente en la función de distribución de dos puntos, debido a que si uno supone que la energía potencial entre partículas coloidales es aditivo a pares, entonces, las cantidades termoestáticas de mayor interés quedan expresadas en términos de la función de distribución de dos puntos [19, 26].

En este trabajo de tesis haremos referencia únicamente a sistemas homogéneos e isotropos; es decir, las funciones de distribución no dependen de un origen preferencial, ni tampoco las observaciones que se realizan con respecto a una partícula coloidal dependen de una dirección privilegiada. En consecuencia, las funciones de distribución espacial de dos puntos dependen únicamente del radio-vector que une al origen de coordenadas de una partícula coloidal con el punto de observación. Bajo las condiciones mencionadas con anterioridad, en la literatura, es común llamar a la función de distribución de dos puntos como la *función de distribución radial* [19, 26].

Primeramente vamos a considerar una dispersión coloidal compuesta por  $N$  macropartículas esféricas, cada una de ellas con una masa  $M$  y diámetro  $\sigma$ . Estas macropartículas se encuentran inmersas en un líquido molecular (el solvente) y el tamaño de cada una de aquellas es más grande que el tamaño de las moléculas que forman al solvente, a este último se le considerará como un medio continuo sin estructura. Si la dispersión coloidal tiene un volumen  $V$  y está en equilibrio térmico a la temperatura  $T$ , entonces, definiremos a la función de distribución radial de un líquido coloidal como el grado de correlación espacial

que existe entre un par de partículas separadas a la distancia  $r$ , y matemáticamente se expresa como [19, 26]

$$g(r) = \frac{N(N-1)}{n^2 Z_N(V, T)} \int \dots \int e^{-\beta U_N(r_1, r_2, \dots, r_N)} d^3 r_3 d^3 r_4 \dots d^3 r_N, \quad (1.5)$$

donde  $\beta = 1/k_B T$ , y  $k_B$  la constante de Boltzmann;  $n \equiv N/V$  es el promedio en la densidad de número del sistema coloidal,  $Z_N(V, T)$  es la integral de configuración de la función de partición, que en este caso es una constante de normalización, y  $U_N(r_1, r_2, \dots, r_N)$  es la energía potencial total a pares del sistema. Finalmente  $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$  es la separación entre un par de partículas y  $d^3 r_i = dx_i dy_i dz_i$  es el diferencial de volumen donde se localiza la  $i$ -ésima partícula coloidal.

Observe que la definición de la función de distribución radial es una manera de medir la influencia promedio que existe entre un par de partículas coloidales independientes de las posiciones de las restantes; básicamente,  $n^2 g(r)$  mide la probabilidad de encontrar una partícula coloidal a una distancia  $r$  de otra partícula de referencia localizada en el origen de coordenadas, siendo esta probabilidad determinada por todas las correlaciones existentes en el sistema. En este sentido la función de distribución radial describe el grado de orden, que en un promedio temporal, cada macropartícula “observa” en los demás que lo rodean, de esta manera cuando la probabilidad es muy pequeña se dice que las partículas coloidales no están correlacionadas espacialmente o que la interacción entre un par de ellas se ha perdido y, en este caso, se tiene que  $g(r) \approx 1$ , la cual es similar a la descripción de un gas ideal (distribución aleatoria).

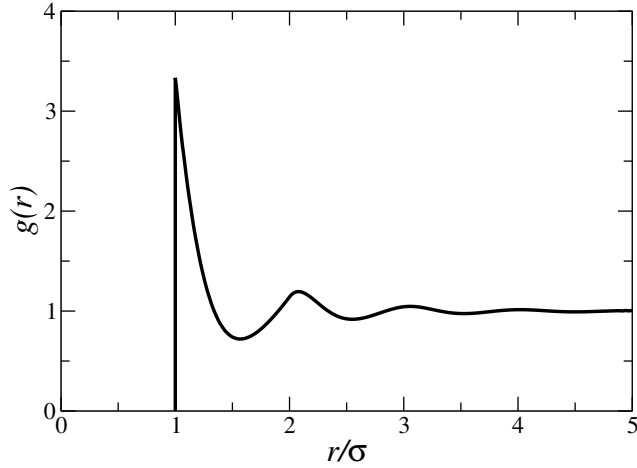
Otra forma equivalente de definir a la función de distribución radial es a través de la densidad numérica local de dos partículas coloidales. Sea  $\{\mathbf{r}_i(t)\}_{i=1}^N$  el conjunto de vectores de posición de las  $N$  partículas, si de este conjunto de partículas eligiéramos a dos de ellas, entonces, estas estarían situadas en algunos de los  $N$  sitios del espacio, por consiguiente la densidad numérica local de estas dos partículas se define como el objeto matemático siguiente [19, 26]:

$$n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \sum_{i=1, j \neq i}^N \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i(t)) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j(t)). \quad (1.6)$$

Aquí  $\delta(\mathbf{r})$  es la distribución delta de Dirac. Si  $\langle \dots \rangle$  denota un promedio estadístico en un ensamble, entonces la cantidad  $\langle n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \rangle$  mide la probabilidad de encontrar un par de partículas coloidales en la vecindad de  $d\mathbf{r}_1$  y  $d\mathbf{r}_2$ . Por consiguiente, el promedio de la densidad numérica local de este par de partículas coloidales está relacionado con la función de distribución de dos puntos. Para un sistema coloidal homogéneo, isotrópico y estacionario, es fácil mostrar que el promedio de la ecuación (1.6) está dado por

$$\langle n^{(2)}(\mathbf{r}, t) \rangle = n^2 g(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1, j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(t)) \right\rangle. \quad (1.7)$$

Una manera de medir el número o la densidad promedio de partículas coloidales entre  $r$  y  $r + dr$  alrededor de una de ellas, elegida arbitrariamente, es la función  $ng(r)$ . Para un sistema coloidal, la interacción entre pares de macropartículas tiene dos aspectos



**Figura 1.5:** Función de distribución radial para una interacción tipo esfera dura. Se ha usado la escala  $\sigma$  del diámetro de las partículas. Esta función nos dice que cada partícula coloidal tiene una alta probabilidad de “ver” a otra a una distancia alrededor de  $2\sigma$ . Por otro lado, cuando cada macropartícula ve a distancias muy grandes solamente observa una distribución homogénea de partículas, indicando con esto que la correlación espacial se va perdiendo.

importantes: las partículas coloidales se repelen cuando ellas están muy próximas, pero experimentan atracciones y repulsiones a distancias intermedias. En la Figura 1.5 se muestra un ejemplo de función de distribución radial para un sistema coloidal modelado con una interacción tipo esfera dura, los puntos máximos representan el grado de orden indicando una alta presencia de partículas. Por otra parte, los mínimos en esa misma figura son debidas al carácter repulsivo del volumen excluido.

Otra cantidad física importante que también mide el grado de correlación espacial entre partículas es el *factor de estructura estático*,  $S(\mathbf{k})$ , y al igual que la función de distribución radial, aquella puede obtenerse de experimentos de dispersión de luz para una longitud de onda dada,  $\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}|$ , donde  $|\mathbf{k}|$  es la magnitud del número de onda. Debido a que tanto el factor de estructura estático como la función de distribución radial miden la influencia promedio entre partículas, existe una relación estrecha entre ambas; semejante relación está dada por la transformada de Fourier, a saber,  $S(\mathbf{k}) = \mathcal{F}[ng(\mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r})]$ , donde  $\mathcal{F}$  denota la transformada espacial de Fourier. Usualmente, el factor de estructura estático se escribe como [19, 26]

$$S(\mathbf{k}) = 1 + n \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} [g(\mathbf{r}) - 1] d^3r + (2\pi)^3 n \delta(\mathbf{k}), \quad (1.8)$$

con  $i = \sqrt{-1}$  la unidad imaginaria y además a la función

$$h(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) - 1 \quad (1.9)$$

se le conoce como la *función de correlación total*, la cual tiende a cero a medida que la influencia entre un par de partículas se va perdiendo.

El término  $\delta(\mathbf{k})$  de la expresión (1.8) proviene de una dispersión en la dirección  $|\mathbf{k}| = 0$ , y en la práctica esta contribución no se observa; por consiguiente, para  $k \neq 0$  se obtiene una buena aproximación para el factor de estructura estático dado como

$$S(\mathbf{k}) = 1 + n\mathcal{F}[g(\mathbf{r}) - 1] = 1 + n\hat{h}(\mathbf{k}). \quad (1.10)$$

Usando las expresiones (1.7) y (1.8) obtenemos que el factor de estructura estático se escribe también como

$$S(\mathbf{k}) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1, j=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t))} \right\rangle. \quad (1.11)$$

La forma algebraica inscrita en el ensamble de la ecuación anterior permite definir el factor de estructura estático como una *función de autocorrelación* o *función de correlación a tiempos iguales* de las componentes de Fourier de la densidad local de partículas [19, 26]:

$$S(\mathbf{k}) = \left\langle \frac{1}{N} [n(\mathbf{k}, t) n(-\mathbf{k}, t)] \right\rangle, \quad (1.12)$$

donde  $n(\mathbf{k}, t) = \mathcal{F}[n^{(1)}(\mathbf{r}, t)]$  y

$$n^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)). \quad (1.13)$$

Una manera de relacionar el factor de estructura estático evaluado en  $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$  con una cantidad termodinámica, es considerar una fluctuación en la de la densidad local de partículas alrededor de la densidad promedio, esto es,  $\delta n^{(1)}(\mathbf{r}, t) = n^{(1)}(\mathbf{r}, t) - n$ . Con esta nueva consideración el factor de estructura estático nuevamente se define como una función de autocorrelación de las componentes de Fourier de las fluctuaciones en la densidad [19]:

$$S(\mathbf{k}) = \left\langle \frac{1}{N} \delta n(\mathbf{k}, t) \delta n(-\mathbf{k}, t) \right\rangle. \quad (1.14)$$

La definición anterior nos dice que el factor de estructura estático es una medida de las fluctuaciones presentes en la densidad local alrededor de su valor promedio causado por el movimiento térmico de las partículas coloidales; en este sentido se puede considerar que el factor de estructura es una función de respuesta, que describe cómo el fluido responde a un potencial externo (por ejemplo, causado por un haz de fotones). En el límite termodinámico, es decir cuando  $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$ , se tiene que el factor de estructura estático se relaciona con la compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$ , a través del *teorema de fluctuación* [19]:

$$S(0) = nk_B T \kappa_T \quad (1.15)$$

Resta decir que las ecuaciones dadas en (1.12) y (1.14) son dos formas equivalentes de definir el factor de estructura estático, debido a que los argumentos temporales en las funciones correlacionadas son idénticos y además se está considerando un sistema estacionario descrito por un equilibrio termodinámico. Sin embargo, la diferencia entre ambas ecuaciones es que la ecuación (1.14) permite definir también la función de distribución radial como una correlación entre las fluctuaciones locales en la densidad; en la sección 1.7 usamos esta expresión para definir las propiedades de estructura pero ahora considerando la evolución en el tiempo.

## § 1.5

## Propiedades estructurales estáticas en mezclas

Gran parte de las definiciones anteriores pueden ser generalizadas al caso de un sistema coloidal multicomponente. Consideremos un sistema compuesto de  $N$  partículas coloidales, de las cuales  $N_\alpha$  son de la especie  $\alpha$ ; si en el sistema hay  $p$  especies distintas, entonces  $N = \sum_{\alpha=1}^p N_\alpha$ . Además, si el sistema ocupa un volumen  $V$  y está a la temperatura  $T$ , entonces, definiremos la función de distribución radial de  $p$  especies como [26]

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{N_\alpha(N_\beta - \delta_{\alpha\beta})}{n_\alpha n_\beta Z_N(V, T)} \int \dots \int e^{-\beta U_N(\tilde{r}^{(1)}, \tilde{r}^{(2)}, \dots, \tilde{r}^{(p)})} d^3\tilde{r}^{(1)} d^3\tilde{r}^{(2)} \dots d^3\tilde{r}^{(p)}, \quad (1.16)$$

donde  $n_\alpha = N_\alpha/V$  es la densidad de número de la especie  $\alpha$ , con  $\tilde{r}^{(\alpha)} \equiv r_1^{(\alpha)}, r_2^{(\alpha)}, \dots, r_{N_\alpha}^{(\alpha)}$  y  $d^3\tilde{r}^{(\alpha)} = d^3r_{\zeta_\alpha}^{(\alpha)} d^3r_{\zeta_{\alpha+1}}^{(\alpha)} \dots d^3r_{N_\alpha}^{(\alpha)}$  son las posiciones y las diferenciales de volumen de las  $N_\alpha$  especies de partículas coloidales, respectivamente. Y al igual que su homólogo para una sola especie,  $n_\alpha n_\beta g_{\alpha\beta}(r)$  es la probabilidad de encontrar una partícula coloidal de la especie  $\alpha$  a una distancia  $r$  de otra partícula coloidal de especie  $\beta$ .

Los factores de estructura estáticos parciales están dados como [19, 26]

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \delta_{\alpha\beta} + n_\alpha n_\beta \hat{h}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \quad (1.17)$$

con  $\delta_{\alpha\beta}$  es la Delta de Kronecker y  $\hat{h}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} h_{\alpha\beta}(r) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  es la transformada de Fourier de la función de correlación total,  $h_{\alpha\beta}(r) = g_{\alpha\beta}(r) - 1$ . Alternativamente, el factor de estructura estático parcial puede definirse como la correlación de las componentes de Fourier de la densidad numérica local de partículas, a saber [19, 26]

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \left\langle \frac{1}{\sqrt{N_\alpha N_\beta}} [n_\alpha(\mathbf{k}, t) n_\beta(-\mathbf{k}, t)] \right\rangle, \quad (1.18)$$

donde la densidad numérica local de partículas para la especie  $\alpha$  está dada como

$$n_\alpha(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^{(\alpha)}(t)). \quad (1.19)$$

Para el caso de mezclas, la relación entre los factores de estructura parciales y la compresibilidad isotérmica del sistema está dada como [19]

$$(k_B T \kappa_T)^{-1} = \sum_{\alpha, \beta=1}^p \sqrt{n_\alpha n_\beta} S_{\alpha\beta}^{-1}(0), \quad (1.20)$$

donde, en general,  $S_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{k})$  son los elementos de la matriz inversa del factor de estructura estático  $\mathbf{S}(\mathbf{k})$  de rango  $p \times p$ .

Las propiedades estructurales de las partículas coloidales  $g_{\alpha\beta}(r)$  y  $S_{\alpha\beta}(k)$  pueden obtenerse experimentalmente mediante técnicas de videomicroscopía o dispersión dinámica de luz [30]. Así mismo, conociendo el potencial de las fuerzas de interacción entre las partículas coloidales, la función de distribución radial puede obtenerse por métodos de simulación numérica [19], o también puede ser calculada a través de esquemas teóricos desarrollados en la termodinámica estadística de los líquidos, como por ejemplo, los métodos de las ecuaciones integrales.

## § 1.6

### Ecuaciones integrales

En un sistema homogéneo e isótropo de  $N$  partículas esféricas, cualesquiera dos de ellas están correlacionadas en forma directa, así como indirectamente a través de las demás. Sea entonces  $c(r)$  la función que “mide” la magnitud de la correlación directa entre ese par de partículas coloidales, y sea  $h(r)$  la suma de las correlaciones directa e indirecta. La ecuación paramétrica que relaciona ambas funciones de correlación es la llamada *ecuación de Ornstein-Zernike* (OZ) [33]

$$h(r) = c(r) + n \int c(|\mathbf{r}'|)h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d^3r'. \quad (1.21)$$

La ecuación de OZ describe la situación de separar la correlación total entre un par de partículas en una parte directa representada por la función de correlación directa  $c(r)$  y otra parte indirecta a través de las demás partículas representada por la convolución de la expresión (1.21). A bajas densidades el rango de la función  $h(r)$  es ligeramente más grande que las interacciones por pares, y entonces, es de esperar que en este caso la correlación directa entre partículas sea el potencial de interacción; por consiguiente la ecuación de OZ puede interpretarse como la definición de la función  $c(r)$ .

Usando la relación (1.10), la ecuación de OZ en el espacio de Fourier para un sistema homogéneo e isótropo de una sola componente se escribe como

$$S(k) = [1 - n\hat{c}(k)]^{-1}, \quad (1.22)$$

donde  $\hat{c}(k)$  es la transformada de Fourier de  $c(r)$ . Para una mezcla de  $p$  componentes la ecuación de OZ en el espacio de Fourier está dada como

$$\mathbf{S}(k) = \mathbf{I} + \sqrt{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{h}}(k) \sqrt{\mathbf{n}} = [\mathbf{I} - \sqrt{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{c}}(k) \sqrt{\mathbf{n}}]^{-1}. \quad (1.23)$$

En esta última expresión se ha ocupado la notación matricial, donde  $\mathbf{I} = (I_{\alpha\beta})_{p \times p}$  es la matriz identidad; además, se ha definido la matriz diagonal de densidad  $\sqrt{\mathbf{n}}$  con elementos  $(\delta_{\alpha\beta} \sqrt{n_\alpha})_{p \times p}$ . También se tiene que  $\hat{\mathbf{h}}(k)$  y  $\hat{\mathbf{c}}(k)$  son las matrices en el espacio de Fourier de la función de correlación total y directa, respectivamente.

La ecuación de OZ ha servido para obtener información acerca de la microestructura de gases densos y fluidos; y es una ecuación integral con dos incógnitas,  $h(r)$  y  $c(r)$ , por lo que es necesaria una relación adicional o de cerradura para resolverla. Es claro que dicha relación debe contener información del potencial de interacción a pares  $u(r)$ ; con ello se asegura completar la información del sistema que se está considerando. Esta ecuación de cerradura, para el caso de mezclas, está dada por [19]

$$c_{\alpha\beta}(r) = \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} u_{\alpha\beta}(r) + \gamma_{\alpha\beta}(r) + B_{\alpha\beta}(r) \right] - \gamma_{\alpha\beta}(r) - 1, \quad (1.24)$$

donde  $\mathbf{B}(r)$  es la función matricial puente y además se ha definido a la matriz  $\boldsymbol{\gamma}(r) = \mathbf{h}(r) - \mathbf{c}(r)$ . La forma funcional correcta de la función puente es prácticamente desconocida. Existen diversos métodos para calcularla, por ejemplo realizando expansiones diagramáticas [19], pero la convergencia de esta expansión es extremadamente lenta por lo que no es aplicable a sistemas densos. Lo que se hace para que (1.21) y (1.24) formen un sistema cerrado es proponer modelos matemáticos para la función puente, entre estas aproximaciones, las cerraduras más utilizadas son [19]: La *Aproximación Esférica Media* o MSA (por sus siglas en inglés) que en el caso de mezclas se escribe como [34]

$$\begin{aligned} h_{\alpha\beta}(r) &= -1, \quad r \leq \sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_\alpha + \sigma_\beta) / 2, \\ c_{\alpha\beta}(r) &= -\frac{u_{\alpha\beta}(r)}{k_B T} \quad r > \sigma_{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (1.25)$$

con  $\sigma_\alpha$  es el diámetro efectivo de la partícula coloidal de especie  $\alpha$  cuando se le considera como una esfera dura. La siguiente cerradura o aproximación es la de *Percus-Yevick* o PY que para sistemas multicomponentes se define como [35]

$$c_{\alpha\beta}(r) = \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} u_{\alpha\beta}(r) \right] + (\gamma_{\alpha\beta}(r) + 1) - \gamma_{\alpha\beta}(r) - 1. \quad (1.26)$$

La última aproximación que más se emplea es la llamada *Aproximación de la cadena hipertejida* o HNC que se escribe como [36]

$$c_{\alpha\beta}(r) = \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} u_{\alpha\beta}(r) + \gamma_{\alpha\beta}(r) \right] - \gamma_{\alpha\beta}(r) - 1, \quad (1.27)$$

Las cerraduras anteriores no tienen parámetros libres porque son aproximaciones y, debido a esto, su uso en el cálculo de propiedades termodinámicas lleva, en general, a resultados diferentes cuando dichas propiedades son obtenidas por diferentes rutas; lo mismo ocurre cuando se calcula el valor de una misma cantidad termodinámica por diferentes cerraduras. Con el objetivo de proporcionar resultados más cercanos a los experimentos reales, o realizados por medio de dinámica molecular, Monte Carlo o dinámica browniana, en la literatura existen otras cerraduras; alguna de ellas son combinación de las cerraduras ya antes mencionadas. Las cerraduras que permiten corregir la termodinámica calculada por diferentes rutas son llamadas cerraduras de consistencia termodinámica parcial, por ejemplo, la cerradura de *Rogers-Young* o RY, basada en PY y HNC, considera un

parámetro libre que obliga la igualdad en el valor de la compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$ , calculada por dos rutas diferentes [37], a saber, vía la ecuación para la compresibilidad (vea la ecuación (1.15)) y a través de la ecuación virial:

$$(nk_B T \kappa_T)^{-1} = \left( \frac{\partial[\beta P]}{\partial n} \right)_T,$$

donde  $P$  es la presión del sistema calculada vía la ecuación virial [19].

La cerradura de RY para mezclas está definida como sigue

$$c_{\alpha\beta}(r) = e^{-\beta u_{\alpha\beta}(r)} \left[ 1 + \frac{e^{\gamma_{\alpha\beta}(r) f_{\alpha\beta}(r)}}{f_{\alpha\beta}(r)} \right] - \gamma_{\alpha\beta}(r) - 1 \quad (1.28)$$

donde  $f_{\alpha\beta}(r) = 1 - e^{-A_{\alpha\beta} r}$  (con  $0 \leq f_{\alpha\beta}(r) \leq 1$ ) es la función de mezcla que determina la consistencia termodinámica a través del parámetro de ajuste  $A_{\alpha\beta}$ . Cuando  $r \rightarrow 0$ , entonces,  $f_{\alpha\beta}(0) \rightarrow 0$ , recuperando de esta manera la aproximación de PY; por otro lado, si  $r \rightarrow \infty$ , entonces,  $f_{\alpha\beta}(\infty) \rightarrow 1$ , recuperando la aproximación HNC.

Otras cerraduras basadas en la MSA con consistencia termodinámica es la conocida como la Aproximación Autoconsistente de la ecuación de OZ o SCOZA [38, 39] y la Generalización de la MSA o GMSA [40, 41]; la primera de estas cerraduras propone un parámetro que multiplica al potencial de interacción y la consistencia es obtenida al resolver este parámetro a través de una ecuación diferencial parcial; en cambio, la GMSA consiste en tomar una serie de términos tipo Yukawa cuyos parámetros sirven para ajustar las cantidades termodinámicas calculadas por diferentes vías.

En este trabajo nosotros vamos a usar la MSA para obtener la estructura estática de sistemas que se modelan a través de potenciales tipo Yukawa, y debido a su carácter semianalítico de la MSA, resulta relativamente simple su implementación para obtener resultados de los fenómenos de arresto dinámico en el contexto de la teoría de la SCGLE.

## § 1.7

# Estructura dinámica de las suspensiones coloidales

En la física de suspensiones coloidales con frecuencia se centra el interés en las propiedades de difusión y autodifusión de las partículas coloidales; estas propiedades básicamente describen la evolución temporal de su estructura, comúnmente llamada estructura dinámica. Ya mencionamos que en este trabajo vamos a referirnos a la *dinámica coloidal* de una suspensión como dinámica asociada a las partículas coloidales (vea la sección 1.3).

Nuevamente vamos a considerar una suspensión coloidal contenida en un volumen  $V$  y a la temperatura  $T$  con un total de  $N$  partículas coloidales, de las cuales  $N_\alpha$  pertenecen a la especie  $\alpha$ ; si en el sistema hay  $p$  especies entonces  $N = \sum_{\alpha=1}^p N_\alpha$ . Además, denotamos la concentración numérica de las partículas de especie  $\alpha$  como  $n_\alpha = N_\alpha/V$ , y sea  $\mathbf{r}_{i_\alpha}$  la

posición al tiempo  $t$  del  $i$ -ésima partícula coloidal de la especie  $\alpha$ . Entonces se define la concentración local de partículas de especie  $\alpha$  como [19, 27]

$$n_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i_\alpha}^{N_\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i_\alpha}(t)). \quad (1.29)$$

Para el análisis de las propiedades dinámicas es más interesante analizar las fluctuaciones alrededor de un valor promedio, de esta forma una función análoga a la función de distribución radial (vea la Ec. (1.7)), pero dependiente del tiempo y en ausencia de campos externos, es la llamada *función de van Hove*,  $G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$ . Esta función se define como la *función de correlación espacio-temporal* de las fluctuaciones de la densidad local,  $n_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}, t)$  alrededor de su valor medio en el bulto,  $n_\alpha$ , a saber [19, 27]

$$G_{\alpha\beta}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, t) = \frac{1}{\sqrt{n_\alpha n_\beta}} \langle \delta n_\alpha(\mathbf{r}, t_0) \delta n_\beta(\mathbf{r}', t_0 + t) \rangle, \quad (1.30)$$

donde  $\delta n_\alpha(\mathbf{r}, t) = n_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}, t) - n_\alpha$  es la fluctuación y los corchetes indican un promedio en un ensamble estadístico.

En esencia, la función de van Hove mide la probabilidad de encontrar una partícula coloidal de la especie  $\beta$  situada en  $\mathbf{r}'$  en el instante  $t_0 + t$  dado que en el instante inicial  $t_0$  había una partícula de la especie  $\alpha$  localizada en la posición  $\mathbf{r}$ . Así mismo, la definición proporcionada para la función de van Hove también describe la relajación estructural de las partículas coloidales a su estado de equilibrio termodinámico, a partir del instante inicial  $t = 0$ , es decir a

$$G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, 0) = \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r}) + g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}), \quad (1.31)$$

con  $\delta(\mathbf{r})$  es la correlación de la partícula coloidal consigo misma.

La función de van Hove, en el espacio de Fourier, es esencialmente la *función de dispersión intermedia parcial*,  $F_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t)$ . Y al igual que aquella, la función de dispersión intermedia puede ser escrita como una función de correlación en el tiempo de las componentes de Fourier de las fluctuaciones en la densidad local, esto es [19, 27]

$$F_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{N_\alpha N_\beta}} \langle \delta n_\alpha(\mathbf{k}, t_0) \delta n_\beta(-\mathbf{k}, t_0 + t) \rangle. \quad (1.32)$$

Las definiciones anteriores también son válidas para el caso de tener solamente una especie de partículas coloidales, de ahí que la función de van Hove y la función de dispersión intermedia sean escalares denotados como:  $G(r, t)$  y  $F(k, t)$ ; sin embargo, esas mismas funciones para  $p$  especies definen matrices de dimensión  $p \times p$ , denotadas como  $\mathbf{G}(r, t)$  y  $\mathbf{F}(k, t)$ , donde sus componentes están definidas en las ecuaciones (1.30) y (1.32), respectivamente.

Mencionemos también que en las definiciones anteriores se ha considerado un sistema homogéneo e isótropo en el espacio, por lo que  $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ . De la misma manera se ha tenido en cuenta que el sistema es homogéneo en el tiempo; es decir, un sistema donde sus variables de estado son estacionarias, y matemáticamente se dice que el sistema es invariante ante

traslaciones en el tiempo:  $t \rightarrow t+t_0$ . En la sección 1.9 ahondaremos sobre la estacionaridad, solamente mencionaremos que cualquier estado en equilibrio termodinámico es de por sí homogéneo en el espacio.

En los experimentos dispersión de dinámica de luz o de videomicroscopía normalmente se estudia la autodifusión de una partícula llamada la *trazadora*, por lo tanto, la información concerniente a esta trazadora se obtiene de la función de van Hove o similarmente de la función de dispersión intermedia. Sea entonces  $F_\alpha^{(s)}$  la *función de dispersión intermedia incoherente* de una trazadora de la especie  $\alpha$ , la cual describe las correlaciones de la partícula coloidal consigo misma, y ésta se define como

$$F_\alpha^{(s)}(\mathbf{k}, t) = \left\langle e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{i\alpha}(t+t_0) - \mathbf{r}_{i\alpha}(t_0))} \right\rangle, \quad (1.33)$$

donde la partícula coloidal trazadora de especie  $\alpha$  se localiza en la posición  $\mathbf{r}_{i\alpha}$ . La importancia de la función de dispersión intermedia incoherente radica en que a partir de esta se pueden obtener otras propiedades que caracterizan el movimiento browniano de la trazadora.

En las secciones restantes abordaremos el procedimiento formal que se sigue para obtener la función de van Hove, o equivalentemente, la función de dispersión intermedia parcial y de su parte incoherente, a partir de propiedades mesoscópicas. Notemos que a diferencia de las funciones de correlación independiente del tiempo, las cuales pueden ser obtenidas a través del formalismo de la estadística de Maxwell-Boltzmann, la función de van Hove necesita de una ecuación que gobierne su evolución en el tiempo. La ecuación a la que nos referimos, es la ecuación general de Langevin, que es una ecuación no determinista debido a su carácter estocástico.

## § 1.8

# Movimiento browniano y la ecuación de Langevin

El fenómeno del movimiento browniano es parte fundamental de la dinámica coloidal porque en el régimen difusivo permite obtener expresiones generales para la función de dispersión intermedia. El movimiento browniano es la manifestación de la granularidad de la materia y es el resultado del golpeteo incesante de las moléculas del solvente donde están inmersas las partículas coloidales o partículas brownianas. Puede decirse que el movimiento browniano es uno de los fenómenos físicos más antiguos que se han identificado como un proceso estocástico. En una suspensión coloidal, la partícula browniana sufre alrededor de  $\sim 10^8$  colisiones por segundo debido al golpeteo de las partículas microscópicas que forman el solvente, y es claro que la dinámica de la partícula browniana no puede tratarse con una ecuación determinista como lo es la ecuación de Newton. La trayectoria “errática” seguida por la partícula coloidal debe abordarse a través de un formalismo estocástico, en consecuencia la velocidad y la posición de la partícula browniana se convierten también en variables estocásticas en cuanto a su dependencia temporal.

La ecuación estocástica que permite describir el movimiento browniano es conocida como *la ecuación de Langevin*. Tal ecuación puede ser obtenida a partir de la dinámica de Liouville en el régimen de la dinámica de Fokker-Plank contrayendo la dinámica lenta a través de operadores de proyección (remitase a la sección 1.3) [16]. *La ecuación de Langevin ordinaria* para una partícula browniana fue originalmente ideada para describir el movimiento de una partícula coloidal con un tamaño de alrededor de micrómetros; esta ecuación ordinaria ofrece un nivel intermedio de descripción semi-empírica con algunos ingredientes microscópicos.

Vamos primeramente a describir la ecuación de Langevin ordinaria. Sea entonces  $M$  la masa y  $\mathbf{V}(t)$  la velocidad instantánea de una partícula browniana. En ausencia de fuerza externas la solución para la velocidad de esta partícula está dada por la siguiente ecuación estocástica [31]

$$M \frac{d\mathbf{V}}{dt} = -\zeta^{(0)}\mathbf{V}(t) + \boldsymbol{\theta}(t). \quad (1.34)$$

Aquí  $\zeta^{(0)}$  es el coeficiente de fricción del solvente que actúa sobre la partícula coloidal, donde el término de arrastre,  $-\zeta\mathbf{V}$ , es la contribución “sistemática” a la fuerza que actúa sobre la partícula browniana, y es la fuerza promedio que ejerce el solvente sobre la partícula coloidal cuando esta se desplaza. El término  $\boldsymbol{\theta}(t)$  representa el carácter estocástico de la ecuación de Langevin, y en ausencia de ésta se reduce a una ecuación determinista. Por lo tanto,  $\boldsymbol{\theta}(t)$  materializa las fluctuaciones térmicas de la fuerza neta aleatoria e instantánea que las moléculas del solvente ejercen sobre el coloide, de ahí que la suposición esencial en la ecuación ordinaria de Langevin es la escala de tiempo típica en la que esas colisiones tienen lugar, la cual es pequeña comparada con la escala de tiempo para la evolución de la velocidad del soluto; por consiguiente,  $\boldsymbol{\theta}(t)$  tiene significado físico justificable en escalas de tiempo mayores al tiempo de la duración de una colisión,  $\tau_c$  ( $\tau_c \gtrsim \tau_{FP}$ ); es decir, alrededor de  $\tau_B = M/\zeta^{(0)}$ , tal que  $\tau_B \gg \tau_c \gg \tau_{solvente}$ . En una escala de esta magnitud, la velocidad de las partículas brownianas empiezan a relajarse debido al amortiguamiento proporcionado por la fricción del solvente (remitase a la sección 1.3).

Matemáticamente la ecuación de Langevin tiene sentido cuando se aclaran las propiedades estadísticas de la fuerza estocástica,  $\boldsymbol{\theta}(t)$ , y entonces las cantidades físicas de interés son calculadas a través de promedios. Esas propiedades estadísticas están dadas a través de lo que se conoce como un *proceso de Ornstein-Uhlenbeck* [42], es decir, un proceso estocástico markoffiano, estacionario y con probabilidad gaussiana (ruido blanco). Entonces, el término aleatorio,  $\boldsymbol{\theta}(t)$ , cumple con las siguientes propiedades en notación matricial [31, 42]:

$$\langle \boldsymbol{\theta}(t) \rangle = \mathbf{0} \quad (1.35)$$

$$\langle \boldsymbol{\theta}(t)\mathbf{V}(0) \rangle = \mathbf{0} \quad (1.36)$$

$$\langle \boldsymbol{\theta}(t)\boldsymbol{\theta}(t') \rangle = 2\Theta_0\delta(t-t')\mathbf{I}, \quad (1.37)$$

donde  $\Theta_0$  es la amplitud de la fluctuación de la fuerza aleatoria.

Nuevamente, los corchetes en las relaciones anteriores denotan un promedio en el ensemble estadístico de equilibrio. La ecuación (1.35) expresa simplemente que el efecto promedio del solvente ha sido tomado en cuenta en la contribución “sistemática”, y que no hay una dirección privilegiada de la fuerza aleatoria. La expresión (1.36) indica que la fuerza estocástica esta descorrelacionada con el valor inicial de la velocidad. Mientras que la última ecuación muestra que la *covarianza* o el *propagador* (también llamada *función de correlación de dos puntos*) de la fuerza estocástica a diferentes tiempos se modela como variables aleatorias, es decir, descorrelacionada.

Una vez conocida las leyes para la fuerza aleatoria, la ecuación de Langevin puede interpretarse como una ecuación para la evolución de las funciones de distribución de la velocidad y la posición. De esta manera, la solución general para la ecuación ordinaria de Langevin se escribe como [31]

$$\mathbf{V}(t) = \mathbf{V}(0)e^{-t/\tau_B} + \frac{1}{M} \int_0^t dt' e^{(t-t')/\tau_B} \boldsymbol{\theta}(t'). \quad (1.38)$$

donde  $t = 0$  en la integral significa un tiempo inicial que por supuesto es del orden de  $\tau_B$ . Como las cantidades de interés son promedios, a tiempos largos ( $t \rightarrow \infty$ ) el sistema debe alcanzar el equilibrio termodinámico y el promedio de  $\mathbf{V}(t)$  es cero. En cambio, el promedio de la velocidad al cuadrado es

$$\langle \mathbf{V}^2(t) \rangle = \langle \mathbf{V}^2(0) \rangle e^{-2t/\tau_B} + \frac{1}{M^2} \int_0^t \int_0^t dt' dt'' e^{-(2t-t'-t'')/\tau_B} \langle \boldsymbol{\theta}(t') \cdot \boldsymbol{\theta}(t'') \rangle, \quad (1.39)$$

Para tiempos suficientemente grandes se puede mostrar que la ecuación anterior se expresa como:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \mathbf{V}^2(t) \rangle = \frac{3\Theta_0}{M\zeta^{(0)}}. \quad (1.40)$$

De la estadística de equilibrio y del teorema de la equipartición de la energía, se sabe que la energía cinética promedio está dada como  $M \langle \mathbf{V}^2(t) \rangle / 2 = 3k_B T / 2$ , y por consiguiente uno puede obtener que

$$\Theta_0 = k_B T \zeta^{(0)}. \quad (1.41)$$

La expresión anterior sustituida en (1.37) recibe el nombre de *teorema de fluctuación-disipación* entre la amplitud  $\Theta_0$  de la *fluctuación* de la fuerza aleatoria y *disipación* de la fuerza de fricción viscosa  $\zeta^{(0)}$ . Este teorema no es más que el enunciado de la conservación de la energía, y nos dice que la energía que la partícula coloidal disipa al moverse bajo el arrastre del solvente, se transmite al solvente y se manifiesta como la fuerza fluctuante que el mismo solvente ejerce sobre la macropartícula en lo que constituye un tipo de proceso de retroalimentación. Esta importante relación ejemplifica la conexión entre una propiedad que ocurre en una escala microscópica (fuerza aleatoria) y otra correspondiente a la escala mesoscópica o macroscópica (fuerza de arrastre). Finalmente note que la relación de fluctuación-disipación es una consecuencia de la regla impuesta en (1.37) a través del proceso de Uhlenbeck-Ornstein.

Otra propiedad que caracteriza el movimiento difusivo de la trazadora o partícula browniana es el desplazamiento cuadrático medio,  $\langle \Delta \mathbf{R}^2(t, t') \rangle = \langle [\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(t')]^2 \rangle$ , donde

$\mathbf{R}(t)$  es la posición de la partícula browniana. Entonces, el promedio del desplazamiento cuadrático está dado como [31]

$$\langle \Delta \mathbf{R}^2(t, t') \rangle = \frac{6k_B T}{\zeta^{(0)}} \left( |t - t'| - \tau_B \left[ 1 - e^{-|t-t'|/\tau_B} \right] \right). \quad (1.42)$$

De esta ecuación se puede determinar el *coeficiente de difusión* dependiente del tiempo,  $D(t) = \langle \Delta \mathbf{R}^2(t) \rangle / (6t)$ , donde se ha considerado  $t' = 0$ . En la dinámica browniana existe una relación entre los promedios de la velocidad y el desplazamiento cuadrático medio, a saber

$$D(t) = \int_0^t dt' (1 - t/t') \langle \mathbf{V}^2(t')/3 \rangle, \quad (1.43)$$

y para tiempos largos se reduce a la fórmula de Green-Kubo [31]

$$D_L = \int_0^\infty dt' \langle \mathbf{V}^2(t')/3 \rangle. \quad (1.44)$$

Para el caso de la ecuación ordinaria de Langevin, se cumple que  $D_L = D^{(0)} = k_B T / \zeta^{(0)}$ .

La ecuación de Langevin ordinaria (vea la Ec. 1.34) solo es válida para una partícula “trazadora” que corresponde a una suspensión altamente diluida. En general, la *ecuación de Langevin de  $N$  partículas coloidales*, en ausencia de interacciones hidrodinámicas y promediada en los grados de libertad del solvente, está dada como [16]

$$M_i \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} = -\zeta^{(0)} \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{f}_i(t) + \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij}(t), \quad (1.45)$$

donde  $\mathbf{v}_i(t)$  es la velocidad del centro de masa de una  $i$ -ésima partícula coloidal,  $M_i$  es su masa, y nuevamente  $\zeta^{(0)}$  es el coeficiente de fricción debido al solvente que actúa sobre la partícula  $i$ . La fuerza estocástica,  $\mathbf{f}_i$ , se modelada como un proceso de Uhlenbeck-Ornstein; en especial, la covarianza de esta fuerza está dada por  $\langle \mathbf{f}_i \mathbf{f}_j \rangle = k_B T \zeta^{(0)} \delta_{ij} \delta(t - t') \mathbf{I}$ , con  $i, j = 1, 2, \dots, N$ . El término  $F_{ij}(t)$  representa las interacciones directas entre las partículas coloidales, y por lo general no corresponde a un proceso markoffiano. Tal fuerza puede representarse a través del gradiente de un potencial de la forma:  $\mathbf{F}_{ij} = -\nabla_i u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ . Por ejemplo, si consideramos partículas de la misma especie, entonces la ecuación de Langevin dada en (1.45) se escribe como [32, 2]

$$M \frac{d\mathbf{v}_T(t)}{dt} = -\zeta_T^{(0)} \mathbf{v}_T(t) + \mathbf{f}_T(t) + \int d\mathbf{r} [\nabla u(r)] n^*(\mathbf{r}, t), \quad (1.46)$$

donde el subíndice  $T$  hace referencia a la partícula “trazadora”,  $n^*(\mathbf{r}, t)$  es la concentración local de las otras partículas coloidales al tiempo  $t$  en la posición  $\mathbf{r}$  respecto a la posición de la partícula trazadora; aquí  $\zeta_T^{(0)}$  es el coeficiente de fricción del solvente que actúa sobre la partícula trazadora, y  $\mathbf{f}_T$  es la fuerza estocástica.

En las siguientes secciones se proporcionará una sinopsis del esquema seguido para obtener una ecuación general de Langevin de una partícula “trazadora”, y la conexión entre esta y las funciones de dispersión intermedia usando un teorema matemático conocido como *el teorema de estacionaridad* [28].

## § 1.9

## Proceso de Uhlenbeck-Ornstein y el teorema de estacionaridad

En las secciones anteriores hemos estado hablando de estados estacionarios; un *estado estacionario* se define como aquel en el que las variables de estado del sistema no dependen del tiempo. Esto no implica necesariamente que estemos ante una situación de equilibrio termodinámico; un ejemplo de un “sistema en estado estacionario” es una barra metálica en la que se mantiene un gradiente de temperatura constante. Aparte de los estados de equilibrio termodinámico, son también estacionarios los estados metaestables o los estados de “arresto dinámico”. Otra de las características de los estados estacionarios es que son estables ante a perturbaciones externas, y la producción de entropía es un mínimo compatible con ciertas condiciones externas.

En términos de las funciones de autocorrelación se establece que la *condición de estacionaridad* es equivalente a

$$\langle \mathbf{a}(t')\mathbf{a}(t) \rangle = \langle \mathbf{a}(t_0)\mathbf{a}(t_0 + t) \rangle, \quad (1.47)$$

donde  $\mathbf{a}$  es una variable dinámica cualquiera; por simplicidad, en la expresión anterior hemos omitido la dependencia espacial de la variable dinámica, y  $t_0$  es un tiempo inicial arbitrario, que por lo regular se toma  $t_0 = 0$ . La condición anterior es equivalente a la *homogeneidad* o *invariancia ante traslaciones temporales*, y en principio, es independiente de las ecuaciones dinámicas que se usen para describir las propiedades dinámicas del sistema. Un concepto aunado a la condición de estacionaridad es la simetría o *invariancia bajo inversiones en el tiempo* de las ecuaciones dinámicas. Sin embargo, la invariancia frente a reflexiones temporales no debe entenderse tácitamente pues solo demuestra que las funciones de autocorrelación son funciones reales, pares y definidas positivas, que describen la relajación de un estado a su condición de equilibrio [30]. En general, las ecuaciones dinámicas en el régimen microscópico son reversibles o invariantes frente a reflexiones temporales; en cambio, las ecuaciones que describen a los sistemas mesoscópicos o a los sistemas de muchas partículas son *irreversibles* en el tiempo. Debido a eso, la condición de inversión en el tiempo para las diferentes dinámicas es algo delicado, pues como se sabe de la estadística de procesos irreversibles, las funciones de autocorrelación han sido creadas para describir el decaimiento de las fluctuaciones desde una condición inicial arbitraria, y en esta directriz, la única ecuación que podría decirse que no es invariante frente a la transformación  $t \rightarrow -t$  y es consistente con las leyes de la dinámica microscópica es la *ecuación maestra*. La ecuación maestra comparte características matemáticas análogas a la descripción del movimiento browniano, esto es, cumple con la condición general de un proceso markoffiano, y obedece a estados estacionarios, pero la ecuación maestra gobierna la evolución de la densidad de probabilidad del espacio de configuraciones para las partículas coloidales.

La condición de estacionaridad dada por la expresión (1.47) está íntimamente ligada al proceso de Uhlenbeck-Ornstein. En efecto, dicho proceso define las reglas para una variable estocástica; y recordando que los estados de un sistema son cantidades promediadas, resulta ser que el teorema de fluctuación-disipación, dado en la ecuación (1.41), define un estado estacionario para la ecuación de Langevin ordinaria y en este caso se puede decir que el proceso de Uhlenbeck-Ornstein es la versión macroscópica de la dinámica de Smoluchowski, y en efecto esto es así debido a que la ecuación (1.41) se obtiene a tiempos grandes permitiendo al sistema alcanzar el equilibrio termodinámico, manifestando la hipótesis fundamental de la estadística de equilibrio conocida como la *hipótesis ergódica*. De hecho, el proceso estocástico más general de Uhlenbeck-Ornstein para la dinámica coloidal está presente en la teoría de la *termodinámica irreversible lineal* proporcionada por Onsager-Machlup [17, 18]

Sea un sistema cerrado cuyo estado mesoscópico esta descrito por un conjunto de variables  $a_i(t)$ , con  $i = 1, 2, \dots, C$ , las cuales agrupamos en el vector de estado mesoscópico  $\mathbf{a}(t)$ . De acuerdo al postulado fundamental de la termodinámica de procesos irreversibles fuera del equilibrio [43], si se consideran pequeñas fluctuaciones de  $\mathbf{a}(t)$  alrededor de su valor de equilibrio,  $\mathbf{a}^{(eq)}$ , entonces la evolución temporal de ese estado está determinado por una ecuación lineal no determinista o estocástica tipo “Langevin”. En estas condiciones es claro que la evolución temporal de la fluctuación,  $\delta\mathbf{a}(t) = \mathbf{a}(t) - \mathbf{a}^{(eq)}$ , es igual a la evolución del estado  $\mathbf{a}(t)$  que se pretende describir. Así que la ecuación de evolución estocástica lineal está dada como [43]

$$\frac{d\delta\mathbf{a}(t)}{dt} = \mathcal{H}[\mathbf{a}^{(eq)}] \cdot \delta\mathbf{a}(t) + \boldsymbol{\theta}(t), \quad (1.48)$$

donde el punto,  $\cdot$ , denota el producto matricial. Las componentes de la matriz  $\mathcal{H}[\mathbf{a}^{(eq)}]$  de dimensión  $C \times C$  están definidas como

$$\mathcal{H}_{ij}[\mathbf{a}^{(eq)}] = \left( \frac{\partial \mathcal{R}_i[\mathbf{a}]}{\partial a_j} \right)_{\mathbf{a}=\mathbf{a}^{(eq)}}. \quad (1.49)$$

La dependencia funcional tanto el vector  $\mathcal{R}$  como de la matriz  $\mathcal{H}$  sobre  $\mathbf{a}$  es, en general, no lineal y no local, y también incluye términos conservativos y disipativos [43]. La solución al estado de equilibrio  $\mathbf{a}^{(eq)}$  está dada por la ecuación

$$\frac{d\mathbf{a}^{(eq)}}{dt} = \mathcal{R}[\mathbf{a}^{(eq)}] = \mathbf{0}, \quad (1.50)$$

la cual es una ecuación determinista. En la ecuación (1.48),  $\boldsymbol{\theta}(t)$  es un vector estocástico estacionario que cumple con la definición de un proceso de Uhlenbeck-Ornstein, es decir, con probabilidad gaussiana, con media cero,  $\langle \boldsymbol{\theta}(t) \rangle = \mathbf{0}$ , decorrelacionado con el valor inicial  $\langle \boldsymbol{\theta}(t) \delta\mathbf{a}^\dagger(0) \rangle = \mathbf{0}$ , y puramente aleatorio,  $\langle \boldsymbol{\theta}(t) \boldsymbol{\theta}^\dagger(t') \rangle = 2\boldsymbol{\theta}_0 \delta(t - t')$ , donde la daga indica la matriz conjugada y  $\boldsymbol{\theta}_0$  es una matriz de dimensión  $C \times C$ , que se puede obtener a través de la condición de estacionaridad. A saber, la evolución de la covarianza,  $\boldsymbol{\sigma}(t) = \langle \delta\mathbf{a}(t) \delta\mathbf{a}^\dagger(t) \rangle$ , permite obtener el siguiente resultado [43]

$$2\boldsymbol{\theta}_0 = -\mathcal{H} \cdot \boldsymbol{\sigma}^{(eq)} - \boldsymbol{\sigma}^{(eq)} \cdot \mathcal{H}^\dagger, \quad (1.51)$$

donde  $\sigma^{(eq)}$  es el valor final en equilibrio de la matriz de covarianza. Nuevamente a este último resultado se le llama *teorema de fluctuación-disipación*, el cual constituye una condición necesaria y suficiente para que el proceso se considere estacionario. Además, fija las condiciones de carácter matemático sobre la estructura algebraica de la matriz de relajación  $\mathcal{H}$

$$\mathcal{H} = -\mathcal{L} \cdot \sigma^{(eq)^{-1}}, \quad (1.52)$$

donde se define la matriz  $\mathcal{L} = \omega + \theta_0$ , con  $\omega = -\omega^\dagger$ , y  $\omega^\dagger = (\mathcal{L}^\dagger - \mathcal{L})/2$ . En la teoría de Onsager-Machlup, a la matriz  $\mathcal{L}$  se le conoce como los *coeficientes cinéticos* de Onsager [17, 18].

Para obtener las propiedades del estado tanto de  $\mathbf{a}$  como de  $\sigma$ , en el equilibrio termodinámico, se sigue otro de los postulados de la teoría de Onsager, la cual indica que la distribución de probabilidad para dichos estados está dada por la distribución de equilibrio de Maxwell-Boltzmann,  $W^{(eq)} = \exp(S[\mathbf{a}]/k_B - S[\mathbf{a}^{(eq)}]/k_B)$ , donde  $S[\mathbf{a}]$  es la entropía del sistema cerrado, tal que, en el “paisaje de entropía”, el estado  $\mathbf{a}^{(eq)}$  corresponde exactamente a un máximo de dicha entropía. La forma para obtener dichos estados se puede consultar en diversas referencias bibliográficas y aquí no es tema de discusión, solamente insistiremos en que si se conoce el paisaje completo, mediante la relación  $S = S[\mathbf{a}]$ , así como la dependencia de la matriz de coeficientes cinéticos de Onsager,  $\mathcal{L}$ , con los estados del sistema, entonces, se obtiene la solución completa en el modelo de Onsager-Machlup para la relajación irreversible de un sistema cerrado, desde la condición de estado inicial,  $\mathbf{a}(0)$  hacia su estado de equilibrio,  $\mathbf{a}^{(eq)}$  [42, 17, 18, 43]. Sin embargo, esas dos piezas importantes del modelo de Onsager deben ser proporcionadas a través de otras teorías externas y su determinación constituye un problema fundamental por si mismo. La importancia de la teoría de Onsager es que pone los cimientos físicos para la construcción de una teoría más general que describa apropiadamente los fenómenos de relajación de sistemas coloidales.

Una de las restricciones que tienen la teoría fenomenológica de Onsager es que no todos los procesos físicos pueden ser descritos como procesos Markoffianos, y que por lo regular exhiben cierta “memoria”. En efecto, en la física del movimiento browniano los procesos estocásticos con memoria se manifiestan debido a que en la escala de tiempo  $\tau_{FP}$ , la dinámica rápida debida al solvente no está completamente desacoplada de la dinámica coloidal. También los efectos de memoria se presentan debido a las interacciones hidrodinámicas, las cuales, como ya hemos mencionado, no serán consideradas en este trabajo. Y más frecuentemente la exhibición de los procesos con memoria se deben a las interacciones directas entre las partículas brownianas o por la inclusión de campos externos. En este sentido, la ecuación (1.48) ya no puede describir la relajación de las fluctuaciones cuando el proceso no es Markoffiano. Para describir ahora este tipo de procesos necesitamos una “extensión” al proceso de Uhlenbeck-Ornstein, tal extensión fue desarrollada por Medina-Noyola *et al.* [28]

Primeramente vamos a considerar que las fluctuaciones al estado  $\mathbf{a}(t)$  se extienden alrededor de un estado estacionario general denotado como  $\bar{\mathbf{a}}^{(ee)}$ , asumiendo que tal estado estacionario coincida con el valor medido macroscópicamente. Como ya se ha dicho, los estados estacionarios pueden ser estados fuera de equilibrio como sucede en los sistemas

abiertos donde se requiere la entrada y salida continua de un flujo ya sea de energía, materia, etc., También son estacionarios los estados metaestables y los estados de arresto dinámico, que pueden ser ocasionados por las restricciones impuestas debido a las interacciones con campos externos o reservorios, así como también a las interacciones entre las mismas partículas del sistema cerrado. Precisamente, nosotros vamos a considerar estas últimas como los causantes de los estados arrestados, y estos estados por su naturaleza dinámica no pueden ser descritos por la termodinámica estadística de Maxwell-Boltzmann.

La ecuación estocástica para las fluctuaciones,  $\delta\mathbf{a}(t) = \mathbf{a}(t) - \mathbf{a}^{(ee)}$ , de un sistema cerrado pero para un proceso con memoria está dado como

$$\frac{d\delta\mathbf{a}(t)}{dt} = \int_0^t dt' \mathcal{H}(t-t') \cdot \delta\mathbf{a}(t') + \mathbf{f}(t), \quad (1.53)$$

donde  $\mathbf{f}(t)$  es un proceso estocástico, gaussiano, estacionario con media cero, pero no necesariamente descorrelacionado o Markoffiano. Medina-Noyola *et al.* encuentran las reglas matemáticas generales que describen la evolución o relajación del vector de estado de un proceso con memoria; esas reglas por supuesto están basadas en la condición de estacionaridad y en el proceso general de Uhlenbeck-Ornstein pero usando el teorema de fluctuación disipación a nivel de funciones de memoria, el cual debe preservar su estructura matemática bajo contracciones de la descripción. Estas ideas están enumeradas en el siguiente *teorema de estacionaridad* [28]:

- La ecuación diferencial estocástica más general que describe un proceso estocástico estacionario para las fluctuaciones  $\delta\mathbf{a}(t) = \mathbf{a}(t) - \mathbf{a}^{(ee)}$  debe tener la forma

$$\frac{d\delta\mathbf{a}(t)}{dt} = -\boldsymbol{\omega} \cdot \boldsymbol{\sigma}^{-1} \delta\mathbf{a}(t) - \int_0^t dt' \mathcal{L}(t-t') \cdot \boldsymbol{\sigma}^{-1} \delta\mathbf{a}(t') + \mathbf{f}(t). \quad (1.54)$$

- El vector estocástico estacionario  $\mathbf{f}(t)$  tiene media cero,  $\langle \mathbf{f}(t) \rangle = \mathbf{0}$ , descorrelacionado con el vector de estado inicial,  $\langle \mathbf{f}(t) \delta\mathbf{a}^\dagger(0) \rangle = \mathbf{0}$ , y con la siguiente forma general del teorema fluctuación disipación

$$\mathcal{L}(t) = \langle \mathbf{f}(t) \mathbf{f}^\dagger(t') \rangle = \mathcal{L}^\dagger(-t). \quad (1.55)$$

- La matriz  $\boldsymbol{\omega} = -\boldsymbol{\omega}^\dagger$ , y la covarianza para las fluctuaciones iniciales son  $\boldsymbol{\sigma} = \langle \delta\mathbf{a}(0) \delta\mathbf{a}^\dagger(0) \rangle$ .

De manera similar a las relaciones de Onsager, el teorema de estacionaridad define las “reglas de suma” impuestas por las propiedades de simetría de las matrices  $\boldsymbol{\omega}$  y  $\mathcal{L}$ , las cuales permiten, en principio, describir algunos de los fenómenos dinámicos como los estados arrestados, así como también la relajación de las variables de estado a su valor de equilibrio. La ecuación dada en (1.54) recibe el nombre de *ecuación generalizada de Langevin* (GLE por sus siglas en inglés), y esta misma ecuación puede también obtenerse de manera formal a partir de operadores de proyección dentro de la dinámica de Liouville

para un sistema de  $N$  partículas; tales operadores contienen las reglas de evolución concernientes a la dinámica microscópica, mesoscópica y el acoplamiento entre ambas. Tanto el enfoque de operadores de proyección como el enfoque del teorema de estacionaridad establecen las condiciones matemáticas que permiten describir cualquier variable estocástica; sin embargo, la GLE dada por el teorema de estacionaridad no está derivada a partir de la información microscópica, sino a partir de la condición de estacionaridad y de la estructura canónica de las ecuaciones que emanan de la contracción de la descripción debido al teorema de fluctuación disipación dado en (1.55) [28]. Así, cualquier variable de estado puede describirse por la ecuación estocástica de la GLE, entre estas variables de estado se encuentra la ecuación general de Langevin de  $N$  partículas brownianas o la ecuación para una partícula “trazadora” dada en (1.46), así como también para las fluctuaciones en la densidad local,  $\delta n$ , que determina la función de van Hove o equivalentemente a la función de dispersión intermedia parcial. En especial, en la dinámica coloidal se desea conocer la estructura matemática de la función de van Hove en el regimen difusivo, la cual contiene la información relevante de una suspensión coloidal.

## § 1.10

### Regimen difusivo de la función de dispersión intermedia

El teorema de estacionaridad visto en la sección anterior permite construir la función de dispersión intermedia a través de la función de memoria  $\mathcal{L}$ , la cual puede contener una descripción detallada concerniente a la información microscópica; en esta dirección, para cada nivel jerárquico de descripción, las condiciones de simetría dadas en el teorema de estacionaridad permiten identificar los elementos de la matriz de frecuencia,  $\omega$ , y algunos elementos de la matriz de memoria,  $\mathcal{L}$ . El resultado de esos procedimientos proporciona una serie de ecuaciones acopladas cuya solución es equivalentes a la contracción de la descripción. En el esquema teórico antes mencionado, la función de dispersión intermedia para un sistema coloidal monodisperso fue obtenido por Yeomans-Reyna y Medina-Noyola [7, 9], y la extensión a mezclas fue desarrollada por Chávez-Rojo y Medina-Noyola [14, 29], por lo tanto, en esta sección solo vamos a resumir los resultados ya obtenidos.

Una primera estrategia para derivar una expresión de la función de dispersión intermedia, es escoger como primer nivel jerárquico para la descripción de un proceso estocástico y estacionario a las fluctuaciones en la densidad local en el espacio de Fourier,  $a(k, t) = \delta n(k, t)$ ; entonces, a partir de las condiciones dadas por el teorema de estacionaridad se tiene que  $\omega = 0$ , y como a  $t = 0$  el sistema se encuentra en el equilibrio termodinámico, entonces, la covarianza para las fluctuaciones iniciales es el factor de estructura  $\sigma^{-1} \equiv S(k) = \langle \delta n(k, 0) \delta n(-k, 0) \rangle$ . Por consiguiente, la GLE dada en (1.54) se escribe como

$$\frac{\partial \delta n(k, t)}{\partial t} = - \int_0^t dt' L(k, t - t') S^{-1}(k) \delta n(k) + \hat{f}(k, t), \quad (1.56)$$

donde  $\hat{f}(t)$  y  $L = \langle \hat{f}(k, t) \hat{f}(-k, 0) \rangle$  es la transformada de Fourier de la fuerza estocástica

y la función de memoria, respectivamente. Si se multiplica la ecuación anterior por el conjugado de las fluctuaciones en la densidad,  $\delta n(-k, 0)$ , y se toma el promedio estadístico en un ensamble, se llega a la ecuación de relajación para  $F(k, t)$  que en el espacio de Laplace se puede escribir como

$$F(k, z) = \frac{S(k)}{z + L(k, z)S^{-1}(k)}. \quad (1.57)$$

En este nivel de descripción la GLE solo nos da la información del cumulante o momento de orden cero en la expansión en serie del tiempo de la función de dispersión intermedia [25], y la información microscópica o mesoscópica restante se encuentra condensada en la función de memoria  $L$ , que en este caso es desconocida, la cual puede obtenerse a través de una cerradura. En su trabajo Yeomans-Reyna obtuvo una descripción más detallada para la función de memoria  $L$  de primer orden aumentando el número de variables en el vector  $\mathbf{a}$ , donde cada nuevo elemento incluido debe darnos más información acerca del elemento de primer orden; en otras palabras, la función de memoria de orden superior con un polo produce una función de memoria de primer orden con un mayor número de polos; esta ideas podría decirse que son una analogía del estudio de líquidos simples dado por Kim y Nelkim [44].

El segundo nivel de descripción está dado por  $\mathbf{a}(k, t) = \{\delta n(k, t), \delta \hat{j}_{\parallel}(k, t)\}$ , donde  $\delta \hat{j}_{\parallel}$  es la transformada de Fourier de la *densidad de corriente de partículas*,  $\hat{\mathbf{j}}(k, t)$ , en la dirección paralela al vector de onda  $\mathbf{k}$ . En este caso, la ley de evolución para las fluctuaciones en la densidad y la corriente está dada, respectivamente, como [7, 9]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta n(k, t)}{\partial t} &= ik \delta \hat{j}(k, t), \\ \frac{\partial \delta \hat{j}(k, t)}{\partial t} &= ik \frac{k_B T}{M} S^{-1}(k) \delta n(k, t) - \frac{M}{k_B T} \int_0^t dt' L_{22}(k, t - t') \delta \hat{j}(k, t') + \hat{f}_{\parallel}(k, t), \end{aligned} \quad (1.58)$$

donde  $L_{22}$  es la única componente distinta de cero de la matriz de memoria en el segundo nivel jerárquico de descripción. Resolviendo esas ecuaciones acopladas y obteniendo nuevamente la función de dispersión intermedia,  $F(k, z)$ , se llega a una expresión igual a la mostrada en (1.57), pero la función de memoria de primer orden contiene más información y está escrita en términos de la función de memoria  $L_{22}$ :

$$L(k, z) = \frac{k^2 k_B T}{Mz + L_{22}(k, z)M^2/(k_B T)} \quad (1.59)$$

Como puede observarse de estos dos niveles de descripción no hay ninguna información concerniente a la escala de tiempo de las partículas brownianas,  $\tau_B = M/\zeta^{(0)}$ , que debe estar contenida en la función de memoria desconocida  $L_{22}$ . Es claro que la información concerniente a la dinámica browniana, de alguna manera, debería obtenerse de la ecuación de Langevin para  $N$  partículas dada en (1.45). Esa información puede ser deducida a través del trabajo realizado por Alarcón-Waess y Medina-Noyola [45], quienes introducen un nuevo elemento que proviene de la ecuación de balance de la densidad de corriente,

$j(r, t)_{||}$ , que se obtiene a partir de la definición de la densidad de corriente y por supuesto de la ecuación (1.45), siendo así su evolución temporal

$$\frac{\partial \delta \hat{j}_{||}(k, t)}{\partial t} = -\frac{\zeta^{(0)}}{M} \delta \hat{j}_{||}(k, t) + \frac{\hat{f}_{||}(k, t)}{M} + ik \delta \hat{p}(k, t) + ik \delta \hat{\sigma}'(k, t), \quad (1.60)$$

donde  $\hat{f}_{||}(k, t)$  es la transformada de Fourier en dirección paralela, al vector de onda  $\mathbf{k}$ , de la fuerza estocástica dada en (1.45), mientras que las fluctuación de la presión osmótica local están denotadas por  $\delta \hat{p}(k, t)$ , y las fluctuaciones de la componente diagonal del tensor de esfuerzos son  $\delta \hat{\sigma}'(k, t) = \delta \hat{\sigma}^{zz}(k, t) - \delta \hat{p}(k, t)$ .

En su trabajo Yeomans-Reyna identifica el primer miembro del lado derecho de la igualdad de la ecuación (1.60) con el tercer cumulante de la expansión en serie de la función de dispersión intermedia, lo que conduce a separar a la función de memoria  $L_{22}$  como:  $L_{22}(k, t) = \frac{k_B T \zeta^{(0)}}{M^2} + \Delta L_{22}(k, z)$ . El primer término de dicha memoria se identifica con la fricción del solvente sobre cada partícula coloidal, mientras que el segundo término se relaciona con la función de memoria que involucra a las interacciones entre las partículas coloidales, sus velocidades, y el acoplamiento entre las interacciones y las velocidades. Con este reconocimiento ya es posible obtener la evolución temporal de las variables de estado el régimen difusivo en el que se está interesado. De esta forma, el primer término de la función de memoria está relacionado con la difusión de una partícula browniana como puede identificarse de la ecuación ordinaria de Langevin (vea la Ec. 1.34); por consiguiente, se requiere que la memoria  $\Delta L_{22}$  se pueda identificar con los siguientes dos últimos términos de la ecuación de balance (1.60). El trabajo requerido para esto fue una de las principales contribuciones de Yeomans-Reyna y Medina-Noyola, y siguiendo la propuesta de Hess y Klein [2], ellos dividen el término del tensor cinético en una parte que involucra los momentos de las partículas coloidales, y en otra parte que incluye solo las contribuciones a las interacciones espaciales entre las partículas coloidales. Esta nueva propuesta es llevada a los dos siguientes niveles de descripción, esto es,  $\mathbf{a} = \{\delta n, \delta \hat{j}_{||}, \delta \hat{\sigma}_K, \delta \hat{\sigma}_U\}$ , donde  $\delta \hat{\sigma}_K(k, t)$  y  $\delta \hat{\sigma}_U(k, t)$  representan, respectivamente, las contribuciones a la parte cinética y a la parte de las configuraciones espaciales debido a las interacciones.

El resultado dado por Yeomans-Reyna en el *régimen difusivo* o *sobreamortiguado* para la función de dispersión intermedia se expresa como [7, 9]

$$F(k, z) = \frac{S(k)}{z + \frac{k^2 D^{(0)} S^{-1}(k)}{1 + C(k, z)}}, \quad (1.61)$$

con

$$C(k, z) = \frac{M^2}{k_B T} \Delta L(k, z) = \frac{k^2 D^{(0)} \chi_{UU}(k) M^2 / (k_B T)^2}{z + L_{UU}(k, t) \chi_{UU}^{-1}(k)}, \quad (1.62)$$

donde se ha definido el *coeficiente de difusión libre* de las partículas brownianas en el solvente como  $D^{(0)} = k_B T / \zeta^{(0)}$ . La ecuación (1.61) ha sido obtenida haciendo el límite cuando  $t \gg \tau_B$  o similarmente en el espacio de Laplace  $z_B = \zeta^{(0)} / M \gg z$ . Dicho límite

asume que los términos de memoria para la parte cinética,  $L_{KK}(k, z)$ , y la parte acoplada de la velocidad con las interacciones,  $L_{KU}(k, t)$ , son despreciables en el régimen sobreamortiguado, debido a que relajan más rápidamente que la parte de la memoria asociada a las interacciones,  $L_{UU}(k, z)$ . Este comportamiento es equivalente a decir que los momentos de las partículas coloidales decaen más rápidamente al equilibrio que la parte de las configuraciones, lo cual es cierto para la dinámica de Smoluchowski; por consiguiente las ecuaciones anteriormente enumeradas, junto con el conocimiento funcional de  $L_{UU}$ , reproducen exactamente los primeros tres momentos de la expansión en serie de la función de dispersión intermedia (vea la subsección 1.11.1), que fueron calculados previamente por Ackerson a partir de operadores de evolución en la dinámica de Smoluchowski [46, 47] o dinámica sobreamortiguada.

Tanto la función  $\chi_{UU}(k)$  como el término de memoria  $L_{UU}(k, t)$  provienen de la solución de la variable  $\delta\hat{\sigma}_U(k, t)$ ; pero la expresión para  $\chi_{UU}(k)$  muestra que es función únicamente de las propiedades estáticas, mientras que la función de memoria,  $L_{UU}(k, t)$ , es desconocida, y podría ser obtenida añadiendo nuevas variables en una siguiente descripción jerárquica. Pero, como subrayan Yeomans-Reyna y Medina-Noyola, el objetivo principal de su enfoque no es reproducir exactamente los momentos o cumulantes a tiempos cortos en el régimen difusivo de  $F(k, z)$ , sino proveer la forma funcional de la función de memoria realizando en ella aproximaciones lo menos drásticas posible. La idea de realizar aproximaciones sobre la función de memoria en vez de hacer una descripción más detallada es que esta última resulta algebraicamente muy complicada, es por eso que Yeomans-Reyna y Medina-Noyola denominan a la función  $C(k, z)$  como *función de memoria irreducible* [7, 9].

Para el caso de la función de dispersión intermedia incoherente, alguna vez renombrada también con el acrónimo de “self”, Yeomans-Reyna obtiene el siguiente resultado en el régimen difusivo [7, 9]

$$F^{(s)}(k, t) = \frac{1}{z + \frac{k^2 D^{(0)}}{1 + C^{(s)}(k, z)}}, \quad (1.63)$$

con

$$C^{(s)}(k, z) = \frac{k^2 D^{(0)} \chi_{UU}^{(s)}(k) M^2 / (k_B T)^2}{z + L_{UU}^{(s)}(k, t) \chi_{UU}^{(s)-1}(k)} \quad (1.64)$$

dichas expresiones también pueden ser obtenidas a partir de  $F(k, s)$  en el régimen de número de onda grande,  $k \rightarrow \infty$ .

Haciendo la misma analogía que para el caso de un sistema monodisperso, Chávez-Rojó y Medina-Noyola encontraron que la función de dispersión intermedia para mezclas en el límite difusivo está dado como (en notación matricial) [14, 29]

$$\mathbf{F}(k, z) = \left\{ z \mathbf{I} + [\mathbf{I} + \mathbf{C}(k, z)]^{-1} k^2 \mathbf{D}^{(0)} \mathbf{S}^{-1}(k) \right\}^{-1} \mathbf{S}(k), \quad (1.65)$$

donde la matriz diagonal  $\mathbf{D}^{(0)}$  tiene componentes  $D_{\alpha\beta}^{(0)} = D_{\alpha}^{(0)} \delta_{\alpha\beta}$ , con  $D_{\alpha}^{(0)} = k_B T / \zeta_{\alpha}^{(0)}$  y  $\zeta_{\alpha}^{(0)}$  está relacionado con la fricción del solvente sobre un partícula coloidal de especie  $\alpha$ .

Además, la función matricial de memoria  $\mathbf{C}(k, z)$  tiene la siguiente forma

$$\mathbf{C}(k, z) = \frac{k^2}{(k_B T)^2} \mathbf{D}^{(0)} \mathbf{M} \left( z\mathbf{I} + \mathbf{L}_{UU}(k, z) \boldsymbol{\chi}_{UU}^{-1}(k) \right)^{-1} \boldsymbol{\chi}_{UU}(k) \mathbf{M}, \quad (1.66)$$

con  $\mathbf{M}$  la matriz diagonal de la masa de las especies coloidales  $M_{\alpha\beta} = M_\alpha \delta_{\alpha\beta}$ . Aquí nuevamente la matriz,  $\boldsymbol{\chi}_{UU}(k)$  solo depende de las propiedades de estructura estática, mientras  $\mathbf{L}_{UU}(k, z)$  es la matriz de memoria desconocida.

La matriz de la función de dispersión incoherente o “self” tiene la siguiente forma [14, 29]

$$\mathbf{F}^{(s)}(k, z) = \left\{ z\mathbf{I} + \left[ \mathbf{I} + \mathbf{C}^{(s)}(k, z) \right]^{-1} k^2 \mathbf{D}^{(0)} \right\}^{-1}, \quad (1.67)$$

con

$$\mathbf{C}^{(s)}(k, z) = \frac{k^2}{(k_B T)^2} \mathbf{D}^{(0)} \mathbf{M} \left( z\mathbf{I} + \mathbf{L}_{UU}^{(s)}(k, z) \boldsymbol{\chi}_{UU}^{(s)-1}(k) \right)^{-1} \boldsymbol{\chi}_{UU}^{(s)}(k) \mathbf{M}. \quad (1.68)$$

En la siguiente sección se dará una manera aproximada para obtener las funciones de memoria desconocidas,  $L_{UU}$  y  $\mathbf{L}_{UU}$ , y como se relacionan, respectivamente, con la parte incoherente,  $L_{UU}^{(s)}$  y  $\mathbf{L}_{UU}^{(s)}$ ; es claro que dicha información tendría que venir de la dinámica de una partícula trazadora.

## § 1.11

# Teoría autoconsistente de la ecuación general de Langevin

En esta sección se discutirán las bases teóricas y físicas que los autores Yeomans-Reyna y Medina-Noyola usaron para la construcción de una teoría aproximada pero autoconsistente. Es decir, a pesar de que la teoría construida por estos autores es *exacta*, al menos en la reproducción de los cumulantes hasta segundo orden, es inconsistente en el sentido de que las ecuaciones no quedan cerradas. Uno de los principales objetivos que ellos alcanzaron fue la construcción de una teoría autoconsistente tal que las funciones de dispersión intermedia quedaran en términos solo de las propiedades estáticas o propiedades de equilibrio termodinámico.

En los siguientes párrafos se describen los principales argumentos en que está basada la teoría autoconsistente realizada por Yeomans-Reyna y Medina-Noyola: [9]

- La derivación de expresiones exactas para la función de dispersión intermedia,  $F(k, t)$ , y para su parte incoherente,  $F^{(s)}(k, t)$ , en términos de funciones de memoria, obtenidos a partir del formalismo de la GLE y el teorema de estacionaridad. En este caso, tal derivación fue resumida en la sección anterior.
- La suposición de una relación particular entre la dinámica colectiva y la incoherente, expresada mediante una aproximación tipo Vineyard para las funciones de memoria.

- Una relación tipo gaussiana entre la función de memoria,  $C^{(s)}(k, t)$  y la función de fricción de una partícula “trazadora”,  $\Delta\zeta(k, t)$
- El cálculo de la función de fricción,  $\Delta\zeta(k, t)$ , a partir de la ecuación de Langevin de una partícula coloidal “trazadora”.

En la sección anterior se describió la manera en como se obtienen las funciones de dispersión intermedia, tanto en el régimen balístico ( $\tau_B < t \ll \tau_S$ ) como en el régimen difusivo ( $\tau_S \leq t$ ), en especial se escribieron la forma algebraica de estas funciones en el régimen difusivo, de manera que estas concuerdan exactamente con los momentos a segundo orden. Estos momentos o cumulantes obtenidos representan la expansión a tiempos cortos de la función de dispersión intermedia, es decir a tiempos tales que  $\tau_S \leq t \ll \tau_I$  con  $\tau_I$  definido como el menor de los tiempos característicos en los que una partícula recorre una distancia del orden de la distancia media entre dos cualesquiera de ellas (remitáse a la sección 1.3).

### § 1.11.1

## Aproximación de memoria SEXP y Vineyard

Como ya se ha puntualizado, la información contenida en la función de memoria,  $L_{UU}$  o  $L_{UU}^{(s)}$ , debería permitir calcular los siguientes momentos; una manera de obtener el momento de tercer orden es hacer una expansión en series de dicha función de memoria respecto a la variable  $t$ , posteriormente sustituirla en la expresión para  $F(k, t)$  o en  $F(k, z)$  y empatar con la expresión del momento a tercer orden obtenida por Arauz-Lara *et al.* [48]. Siguiendo este procedimiento se encuentra que la función de memoria,  $L_{UU}$ , se puede extrapolar en una parte “markoffiana” y en otra parte “no markoffiana”, a saber:

$$L_{UU}(k, z) = L_0(k) + \Delta L(k, z), \quad (1.69)$$

donde  $L_0(k)$  está asociado al tercer momento y este depende de la estructura en equilibrio de tres cuerpos [7, 14, 29, 8]. En cambio,  $\Delta L(k, z)$  se interpreta como la parte no markoviana o de memoria. Este mismo procedimiento se hace también para la parte incoherente, resultado una forma similar a la dada en la ecuación (1.69); esto es,  $L_{UU}^{(s)}(k, z) = L_0^{(s)}(k) + \Delta L^{(s)}(k, z)$ . La importancia de estos resultados es que permite elaborar ciertas aproximaciones, pero ahora para función  $\Delta L$  o para la parte incoherente  $\Delta L^{(s)}$ . En efecto, si uno supone que  $\Delta L(k, z) = 0 = \Delta L^{(s)}(k, z)$ , entonces uno puede ver que las funciones de dispersión, ya sea para una especie o varias, dadas en (1.61 - 1.68) son cantidades cerradas y exactas. De hecho, esas relaciones exactas concuerdan con *la aproximación exponencial simple* o *SEXP* (por sus sigla en inglés), que relaciona a la función de memoria “markoffiana” con una forma algebraica funcional tipo exponencial [14, 29, 48]. Tal aproximación es válida solo para tiempos cortos o intermedios en la dinámica difusiva. Es importante recalcar que la etimología en la palabra “markoffiana” se refiere a que la función de memoria,  $L_0$ , obedece a un proceso de Uhlenbeck-Ornstein al nivel jerárquico

establecido por el tensor de esfuerzos  $\hat{\sigma}_{UU}(k, z)$ , y esto es una consecuencia del teorema de estacionaridad visto en la sección 1.9. Pero es claro que al nivel de memoria de primer orden obedece a un proceso extendido de Uhlenbeck-Ornstein, es decir, no markoffiano, debido al proceso de contracción a la descripción.

Es obvio que el interés principal en el esquema autoconsistente es extender los resultados de la aproximación SEXP; sin embargo, tal resultado es el punto de partida para generar aproximaciones con un enfoque físico sobre la función de memoria,  $\Delta L(k, t)$ . Anteriormente Arauz-Lara y Medina-Noyola ya habían relacionado la dinámica colectiva dada por la función  $F(k, t)$  con la dinámica de una trazadora dada por  $F^{(s)}(k, t)$  a través de la *aproximación de Vineyard* [27, 48], la cual algebraicamente dice que la dispersión colectiva es proporcional a la dispersión incoherente:  $F(k, t) = S(k)F^{(s)}(k, t)$ , donde el factor de estructura estático juega el papel de un factor de fase entre la dinámica de una trazadora y la dinámica colectiva del resto de las partículas. La relación de Vineyard usada por Arauz-Lara y Medina-Noyola resulta ser muy sencilla; no obstante, es la más pobre en cuanto a la descripción de la dinámica coloidal se refiere [14, 29, 8]. La innovación en el esquema autoconsistente consiste en que la aproximación de Vineyard sea usada a nivel de la función de memoria, en especial se han propuesto tres diferentes relaciones (en notación matricial)

$$\mathbf{L}_0^{-1}(k)\Delta\mathbf{L}(k, z) = \mathbf{L}_0^{(s)-1}(k)\Delta\mathbf{L}^{(s)}(k, z), \quad (1.70)$$

$$\mathbf{C}(k, z) - \mathbf{C}^{(s)}(k, z) = \mathbf{C}_{SEXP}(k, z) - \mathbf{C}_{SEXP}^{(s)}(k, z), \quad (1.71)$$

$$\mathbf{C}_{SEXP}^{-1}(k, z)\mathbf{C}(k, z) = \mathbf{C}_{SEXP}^{(s)-1}(k, z)\mathbf{C}^{(s)}(k, z). \quad (1.72)$$

La primera de estas aproximaciones tipo Vineyard, relaciona a la función de memoria colectiva con su parte incoherente; la segunda aproximación se le conoce como la *aproximación tipo Vineyard aditiva*, y la última es la *aproximación tipo Vineyard multiplicativa* [14, 29, 8]. A través de simulaciones computacionales de dinámica browniana, Yeomans-Reyna e independientemente Chávez-Rojo mostraron que la ecuación (1.70) da los mejores resultados; sin embargo, la aproximación dada por la ecuación (1.72) es casi equivalente a la expresión (1.70) y esto se debe a que ambas preservan el límite del cumulante a tercer orden, pero esta última es menos costosa en términos del cálculo por computadora; mientras que la ecuación (1.71) solo da buenos resultados a tiempos largos. Tanto la expresión llamada “aditiva” como la “multiplicativa” relacionan a la función de memoria colectiva irreducible,  $\mathbf{C}(k, z)$ , con su parte incoherente,  $\mathbf{C}^{(s)}(k, z)$ , a través de la función de memoria en el límite “markoffiano”, es decir, a través de la aproximación SEXP, donde  $\mathbf{C}_{EXP}(k, z)$  y  $\mathbf{C}_{SEXP}^{(s)}(k, z)$  están dadas por las ecuaciones (1.66) y (1.68), respectivamente, con  $\Delta\mathbf{L}(k, z) = 0 = \Delta\mathbf{L}^{(s)}(k, z)$ . Observe que la ventaja que tienen las aproximaciones dadas en (1.70) y (1.72) es que son independientes de la forma que adquieran las funciones de memoria  $\Delta\mathbf{L}(k, z)$  y  $\Delta\mathbf{L}^{(s)}(k, z)$  o análogamente  $\mathbf{C}(k, z)$  y  $\mathbf{C}^{(s)}(k, z)$ .

En cualquier caso de aproximación tipo Vineyard, esas ecuaciones solo requieren la determinación de alguna de las funciones correspondiente a la dinámica colectiva o a la dinámica de una trazadora; esta última es la más viable de obtener pues se han hecho

muchos estudios alrededor de esta función, que como ya hemos mencionado, se puede obtener a través de experimentos de dispersión de luz.

### § 1.11.2

## Relaciones de cerradura para la dinámica de Langevin

La aproximación tipo Vineyard permite establecer la relación entre la dinámica colectiva y la dinámica de una trazadora, en especial, se ha comprobado que la aproximación de Vineyard a nivel de las funciones de memoria irreducible es menos “costosa” en relación con los cálculos por computadora. En esta dirección se puede establecer una ecuación funcional para la dinámica incoherente que permita establecer una cerradura; tal cerradura debe tener algunas propiedades que caracterizan a la dinámica coloidal de una “trazadora”. A través de los estudios realizados por Arauz-Lara *et al.* se estableció que, en el límite de tiempos cortos y longitudes de onda pequeña, la función de memoria  $\mathbf{C}^{(s)}$  es equivalente con la aproximación SEXP [48], esto es

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \mathbf{C}^{(s)}(k, t) = \mathbf{C}_{SEXP}^{(s)}(k, t), \quad (1.73)$$

mientras tanto, en el límite opuesto, es decir, a longitudes de onda y tiempos grandes, la función de memoria irreducible para la dinámica de una trazadora debe estar relacionada con alguna cantidad o propiedad que caracterice tal régimen. Yeomans-Reyna y Medina-Noyola establecieron que esa propiedad debería ser la *función de fricción para una partícula trazadora*,  $\Delta\zeta(t)$ ; entonces, en ese límite [7, 9]

$$\lim_{k \rightarrow 0} \mathbf{C}^{(s)}(k, t) = \Delta\zeta^*(t), \quad (1.74)$$

donde  $\Delta\zeta^*(t)$  es una matriz diagonal formado por los elementos  $\Delta\zeta_{\alpha\beta}^*(t) = \left[ \frac{\Delta\zeta_\alpha(t)}{\zeta_\alpha^{(0)}} \right] \delta_{\alpha\beta}$ , con  $\Delta\zeta_\alpha(t)$  la fricción que experimenta la partícula trazadora  $\alpha$  debida a la presencia del solvente y al resto de las demás partículas coloidales en interacción con ella [49, 50, 15]. La función de fricción para una trazadora permite definir el coeficiente de difusión, y este coeficiente es una de las propiedades importantes dentro de la dinámica difusiva de las suspensiones coloidales, como se explicará más adelante.

A falta de una función que determine las propiedades más precisas para la función de memoria incoherente, Yeomans-Reyna y Medina-Noyola propusieron una ecuación de interpolación entre ambos límites, tal expresión la definieron como [7, 9]

$$\mathbf{C}^{(s)}(k, t) = \mathbf{C}_{SEXP}^{(s)}(k, t) + \left[ \Delta\zeta^*(t) - \mathbf{C}_{SEXP}^{(s)}(k, t) \right] \boldsymbol{\lambda}(k), \quad (1.75)$$

donde  $\boldsymbol{\lambda}(k)$  es la función fenomenológica que interpola ambos límites, tal que cuando  $k \rightarrow 0$  entonces  $\boldsymbol{\lambda}(k) \rightarrow 1$ , recuperando la ecuación (1.74); y cuando  $k \rightarrow \infty$  entonces

$\lambda(k) \rightarrow 0$ , recuperando la expresión (1.73). De manera que las componentes de la función matricial diagonal de interpolación están dadas como [7, 9, 29]

$$\lambda_{\alpha\beta}(k) = \delta_{\alpha\beta} \left( 1 + [k/k_c^{(\alpha)}]^2 \right)^{-1}, \quad (1.76)$$

donde Chavéz-Rojo y colaboradores [29], establecieron que para el caso de mezclas,  $k_c^{(\alpha)}$  es la posición cercana al primer mínimo después del máximo principal de la función parcial de estructura,  $\mathbf{S}(k)$ , para la especie  $\alpha$ .

El último componente para cerrar las ecuaciones en el esquema teórico de la dinámica de Langevin para suspensiones coloidales, es tener una forma exacta o aproximada para la función de fricción de la partícula “trazadora”. En la sección 1.8 se presentó una expresión de la ecuación de Langevin de una partícula coloidal llamada la “trazadora” en presencia de las interacciones del resto de las partículas coloidales; tal ecuación describe la forma exacta del movimiento Browniano de la partícula trazadora acoplada con las fluctuaciones de la concentración local  $n^*(\mathbf{r}, t)$  del resto de las partículas coloidales. La solución formal de dicha ecuación (vea la ecuación 1.46) se obtiene nuevamente a través del teorema de estacionaridad, y tal solución fue obtenida por Medina-Noyola, donde él encuentra que la evolución para las fluctuaciones en la velocidad de una partícula trazadora esférica está dada como [49]

$$M \frac{d\delta\mathbf{v}_T(t)}{dt} = -\zeta_T^{(0)} \delta\mathbf{v}_T(t) + \mathbf{f}_T(t) - \int_0^t dt' \Delta\zeta(t-t') \mathbf{I} \cdot \delta\mathbf{v}_T(t') + \mathbf{F}_T(t), \quad (1.77)$$

donde la función de fricción juega el papel de una función de memoria para las fluctuaciones de la velocidad de la partícula trazadora; la fuerza fluctuante,  $\mathbf{F}_T(t)$ , es debida a las interacciones del resto de las partículas coloidales con la “trazadora”, y esta fuerza se manifiesta por medio de la función de fricción a través del teorema de fluctuación disipación dado por el teorema de estacionaridad,  $\langle \mathbf{F}_T(t) \mathbf{F}_T(0) \rangle = Mk_B T \Delta\zeta(t)$ .

Una forma algebraica simple de la función de fricción para la partícula trazadora se puede obtener a través de la aproximación que se conoce como de “fluido homogéneo” y de la aproximación de desacoplamiento [49]. Una revisión más extensa de estas aproximaciones puede consultarse en la referencia [10]. Entonces, la función de fricción para una trazadora con simetría esférica se escribe como

$$\Delta\zeta(t) = \frac{D^{(0)}\zeta^{(0)}}{3(2\pi)^3 n} \int d^3k \left( \frac{k [S(k) - 1]}{S(k)} \right)^2 F(k, t) F^{(s)}(k, t). \quad (1.78)$$

donde se identifica al coeficiente de fricción del solvente sobre la partícula trazadora como  $\zeta_T^{(0)} = \zeta^{(0)}$ . Como se puede notar, la ecuación 1.78 está escrita en términos de la función de dispersión intermedia, la cual contiene la información del resto de las partículas coloidales correlacionadas con la trazadora.

Para el caso de una mezcla coloidal, la ecuación para la función matricial de fricción fue obtenida por Hernández-Contreras [50], la cual tiene la siguiente forma para la componente  $\alpha$  [50, 15]

$$\Delta\zeta_\alpha(t) = \frac{D_\alpha^{(0)}\zeta_\alpha^{(0)}}{3(2\pi)^3} \int d^3k k^2 F_{\alpha\alpha}^{(s)}(k, t) \left[ \hat{c}(k) \sqrt{n} F(k, t) S^{-1}(k) \sqrt{n} \hat{h}(k) \right]_{\alpha\alpha}, \quad (1.79)$$

con  $(\sqrt{n})_{\alpha\alpha}$  los elementos diagonales de la matriz densidad, y  $\hat{c}(k)$  es la transformada de Fourier de la función de correlación directa, que se definieron en la sección 1.5.

Aclaremos un poco más acerca del uso de la función de fricción como una función de memoria,  $C^{(s)}(k, t)$ , en el límite dado por la ecuación (1.74). En la descripción dinámica de una partícula browniana en límite diluido, la función de dispersión intermedia incoherente está relacionada con el desplazamiento cuadrático medio a través de una función gaussiana; esto es,  $F^{(s)}(k, t) = \exp[-k^2 \langle \Delta \mathbf{R}^2(t)/6 \rangle]$ , y como ya se ha visto en la sección 1.8, el promedio del desplazamiento al cuadrado determina el coeficiente de difusión. Tal coeficiente puede también ser determinado a través del promedio de la velocidad al cuadrado, de acuerdo a la relación de Green-Kubo (vea la ecuación 1.44). Para el caso no diluido podemos obtener la función de autocorrelación en las velocidades a partir de la relación (1.77), que en el límite sobreamortiguado ( $t \gg \tau_B$ ) y en el espacio de Laplace conduce a la siguiente expresión para el coeficiente de autodifusión [7, 10]

$$D_L(z) = \langle \mathbf{v}(z)/3 \rangle = \frac{k_B T}{\zeta^{(0)} + \Delta \zeta(z)}. \quad (1.80)$$

De esta expresión vemos que la función de fricción para una partícula trazadora está relacionada con la difusión,  $D_L(z)$ , a tiempos largos. De hecho se puede decir que el inverso de la función de fricción determina “la movilidad” de la partícula trazadora, de ahí que relacionar la función de memoria irreducible con la función de fricción a tiempos largos es intuitivamente razonable. Una expresión similar a la dada por la ecuación (1.80) se puede obtener para el caso de un sistema de varias especies de partículas trazadoras.

Para un coloide multicomponente, la solución de las ecuaciones acopladas dadas por las expresiones (1.65), (1.67), (1.71) o (1.72), (1.75), y (1.79) representan lo que se conoce en la literatura como la *Teoría Autoconsistente de la Ecuación Generalizada de Langevin* o *SCGLE* por sus siglas en Inglés, es decir, Self-Consistent Generalized Langevin Equation [7, 9]. El esquema teórico de la SCGLE proporciona las expresiones exactas para la función de dispersión intermedia colectiva e incoherente, y una serie de aproximaciones físicas e intuitivas para su solución consistentemente; como puede observarse, la solución de dichas ecuaciones solo está en función de las propiedades estáticas de equilibrio, que obtendremos en el siguiente capítulo. En el capítulo 3 haremos uso del factor de estructura obtenido en el capítulo 2 y del esquema de la teoría SCGLE para caracterizar la dinámica hacia la relajación de equilibrio para sistemas coloidales monodispersos o polidispersos de partículas esféricas. Dentro de esos estados de equilibrio representaremos los estados no-ergódicos como los estados de arresto dinámico y, en esta dirección, obtendremos los diagramas de arresto dinámico para sistemas de una sola componente y sistemas binarios de una suspensión coloidal modelados por potenciales esféricos apantallados.

---

# FACTOR DE ESTRUCTURA ESTÁTICO: APROXIMACIÓN MSA

---

Como ya se mencionó al final del capítulo anterior, el conocimiento del factor de estructura estático, dado un potencial de interacción, es uno de los ingredientes necesarios para determinar los diagramas de arresto dinámico en el esquema teórico Autoconsistente de la Ecuación de Langevin Generalizada (SCGLE). En este capítulo determinaremos las funciones parciales de la estructura estática usando la cerradura de la Aproximación Esférica Media (MSA) para un sistema compuesto por varias especies de partículas esféricas, y modeladas por un potencial de esferas duras más una serie lineal de términos tipo Yukawa (vea la sección 1.5). La ventaja de usar esta cerradura y un modelo de potencial tipo Yukawa es que la solución a la ecuación de Orstein-Zernike (OZ) es casi analítica. Esto ha permitido usar la cerradura para modelar diferentes sistemas físicos interesantes como: electrolitos, sales fundidas, metales líquidos, agua, plasma, gases densos, proteínas y dispersiones coloidales [51, 52, 53, 54]. Por supuesto, esta cerradura también ha sido utilizada en el estudio de la transición vítrea de sistemas coloidales tanto en el esquema de la SCGLE como en el esquema de la Teoría de Acoplamiento de Modos (MCT por sus siglas en inglés) utilizando un potencial de Coulomb [21, 55], y también un potencial de pegado [13, 56], y finalmente un potencial de interacción tipo Yukawa para sistemas monodispersos [13, 57, 58].

La solución a la ecuación de Orstein-Zernike (OZ) en el contexto de la cerradura de la MSA fue primeramente obtenida por Waisman [59] usando un modelo de potencial de cargas apantalladas (tipo Yukawa); el objetivo principal de Waisman era mejorar la solución a la aproximación de Percus-Yevick (PY) para un modelo de interacción de esferas duras o de volumen excluido, ajustando los parámetros del potencial de Yukawa para ase-

gurar que la compresibilidad isotérmica y la presión virial dieran los mismo valores que las ecuaciones dadas por Carnahan y Starling [60]. Generalmente, en la literatura, al uso de la MSA junto con un potencial de Yukawa se le conoce como la *cerradura de Yukawa*, si esta cerradura sirve para conseguir consistencia termodinámica se le conoce como la Generalización de la MSA (o GMSA). Tomando como base el método de factorización de Baxter-Wiener-Hopf [61], Blum generalizó la solución dada por Waisman para sistemas multicomponentes, usando una cerradura compuesta por una serie lineal de términos tipo Yukawa [62]. Cuando se considera que la cerradura de Yukawa tiene amplitudes factorizables, la solución dada por Blum se simplifica considerablemente, y en ese caso Ginoza mostró que para sistemas de una sola componente, la solución depende de un parámetro de escalamiento,  $\Gamma$ , [63]. Posteriormente Blum encontró que dicho parámetro también puede ser utilizado en el caso de sistemas de muchas especies [64].

Tomando como punto de partida los trabajos de Ginoza y Blum [63, 64] varios autores han encontrado soluciones explícitas tanto para las propiedades de estructura como para las propiedades termodinámicas; en esta dirección se ha obtenido el cálculo de los factores de estructura para la cerradura general de Yukawa usando el formalismo de transformadas de Laplace [65, 66] y también utilizando el formalismo de transformadas de Fourier [67]. Cuando se utiliza el formalismo de Fourier se observa que las ecuaciones para las funciones parciales del factor de estructura son más simples. Nosotros vamos a seguir el método de transformadas de Fourier para obtener las funciones parciales del factor de estructura para la cerradura general de Yukawa, y una vez obtenida la expresión general para las matrices parciales de factor de estructura vamos a reducirla para algunos casos particulares que posteriormente nos serán útiles. En especial, para el caso monodisperso, las ecuaciones obtenidas se usarán para mejorar la solución proporcionada por la aproximación de PY del modelo de potencial de esferas duras; por lo tanto, este capítulo contiene la primera parte de las contribuciones originales de esta tesis.

Antes de continuar, es pertinente aclarar que cuando se haga referencia a un “sistema de esferas duras” o “modelo de esferas duras” significa que el sistema se modela por partículas esféricas y que las interacciones entre un par de ellas son debidas al volumen excluido o potencial de esfera dura (HS por sus siglas en inglés). De la misma manera, cuando se haga referencia a un “líquido de Yukawa” o “modelo de Yukawa” significa lo mismo al caso que se aludió, pero las partículas obedecen además a la interacción tipo Yukawa.

## § 2.1

### La cerradura de Yukawa

Para un sistema multicomponente formado por  $p$  especies de partículas coloidales esféricas, con diámetro  $\sigma_\alpha$  para la especie  $\alpha$ , se considera la cerradura general formada por la suma de  $M$  términos tipo Yukawa o cerradura de Yukawa dada como (vea la ecuación

(1.25)) [64]

$$c_{\alpha\beta}(r) = \sum_{n=1}^M K^{(n)} \delta_{\alpha}^{(n)} \delta_{\beta}^{(n)} e^{-z_n(r-\sigma_{\alpha\beta})}/r, \quad r > \sigma_{\alpha\beta}, \quad (2.1)$$

donde  $c_{\alpha\beta}(r)$  son las componentes de la matriz de correlación directa; además, se necesita la condición que representa al volumen excluido de las partículas coloidales:

$$h_{\alpha\beta}(r) = g_{\alpha\beta}(r) - 1 = -1, \quad r \leq \sigma_{\alpha\beta}, \quad (2.2)$$

donde  $r$  es la magnitud de separación entre la posición de dos partículas,  $\sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta})/2$  es el promedio aritmético de los diámetros,  $z_n$  es el parámetro de apantallamiento o el inverso del alcance de las interacciones dadas por la cerradura de Yukawa, y  $K^{(n)} \delta_{\alpha}^{(n)} \delta_{\beta}^{(n)} = K_{\alpha\beta}^{(n)}$  son las amplitudes de las interacciones entre las diferentes especies o componentes del sistema dadas por la cerradura, las cuales son independientes entre si. El resto de las cantidades involucradas en las relaciones anteriores ya han sido definidos en la sección 1.5.

Usando el método de factorización de Baxter [61], Blum obtiene la solución de la ecuación de OZ para la cerradura de Yukawa (vea la ecuación (1.23)), que convenientemente se escribe en el espacio de Fourier y en notación matricial como [64]

$$\mathbf{S}^{-1}(k) = \mathbf{I} - \sqrt{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{c}}(k) \sqrt{\mathbf{n}} = \tilde{\mathbf{Q}}(k) \tilde{\mathbf{Q}}^T(-k), \quad (2.3)$$

donde  $\tilde{\mathbf{Q}}(k)$  es la matriz de Baxter en el espacio de Fourier y  $\tilde{\mathbf{Q}}^T(-k)$  es el complejo conjugado de la matriz transpuesta de  $\tilde{\mathbf{Q}}(k)$ . La matriz de Baxter se define como [61]

$$\tilde{\mathbf{Q}}(k) = \mathbf{I} - \int_{\lambda_{\alpha\beta}}^{\infty} e^{ikr} \sqrt{\mathbf{n}} \mathbf{Q}(r) \sqrt{\mathbf{n}} dr, \quad (2.4)$$

con  $\lambda_{\alpha\beta} = (\sigma_{\alpha} - \sigma_{\beta})/2$ . Blum *et al.* encuentran que la matriz de Baxter en el espacio real está dada por los siguientes elementos: [64]

$$Q_{\alpha\beta}(r) = Q_{\alpha\beta}^0(r) + \sum_{n=1}^M D_{\alpha\beta}^{(n)} e^{-z_n r}, \quad \text{para } \lambda_{\alpha\beta} < r, \quad (2.5)$$

donde  $Q_{\alpha\beta}^0(r) = 0$  para  $r > \sigma_{\alpha\beta}$  y

$$\begin{aligned} Q_{\alpha\beta}^0(r) &= \frac{1}{2} A_{\beta} (r - \sigma_{\alpha\beta}) (r - \lambda_{\alpha\beta}) + B_{\beta} (r - \sigma_{\alpha\beta}) \\ &+ \sum_{n=1}^M C_{\alpha\beta}^{(n)} (e^{-z_n r} - e^{-z_n \sigma_{\alpha\beta}}), \quad \text{para } \lambda_{\beta\alpha} < r < \sigma_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Los coeficientes de la ecuación anterior están dados como sigue:

$$\begin{aligned} A_{\alpha} &= A_{\alpha}^{HS} + \frac{\pi}{\Delta} \sum_{n=1}^M P^{(n)} a_{\alpha}^{(n)}, & B_{\alpha} &= B_{\alpha}^{HS} + \sum_{n=1}^M \Delta^{(n)} a_{\alpha}^{(n)}, \\ C_{\alpha\beta}^{(n)} &= (\delta_{\alpha}^{(n)} - \tilde{B}_{\alpha}^{(n)} e^{-z_n \sigma_{\alpha}} / z_n) a_{\beta}^{(n)} e^{z_n \sigma_{\alpha\beta}}, & D_{\alpha\beta}^{(n)} &= -\delta_{\alpha}^{(n)} a_{\beta}^{(n)} e^{z_n \sigma_{\alpha\beta}}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

donde  $\tilde{\mathcal{B}}$  es el parámetro que permite definir a la energía interna dentro de la cerradura de Yukawa y está dado por [64]

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{B}}_\alpha^{(n)} &= 2\pi \sum_\beta n_\beta \delta_\beta^{(n)} e^{z_n \sigma_\beta} \int_0^\infty dr r g_{\alpha\beta}(r) e^{-z_n r} \\ &= \Pi_\alpha^{(n)} - (1 + \sigma_\alpha z_n) \Delta^{(n)} - \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_\alpha P^{(n)}.\end{aligned}\tag{2.8}$$

El resto de los coeficientes involucrados en las anteriores expresiones matemáticas están definidos de la siguiente manera:

$$P^{(n)} = \sum_\alpha n_\alpha \sigma_\alpha X_\alpha^{(n)} - \frac{\Delta}{\pi} z_n \Delta^{(n)},\tag{2.9}$$

$$\Delta^{(n)} = -\frac{2\pi}{z_n^2 \Delta} \sum_\alpha n_\alpha \left( -\sigma_\alpha \Pi_\alpha^{(n)} + \left[ \frac{z_n \sigma_\alpha}{2} + \frac{\pi \sigma_\alpha \zeta_2}{2\Delta} + 1 \right] X_\alpha^{(n)} \right),\tag{2.10}$$

$$A_\alpha^{HS} = \frac{2\pi}{\Delta} \left[ 1 + \frac{\pi \sigma_\alpha \zeta_2}{2\Delta} \right],\tag{2.11}$$

$$B_\alpha^{HS} = \frac{\pi \sigma_\alpha}{\Delta},\tag{2.12}$$

con

$$\zeta_n = \sum_\alpha n_\alpha \sigma_\alpha^n \quad \text{y} \quad \Delta = 1 - \frac{\pi}{6} \zeta_3.\tag{2.13}$$

Ahora, la definición para el coeficiente  $a^{(n)}$  está dada como sigue

$$a_\alpha^{(n)} = - \sum_{m=1}^M \mathcal{M}_{nm}^{-1} \Pi_\alpha^{(m)},\tag{2.14}$$

donde los elementos de la matriz  $\mathcal{M}$  son

$$\mathcal{M}_{nm} = \frac{1}{z_n + z_m} \sum_\alpha n_\alpha \left( X_\alpha^{(n)} z_m X_\alpha^{(m)} + \Pi_\alpha^{(n)} X_\alpha^{(m)} - X_\alpha^{(n)} \Pi_\alpha^{(m)} \right).\tag{2.15}$$

Debido a las condiciones de simetría que guarda la función de correlación directa,  $c_{\alpha\beta}(r) = c_{\beta\alpha}(r)$ , se infiere que las funciones de Baxter en el origen deben ser también simétricas (vea la ecuación (2.4)), y por lo tanto, de las expresiones (2.14) y (2.15) se sigue que  $\Pi^{(n)}$  y  $X^{(n)}$  deben ser proporcionales; entonces, la relación de escalamiento más conveniente es [64]

$$\Pi_\alpha^{(n)} = - \sum_{m=1}^M \Gamma_{nm} X_\alpha^{(m)},\tag{2.16}$$

donde  $\Gamma$  es la matriz de escalamiento de dimensión  $M \times M$ . Usando la relación anterior se llega a que  $X^{(n)}$  está dado como sigue [64]:

$$X_\alpha^{(n)} = \sum_\beta \sum_{m=1}^M \mathcal{N}_{nm,\alpha\beta}^{-1} \delta_\beta^{(m)},\tag{2.17}$$

donde el tensor  $\mathcal{N}$  es de rango  $(M \times M) \times (p \times p)$  y sus componentes tienen la siguiente forma

$$\mathcal{N}_{nm,\alpha\beta} = \mathcal{J}_{\alpha\beta}^{(n)} \Gamma_{nm} + \delta_{nm} \mathcal{I}_{\alpha\beta}^{(n)}, \quad (2.18)$$

con la siguiente definición para las componentes de los tensores  $\mathcal{J}$  y  $\mathcal{I}$

$$\mathcal{J}_{\alpha\beta}^{(n)} = \sigma_\alpha \phi_0(z_n \sigma_\alpha) \delta_{\alpha\beta} - 2\pi \sigma_\alpha^3 \psi_1(z_n \sigma_\alpha) n_\beta \sigma_\beta / \Delta, \quad (2.19)$$

$$\mathcal{I}_{\alpha\beta}^{(n)} = \delta_{\alpha\beta} - \pi \sigma_\alpha^2 \phi_1(z_n \sigma_\alpha) n_\beta \sigma_\beta / \Delta - 2\pi \sigma_\alpha^3 \psi_1(z_n \sigma_\alpha) n_\beta (1 + \pi \zeta_2 \sigma_\beta / (2\Delta)) / \Delta. \quad (2.20)$$

También, de las últimas expresiones se tiene que

$$\begin{aligned} \phi_0(x) &= (1 - e^{-x}) / x, \\ \psi_1(x) &= (1 - x/2 - (1 + x/2)e^{-x}) / x^3, \\ \phi_1(x) &= x\psi_1(x) - \phi_0(x)/2. \end{aligned} \quad (2.21)$$

La solución para la cerradura de Yukawa se reduce a encontrar los valores para la matriz de escalamiento  $\mathbf{\Gamma}$ ; las primeras  $M$  ecuaciones para el parámetro de escalamiento están dadas por la siguiente expresión [64]:

$$\begin{aligned} 2\pi K^{(n)} \delta_\alpha^{(n)} + \sum_\beta z_n \left\{ \mathcal{I}_{\alpha\beta}^{(n)} a_\beta^{(n)} - \sum_{m=1}^M \frac{1}{z_n + z_m} \left( \sum_{\beta'} n_{\beta'} a_{\beta'}^{(n)} a_{\beta'}^{(m)} \right) \right. \\ \left. \times \left[ \mathcal{J}_{\alpha\beta}^{(n)} \left( \Pi_\beta^{(m)} - z_m X_\beta^{(m)} \right) - \mathcal{I}_{\alpha\beta}^{(n)} X_\beta^{(m)} \right] \right\} = 0. \end{aligned} \quad (2.22)$$

A la ecuación anterior se le conoce también como la *condición de la cerradura de Yukawa*. El resto de las  $M(M-1)$  ecuaciones para completar las componentes del parámetro de escalamiento se establecen considerando que también existe simetría para la función de distribución radial en el contacto:  $g_{\alpha\beta}(\sigma_{\alpha\beta}^+) = g_{\beta\alpha}(\sigma_{\alpha\beta}^+)$ , obteniendo las siguientes relaciones matriciales de simetría:

$$\mathbf{\Gamma} \mathbf{\mathcal{M}}^T = \mathbf{\mathcal{M}} \mathbf{\Gamma}^T, \quad (2.23)$$

$$\left( \mathbf{I} + \mathbf{z} \mathbf{\Gamma}^{-1} \right) \mathbf{\mathcal{M}} = \mathbf{\mathcal{M}}^T \left( \mathbf{I} + \left( \mathbf{\Gamma}^T \right)^{-1} \mathbf{z} \right), \quad (2.24)$$

donde  $\mathbf{z}$  es una matriz diagonal con elementos  $\delta_{nm} z_m$ . Las relaciones (2.22)-(2.24) representan un conjunto cerrado de ecuaciones no lineales para el parámetro de escalamiento  $\mathbf{\Gamma}$ , y la solución física, en general, no es sencilla de obtener porque existen muchas raíces; sin embargo, para el caso de sistemas con una sola componente o mezclas con un solo término tipo Yukawa, la solución puede ser obtenida por el método iterativo de punto fijo [68].

## § 2.2

## Factor de estructura estático para la cerradura de Yukawa

Las funciones parciales del factor de estructura estático para la cerradura de Yukawa está dada por la ecuación (2.3) en términos de las funciones de Baxter, y para obtenerlas se sustituyen la ecuaciones (2.5) y (2.6) en (2.4). Después de integrar y reducir obtenemos que los elementos de la función matricial de Baxter en el espacio de Fourier se escriben como

$$\tilde{Q}_{\alpha\beta}(k) = \tilde{Q}_{\alpha\beta}^{HS}(k) + \tilde{Q}_{\alpha\beta}^Y(k), \quad (2.25)$$

donde se ha denotado a  $\tilde{Q}(k)^{HS}$  como el término que corresponde a la solución de mezclas de un sistema de esferas duras en la aproximación de PY, y tiene la siguiente forma algebraica

$$\tilde{Q}_{\alpha\beta}^{HS}(k) = \delta_{\alpha\beta} + \tilde{v}_\alpha^{(1)}\tilde{w}_\beta^{(1)} + \tilde{v}_\alpha^{(2)}\tilde{w}_\beta^{(2)}, \quad (2.26)$$

mientras que  $\tilde{Q}^Y(k)$  corresponde a la perturbación de los  $M$  términos tipo Yukawa, que se escribe como:

$$\tilde{Q}_{\alpha\beta}^Y(k) = \sum_{n=1}^M \tilde{v}_\alpha^{(n+2)}\tilde{w}_\beta^{(n+2)}. \quad (2.27)$$

Por simplicidad, en las dos últimas ecuaciones se ha omitido la dependencia con respecto al número de onda  $k$ . Los coeficientes dados en las relaciones (2.26) y (2.27) son

$$\begin{aligned} \tilde{v}_\alpha^{(1)}(k) &= \sqrt{n_\alpha} \frac{2\chi_\alpha^2 j_1(\chi_\alpha)}{k^3} \\ \tilde{v}_\alpha^{(2)}(k) &= \sqrt{n_\alpha} \frac{2i\chi_\alpha (e^{-i\chi_\alpha} - j_0(\chi_\alpha))}{k^2} \\ \tilde{v}_\alpha^{(l+2)}(k) &= \frac{\pi P^{(l)}}{\Delta} \tilde{v}_\alpha^{(l)}(k) + \Delta^{(l)} \tilde{v}_\alpha^{(2)}(k) + \frac{ik + z_l}{k^2 + z_l^2} \tilde{Q}_\alpha^{(l)}(k), \quad l = 1, 2, \dots, M, \\ \tilde{w}_\alpha^{(1)}(k) &= \sqrt{n_\alpha} A_\alpha^{HS} e^{i\chi_\alpha}, \\ \tilde{w}_\alpha^{(2)}(k) &= \sqrt{n_\alpha} B_\alpha^{HS} e^{i\chi_\alpha}, \\ \tilde{w}_\alpha^{(l+2)}(k) &= \sqrt{n_\alpha} a_\alpha^{(l)} e^{i\chi_\alpha}, \quad l = 1, 2, \dots, M, \end{aligned} \quad (2.28)$$

con

$$\tilde{Q}_\alpha^{(n)}(k) = \sqrt{n_\alpha} \left[ e^{-i\chi_\alpha} \left( X_\alpha^{(n)} - \sigma_\alpha \Delta^{(n)} \right) + \frac{2\chi_\alpha j_0(\chi_\alpha)}{k} \left( X_\alpha^{(n)} z_n - \Pi_\alpha^{(n)} + \Delta^{(n)} + \frac{\pi P^{(n)} \sigma_\alpha}{2\Delta} \right) \right].$$

En los coeficientes anteriores se han definido lo siguiente:

$$\begin{aligned} \chi_\alpha(k) &= k\sigma_\alpha/2, \\ j_0(x) &= \text{sen}(x)/x, \quad j_1(x) = \text{sen}(x)/x^2 - \text{cos}(x)/x. \end{aligned}$$

Estas dos últimas relaciones son las funciones esféricas de Bessel de orden cero y uno, respectivamente.

Nótese que la forma algebraica de la expresión (2.26) y (2.27) tienen la forma de un tensor diádico, esto es:

$$\tilde{\mathbf{Q}}(k) = \mathbf{I} + \sum_{n=1}^{M+2} \mathbf{v}^{(n)}(k) \mathbf{w}^{(n)}(k), \quad (2.29)$$

donde la diada,  $\mathbf{v}^{(n)}(k) \mathbf{w}^{(n)}(k)$ , tiene componentes dados como  $v_{\alpha}^{(n)} w_{\beta}^{(n)}$  con  $\alpha, \beta = 1, 2, \dots, p$ . Por lo tanto, la matriz  $\tilde{\mathbf{Q}}$  es de rango  $p \times p$ , y de acuerdo a las propiedades de los tensores diádicos, existe una matriz inversa,  $\tilde{\mathbf{Q}}^{-1}(k)$ , donde el determinante de la matriz  $\tilde{\mathbf{Q}}(k)$  es de rango  $M + 2$ , y en consecuencia su matriz inversa tiene una forma simple dada como:

$$\tilde{\mathbf{Q}}^{-1}(k) = \mathbf{I} - \mathbf{W}(k); \quad (2.30)$$

nosotros encontramos que la matriz  $\mathbf{W}(k)$  tiene los siguientes elementos

$$W_{\alpha\beta}(k) = \frac{1}{|D_{\mathbf{Q}}|} \sum_{n=1}^{M+2} \sum_{m=1}^{M+2} \tilde{v}_{\alpha}^{(n)}(k) \tilde{w}_{\beta}^{(m)}(k) |D_{\mathbf{Q}}|^{(nm)}, \quad (2.31)$$

en esta ecuación,  $|D_{\mathbf{Q}}|$  es el determinante y  $|D_{\mathbf{Q}}|^{(nm)}$  es el  $nm$ -ésimo cofactor de la matriz,  $\mathbf{D}_{\mathbf{Q}}(k)$ , cuyas componentes están dadas por la siguiente forma algebraica

$$[D_{\mathbf{Q}}(k)]_{nm} = \delta_{nm} + \mathbf{v}^{(n)}(k) \cdot \mathbf{w}^{(m)}(k),$$

donde  $\mathbf{v}^{(n)}(k) \cdot \mathbf{w}^{(m)}(k) = \sum_{\alpha} \tilde{v}_{\alpha}^{(n)}(k) \tilde{w}_{\alpha}^{(m)}(k)$  es el producto escalar usual de los vectores de rango  $p$ .

De esta manera, la matriz del *factor de estructura estático* para la *cerradura de Yukawa* tiene una forma analítica dada por la siguiente relación

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(k) &= [\tilde{\mathbf{Q}}(k) \tilde{\mathbf{Q}}(-k)^T]^{-1} \\ &= \mathbf{I} - \text{Re}[\mathbf{W}(k)] - \text{Re}[\mathbf{W}^T(k)] + \text{Re}[\mathbf{W}^T(k)] \text{Re}[\mathbf{W}(k)] \\ &\quad + \text{Im}[\mathbf{W}^T(k)] \text{Im}[\mathbf{W}(k)], \end{aligned} \quad (2.32)$$

donde  $\text{Re}[\dots]$  es la parte real y  $\text{Im}[\dots]$  es la parte imaginaria de la matrix  $\mathbf{W}(k)$ .

Las expresiones dadas en (2.25), (2.29) y (2.32) tienen una forma algebraica más simple que las obtenidas por Ginoza y Blum [65, 66], y como ya se ha mencionado, éstas dependen del parámetro matricial de escalamiento  $\mathbf{\Gamma}$ ; así mismo, nuestros resultados corrigen los errores tipográficos dados en la referencia [67]. Del resultado general para el factor de estructura estático, dentro de la cerradura de Yukawa, se pueden obtener algunos casos particulares, que enunciaremos más adelante.

## § 2.3

## Algoritmo para la solución de la cerradura de Yukawa

Como ya se ha indicado en este capítulo, la solución a la cerradura de Yukawa está dada en términos del parámetro de escalamiento  $\Gamma$ . En general, este parámetro es una matriz de dimensión  $M \times M$ , que se obtiene resolviendo la ecuación (2.22) considerando las relaciones de simetría dadas en las ecuaciones (2.23) y (2.24). Sin embargo, como puede notarse de esas expresiones, la solución para dicho parámetro requiere resolver un conjunto de ecuaciones no lineales acopladas, que implica encontrar varias raíces, y en consecuencia, obtener la raíz física no es un problema sencillo. Sin embargo, como veremos más adelante, la solución para algunos casos particulares proporciona ecuaciones más simples de resolver, en la que la solución al parámetro de escalamiento converge rápidamente a la raíz física. En lo que sigue, daremos un procedimiento para encontrar la solución física a la matriz  $\Gamma$ , la cual nos sirvió para determinar la estructura estática de un sistema monocomponente modelado por una suma de términos tipo Yukawa.

De manera general los elementos no diagonales de la matriz  $\Gamma$  puede obtenerse fácilmente de las relaciones de simetría (2.23) y (2.24), sí a estas ecuaciones las reescribimos de la siguiente manera:  $\Gamma \mathcal{M}^T - \mathcal{M} \Gamma^T = \mathbf{0}$  y  $(\mathbf{I} + \mathbf{z} \Gamma^{-1}) \mathcal{M} - \mathcal{M}^T (\mathbf{I} + (\Gamma^T)^{-1} \mathbf{z}) = \mathbf{0}$ ; entonces, de la primera ecuación despejamos los elementos no diagonales inferiores, y de la otra ecuación despejamos los elementos no diagonales superiores; estos elementos son funcionales de la matriz  $\mathcal{M}(\Gamma)$ , esto es

$$\Gamma_{mn} [\mathcal{M}(\Gamma); \Gamma] \text{ con } m \neq n. \quad (2.33)$$

Los elementos diagonales  $\Gamma_{nn}$  se obtienen de la condición de la cerradura de Yukawa dada en (2.22), que convenientemente podemos reescribir como sigue:

$$\Gamma_{nn} = \frac{-\sum_{\alpha} \mathcal{R}_{\alpha,1}^{(n)} - \sum_{\alpha} \sum_{\beta>1} \mathcal{T}_{\alpha\beta}^{(n)} - \sum_{m=1}^M \Gamma_{nm} X_1^{(n)}}{X_1^{(n)}}, \quad \text{con } m \neq n \quad (2.34)$$

donde el tensor  $\mathcal{R}_{\alpha,1}^{(n)}$  es de dimensión  $(M \times p \times 1)$  y el tensor  $\mathcal{T}_{\alpha\beta}^{(n)}$  es de dimensión  $(M \times p \times p - 1)$ , y se definen como:

$$\mathcal{R}_{\alpha,1}^{(n)} = \sum_p \sum_q \mathcal{M}_{np} \mathcal{A}_{\alpha,1}^{(pq)^{-1}} (2\pi K^{(q)} \delta_{\alpha}^{(q)}), \quad (2.35)$$

$$\mathcal{T}_{\alpha\beta}^{(n)} = \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s \sum_t \mathcal{M}_{(np)} \mathcal{A}_{\alpha,1}^{(pq)^{-1}} \mathcal{A}_{\alpha,\beta}^{(qr)} \mathcal{M}_{(rs)}^{-1} \Gamma_{st} X_{\beta}^{(t)}, \quad \text{con } \beta > 1. \quad (2.36)$$

Los elementos de la matriz inversa  $\mathcal{A}_{\alpha,1}^{(pq)}$  es sobre los índices  $(p, q)$ . En general, el tensor  $\mathcal{A}_{\alpha\beta}^{(mn)}$  es de dimension  $(M \times M) \times (p \times p)$ , y sus elementos están definidos como

$$\mathcal{A}_{\alpha\beta}^{(mn)} = z_n \mathcal{I}_{\alpha\beta}^{(n)} - \frac{z_n}{z_n + z_m} n_{\beta} a_{\beta}^{(m)} \sum_{\beta'} \left[ \mathcal{J}_{\alpha\beta'}^{(n)} \left( \Pi_{\beta'}^{(m)} - z_m X_{\beta'}^{(m)} \right) - \mathcal{I}_{\alpha\beta'}^{(n)} X_{\beta'}^{(m)} \right]. \quad (2.37)$$

La solución de los elementos diagonales dadas en (2.34) junto con los elementos no-diagonales proporcionados por la relaciones de simetría (2.23) y (2.24) pueden, en principio, resolverse usando el método numérico de Gauss-Seidel o el método de Newton-Raphson con diferencias finitas, y con un término de amortiguación o de relajación,  $w$ , es decir para la  $k$ -ésima iteración se tiene que la raíz para  $\Gamma_{nm}$  está dada por

$$\Gamma_{nm}^{(k)} = (1 - w)\Gamma_{nm}^{(k-1)} + w\Gamma_{nm}^{(k)}, \quad (2.38)$$

donde  $|w| < 1$ .

Ahora, para que el sistema de ecuaciones no lineales y acopladas converja a la solución física, se necesita que la matriz de escalamiento se aproxime hacia la asíntota en:  $\mathbf{\Gamma} \approx \mathbf{0}$ , cuando la densidad de número se aproxime a cero,  $n_\alpha \approx 0 \forall \alpha$ ; dicho comportamiento es equivalente al acoplamiento de bajas densidades en el esquema perturbativo de teoría de líquidos, recuperando la solución ideal o en nuestro caso la solución al sistema de esfera dura [69]. Entonces, de acuerdo al comportamiento asintótico antes mencionado, de todo el conjunto de raíces para el parámetro de escalamiento, la solución física es aquella que este más próxima al cero; de ahí que en la primera iteración en el método de Gauss-Seidel o Newtho-Raphson se toma a  $\Gamma_{nm}^0 \gtrsim 0$ , y a través del parámetro de relajación,  $w$ , se le lleva a una solución no muy alejada de este comportamiento asintótico. Como se expondrá más adelante, el método presentado en esta sección será más sencillo cuando se obtengan algunos casos límites dados por la cerradura de Yukawa.

## § 2.4

# Factor de estructura estático para el sistema de esferas duras

## Factor de estructura para mezclas de esferas duras

Para obtener una expresión del factor de estructura estático para un sistema de partículas esféricas de diferentes tamaños o poldiespersa en el diámetro, que interaccionan a través de un potencial de volumen excluido o HS, es necesario que la solución para el parámetro de escalamiento  $\mathbf{\Gamma}$  sea igual a  $\mathbf{0}$  o equivalentemente que  $K^{(n)} = 0, \forall n$ ; esto implica que el término  $\tilde{\mathbf{Q}}^Y(k) = \mathbf{0}$  en la ecuación (2.25). De esta manera se obtiene la solución a la aproximación de Percus-Yevick (PY) para mezclas de esferas duras [70], y como se puede observar de la expresión (2.25) y (2.26),  $\tilde{\mathbf{Q}}(k) = \tilde{\mathbf{Q}}^{HS}(k) = \mathbf{I} + \mathbf{v}^{(1)}\mathbf{w}^{(1)} + \mathbf{v}^{(2)}\mathbf{w}^{(2)}$ . Entonces la matriz  $\mathbf{W}(k)$  definida en (2.31) se reduce a una suma de cuatro términos:

$$\mathbf{W}^{HS}(k) = \frac{1}{|\mathbf{D}_Q|} \left[ \mathbf{v}^{(1)}\mathbf{w}^{(1)} \left( 1 + \mathbf{v}^{(2)} \cdot \mathbf{w}^{(2)} \right) - \mathbf{v}^{(1)}\mathbf{w}^{(2)} \left( \mathbf{v}^{(2)} \cdot \mathbf{w}^{(1)} \right) - \mathbf{v}^{(2)}\mathbf{w}^{(1)} \left( \mathbf{v}^{(1)} \cdot \mathbf{w}^{(2)} \right) + \mathbf{v}^{(2)}\mathbf{w}^{(2)} \left( 1 + \mathbf{v}^{(1)} \cdot \mathbf{w}^{(1)} \right) \right], \quad (2.39)$$

donde las componentes de la diada son  $\left(\mathbf{v}^{(n)}(k)\mathbf{w}^{(m)}(k)\right)_{\alpha\beta} = \tilde{v}_\alpha^{(n)}(k)\tilde{w}_\beta^{(m)}(k)$ ; además, el producto escalar está dado como  $\mathbf{v}^{(n)} \cdot \mathbf{w}^{(m)} = \sum_\alpha \tilde{v}_\alpha^{(n)}(k)\tilde{w}_\alpha^{(m)}(k)$ ; y el determinante,  $|\mathbf{D}_Q|$ , se escribe como

$$|\mathbf{D}_Q| = \left(1 + \mathbf{v}^{(1)} \cdot \mathbf{w}^{(1)}\right) \left(1 + \mathbf{v}^{(2)} \cdot \mathbf{w}^{(2)}\right) - \left(\mathbf{v}^{(1)} \cdot \mathbf{w}^{(2)}\right) \left(\mathbf{v}^{(2)} \cdot \mathbf{w}^{(1)}\right),$$

donde los términos dados en las ecuaciones anteriores ya se han definido en la sección 2.2. La expresión para el factor de estructura estático de mezclas de esferas duras está dado por la expresión general, ecuación (2.32), pero con la matriz  $\mathbf{W}(k) = \mathbf{W}^{HS}(k)$ .

## Factor de estructura para un sistema monodisperso de esferas duras

Cuando el sistema tiene una sola componente de partículas coloidales o equivalentemente es una mezcla coloidal con partículas del mismo diámetro, el factor de estructura estático dado por la ecuación (2.32) se simplifica significativamente. Así, por reducción de la expresión (2.39), el factor de estructura estático tiene una forma muy simple dada por la siguiente relación

$$S^{HS}(k) = \left[\mathbb{S}_R^2(k) + \mathbb{S}_I^2(k)\right]^{-1}, \quad (2.40)$$

con

$$\begin{aligned} \mathbb{S}_R(k) &= 1 + \frac{3\phi}{\chi\Delta^2} \left[\chi j_0^2(\chi)\Delta + (1 + 2\phi)j_1(\chi)\cos(\chi)\right], \\ \mathbb{S}_I(k) &= \frac{3\phi}{\Delta^2} \left[j_0(\chi)j_1(\chi)(1 + 2\phi) + \Delta[\chi j_0^2(\chi) - j_1(\chi)\cos(\chi)]\right], \end{aligned} \quad (2.41)$$

donde  $\phi = \pi\rho\sigma^3/6$  es la densidad reducida o *fracción de empaquetamiento* de las partículas coloidales,  $\rho$  es la densidad de número de las partículas esféricas,  $\sigma$  es el diámetro de una las partículas,  $\chi = k\sigma/2$  y  $\Delta = 1 - \phi$ . El resto de las cantidades mostradas en la ecuación anterior fueron definidas en la sección 2.2. La solución para un sistema de esferas duras monocomponente dentro de la MSA es equivalente a la solución dada por la cerradura de PY para tal sistema [71].

## § 2.5

### Factor de estructura estático para una sola componente y $M$ términos tipo Yukawa

Cuando el potencial de interacción entre un par de partículas es de esfera dura más una serie de  $M$  términos tipo Yukawa, y además tenemos un sistema compuesto por una sola especie de partículas esféricas o equivalentemente un sistema de varias especies

pero todas con el mismo diámetro,  $\sigma_\alpha = \sigma$ , y con las mismas amplitudes de interacción,  $\sqrt{K^{(n)}}\delta_\alpha^{(n)} = \sqrt{K^{(n)}}\delta_\beta^{(n)} = \sqrt{K^{(n)}}\delta^{(n)}$ ,  $\alpha \neq \beta$ , entonces la cerradura de Yukawa definida en (2.1) se escribe ahora como

$$c(r) = \sum_{n=1}^M K^{(n)}\delta^{(n)}\delta^{(n)}e^{-z_n(r-\sigma)}/r, \quad r > \sigma, \quad (2.42)$$

donde ahora la cantidad  $\delta^{(n)}$  juega solamente un papel algebraico y asumimos  $\delta^{(n)} \equiv 1$  para todo valor de  $n = 1, 2, 3, \dots, M$ .

Para este caso, el factor de estructura estático dado en la ecuación (2.32) se reduce significativamente. Así, el resultado final que nosotros obtenemos es el siguiente [72]

$$S^{MY}(k) = \left( \left[ \mathbb{S}_R(k) + \sum_{n=1}^M \mathcal{S}_R^{(n)}(k) \right]^2 + \left[ \mathbb{S}_I(k) + \sum_{n=1}^M \mathcal{S}_I^{(n)}(k) \right]^2 \right)^{-1}, \quad (2.43)$$

donde  $\mathbb{S}_R$  y  $\mathbb{S}_I$  están definidos en la ecuación (2.41), y

$$\mathcal{S}_R^{(n)}(k) = \frac{3\phi a^{(n)}}{2\pi\chi\sigma^2\Delta} \left\{ (2\Delta)q_1(\chi)\sigma\Delta^{(n)} + \pi\sigma^2P^{(n)}q_2(\chi) - \frac{4\chi\Delta}{(z_n^2\sigma^2 + 4\chi^2)} \left[ q_4(\chi)\tilde{\mathcal{S}}^{(n)}(k) - q_5(\chi)\sin(\chi)(X^{(n)} - \sigma\Delta^{(n)}) \right] \right\}, \quad (2.44)$$

$$\mathcal{S}_I^{(n)}(k) = \frac{3\phi a^{(n)}}{2\pi\sigma^2\Delta} \left\{ \pi\sigma^2P^{(n)}q_3(\chi) + (2\Delta)\sigma\Delta^{(n)} [q_1(\chi) - q_2(\chi)] + \frac{4\Delta}{(z_n^2\sigma^2 + 4\chi^2)} \left[ q_5(\chi)\tilde{\mathcal{S}}^{(n)}(k) + q_4(\chi)\sin(\chi)(X^{(n)} - \sigma\Delta^{(n)}) \right] \right\}, \quad (2.45)$$

con las siguientes definiciones

$$\tilde{\mathcal{S}}^{(n)}(x) = \cos(x)(X^{(n)} - \sigma\Delta^{(n)}) + j_0(x) \left( \sigma\Delta^{(n)} + \frac{\pi}{2\Delta}\sigma^2P^{(n)} + z_n\sigma X^{(n)} - \sigma\Pi^{(n)} \right), \quad (2.46)$$

y también

$$\begin{aligned} q_1(x) &= xj_0^2(x), \\ q_2(x) &= j_1(x)\cos(x), \\ q_3(x) &= j_0(x)j_1(x), \\ q_4(x) &= 2x^2j_0(x) - z_n\sigma\cos(x), \\ q_5(x) &= z_n\sigma xj_0(x) + 2x\cos(x). \end{aligned} \quad (2.47)$$

Además, algunas de las cantidades que están expresadas en la relación (2.43) provienen

de la sección 2.1 y que convenientemente se reducen a las siguientes expresiones

$$\begin{aligned}
 P^{(n)} &= \rho\sigma X^{(n)} - \frac{z_n\Delta}{\pi}\Delta^{(n)}, \\
 \Delta^{(n)} &= -\frac{2\pi}{z_n^2\Delta}\rho\left(-\sigma\Pi^{(n)} + \left[\frac{z_n\sigma}{2} + \frac{\pi\rho\sigma^3}{2\Delta} + 1\right]X^{(n)}\right), \\
 X^{(n)} &= \sum_{m=1}^M \mathcal{N}_{nm}^{-1}\delta^{(m)}, \\
 a^{(n)} &= -\sum_{m=1}^M \mathcal{M}_{nm}^{-1}\Pi^{(m)}, \\
 \Pi^{(n)} &= -\sum_{m=1}^M \Gamma_{nm}X^{(m)}, \\
 \mathcal{N}_{nm} &= \mathcal{J}^{(n)}\Gamma_{nm} + \delta_{nm}\mathcal{I}^{(m)}, \\
 \mathcal{M}_{nm} &= \frac{1}{z_n + z_m}\rho\left(X^{(n)}z_mX^{(m)} + \Pi^{(n)}X^{(m)} - X^{(n)}\Pi^{(m)}\right), \\
 \mathcal{J}^{(n)} &= \sigma\phi_0(z_n\sigma) - \frac{2}{\Delta}\pi\rho\sigma^4\psi_1(z_n\sigma), \\
 \mathcal{I}^{(n)} &= 1 - \frac{1}{\Delta}\pi\rho\sigma^3\phi_1(z_n\sigma) - \frac{2}{\Delta}\pi\rho\sigma^3\psi_1(z_n\sigma)\left(1 + \frac{1}{2\Delta}\pi\rho\sigma^3\right).
 \end{aligned} \tag{2.48}$$

Algunas de las cantidades presentadas en las expresiones anteriores son las mismas que se usaron en el caso de un fluido simple de esfera dura, esto es,  $\phi = \pi\rho\sigma^3/6$ ,  $\chi = k\sigma/2$ , y  $\Delta = 1 - \phi$ . Por último, la expresión (2.22) para la condición de la cerradura de Yukawa se reduce a la siguiente ecuación [66]

$$2\pi\rho K^{(n)}X^{(n)} + z_n a^{(n)}\rho\left(1 + \sum_{m=1}^M \frac{\rho X^{(m)}a^{(m)}}{z_n + z_m}\right) = 0. \tag{2.49}$$

La expresión dada en (2.43), que define el factor de estructura estático de un sistema de una sola componente y con  $M$  términos tipo Yukawa, generaliza el trabajo reportado por Lui *et al.* [52], quienes obtuvieron el factor de estructura para el caso de dos términos tipo Yukawa; ellos desarrollaron un método diferente al presentado aquí, es decir, la solución a las ecuaciones no dependen del parámetro de escalamiento  $\Gamma$ , sino de una serie de ecuaciones matriciales, y como veremos más adelante, sus ecuaciones son equivalentes a nuestro resultado para el caso de 2 términos tipo Yukawa.

La importancia de tener dos o más términos en la cerradura de Yukawa para fluidos monocomponentes es que ésta ha servido para modelar potenciales similares al de Lennard-Jones [54], así como también al potencial DLVO con una parte atractiva y otra repulsiva [52, 73], y también en la modelación de proteínas [53].

### Algoritmo para la solución a la condición de la cerradura de Yukawa

Para el caso visto en esta sección, la solución para el parámetro de escalamiento,  $\Gamma$ , no es simple y una manera de resolver la ecuación (2.49) es siguiendo la metodología

dada en la sección 2.3, donde los elementos no diagonales,  $\Gamma_{nm}$  con  $n \neq m$ , se obtienen de las relaciones de simetría dadas en las ecuaciones (2.23) y (2.24). Usando la misma metodología para obtener la expresión (2.34), los elementos diagonales se obtienen de la ecuación (2.49). Bajo estas condiciones, se tiene que

$$\begin{aligned}\Gamma_{nn} &= \frac{-\Lambda^{(n)} - \sum_{m=1}^M \Gamma_{nm} X^{(m)}}{X^{(n)}}, \quad \text{con } m \neq n, \\ \Lambda^{(n)} &= \sum_p \sum_q \mathcal{M}_{np} \mathcal{A}^{(pq)^{-1}} \kappa^{(q)}, \\ \kappa^{(n)} &= 2\pi K^{(n)} X^{(n)}, \\ \mathcal{A}^{(nm)} &= z_m \delta_{nm} + \frac{z_n \rho a^{(n)} X^{(m)}}{z_n + z_m}.\end{aligned}\tag{2.50}$$

Usando estas expresiones en el algoritmo de Gauss-Seidel o de Newton-Raphson con relajación (vea la sección 2.3), en principio, se puede encontrar la solución física. En la siguiente sección hablaremos del caso diagonal, que es una reducción todavía más para el caso visto aquí.

### § 2.5.1

## Algoritmo para la solución de la cerradura de Yukawa: El caso diagonal

En general, como se puede observar, el esquema dentro de la MSA para  $M$  términos tipo Yukawa o comúnmente llamada cerradura de Yukawa, aunada al esquema autoconsistente de la SCGLE hace que sea complicado obtener resultados para la dinámica coloidal de un sistema de varias componentes y varios términos tipo Yukawa; como se planteará más adelante, solo haremos la aplicación a sistemas coloidales con una sola componente y varios términos tipo Yukawa, así como también a sistemas de mezclas de coloides con un término tipo Yukawa. Esto debido a que para encontrar numéricamente la solución física para la matriz  $\mathbf{\Gamma}$  no es fácil, inclusive aún para el caso de una sola componente y  $M$  términos tipo Yukawa. Nosotros hemos investigado la solución para una sola componente y  $M$  términos tipo Yukawa y encontramos que algunas veces la solución converge muy lentamente, y en otras ocasiones la solución oscila erráticamente y en consecuencia no hay convergencia a la solución física. Este comportamiento es debido a la no linealidad de las ecuaciones involucradas en la solución del parámetro de escalamiento. Sin embargo, para el caso de una sola componente y  $M$  términos tipo Yukawa podemos hacer una suposición extra, la cual consiste en considerar a  $\mathbf{\Gamma}$  como una matriz diagonal, es decir

$$\Gamma_{mn} = \Gamma_{mn} \delta_{mn}.\tag{2.51}$$

Esto implica que algunas ecuaciones definidas en la sección 2.5 se reduzcan, en este caso particular

$$\begin{aligned}
 \Pi^{(n)} &= -\Gamma_{nn}X^{(n)}, \\
 X^{(n)} &= \frac{\delta^{(n)}}{\mathcal{I}^{(n)} + \Gamma_{nn}\mathcal{J}^n}, \\
 a^{(n)} &= \sum_{m=1}^M \mathcal{M}_{nm}^{-1} \Gamma_{mm} X^{(m)}, \\
 \mathcal{M}_{nm} &= \frac{\rho X^{(n)} X^{(m)}}{z_n + z_m} (z_m + \Gamma_{mn} - \Gamma_{nn}).
 \end{aligned} \tag{2.52}$$

La suposición de que la matriz para el parámetro de escalamiento es diagonal, también implica que las relaciones de simetría, dadas en (2.23) y (2.24), ya no sean necesarias, y la metodología dada en (2.50) para encontrar los elementos diagonales se reduzca a

$$\Gamma_{nn} = -\frac{\Lambda^{(n)}}{X^{(n)}}, \tag{2.53}$$

donde las variables implicadas en esta última relación se proporcionan en (2.50). Por lo tanto, el computo para resolver la matriz diagonal del parámetro de escalamiento es más fácil y la solución física converge más rápidamente. Nosotros hemos verificado que la solución física proporcionada por el caso diagonal es igual a la solución física del caso general para sistemas con una sola componente y  $M$  términos tipo Yukawa. Por consiguiente, nosotros emplearemos el caso diagonal para encontrar el factor de estructura estático para sistemas con una componente y  $M$  términos tipo Yukawa en el esquema de la teoría de SCGLE.

## § 2.5.2

### Factor de estructura estático para un solo término tipo Yukawa

Iniciamos reduciendo las expresiones dadas en (2.43) y (2.48) al caso de una sola componente y un sólo término tipo Yukawa, ( $M = 1$ ). De la ecuación (2.43), se tiene que en el límite superior de la suma  $M = 1$ , y por consiguiente, el factor de estructura para el caso señalado está dada como

$$S^Y(k) = \left( \left[ \mathbb{S}_R(k) + \mathcal{S}_R^{(1)}(k) \right]^2 + \left[ \mathbb{S}_I(k) + \mathcal{S}_I^{(1)}(k) \right]^2 \right)^{-1}, \tag{2.54}$$

donde  $\mathbb{S}_R$  y  $\mathbb{S}_I$  están definidos en la ecuación (2.41), y

$$\mathcal{S}_R^{(1)}(k) = \frac{\gamma}{2\chi X \Delta} \left\{ (2\Delta)q_1(\chi)\sigma\Delta^{(1)} + \pi\sigma^2 P^{(1)}q_2(\chi) - \frac{4\chi\Delta}{(z^2 + 4\chi^2)} \left[ q_4(\chi)\tilde{\mathcal{S}}^{(1)}(k) - q_5(\chi)\sin(\chi) \left( X - \sigma\Delta^{(n)} \right) \right] \right\}, \quad (2.55)$$

$$\mathcal{S}_I^{(1)}(k) = \frac{\gamma}{2X\Delta} \left\{ \pi\sigma^2 P^{(1)}q_3(\chi) + (2\Delta)\sigma\Delta^{(1)} [q_1(\chi) - q_2(\chi)] + \frac{4\Delta}{(z^2 + 4\chi^2)} \left[ q_5(\chi)\tilde{\mathcal{S}}^{(1)}(k) + q_4(\chi)\sin(\chi) \left( X - \sigma\Delta^{(1)} \right) \right] \right\}, \quad (2.56)$$

donde se ha elegido a  $\Gamma_{11} = \Gamma \equiv \gamma/\sigma$ , y a  $z\sigma \rightarrow z$ , es decir, ahora  $z$  y  $\gamma$  son cantidades sin dimensión, también se eligió a  $X^{(1)} = X$ . El resto de las cantidades de la expresión (2.55) y (2.56) se reducen de (2.48), a saber

$$\begin{aligned} \frac{a^{(1)}}{\sigma^2} &= \frac{\pi\gamma}{3\phi X}, \\ X^{(1)} &= \frac{1}{\mathcal{J}\gamma + \mathcal{I}}, \\ \mathcal{J} &= \phi_0(z) - 12\psi_1(z)/\Delta, \\ \mathcal{I} &= 1 - 6\phi [\phi_1(z)\Delta + 2(1 + 2\phi)\psi_1(z)] / \Delta^2, \\ \sigma\Delta^{(1)} &= -\frac{12\phi X}{z^2\Delta} (1 + \gamma + z/2 + 3\phi/\Delta), \\ \sigma^2 P^{(1)} &= \frac{12\phi X}{z^2\pi} (1 + \gamma + z + 3\phi/\Delta), \end{aligned} \quad (2.57)$$

y de la ecuación (2.46)

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{S}}^{(1)}(x) &= \cos(x) \left( 1 + \frac{12\phi}{z^2\Delta} [1 + \gamma + z/2 + 3\phi/\Delta] \right) X \\ &\quad + j_0(x) \left( -\frac{6\phi}{z^2\Delta} \left[ 1 + \gamma + \frac{3\phi}{\delta} \right] + z + \gamma \right) X. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Por último, la ecuación para la condición de la cerradura de Yukawa, definida en (2.49), se reduce a resolver una ecuación de cuarto grado para el parámetro  $\gamma$ , y tal reducción es idéntica al caso dado por Ginoza [69], esto es

$$\gamma(\gamma + z) = -6\phi K X^2, \quad (2.59)$$

con  $K \equiv K^{(1)}/\sigma$ .

### Algoritmo para la solución a la condición de la cerradura de Yukawa

La solución al parámetro  $\gamma$  dada por la relación (2.59) se puede llevar a cabo por cualquier método numérico usual; nosotros usamos el *método iterativo de punto fijo*, el

cual converge de manera natural y rápida a la solución física. Para aplicar el método iterativo de punto fijo, escribimos la ecuación (2.59) de la siguiente manera:

$$\gamma_{n+1} = -\frac{6\phi}{\gamma_n + z} K X(\gamma_n)^2, \quad (2.60)$$

donde  $n$  indica el número de iteraciones; si se elige como iteración inicial a  $\gamma_0 = 0$ , el método converge a la raíz física [68].

## § 2.6

### Factor de estructura estático para mezclas con un solo término tipo Yukawa

El caso de tener un sistema de  $p$  componentes y un solo término tipo Yukawa,  $M = 1$ , ya fue analizado en la referencia [68], donde la función de correlación directa, definida en (2.1), se escribe para este caso como

$$c_{\alpha\beta}(r) = K \delta_\alpha \delta_\beta e^{-z(r-\sigma_{\alpha\beta})}/r, \quad r > \sigma_{\alpha\beta}, \quad (2.61)$$

y se ha denotado a  $K^{(1)} = K$ ,  $z_1 = z$ , y  $\delta_\alpha^{(1)} = \delta_\alpha$ . Es claro que las interacciones entre cada especie está dado por  $\sqrt{K} \delta_\alpha$  que son independientes de la especie  $\alpha \neq \beta$ , con  $\alpha, \beta = 1, 2, \dots, p$ .

Básicamente, la estructura algebraica del factor de estructura estático proporcionada por la ecuación (2.32) no cambia nada, y las sumas dadas en (2.31) se extienden solamente hasta  $n, m = 1, 2, 3$ ; entonces, el determinante y los cofactores definidos en las ecuaciones que se han aludido se obtienen de la matriz  $\mathbf{D}_Q(k)$  de dimensión de  $3 \times 3$ :

$$\mathbf{D}_Q = \begin{pmatrix} 1 + \mathbf{v}^{(1)} \cdot \mathbf{w}^{(1)} & \mathbf{v}^{(1)} \cdot \mathbf{w}^{(2)} & \mathbf{v}^{(1)} \cdot \mathbf{w}^{(3)} \\ \mathbf{v}^{(2)} \cdot \mathbf{w}^{(1)} & 1 + \mathbf{v}^{(2)} \cdot \mathbf{w}^{(2)} & \mathbf{v}^{(2)} \cdot \mathbf{w}^{(3)} \\ \mathbf{v}^{(3)} \cdot \mathbf{w}^{(1)} & \mathbf{v}^{(3)} \cdot \mathbf{w}^{(2)} & 1 + \mathbf{v}^{(3)} \cdot \mathbf{w}^{(3)} \end{pmatrix}, \quad (2.62)$$

y la matriz definida en (2.31) se escribe como

$$\mathbf{W}^Y(k) = \frac{1}{|\mathbf{D}_Q|} \sum_{n=1}^3 \sum_{m=1}^3 \mathbf{v}^{(n)} \mathbf{w}^{(m)} |\mathbf{D}_Q|^{(nm)}, \quad (2.63)$$

donde los elementos de la diada son  $(\mathbf{v}^{(n)}(k) \mathbf{w}^{(m)}(k))_{\alpha\beta} = \tilde{v}_\alpha^{(n)}(k) \tilde{w}_\beta^{(m)}(k)$ ; además, el producto escalar está dado como:  $\mathbf{v}^{(n)} \cdot \mathbf{w}^{(m)} = \sum_\alpha \tilde{v}_\alpha^{(n)}(k) \tilde{w}_\alpha^{(m)}(k)$ , donde las componentes  $\tilde{v}_\alpha^{(n)}(k)$  y  $\tilde{w}_\alpha^{(m)}(k)$  están dadas por las ecuaciones (2.28). Por lo tanto, la matriz del factor de estructura estático para varias especies y un solo término tipo Yukawa, es igual a la dada en (2.32), pero con  $\mathbf{W}(k) = \mathbf{W}^Y(k)$ .

Para el caso analizado en esta sección, algunos de los coeficientes que se presentan en la relación (2.28) se reducen. En particular, las expresiones definidas en (2.9), (2.10), (2.14) y (2.16-2.20) se reescriben como:

$$\begin{aligned}
 \Pi_\alpha^{(1)} &= -\Gamma X_\alpha, \\
 X_\alpha &= \sum_\beta \mathcal{N}_{\alpha\beta}^{-1} \delta_\beta, \\
 \mathcal{N}_{\alpha\beta} &= \mathcal{J}_{\alpha\beta} \Gamma + \mathcal{I}_{\alpha\beta}, \\
 a_\alpha &= \frac{-2\pi K \Gamma X_\alpha}{\Gamma(\Gamma + z)}, \\
 P^{(1)} &= \sum_\alpha n_\alpha \sigma_\alpha X_\alpha - \frac{z\Delta}{\pi} \Delta^{(1)}, \\
 \Delta^{(1)} &= -\frac{2\pi}{z^2 \Delta} \sum_\alpha n_\alpha \left( \sigma_\alpha \Gamma + \left[ \frac{z\sigma_\alpha}{2} + \frac{\pi\sigma_\alpha \zeta_2}{2\Delta} + 1 \right] \right) X_\alpha, \\
 \mathcal{J}_{\alpha\beta} &= \sigma_\alpha \phi_0(z\sigma_\alpha) \delta_{\alpha\beta} - 2\pi\sigma_\alpha^3 \psi_1(z\sigma_\alpha) n_\beta \sigma_\beta / \Delta, \\
 \mathcal{I}_{\alpha\beta} &= \delta_{\alpha\beta} - \pi\sigma_\alpha^2 \phi_1(z\sigma_\alpha) n_\beta \sigma_\beta / \Delta - 2\pi\sigma_\alpha^3 \psi_1(z\sigma_\alpha) n_\beta (1 + \pi\zeta_2 \sigma_\beta / (2\Delta)) / \Delta,
 \end{aligned} \tag{2.64}$$

donde  $\Gamma_{11} = \Gamma$  es un escalar y  $\mathcal{N}_{11,\alpha\beta} = \mathcal{N}_{\alpha\beta}$  es una matriz de dimensión  $p \times p$ . Además, se tiene las siguientes componentes matriciales de  $\mathcal{J}_{\alpha\beta}^{(1)} \rightarrow \mathcal{J}_{\alpha\beta}$  y  $\mathcal{I}_{\alpha\beta}^{(1)} \rightarrow \mathcal{I}_{\alpha\beta}$ .

La condición de la cerradura de Yukawa definida en la expresión (2.22) se reduce a una ecuación polinomial para el parámetro de escalamiento,  $\Gamma$ , [63, 69]:

$$\Gamma(\Gamma + z) = -\pi K \sum_\beta n_\beta X_\beta^2. \tag{2.65}$$

Las ecuaciones anteriores también se pueden reducir para obtener el caso de una sola componente y un término tipo Yukawa visto en la sección 2.5.2.

### Algoritmo para la solución a la condición de la cerradura de Yukawa

La forma de resolver la ecuación (2.65) para el parámetro  $\Gamma$  es similar al presentado en la página 52, esto es

$$\Gamma_{n+1} = -\frac{\pi K}{\Gamma_n + z} \sum_\beta n_\beta X_\beta^2(\Gamma_n), \tag{2.66}$$

donde  $n$  indica a las iteraciones, y en la primera iteración se considera a  $\Gamma_0 = 0$ .

## § 2.7

## Mejoramiento a la solución de Percus-Yevick para el sistema de esferas duras monocomponente

Uno de los modelos simples que reproducen la parte repulsiva de “contacto” de las verdaderas interacciones de un líquido es el sistema de esferas duras (HS), y una de las aproximaciones que proporciona expresiones analíticas para las cantidades termodinámicas y de estructura del sistema de HS es la aproximación de Percus-Yevick (PY) [35, 71]; sin embargo, esta aproximación para dicho sistema tiene deficiencias sobre todo a altas densidades porque proporciona valores alejados para la presión y la estructura estática cuando se comparan con datos de simulación por computadora [74]. Uno de los procedimientos que se sigue para corregir esas deficiencias es el algoritmo de Verlet-Weis (VW) [75]. Básicamente el algoritmo de VW consiste en reescribir la función de distribución radial por una función que sea consistente con la termodinámica semiempírica de las ecuaciones dadas por Carnahan-Starling (CS) [60], la cual se sabe que proporciona resultados comparables con los datos de simulación por computadora [74]. En resumen, el algoritmo de VW consiste en escribir

$$g^{(VW)}(r, d) = g^{(HS)}(r, \sigma) + A \frac{e^{(-\mu[r-d])}}{r} \cos(\mu[r-d]), \quad (2.67)$$

$$d = \left( \phi^{(VW)} / \phi \right)^{1/3}, \quad (2.68)$$

$$\phi^{(VW)} = \phi - \phi^2/16, \quad (2.69)$$

donde  $d$  es un diámetro construido empíricamente, que es más pequeño que el diámetro de las esferas duras denotado como  $\sigma$ . Tanto las variables  $A$  como el  $\mu$  son parámetros de ajuste, que permiten empatar con los valores dados por la función de contacto de la distribución radial y la ecuación para la compresibilidad, dadas por el enfoque de CS.

El algoritmo de VW es muy eficiente para reproducir los resultados de simulación por computadora, sin embargo, hablando en términos de uso, es complicado implementar el algoritmo de VW para construir algunas funciones como la función de correlación directa,  $c(r)$ , o el factor de estructura estático,  $S(k)$ . Otra alternativa para mejorar la solución de PY de un sistema de esferas duras está referido a la solución dentro de la MSA para un término tipo Yukawa (vea la sección 2.5.2). Tal alternativa fue proporcionada originalmente por Waisman [59], y posteriormente simplificada por los trabajos pioneros de Hoyer y Stell, Henderson y Blum [76, 77]. La idea básica dentro de la MSA (o GMSA) es la misma que el espíritu de VW, que consiste en obtener los parámetros para el decaimiento del potencial  $z$  y la amplitud  $K$  que permitan reproducir la termodinámica proporcionada por CS. Sin embargo, los resultados matemáticos de esos trabajos son complicados y algo engorrosos para ser aplicados, quitando la facilidad de la que carece el enfoque de VW; quizás una versión más trabajada y que proporciona los parámetros explícitos para  $z$  y  $K$  fueron dados por T. Arai *et al.* [78]; estos autores aplicaron sus resultados para calcular

la entropía. Por último mencionaremos que existen también otros enfoques para encontrar los parámetros del potencial tipo Yukawa; el primero de ellos fue proporcionado por Y. Tang *et al.* [79]. Ellos se basaron en el formalismo de perturbaciones y de la transformada de Hilbert, y los parámetros encontrados fueron usados para mejorar la función de distribución radial pero a distancias cercanas al diámetro de las partículas esféricas. El segundo trabajo que permite mejorar la solución de PY fue realizado por Yuste *et al.* [80], y se basa en escribir la función de distribución radial a través de la aproximación de Padé, donde los coeficientes de esta aproximación cumplen con requisitos de consistencia termodinámica y con los primeros coeficientes de la expansión virial.

Nuestra contribución consiste en encontrar dichos parámetros, pero utilizando la versión reciente dentro de la MSA (remítase a la página 47), y usarlos en la ecuación para el factor de estructura estático de una sola componente, ecuación (2.54), o en uno de los términos de la expresión del factor de estructura estático dado por la ecuación (2.43), con el fin de corregir la parte repulsiva de contacto entre un par de partículas.

Usando la propuesta original de Waisman para encontrar los valores explícitos de  $z$  y  $K$  a partir del modelo de potencial de esfera dura más un término tipo Yukawa [59], se debe empatar la ecuación para la compresibilidad y el valor de contacto dadas por la teoría de CS con las proporcionadas por el esquema de la MSA. A saber, la función de contacto de la distribución radial y la compresibilidad vía la “ecuación para la compresibilidad” para un término tipo Yukawa dentro de la MSA se escriben como [64]

$$g(\sigma^+) = g^{(HS)}(\sigma^+) + KX^2, \quad (2.70)$$

$$\frac{\kappa^{-1}}{\rho k_B T} = \left( \frac{\kappa^{-1}}{\rho k_B T} \right)^{(HS)} - \frac{24\phi K X^2}{z^2 \Delta^2} \left[ 1 + \gamma + \frac{3\phi}{\Delta} \right] \left[ 1 + \gamma + \frac{3\phi}{\Delta} + z \right], \quad (2.71)$$

con

$$\begin{aligned} g^{(HS)}(\sigma^+) &= (1 + \phi/2)/\Delta^2 \\ \left( \frac{\kappa^{-1}}{\rho k_B T} \right)^{(HS)} &= (1 + 2\phi)^2/\Delta^4. \end{aligned} \quad (2.72)$$

En estas expresiones hemos seguido la notación usada en la subsección 2.5.2 para un término tipo Yukawa. Las expresiones homólogas en el formalismo de CS están dadas como [60]

$$g(\sigma^+) = \frac{1 - \phi/2}{\Delta^3}, \quad (2.73)$$

$$\frac{\kappa^{-1}}{\rho k_B T} = \frac{(1 + 2\phi)^2 - (4 - \phi)\phi^3}{\Delta^4}. \quad (2.74)$$

Siguiendo la propuesta de Waisman para encontrar los parámetros  $z$  y  $K$  se igualan las ecuaciones dadas en (2.70-2.74), y después de una manipulación algebraica y posteriormente encontrar los signos correctos a la solución física, encontramos que los parámetros

para un término Yukawa son [72]:

$$K(\phi) = \frac{\phi^2}{2X^2\Delta^3}, \quad (2.75)$$

$$z(\phi) = \left[1 + \gamma + \frac{3\phi}{\Delta}\right] f(\phi), \quad (2.76)$$

$$f(\phi) = \frac{1 + \sqrt{1 + (4 - \phi)\Delta/3}}{(4 - \phi)\Delta/6}. \quad (2.77)$$

La solución para el parámetro  $\gamma$  se obtiene sustituyendo las últimas ecuaciones en (2.59),

$$\gamma(\phi) = \frac{-(1 + 2\phi)f(\phi)\Delta^2 + \sqrt{\Delta^3 [(1 + 2\phi)^2 f(\phi)^2 \Delta - 12\phi^3 (1 + f(\phi))]}{2(1 + f(\phi))\Delta^3}. \quad (2.78)$$

La solución obtenida para la función  $f(\phi)$  y el parámetro de escalamiento  $\gamma(\phi)$  se ha conseguido a través del correcto límite a densidad cero,  $\phi \rightarrow 0$ , tal que  $\gamma \rightarrow 0$ .

Las ecuaciones obtenidas para los parámetros  $K$ ,  $z$  y  $\gamma$  son más simples que las proporcionadas en el trabajo de T. Arai *et al.* [78]; así mismo, los resultados obtenidos por Y. Tang son equivalentes a nuestras ecuaciones [79]. En la siguiente sección se compararán nuestros resultados del factor de estructura estático que mejora la solución de PY con los proporcionados por simulación por computadora y con los dados por la aproximación de Rogers-Young. También, en las subsiguientes secciones, usaremos la corrección al sistema de HS para obtener la estructura de sistemas modelados por un potencial tipo Lennard-Jones. Parte de estos resultados los hemos reportado en la referencia [72].

## § 2.8

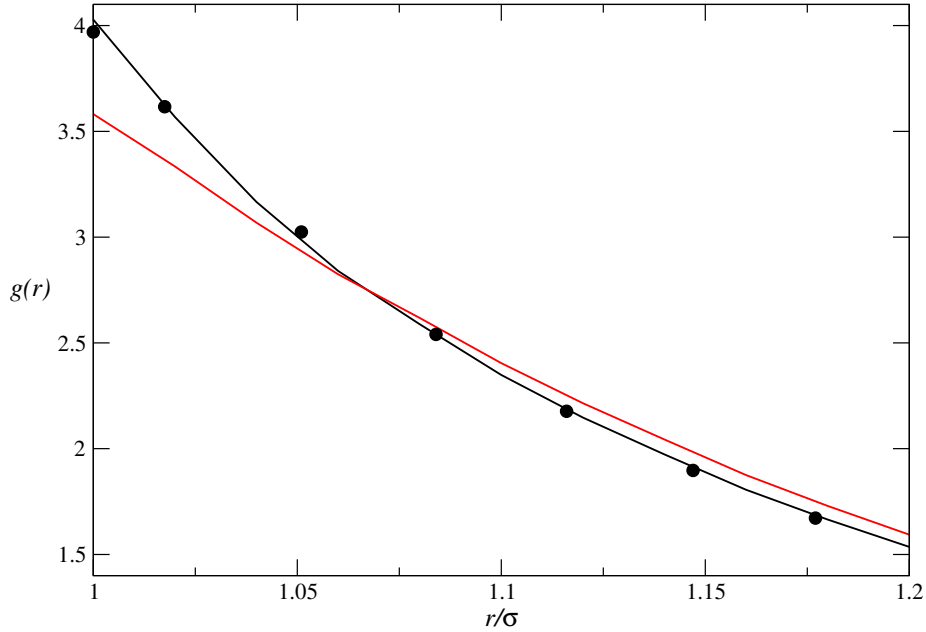
### Resultados de la corrección a la solución de PY para esferas duras

El propósito desarrollado en la sección anterior fue el de obtener los parámetros que permiten mejorar la solución de un sistema de HS monocomponente dado por la aproximación de Percus-Yevick, a través de la MSA usando un solo término tipo Yukawa. Así, usando cantidades sin dimensión, la cerradura de Yukawa que permite mejorar la solución al modelo de HS, tiene la forma siguiente (vea la ecuación (2.42))

$$c(r) = K(\phi) \frac{e^{-z(\phi)[r/\sigma-1]}}{r/\sigma}, \quad r > \sigma \quad (2.79)$$

donde  $K(\phi)$  y  $z(\phi)$  están dadas en las ecuaciones (2.75) y (2.76).

En el cómputo de los valores para  $K(\phi)$  notamos que siempre es una cantidad positiva para cualquier valor de la densidad reducida,  $\phi$ , lo cual significa que es un parámetro



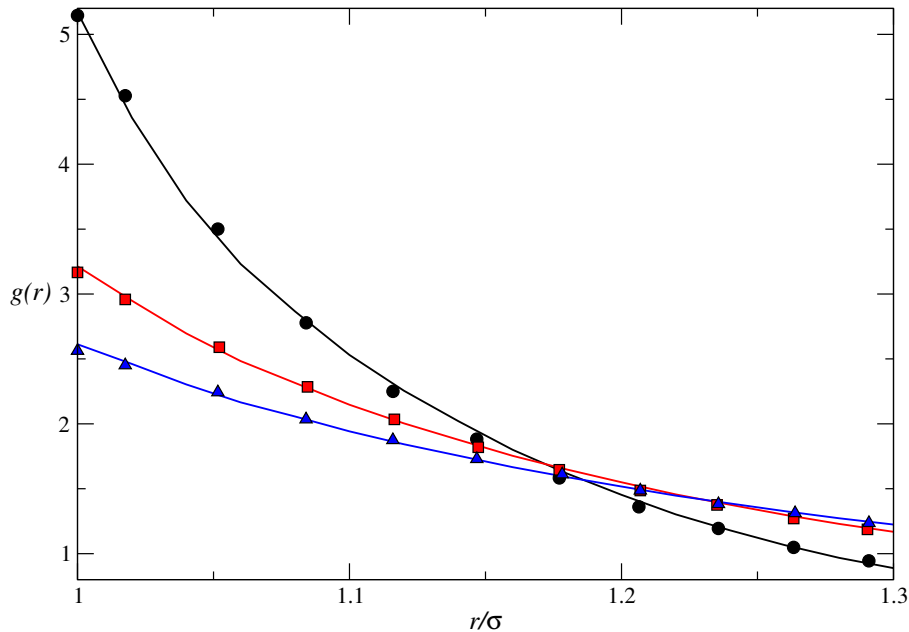
**Figura 2.1:** La FDR cerca del valor de contacto para el sistema de esferas duras a la densidad reducida de  $\phi = 0.8\pi/6$ . La línea negra representa nuestros resultados del mejoramiento a la solución de PY obtenida a partir de la ecuación (2.80) vía la expresión analítica del FEE dada en (2.54). La línea roja representa los valores dados por la aproximación de PY obtenidos de la misma manera que la línea negra pero con el FEE dado en (2.40). Los círculos son los datos de simulación por computadora [74].

atractivo lo que permite mejorar la solución a la aproximación de PY de un sistema de HS. Ahora vamos a comparar nuestros resultados del factor de estructura estático (FEE) o similarmente la función de distribución radial (FDR) con los valores calculados por la aproximación de PY y también con datos de simulación por computadora. Para calcular la FDR usamos la siguiente expresión asintótica basada sobre la transformada inversa de Fourier definida en (1.8) [81]

$$g(r) = 1 + c(r) + \frac{1}{2\pi^2 r \rho} \int_0^\infty dk k \sin(kr) \left[ \frac{S^Y(k) - 1}{S^Y(k)} \right]^2, \quad r > \sigma \quad (2.80)$$

donde  $S^Y(k)$  está definida en (2.54),  $\rho$  es la densidad de número. De esta expresión, si  $r = \sigma$ , la FDR está dada por la función  $g(\sigma^+)$ , que puede ser evaluada usando la ecuación (2.73) del enfoque dado por CS, o equivalentemente por la ecuación (2.70) usando los parámetros  $K(\phi)$  y  $z(\phi)$  del enfoque consistente.

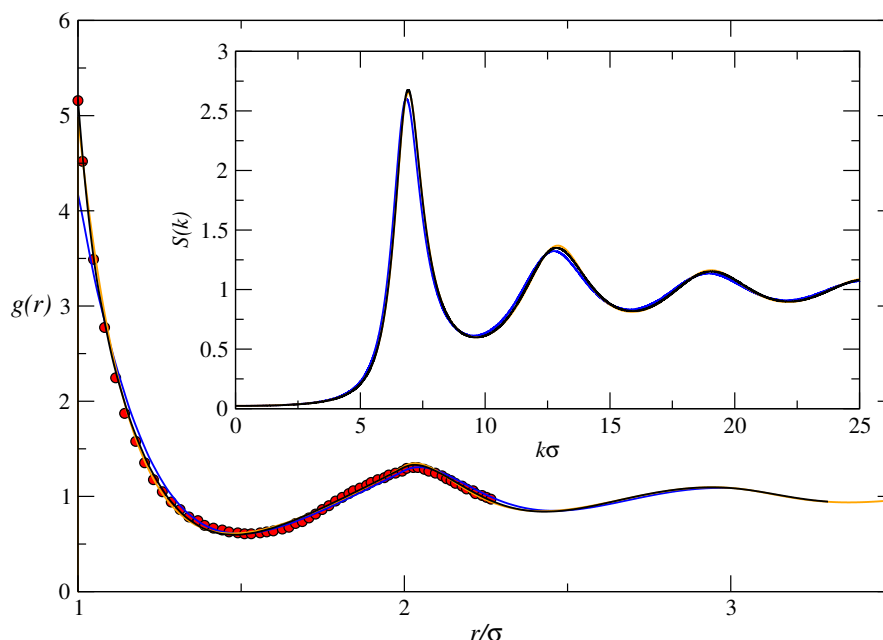
En la Figura 2.1 mostramos nuestros resultados de la FDR cerca del valor de contacto computados a través de las ecuaciones (2.75) y (2.76) que permiten mejorar la aproximación de PY a una densidad reducida de  $\phi = 0.8\pi/6$ . Estos resultados son comparados con los datos de simulación por computadora proporcionados por Barker y Henderson [74], y con la aproximación de PY vista en la página 46.



**Figura 2.2:** La FDR cerca del valor de contacto para el sistema de esferas duras. La línea negra, roja y azul son nuestros resultados usando los parámetros que permiten mejorar la solución de PY. Los símbolos son los valores reportados por simulación por computadora [74], donde el círculo, el cuadrado y el triángulo corresponden a las densidades reducidas de  $0.9\pi/6$ ,  $0.7\pi/6$  y  $0.6\pi/6$ , respectivamente.

En la Figura 2.2 mostramos nuestros resultados de la FDR cerca del valor de contacto para tres diferentes densidades:  $\phi = 0.9\pi/6$ ,  $0.7\pi/6$ ,  $0.6\pi/6$ , los cuales se comparan con datos de simulación por computadora. Mientras que en la Figura 2.3 se muestran nuestros resultados tanto para la estructura estática como para la FDR a una densidad reducida de  $\phi = 0.9\pi/6$ , los cuales comparamos con datos de simulación por computadora [74] y con los valores obtenidos a través de la solución numérica de la ecuación de Ornstein-Zernike, dada en (1.21), usando la aproximación de Rogers-Young (RY). La aproximación de RY se ha definido en la ecuación (1.28) de la página 17, y para su solución numérica se usa el método de Piccard-Ng [82], donde el parámetro de consistencia usado en la cerradura proporcionó un error menor al 1%.

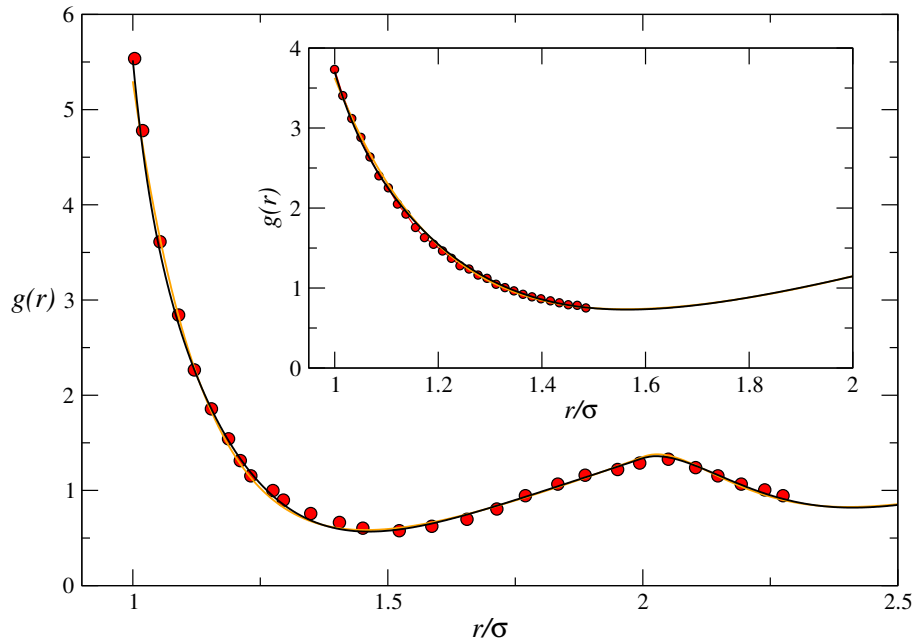
Como puede notarse, en las tres figuras mostradas, nuestros resultados del mejoramiento al sistema de HS da buenos resultados cuando se compara con los valores obtenidos por medio de simulación por computadora. De la Figura 2.1 y 2.3 se puede observar que la aproximación de PY falla cerca del valor de contacto,  $g(\sigma^+)$ , y este error se ve acrecentado cuando la densidad reducida es cada vez más grande. En cambio, cuando la densidad es pequeña, la aproximación de PY da buenos resultados. El error que aparece en la aproximación de PY para el sistema de HS es debido a que la correlación directa se desvanece en la región de contacto,  $c(r) = 0$  si  $r \geq \sigma$ , lo cual no es exactamente cierto a altas densidades tal como lo mostraron Verlet *et al.* y Barker *et al.* [75, 74]. Y como consecuencia de estas aseveraciones las correlaciones para el sistema de HS se extienden un poco más allá del



**Figura 2.3:** La FDR y el FEE para el sistema de HS a la densidad reducida de  $\phi = 0.9\pi/6$ . En la figura central se muestra la FDR, donde la línea negra son nuestros resultados, la línea azul corresponde a la aproximación de PY, y la línea amarilla corresponde a la aproximación de RY. Los resultados de simulación por computadora están dados por los círculos rojos [74]. En el recuadro se muestra el FEE, donde la notación es la misma que la usada en la parte central.

valor de contacto, y de ahí que se sugiera teóricamente una perturbación que extienda estas correcciones más allá del diámetro efectivo, como por ejemplo el algoritmo de VW, o como el caso que seguimos aquí, el cual consistió en incluir un término tipo Yukawa en la función de correlación directa, tal que los parámetros de la Yukawa se obtienen a través de la consistencia termodinámica. Respecto a esta consistencia, podemos ver de la Figura 2.3, que la aproximación de RY da los mismos resultados que nuestra propuesta, por consiguiente podemos decir que los parámetros encontrados a través de la consistencia termodinámica, dados en (2.75) y (2.76) para un término tipo Yukawa, es igual al espíritu del algoritmo de VW, con la diferencia de que nuestro enfoque es mucho más sencillo de aplicar, sobre todo en el espacio de Fourier. En el Apéndice escribimos el algoritmo de nuestra propuesta para que se programe con el “software” de *Mathematica*. Finalmente, podemos notar que el FFE computado con los parámetros de nuestro enfoque consistente da resultados similares a los proporcionados por la aproximación de RY, tal como se puede observar en la parte superior de la Figura 2.3.

En la Figura 2.4 comparamos nuestro enfoque consistente dentro de la MSA con la cerradura de RY y con valores de simulación por Monte Carlo [83, 84]. De esta Figura nuevamente observamos que la FDR proporcionada por el enfoque consistente de la MSA se ajusta muy bien a los datos de simulación por computadora y a los valores dados por la solución numérica de la cerradura de RY. Nótese que el valor de contacto de la



**Figura 2.4:** La FDR para el sistema de HS. Los círculos rojos son datos de simulación por Monte Carlo [83, 84]. La línea naranja son los valores obtenidos para la cerradura de Rogers-Young. La línea negra son el enfoque consistente dentro de la MSA que mejora el sistema de HS. La gráfica central está dada a una densidad reducidas de  $\phi = 0.484$  [83], mientras que la gráfica de arriba esta  $\phi = 0.4$  [84].

FDR,  $g(\sigma^+)$ , para la cerradura de RY está un poco más abajo que las simulaciones y la MSA, y este comportamiento proporciona valores inferiores para la ecuación de estado  $p/\rho k_B T \equiv 1 + 4\phi g(\sigma^+)$  [37, 84], la cual se extiende cerca de la transición vítrea ideal como se observará más adelante, en la sección 3.3.1.

En la siguientes sección emplearemos la corrección al sistema de HS para presentar un sistema modelado por dos y tres términos tipo Yukawa, los cuales pueden ser equivalentes a un líquido modelado por una interacción tipo Lennard-Jones. Así mismo, el resultado del mejoramiento al modelo de HS nos servirán como “datos de entrada” en la teoría de la SCGLE para calcular la dinámica coloidal.

## § 2.9

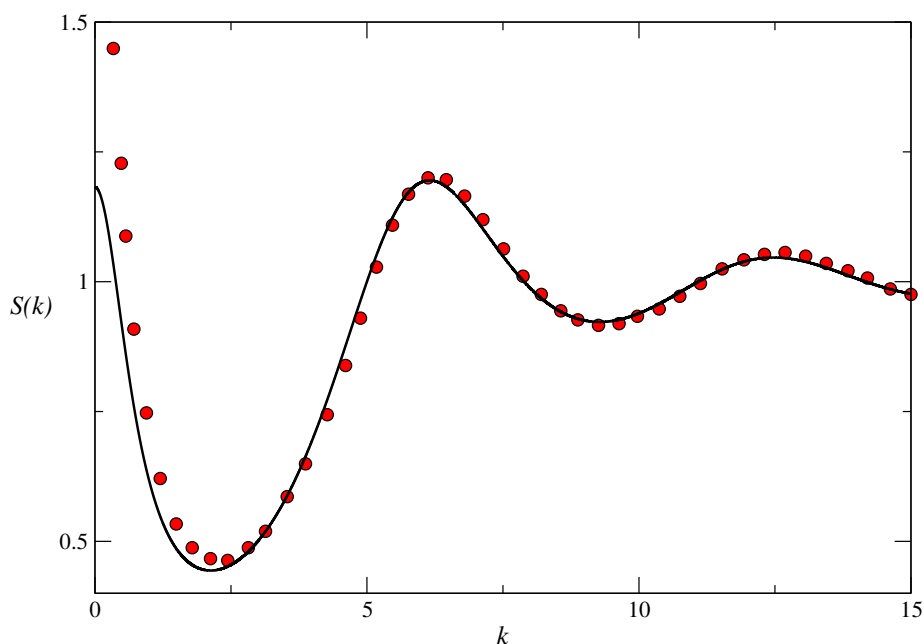
### Estructura estática de líquidos de Yukawa de una sola componente con corrección al término de HS

Usando la corrección al sistema de HS, obtenida en la sección (2.7), vamos ahora a calcular la estructura estática para un sistema con interacciones tipo Yukawa, es decir,

vamos a considerar que la cerradura de Yukawa está dada como

$$c(r) = \sum_{n=1}^M K^{(n)} e^{-z_n(r-\sigma)}/r + c_{HS}(r), \quad r > \sigma, \quad (2.81)$$

donde la función de correlación directa para esferas duras está dada por la corrección obtenida,  $c_{HS}(r) = K(\phi)e^{-z(\phi)(r/\sigma-1)}/(r/\sigma)$ . Nótese que la expresión (2.81) es la misma que la presentada en la ecuación (2.42), solamente que un término Yukawa se usa para el mejoramiento del modelo de esferas duras, donde los parámetros están dados en las ecuaciones (2.75) y (2.76). De esta manera, lo que se está haciendo es asegurar la correcta descripción al sistema de esferas duras.



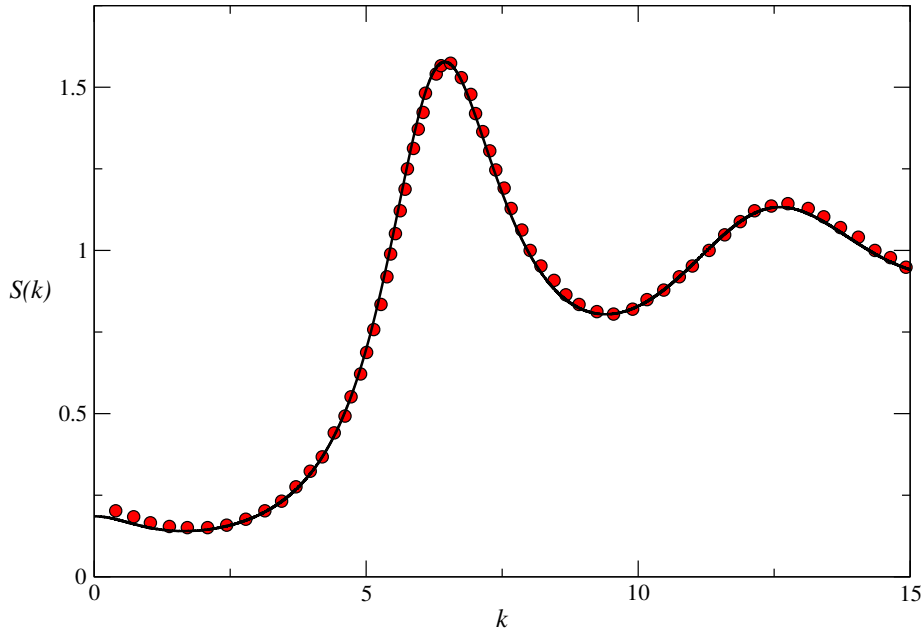
**Figura 2.5:** El FEE para un fluido que está caracterizado a través de un modelo de interacción de Yukawa similar al modelo de LJ para el Argón con  $z = 1.8$ ,  $T^* = 1.5$ , y densidad reducida  $\phi = 0.3\pi/6$ . La línea negra son nuestros resultados donde se incluye el término que corrige al sistema de HS. Los círculos rojos son datos de simulación de Monte Carlo dado por Melnyk *et al.* [85].

### § 2.9.1

## Un término tipo Yukawa: Gas de Argón

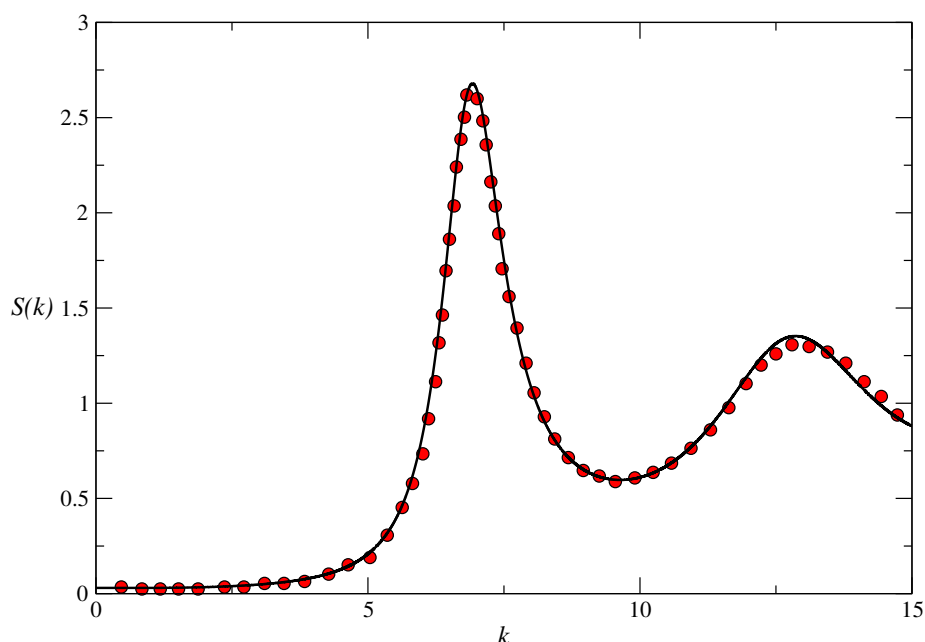
Usando la cerradura mostrada en (2.81) vamos a considerar un sistema con un modelo de interacción atractiva con un solo término tipo Yukawa,  $M = 1$ , y esto en realidad requiere el uso de dos términos tipo Yukawa, lo que implica la necesidad de resolver la

matriz para el parámetro de escalamiento,  $\Gamma$ . La dimensión de esa matriz es de  $2 \times 2$  y la metodología para encontrar la raíz física ha sido discutida en la sección 2.5, en particular en la página 48; sin embargo, como ya se ha mencionado en la subsección 2.5.1, el caso diagonal de la matriz de escalamiento,  $\Gamma = \delta_{nm}\Gamma_{nm}$ , también proporciona los mismos resultados que el caso no diagonal y con la ventaja de que la solución física se encuentra más rápido, por lo cual los resultados mostrados en esta sección son obtenidos a través del caso diagonal.



**Figura 2.6:** El FEE para un modelo de interacción de Yukawa similar al potencial de LJ para el Argón. Los datos y simbología son iguales a la indicada en la Figura 2.5, pero a una densidad reducida de  $\phi = 0.6\pi/6$ .

Los parámetros usados en el potencial de Yukawa son  $z = 1.8$ , y  $K = 1/T^* = 120/T$ . Tales valores son similares a los parámetros de un modelo de potencial tipo Lennard-Jones (LJ) para el gas de Argón, que reproduce la curva de coexistencia del líquido en equilibrio térmico con su vapor [85]. En las Figuras 2.5-2.7 se muestran nuestros resultados del FEE, con  $k \rightarrow k\sigma$ , para el modelo de interacción de un término tipo Yukawa más el mejoramiento al sistema de HS; estos resultados se comparan con datos de simulación de Montecarlo (MC) para el mismo modelo de potencial de Yukawa proporcionados por Melnyk *et al.* [85]. El estado termodinámico de estas figuras corresponden a un estado por arriba del punto crítico de Argón. Como puede observarse de estas figuras, nuestros resultados se ajustan bien con los datos de simulación por computadora, en especial a altas densidades; en cambio, a bajas densidades y números de onda pequeños, nuestros resultados discrepan de los de simulación. Esto es debido a la falta de una completa consistencia termodinámica dentro de la MSA, y como es bien conocido, la MSA falla a bajas densidades. En la Figura 2.8 se muestra el FEE con parámetros tales que corresponde a un estado termodinámico por debajo del punto crítico del gas Argón.



**Figura 2.7:** El FEE para un modelo de interacción de Yukawa similar al potencial de LJ para el Argón. Los datos y simbología son iguales a la indicada en la Figura 2.5, pero a una densidad reducida de  $\phi = 0.9\pi/6$ .

En general, podemos observar que nuestros resultados se ajustan bien con los datos de simulación, en especial en los primeros picos del factor de estructura, y en algunos casos también hay un buen acuerdo cerca de números de onda pequeños. Este buen ajuste es debido a la inclusión del término que mejora el sistema de esferas duras, pues sin este término, el acuerdo no es tan bueno como ya lo mostraron Melnyk *et al.* [85].

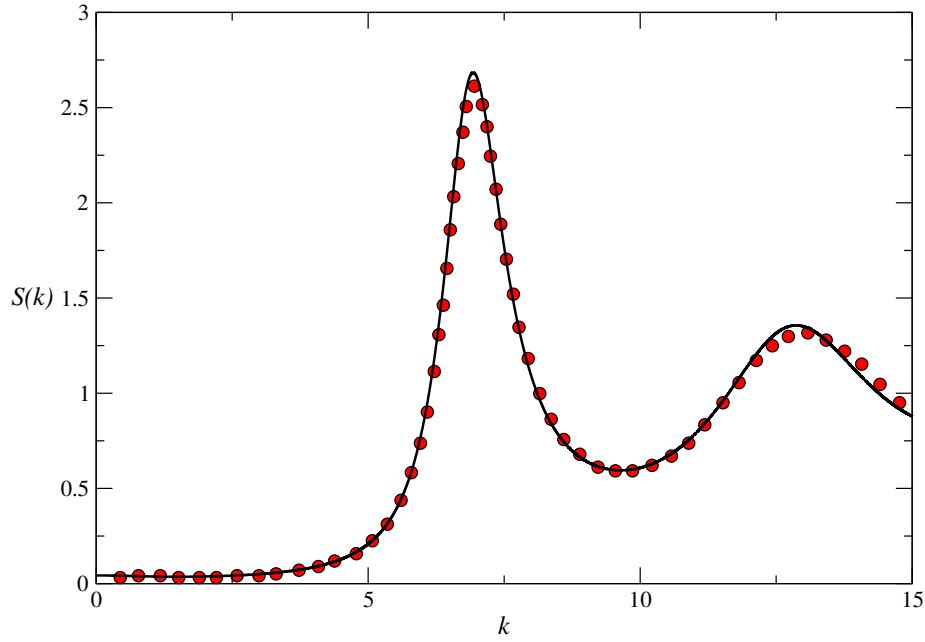
## § 2.9.2

### Dos términos tipo Yukawa: Mapeo a un potencial de Lennard-Jones

Ahora vamos a considerar dos términos tipo Yukawa, debido a que el uso de dos exponenciales, con los parámetros adecuados, permiten representar un modelo de potencial tipo Lennard-Jones (LJ). Para un potencial similar al LJ, cuando  $r > \sigma$ , se tiene que

$$\beta u_{LJ}(r) = 4 \beta \epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \approx \frac{\beta}{r} \left[ \epsilon_1 e^{-z_1(r-\sigma)} - \epsilon_2 e^{-z_2(r-\sigma)} \right] = \beta u_{2Y}(r), \quad (2.82)$$

donde  $\beta = 1/(k_B T)$  y los parámetros  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $z_1$  y  $z_2$  deben ajustarse para representar adecuadamente el potencial de LJ. Siguiendo la propuesta dada por J. Krejčí *et al.* [54],



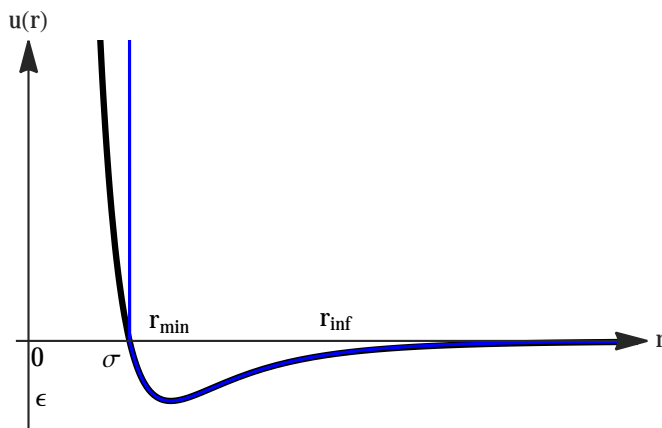
**Figura 2.8:** El FEE para un modelo de interacción de Yukawa similar al potencial de LJ para el Argón. Los datos y simbología son iguales a la indicada en la Figura 2.5, pero a una temperatura reducida de  $T^* = 0.75$ .

los parámetros pueden ser obtenidos de las siguientes ecuaciones

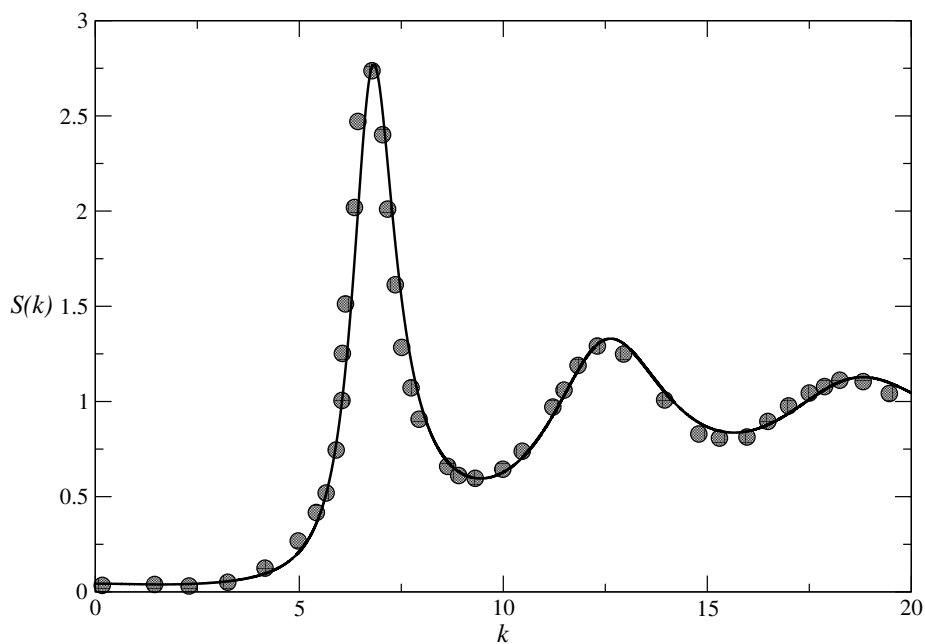
$$\begin{aligned}
 u_{2Y}(r = r_{min}) &= u_{LJ}(r = r_{min}) = -\epsilon, \\
 \frac{du_{2Y}(r)}{dr} \Big|_{r=r_{min}} &= \frac{du_{LJ}(r)}{dr} \Big|_{r=r_{min}} = 0, \\
 u_{2Y}(r = \sigma^+) &= u_{LJ}(r = \sigma^+) = 0, \\
 u_{2Y}(r = r_{inf}) &= u_{LJ}(r = r_{inf}),
 \end{aligned} \tag{2.83}$$

donde  $r_{min}$  es la coordenada donde el potencial de LJ alcanza el mínimo de su amplitud,  $r_{inf}$  es el punto de inflexión después del mínimo, y  $r = \sigma^+$  está asociado al potencial de volumen excluido. Resolviendo numéricamente este conjunto de ecuaciones se encuentran los valores que mejor ajustan al potencial del LJ, donde se obtiene:  $\epsilon_1 = 2.26129\sigma$ ,  $\epsilon_2 = \epsilon_1$ , en unidades de Joules; mientras que para los valores del decaimiento se obtiene:  $z_1 = 13.6646\sigma$  y  $z_2 = 3.1015\sigma$ . En la Figura 2.9 se muestra la comparación del potencial de LJ con el potencial doble Yukawa (2Y); aparte de la diferencia que se observa claramente en el punto  $r = \sigma$ , existe también otra diferencia que se presenta un poco más allá del punto de inflexión, la cual no es observable en la escala mostrada de la figura. En el trabajo de J. Krejčí *et al.* se concluye que las propiedades de equilibrio obtenidas a partir de simulaciones por computadora, dadas a través de un potencial 2Y, con o sin la parte de volumen excluido, no se mapea de la misma forma que cuando se usa el potencial de LJ [54]. Esto significa que dentro de la MSA no se espera que las propiedades de estructura se ajusten bien al modelo de LJ; sin embargo, los resultados dados por J. Krejčí *et al.*

concluyen que la FDR dentro de la MSA se desempeña bien a altas temperaturas para el modelo de potencial de doble Yukawa. En esta dirección, nuestro objetivo es determinar cómo es el comportamiento del FEE en la MSA, pero incluyendo la corrección del modelo de HS.



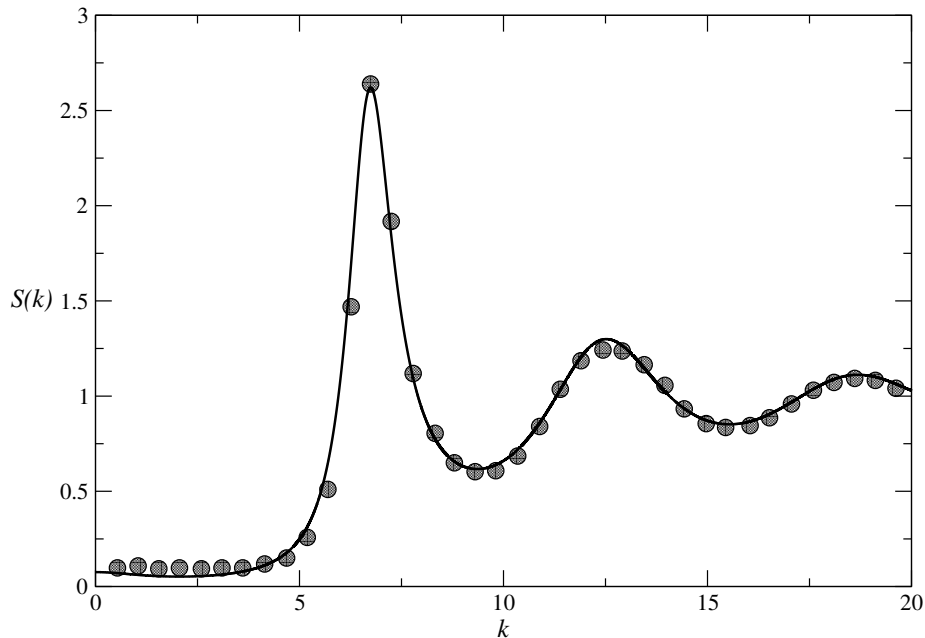
**Figura 2.9:** Forma del potencial de Lennard-Jones mostrado en color negro, mientras que en color azul se muestra el potencial de esfera dura más dos contribuciones tipo Yukawa con los parámetros que mejor ajustan al modelo de LJ (vea la página 64).



**Figura 2.10:** El FEE para un potencial de LJ. Los círculos representan los resultados de simulación a una densidad reducida  $\phi = 0.844\pi/6$  y a una temperatura reducida de  $T^* = 0.723$  [86]. La línea continua son nuestros resultados para un potencial doble Yukawa más el término que corrige el sistema de HS, a una densidad reducida de  $\phi = 0.869\pi/6$  y a la temperatura reducida de  $T^* = 0.723$ .

Entonces, de la cerradura dada en la ecuación (2.81) vamos a tomar dos términos tipo Yukawa,  $M = 2$ , más el término que corrige las deficiencia del modelo de esferas duras; esto

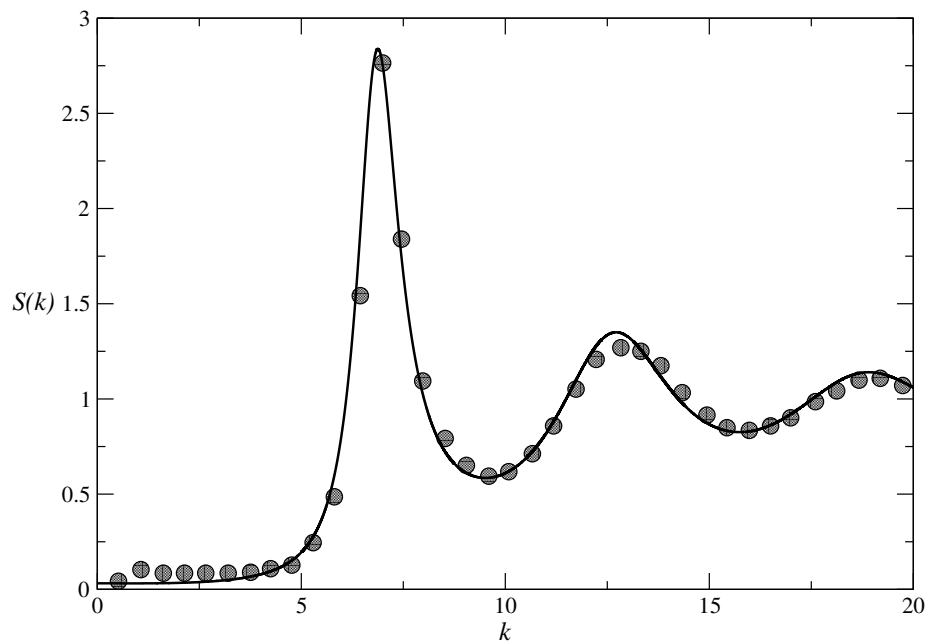
significa que tenemos tres términos tipo Yukawa. De esta forma, comparando la MSA con la cerradura de Yukawa,  $c(r) = -\beta u_{2Y}(r) + c_{HS}(r)$ , se tiene que los parámetros del potencial  $u_{2Y}(r)$ , el cual se ha presentado en la ecuación (2.82), se relacionan con los parámetros de los dos términos Yukawa como sigue:  $K^{(1)} = -2.26129\sigma/(k_B T) \equiv -2.26129\sigma/T^*$ , y  $K^{(2)} = -K^{(1)}$ . En la Figura 2.10 mostramos el FEE, con  $k \rightarrow k\sigma$ , para la cerradura antes mencionada; los parámetros de estado de equilibrio son  $T^* = 0.723$  y densidad reducida  $\phi = 0.869\pi/6$ . En esta misma figura comparamos nuestros resultados con los datos obtenidos por simulación de computadora para un modelo de potencial de LJ, pero a  $\phi = 0.844\pi/6$  [86], donde notamos que nuestros resultados del FEE se ajustan bien con los obtenidos por simulación. Es importante mencionar que se ha usado una densidad reducida ligeramente diferente a la utilizada en la simulación por computadora, debido a que las propiedades termodinámicas de equilibrio obtenidas por ambos modelos discrepan, tal como ya se ha mencionado líneas más arriba; en particular, el potencial de LJ contiene un término llamado de “esfera suave” (el primer término que está a la potencia 12 de la ecuación (2.82)), a diferencia del potencial 2Y que considera la parte de volumen excluido en  $r = \sigma$ . Por esta razón, se ha escalado el número de onda,  $k \rightarrow k/1.026$ , para los resultados mostrados del FEE de modelo de 2Y.



**Figura 2.11:** El FEE para un modelo de interacción de LJ. Los círculos son las simulaciones de MC a  $\phi = 0.844\pi/6$  y  $T^* = 0.69$  [87]. La línea negra representa nuestros resultados a través del modelo de dos Yukawas más el mejoramiento al modelo de esferas duras para cuando  $\phi = 0.830\pi/6$  y  $T^* = 0.573$ , donde nuestros resultados se escala nuevamente con el número de onda  $k \rightarrow k/1.026$ .

En las siguientes Figuras (2.11) y (2.12) comparamos nuevamente nuestro resultado del FEE, pero ahora con los valores de simulación de Monte Carlo obtenidos por Vliegthart

*et al.* [87]. La Figura (2.11) fue obtenida con los siguientes parámetros de estado:  $\phi = 0.830\pi/6$  y  $T^* = 0.573$ , y se compara con datos de MC a la densidad y temperatura reducida de  $\phi = 0.844\pi/6$  y  $T^* = 0.69$ , respectivamente. La Figura (2.12) fue obtenida a la temperatura reducida de  $T^* = 1.0$  y a la densidad de  $\phi = 0.92\pi/6$  para las simulaciones, y  $\phi = 0.892\pi/6$  para nuestros cálculos. De esas figuras se observa un buen acuerdo de nuestros valores comparados con los proporcionados por simulación de MC.



**Figura 2.12:** El FEE para un modelo de potencial de LJ. Los círculos representan a la simulación de MC para una densidad y temperatura reducida de  $\phi = 0.92\pi/6$  y  $T^* = 1.0$ , respectivamente [87]. La línea continua son los resultados del modelo de doble Yukawa más la corrección al sistema de HS con los siguientes parámetros:  $\phi = 0.892\pi/6$  y  $T^* = 1.0$ .

## § 2.10

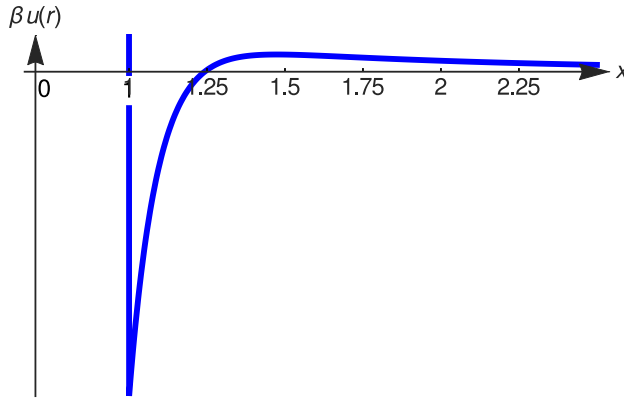
### Estructura estática de líquidos de Yukawa de una sola componente con interacciones atractivas de corto alcance y repulsivas de largo alcance

Para finalizar este capítulo vamos a presentar resultados del FEE de un modelo de potencial con dos términos tipo Yukawa. Este modelo está formado por un término atractivo de corto alcance y un término repulsivo de largo alcance, que podemos abreviar como ACRL. Las dispersiones coloidales con potenciales tipo ACRL tienen un gran interés científico ya que están relacionados con muchas aplicaciones importantes tal como: proteínas

globulares, micelas, coloides cargados, formación de aglomerados en membranas de proteínas y anticuerpos monoclonales terapéuticos [52, 73, 88]. El uso de dos términos tipo Yukawa puede servir para simular un potencial DLVO de partículas coloidales liofóbicas. Uno de los primeros trabajos en donde se estudió proteínas cargadas con un potencial similar al DLVO, haciendo uso de dos términos Yukawa, fue realizado por Yun Liu *et al.* [52]. Como ya hemos mencionado antes, concretamente en la página 48, estos autores obtienen el FEE de un modelo de potencial con dos términos tipo Yukawa usando la MSA. Concretamente, el potencial usado por Yun Liu *et al.* está dado como

$$\beta u(r)_{DLVO} \approx \frac{1}{r} \left[ -\mathcal{K}_1 e^{-z_1(r-\sigma)} + \mathcal{K}_2 e^{-z_2(r-\sigma)} \right], \quad r > \sigma. \quad (2.84)$$

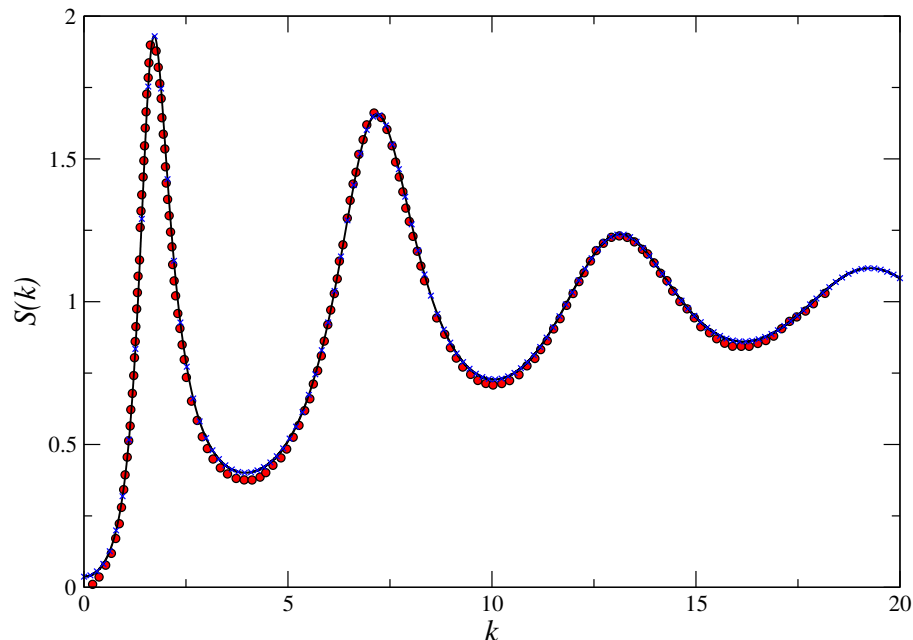
En la Figura 2.13 se representa el potencial definido anteriormente, para  $\mathcal{K}_1/\sigma = 10.0$ ,  $\mathcal{K}_2/\sigma = 1.0$ ,  $z_1\sigma = 10.0$ , y  $z_2\sigma = 0.5$ .



**Figura 2.13:** Potencial similar al DLVO obtenido a través del potencial de esfera dura más dos términos exponenciales dados por la ecuación (2.84). Donde  $x = r/\sigma$

Como se ha mostrado, los sistemas coloidales con interacciones ACRL pueden exhibir una “intrigante” correlación de orden de rango intermedio (IRO por sus siglas en inglés), que puede manifestarse en los experimentos de dispersión como un pico a un número de onda pequeño en la función del FEE [52, 73]. Antes de discutir más acerca de las características de las correlaciones llamadas IRO, primero vamos a comprobar que nuestros resultados del FEE, los cuales son más generales, son similares a los obtenidos por Yun Lui y colaboradores. En la Figura 2.14 mostramos uno de los resultados obtenidos por los autores mencionados comparados con nuestros resultados; en esta figura se presenta los valores del FEE obtenidos por considerar al parámetro matricial de escalamiento,  $\mathbf{\Gamma}$ , como una matriz no diagonal y una matriz diagonal. Notemos de esta figura que nuestros resultados, cuando se usa dos términos tipo Yukawa, son similares a los obtenidos por los autores aludidos; también se resalta que la solución de la MSA, obtenida a través de considera a  $\mathbf{\Gamma}$  como una matriz diagonal es equivalente a la solución dada por una matriz no diagonal; sin embargo, como ya se mencionado en la sección 2.5 y en 2.5.1, es más rápido y eficiente obtener la solución a partir del caso diagonal. Por último, podemos observar que en la función del FEE existen dos picos; el primero de ellos, que se sitúa alrededor del número de onda  $k\sigma \approx 2\pi$ , se le conoce como el pico principal y está relacionado con las

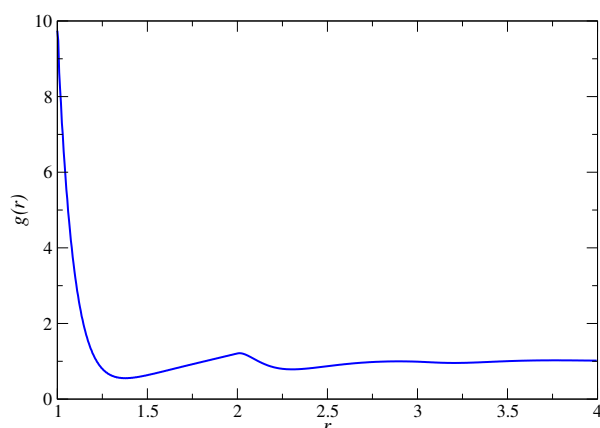
correlaciones partícula-partícula (monomero-monomero). El otro pico, que se presenta a un número de onda pequeño,  $k\sigma \approx 1.8$ , es conocido en la literatura como un “IRO peak” [89], es decir, un pico que está asociado a las correlaciones IRO.



**Figura 2.14:** FEE para un sistema monocomponente modelado por un potencial con dos términos tipo Yukawa dado en la ecuación (2.84), con  $\mathcal{K}_1/\sigma = 10.0$ ,  $\mathcal{K}_2/\sigma = 1.0$ ,  $z_1\sigma = 10.0$   $z_2\sigma = 0.5$ , y a una densidad reducida de  $\phi = 0.20$ . Los círculos rojos corresponden a los valores proporcionados por Yun Liu *et al.* [52] dentro de la MSA. Los símbolos en forma de “cruz” se obtuvieron a través de caso no diagonal para el parámetro de escalamiento en la MSA. La línea negra son los resultados obtenidos asumiendo el caso diagonal. Nuevamente  $k$  está dada en unidades de  $\sigma$ .

La competencia entre las escalas de longitud asociada con la parte atractiva y la parte repulsiva del potencial ACRL, permiten que en un líquido se formen “aglomerados” o “agrupamiento” de partículas (*clusters* en inglés); la interacción atractiva de corto alcance entre partículas lleva al sistema a formar “clusters”, cuyo tamaño y estabilización es limitado por la parte repulsiva de largo alcance del potencial. De esta manera, la creación de aglomerados de partículas en sistema coloidales o en proteínas de lisozima está relacionado con las correlaciones, las cuales se manifiestan a escalas de longitud de ciertas magnitud. Así, la presencia de un pico a un número de onda pequeño, en la función del FEE, está asociado a la formación de “clusters” [52, 73]; sin embargo, este pico no debe entenderse como la correlación entre aglomerados en una solución, pues se ha mostrado que tiene las mismas características físicas que el resto del fluido homogéneo [90]. Por lo tanto, el pico que se observa a valores de  $k$  pequeño no es nuevo orden estructural, pues no existen correlaciones de largo alcance asociado a este cluster como puede apreciarse en la gráfica para la función de distribución radial, Figura 2.15; de lo contrario, este nuevo orden estaría ubicado alrededor del punto  $r \approx 2\pi/1.8$  en unidades del diámetro de las

partículas. En recientes reportes se ha sugerido que el pico, que se observa a valores de  $k$  pequeño, contiene la información de una combinación compleja de las correlaciones entre los monómeros disueltos en fluido y entre las partículas que forman dicho “cluster”, así como también las correlaciones cruzadas entre monómeros y las partículas del aglomerado [91, 88]. Por consiguiente, las escalas de estas correlaciones se se manifiesta a distancias más allá de la correlación monómero-monómero ( $r > 1$  en unidades del diámetro de las partículas), esto es, desde el primer mínimo hasta el siguiente mínimo como se muestra en la gráfica de la Figura 2.15. Es en este sentido, el pico que se presenta a un número de onda pequeño surge debido a la formación de correlaciones *de orden de rango intermedio* (IRO) entre los centros dispersores [89].



**Figura 2.15:** FDR para el caso discutido en la Figura 2.14, donde  $r$  está dado en unidades de  $\sigma$ . La primera correlación presente en esta figura está dada a la distancia de  $r \approx 1.0$  que corresponden al pico principal del FEE, es decir a las correlaciones partícula-partícula; la siguiente correlación se manifiesta a distancias intermedias, entre los primeros mínimos, que corresponde al primer pico de interacción que se observa a números de onda pequeños en el FEE.

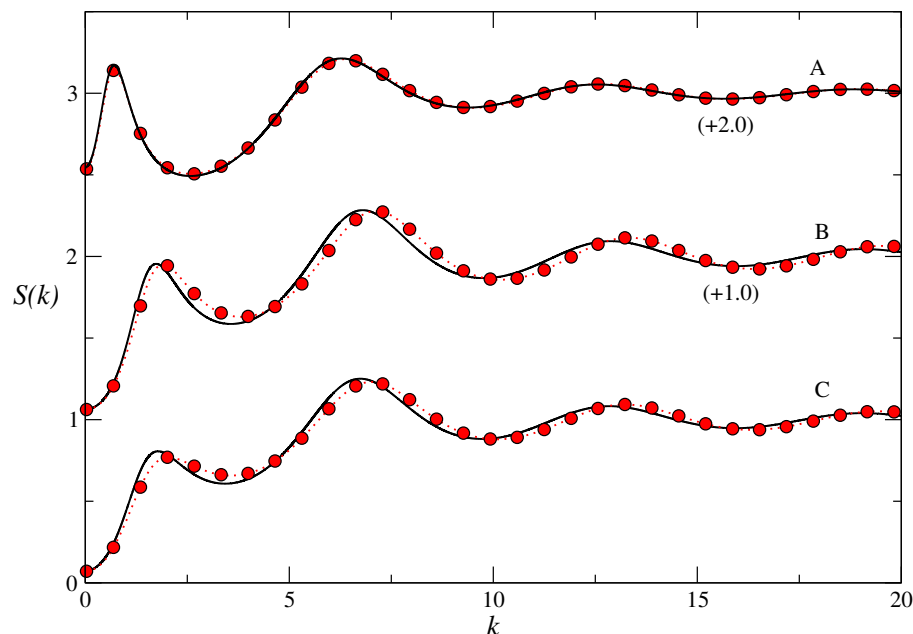
Cuando se comparan los resultados experimentales y de simulación por computadora con la MSA, usando un modelo de potencial tipo Yukawa con interacciones ACRL, el factor de estructura estático tiende a subestimar el tamaño y la localización tanto del pico IRO como del pico que mide las correlaciones monómero-monómero [73]. Por lo tanto, se ve la necesidad de usar otro término tipo Yukawa para corregir tales deficiencias. Nosotros usamos un tercer término tipo Yukawa que no necesariamente representa otro término del potencial, más bien sirve para mejorar las deficiencias mostradas por el uso de un potencial similar al DLVO [72]. Este término solo está representado en la cerradura de Yukawa, es decir, en la función de correlación directa,  $c(r)$  (vea la ecuación (2.42)). Esto es

$$c(r) = -\beta u(r)_{DLVO} + K^{(3)} e^{-z_3(r-\sigma)}/r, \quad (2.85)$$

con  $\beta u(r)_{DLVO}$  dado por la ecuación (2.84). A falta de una forma funcional para encontrar los parámetros  $K^{(3)}$  y  $z_3$ , análoga al caso de la corrección del modelo de esferas duras, nosotros fijamos estos parámetros de tal manera que se ajusten a los resultados experimentales y/o a los proporcionados por simulación por computadora.

En la Figura 2.16 se presenta el FEE calculado en la MSA y en la cerradura de la HNC (vea la ecuación (1.27)) a una densidad reducida de  $\phi = 0.15$ . Los parámetros usados en el potencial que es similar al DLVO son tomados de la referencia [73]: para la gráfica marcada con letra A,  $z_1\sigma = 2$ ,  $\mathcal{K}_1/\sigma = 1.0$  y  $z_2\sigma = 0.5$ ,  $\mathcal{K}_2/\sigma = 0.1$ ; para la gráfica marcada con la letra B,  $z_1\sigma = 8$ ,  $\mathcal{K}_1/\sigma = 3$  y  $z_2\sigma = 0.5$ ,  $\mathcal{K}_2/\sigma = 0.75$ ; y la última gráfica, es decir, la C,

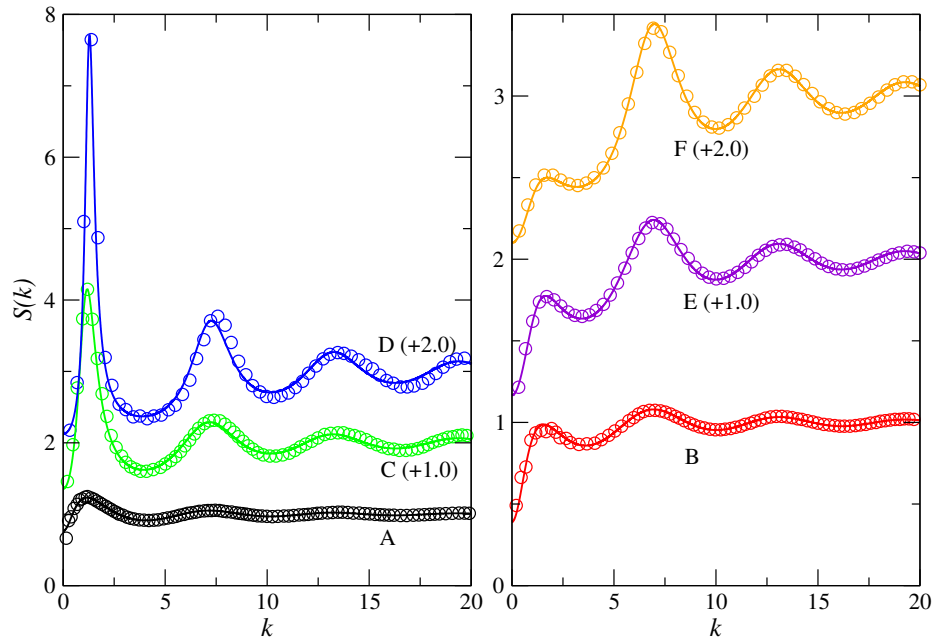
$z_1\sigma = 8$ ,  $\mathcal{K}_1/\sigma = 2.5$  y  $z_2\sigma = 0.5$ ,  $\mathcal{K}_2/\sigma = 0.625$ . Los parámetros del tercer término usado en la MSA para lograr un buen ajuste con los datos proporcionados por la cerradura HNC se dan en el pie de la Figura.



**Figura 2.16:** FEE para un sistema monocomponente modelado por un potencial con interacciones ACRL dado por la ecuación (2.84). Los círculos rojos están calculados con la cerradura de la HNC, mientras que la línea negra están calculados con la MSA, donde se ha usado un tercer término en la función de correlación directa para tener un mejor ajuste; los parámetros del tercer término son [72]: en A,  $z_3\sigma = 4.5$  y  $K^{(3)}/\sigma = 0.4$ ; en B,  $z_3\sigma = 4.5$  y  $K^{(3)}/\sigma = 1.5$ ; y en C,  $z_3\sigma = 4.5$  y  $K^{(3)}/\sigma = 1.25$ . Las curvas B y A están trasladadas en el eje vertical por una y dos unidades, respectivamente.

La misma metodología se aplica en la Figura 2.17, pero ahora se compara la MSA con los datos de simulación proporcionado por el trabajo de Godfrin *et al.* [88]. En el trabajo que reportan estos autores también utilizan un potencial ACRL; para todas las curvas del FEE mostradas en esta figura se tiene que  $z_1\sigma = 10$  y  $z_2\sigma = 0.5$ , mientras que las amplitudes de interacción para el panel izquierdo son:  $\mathcal{K}_1/\sigma = 4.444$  y  $\mathcal{K}_2/\sigma = 0.4444$ ; para el panel derecho,  $\mathcal{K}_1/\sigma = 2.415$  y  $\mathcal{K}_2/\sigma = 0.2415$ . En cambio, las densidades reducidas para el panel izquierdo son: en A,  $\phi = 0.01$ ; en C,  $\phi = 0.05$ ; y en D,  $\phi = 0.15$ ; y para el panel derecho son: en B,  $\phi = 0.01$ ; en E,  $\phi = 0.15$ ; y en F,  $\phi = 0.25$ . Los parámetros del tercer término que se emplean en la MSA para lograr un buen acuerdo con los datos de simulación por Monte Carlo, son  $z_3\sigma = 15$  en todos los casos; y la amplitud de interacción,  $K^{(3)}/\sigma$ , para el panel de la izquierda está dado como sigue: 18.4, 19, 12.4, que corresponden a la curva indicada con la letra A, C y D, respectivamente; para el panel derecho: 3.4, 2.4, 2.85, que corresponde a B, E y F, respectivamente.

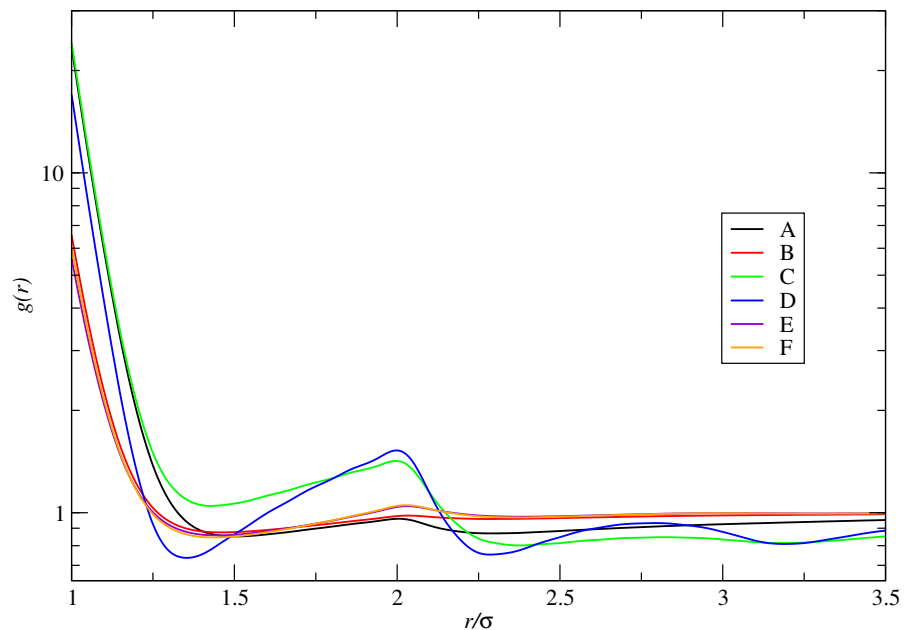
De los resultados mostrados en las Figuras 2.16 y 2.17, se observa que el uso de un tercer término tipo Yukawa en la cerradura ayuda a mejorar los resultados; como ya se



**Figura 2.17:** FEE para un sistema monocomponente modelado por un potencial con interacciones ACRL dado por la ecuación (2.84). Los círculos son datos de simulación de Monte Carlo [88]. La línea continua son los resultados de la MSA utilizando un tercer término en la cerradura para ajustar bien a los datos de simulación, los cuales hemos reportado en la referencia [72].

ha mencionado, este término solo es un artificio matemático para corregir las deficiencias propias de la MSA cuando se usa un modelo de potencial ACRL. De esta forma, la cerradura de Yukawa tiene como objeto servir de complemento a la MSA, de ahí que cuando se usa la cerradura de Yukawa como un elemento para corregir las deficiencias de la MSA, se le denomine como la Generalización de la MSA o GMSA.

En la investigación dada por Godfrin *et al.* [88], se menciona que los estados marcados con las letras C y D, de la Figura 2.17, son estados caracterizados por la formación de “clusters”. En tanto que el estado marcado por la letra A es un estado dominado por la formación de pequeños “clusters”, los cuales rápidamente se dispersan como monómeros debido a que la atracción de corto alcance no es tan significativa. El estado con la letra B es muy semejante al estado A, con la diferencia de que existe un incremento en la densidad y en la temperatura, por lo tanto, existe una competencia un poco más marcada entre las interacciones y la energía cinética de los monómeros y los aglomerados. Finalmente, E y F son estados donde comienza a percolar el sistema, pero principalmente a través de la inclusión de monómeros. Estas características mencionadas se pueden observar en la función de distribución radial, la cual mostramos en la Figura 2.18. De esta figura, se observa un marcado orden respecto de las correlaciones IRO de los estados C y D (los primeros tres mínimos de la función  $g(r)$ ), los cuales se ven más pronunciados que el resto de los demás estados. De hecho, en el reporte de simulación por Monte Carlo se



**Figura 2.18:** Función de distribución radial para los estados mostrados en el la Figura 2.17 usando la MSA. En el eje vertical se usa la escala del logaritmo.

menciona que el estado D es un estado donde comienza a dominar la percolación, pero debida a la unión de los “clusters”. Los estados del panel izquierdo de la Figura 2.17, están a una temperatura reducida menor que los estados del panel derecho, esto propicia a que exista una mayor competencia entre las escalas de magnitud proporcionadas por el potencial de interacción ACRL; por lo tanto, hay una mayor probabilidad de que se formen aglomerados; y con el aumento de la densidad se logre la percolación pero de los “clusters”. Así, a esta temperatura, la repulsión de largo alcance conduce a que el sistema tenga una longitud de escala privilegiada, la cual puede llegar a frustrar la separación de fase y caer en un estado llamado gel [88]. Como se discutirá más adelante, los estados caracterizados por las correlaciones tipo IRO permiten que el sistema transite a un estado de vitrificación (vea la sección 3.3.3).



---

# DINÁMICA COLOIDAL EN LA TEORÍA SCGLE PARA SISTEMAS MONODISPERSOS Y PARA MEZCLAS BINARIAS

---

En este capítulo aplicaremos el esquema autoconsistente de la teoría SCGLE que se expuso en el capítulo 1, en la sección 1.11. Este enfoque teórico permite describir la evolución temporal de la dinámica coloidal hacia el equilibrio en el régimen difusivo. La condición de equilibrio aludida anteriormente no necesariamente estará caracterizada por la que se establece a partir de la estadística de Maxwell-Boltzmann, sino a través de la dinámica de Langevin, tal como los estados de equilibrio del arresto dinámico. Los estados estacionarios de arresto dinámico que vamos a describir son debido a las restricciones o barreras cinéticas internas impuestas por las interacciones entre las partículas coloidales. Por su naturaleza dinámica los estados arrestados son estados no ergódicos, puesto que las barreras cinéticas internas le impiden al sistema alcanzar su estado termodinámicamente más estable, caracterizado por el estado de mínima energía libre (o máxima entropía), quedando atrapado en otro estado donde la movilidad o difusión de las partículas es casi cero, y en consecuencia, el tiempo de relajación hacia el estado de equilibrio termodinámico crece sin límite en comparación con la escala de tiempos experimentales, perdiendo así la propiedad de ergodicidad en un estado que no corresponde al máximo de entropía.

Básicamente, en este capítulo describiremos la dinámica coloidal cerca de su transición de arresto dinámico, por lo cual se hará una simplificación extra al enfoque de la teoría SCGLE; esto permitirá reducir la complejidad matemática de ese enfoque; así como el tiempo de cómputo. De la misma manera se expondrán las ecuaciones matemáticas que describen el límite de difusión cero o, equivalentemente, las funciones de los parámetros

no-ergódicos. Estos parámetros nos permitirán hacer los diagramas de fase de la transición de un estado ergódico a uno no ergódico, similar a los diagramas de fase que se pueden obtener de la estadística de equilibrio termodinámico. Los diagramas de fase de los estados arrestados pueden interpretarse idealmente como la transición de un estado fluido a un estado de vitrificación.

Dentro del enfoque de la teoría SCGLE nosotros representaremos tales estados a partir del conocimiento de un modelo de potencial. Este potencial, junto con una aproximación a la teoría de las ecuaciones integrales, nos permitirá encontrar la estructura estática promedio necesaria para el esquema de la teoría SCGLE. En especial, para un sistema monodisperso de partículas coloidales, se encontrará el valor del umbral al arresto dinámico usando la correcta descripción estructural al modelo de esferas duras dentro de la aproximación integral de la Aproximación Esférica Media (MSA), así como también se hará uso de la cerradura de Rogers-Young (RY); también se realizará los diagramas de arresto modelados por esferas duras cargadas con interacciones atractivas y repulsivas usando MSA, así mismo, se hará un análisis del desplazamiento cuadrático medio para describir cómo es el mecanismo que lleva a las partículas coloidales a vitrificarse, por consiguiente esta parte del trabajo es otra de las contribuciones originales de la presente tesis. Ahora, para un sistema de mezclas binarias, se presenta los diagramas a la vitrificación para un modelo de esferas duras altamente asimétrico en los diámetros, en especial se lleva a cabo el análisis del desplazamiento cuadrático medio para la especie más grande, lo cual nos permite identificar si el mecanismo de arresto es característico de un *vidrio repulsivo* o un *vidrio atractivo*; usando también una mezcla binaria con interacciones tipo esfera dura cargada-no cargada, se muestra el diagrama de arresto dinámico el cual se compara con un experimento de polímeros tipo estrella; estos resultados nuevamente representan la contribución original del trabajo de tesis.

## § 3.1

### Esquema simplificado de la teoría SCGLE

En sección 1.11 se presentó el esquema consistente que permite encontrar las funciones de dispersión intermedia,  $\mathbf{F}(k, t)$  y  $\mathbf{F}^{(s)}(k, t)$ ; tal esquema contiene algunas aproximaciones como la de Vineyard que relaciona la función de memoria de la parte colectiva de la función de dispersión intermedia con la función de memoria de la parte incoherente. Además, el esquema se complementa con una expresión de cerradura que involucra dos límites importantes de la función de memoria de la parte incoherente, uno de esos límites corresponde a tiempos cortos donde la dinámica está asociada a la aproximación SEXP; el límite opuesto, es decir, a tiempos largos, la dinámica se asocia con la movilidad de la partícula trazadora dada por la función de fricción,  $\Delta\zeta(t)$ . En específico, se planteó dos tipos de relaciones tipo Vineyard, la multiplicativa, la cual da mejores resultados, y la aditiva que solo trabaja bien a tiempos intermedios y largos, la cual además permite un cómputo más simple. Como nosotros estamos interesados en la dinámica cerca de los estados de

arresto dinámico o estados dinámicos a tiempos largos vamos a tomar la aproximación de Vineyard aditiva, que se presentó en la ecuación (1.71).

De la expresión (1.71), si asumimos que a tiempos intermedios y largos las funciones  $\mathbf{C}_{SEXP}(k, t)$  y  $\mathbf{C}_{SEXP}^{(s)}(k, t)$  ya relajaron a su estado de equilibrio, entonces la aproximación de Vineyard aditiva queda representada ahora como

$$\mathbf{C}(k, t) = \mathbf{C}^{(s)}(k, t). \quad (3.1)$$

Si asumimos ese mismo comportamiento para la relación de cerradura dada en la ecuación (1.75), entonces tal relación a tiempos intermedios y largos queda como

$$\mathbf{C}^{(s)}(k, t) = \Delta\zeta(t)/\zeta^{(0)}\boldsymbol{\lambda}(k). \quad (3.2)$$

El par de ecuaciones anteriores, por supuesto, serían las soluciones asintóticas a tiempos largos de la ecuaciones respectivas (1.71) y (1.75). En el trabajo reportado por Juárez-Maldonado *et al.* se investigó una serie de propiedades asociadas a la dinámica coloidal, encontrando que para tiempos intermedios y largos, en el régimen difusivo, las teorías de la SCGLE obtenida por el par de ecuaciones presentadas más arriba concordaba cuantitativamente bien con la propuesta original dada por las ecuaciones (1.71) y (1.75) [10, 11]. Por lo cual, la propuesta dada por las ecuaciones (3.1) y (3.2) representan la versión simplificada del esquema de la teoría SCGLE.

Por lo tanto, retomando las ecuaciones dadas en la sección 1.11 junto con las expresiones (3.1) y (3.2) se tiene un esquema aproximado, pero autoconsistente, para calcular las funciones de dispersión intermedia colectiva e incoherente a tiempos intermedios y largos, que en el espacio de Laplace se escriben como

$$\mathbf{F}(k, z) = \left\{ z\mathbf{I} + [\mathbf{I} + \Delta\zeta^*(z)\boldsymbol{\lambda}(k)]^{-1} k^2 \mathbf{D}^{(0)} \mathbf{S}^{-1}(k) \right\}^{-1} \mathbf{S}(k), \quad (3.3)$$

$$\mathbf{F}^{(s)}(k, z) = \left\{ z\mathbf{I} + [\mathbf{I} + \Delta\zeta^*(z)\boldsymbol{\lambda}(k)]^{-1} k^2 \mathbf{D}^{(0)} \right\}^{-1}, \quad (3.4)$$

donde la matriz de interpolación  $\boldsymbol{\lambda}(k)$  se ha definido en la ecuación (1.76) y cuyos elementos son

$$\lambda_{\alpha\beta}(k) = \delta_{\alpha\beta} \left( 1 + [k/k_c^{(\alpha)}]^2 \right)^{-1}, \quad (3.5)$$

donde  $k_c^{(\alpha)}$  es el número de onda donde el factor de estructura estático,  $S_{\alpha\alpha}(k)$ , alcanza su primer mínimo después del pico principal; y  $\Delta\zeta^*(t)$  es la función matricial, sin dimensiones, de la de fricción para una partícula trazadora de la especie  $\alpha$  con elementos

$$\Delta\zeta_{\alpha\beta}^*(t) = \frac{\Delta\zeta_{\alpha}^*(t)}{\zeta_{\alpha}^{(0)}} \delta_{\alpha\beta}, \quad (3.6)$$

con  $\Delta\zeta_{\alpha}(t)$  definido en (1.79)

$$\Delta\zeta_{\alpha}(t) = \frac{D_{\alpha}^{(0)} \zeta_{\alpha}^{(0)}}{3(2\pi)^3} \int d^3k k^2 \mathbf{F}_{\alpha\alpha}^{(s)}(k, t) \left[ \hat{c}(k) \sqrt{n} \mathbf{F}(k, t) \mathbf{S}^{-1}(k) \sqrt{n} \hat{h}(k) \right]_{\alpha\alpha}, \quad (3.7)$$

además, la matriz de difusión libre,  $\mathbf{D}^{(0)}$ , tiene componentes  $D_\alpha^{(0)}\delta_{\alpha\beta}$ , con  $D_\alpha^{(0)} = k_B T / \zeta_\alpha^{(0)}$ , donde  $\zeta_\alpha^{(0)}$  está relacionado con la fricción del solvente sobre la partícula coloidal de especie  $\alpha$  a través de la relación de Stokes-Einstein.

El conjunto de ecuaciones acopladas (3.3 - 3.7) es la simplificación de la SCGLE para la dinámica coloidal con diferentes especies de partículas “trazadoras” [11], y permite calcular la relajación temporal hacia un estado de equilibrio termodinámico o a un estado arrestado de la dinámica coloidal en el régimen difusivo a tiempos intermedios y largos.

## § 3.2

### Criterio general del arresto dinámico

Cuando un sistema alcanza el estado de equilibrio termodinámico, se espera el siguiente hecho fenomenológico para la función de dispersión intermedia:  $\lim_{t \rightarrow \infty} F(k, t) = 0$  indicando con esto que el sistema ha alcanzado un estado fluido. En cambio, cuando el sistema alcanza un estado arrestado, la función de dispersión intermedia se comporta como  $\lim_{t \rightarrow \infty} F(k, t) \neq 0$ , indicando que el estado está en un estado vítreo. Para derivar un criterio matemático que identifique a los estados ergódicos y no ergódicos, se definen los parámetros de *no-ergodicidad* como

$$\psi(k) = \lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{F}(k, t) \mathbf{S}^{-1}(k), \quad (3.8)$$

$$\psi^{(s)}(k) = \lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{F}^{(s)}(k, t). \quad (3.9)$$

Además, si suponemos que en el límite de tiempos largos las funciones de dispersión intermedia pueden separarse en dos partes, es decir,  $\mathbf{F}(k, t) = \mathbf{F}^{eg}(k, t) + \mathbf{F}^{neg}(k, t)$ , de tal manera que si el sistema está en un estado fluido entonces  $\mathbf{F}^{neg}(k, t) = 0$ , y la función de dispersión intermedia tenderá a cero. Mientras que sí está en un estado arrestado, entonces  $\mathbf{F}^{neg}(k, t) \neq 0$  y la función de dispersión intermedia o equivalentemente el parámetro de no-ergodicidad tenderá a un valor distinto de cero. La misma analogía se aplica para el caso de la función de dispersión intermedia incoherente.

Usando la suposición indicada en el párrafo de arriba se puede encontrar un criterio matemático que nos permita describir cuando el sistema a alcanzado el equilibrio termodinámico o, en caso contrario, cuando alcanza un estado estacionario como los estados de arresto dinámico. Para encontrar dicho criterio en el espacio de Laplace, debemos tomar en cuenta que si  $t \rightarrow \infty$ , entonces en el espacio recíproco se tiene  $z \rightarrow 0$ . Entonces, haciendo uso de dicho límite en las ecuaciones (3.7 - 3.9) se encuentran los parámetros de no-ergodicidad. Para el caso de un sistema de una sola componente los parámetros de no-ergodicidad fueron obtenidos por Yeomans-Reina *et al.* [10]. Para el caso de mezclas de partículas coloidales los parámetros fueron obtenidos por Juárez-Maldonado *et al.* [15]; así para la ecuación de la función de fricción en límite de tiempos largos,  $\Delta \zeta_\alpha^{(\infty)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \Delta \zeta_\alpha(t)$  se tiene

$$\frac{1}{\gamma_\alpha} = \frac{1}{3(2\pi)^3} \int_0^\infty d^3k k^2 [\psi^{(s)}(k)]_{\alpha\alpha} [\hat{c}(k)\sqrt{n} \psi(k)\sqrt{n} \hat{h}(k)]_{\alpha\alpha}, \quad (3.10)$$

donde se ha definido a  $\gamma_\alpha \equiv k_B T / \Delta\zeta_\alpha^{(\infty)}$ . En consecuencia, los parámetros de no-ergodicidad se escriben como

$$\psi(k) = \left[ \mathbf{I} + k^2 \boldsymbol{\gamma} \boldsymbol{\lambda}^{-1}(k) \mathbf{S}^{-1}(k) \right]^{-1}, \quad (3.11)$$

$$\psi^{(s)}(k) = \left[ \mathbf{I} + k^2 \boldsymbol{\gamma} \boldsymbol{\lambda}^{-1}(k) \right]^{-1}, \quad (3.12)$$

donde  $\boldsymbol{\gamma}$  es una matriz diagonal con elementos  $\gamma_\alpha \delta_{\alpha\beta}$ .

Las expresiones anteriores son un conjunto de ecuaciones acopladas y solo dependen de la estructura estática del sistema. Ahora, de la relación dada en la ecuación (1.80), que define el coeficiente de difusión a tiempos largos  $D_L$ , se tiene que para la especie  $\alpha$  el coeficiente de difusión a tiempos largos es  $D_L^{(\alpha)} = k_B T \left[ \zeta_\alpha^{(0)} + \Delta\zeta_\alpha^{(\infty)} \right]^{-1} = \left[ 1/D_\alpha^{(0)} + 1/\gamma_\alpha \right]^{-1}$ , pero como ya se ha indicado en la sección 1.8, el coeficiente de difusión está relacionado con el desplazamiento al cuadrado medio, y a tiempos largos se tiene que  $\langle \Delta \mathbf{R}^2(t) \rangle_\alpha \cong \gamma_\alpha$ . Esto quiere decir que  $\sqrt{\gamma_\alpha}$  es la longitud de “localización” de una partícula trazadora de especie  $\alpha$  respecto de sus vecinas; si  $\gamma_\alpha \rightarrow \infty$  (esto es  $\Delta\zeta_\alpha^{(\infty)} \rightarrow 0$ ) entonces el sistema estará en un estado ergódico y la partícula trazadora se seguirá difundiendo, y  $1/\gamma_\alpha = 0$  es la solución trivial de la ecuación (3.10). En tanto que si  $\gamma_\alpha$  tiene un valor finito (esto es  $\Delta\zeta_\alpha^{(\infty)} > 0$ ), entonces, la partícula trazadora se encontrará en un estado no-ergódico. Como  $D_L^{(\alpha)} \cong \gamma_\alpha$  entonces físicamente la localización de la partícula trazadora debe disminuir cuando la concentración de partículas aumenta; sin embargo, como se mostrará más adelante también sucederá lo mismo cuando existen fuertes interacciones entre las partículas coloidales.

El trío de ecuaciones enumeradas anteriormente es otro de los resultados importantes de la teoría de la SCGLE, pues permite construir diagramas de fase solo con el conocimiento de la estructura estática; en este punto mencionamos que dada las interacciones entre las partículas, la estructura estática se obtiene a partir de la mecánica estadística de Boltzmann y Gibbs. Ahora, es importante mencionar que dentro de la literatura existe otro esquema consistente para el arresto dinámico de coloides, denominado la *Teoría de Acoplamiento de Modos* o MCT por sus siglas en inglés [92]. Las ecuaciones de tal enfoque son semejantes a las obtenidas por el esquema de la SCGLE; sin embargo, la diferencia principal radica en cómo se obtiene las funciones de memoria irreducible, a saber, en la MCT se define los parámetros de no ergodicidad para un sistema de una sola componente como

$$\psi(\mathbf{k}) = \left[ 1 + \frac{1}{C(\mathbf{k})} \right]^{-1}, \quad (3.13)$$

donde la función irreducible a tiempos largos,  $C(\mathbf{k})$ , se escribe en la MCT como

$$C(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \tilde{V}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \psi(\mathbf{k}') \psi(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \quad (3.14)$$

con

$$\tilde{V}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{\rho}{k^2} V^2(\mathbf{k}, \mathbf{k}') S(k) S(k') S(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|), \quad (3.15)$$

en donde  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  es la función vértice, la cual depende de las propiedades estáticas [92].

Como puede observarse, ambos enfoques son semejantes y solo dependen de la estructura estática del modelo usado.

## § 3.3

### Aplicación del esquema teórico de la SCGLE

Uno de los modelos más sencillos que se han usado en la teoría de los modos acoplados (MCT) para la transición ideal del arresto dinámico ha sido el de esferas duras, tanto para líquidos moleculares como para suspensiones coloidales mono-dispersas [1, 93]; los resultados obtenidos han sido comprobados de manera experimental [93, 94]. Sin embargo, en el caso de sistemas polidispersos, la teoría de MCT no ha sido capaz de explicar de manera concisa las principales características de los datos experimentales, entre los que se destaca la forma y la localización de la línea de transición a estados vitrificados, así como el comportamiento de “reentrada” a los estados de arresto dinámico [3, 95, 96, 97, 98]. Los estados de reentrada se caracterizan porque la vitrificación del sistema se presenta en un punto del espacio de estados termodinámico, y siguiendo una isolínea de ese espacio de estados el sistema vuelve a difundirse, para posteriormente volver a vitrificarse cuando se continua explorando los estados sobre la isolínea; tales estados de reentrada se origina principalmente por la competencia entre las interacciones atractivas y las fuerzas de volumen excluido. En esta dirección, se ha encontrado experimentalmente que los sistemas binarios, coloide-polímero, originan fuerzas de atracción debido a los efectos de las fuerzas de depleción o a los efectos del solvente [3, 97, 98]. En particular, la teoría de MCT predice la existencia de dos tipos de vidrios ideales, “vidrios repulsivos” y “vidrios atractivos” de acuerdo al origen de las interacciones [99].

A través de experimentos reales y de simulaciones por computadora se ha fijado que el valor correcto de la densidad reducida en la que ocurre la transición vítrea para el sistema de HS es alrededor de  $\phi_g = 0.582$  [100, 101, 22]. Es importante enfatizar que un sistema real de HS se produce la transición vítrea cuando el sistema tienen un cierto porcentaje de polidispersidad en los diámetros de la partículas, de lo contrario, se ha encontrado que el sistema cristaliza a densidades más allá del punto de congelación (freezing en inglés),  $\phi_f = 0.494$ ; la misma situación ocurre en la simulaciones por computadora de dinámica molecular o dinámica browniana [22]. Por lo tanto, ya sea en un experimento real o de simulación, el mecanismo que se sigue para frustrar la cristalización es preparar un sistema polidisperso a densidades por arriba del punto  $\phi_f$  e incrementar la densidad; en estas circunstancias la viscosidad aumenta y el fluido está en un estado metaestable; en este punto, el proceso de relajación hacia el equilibrio aumenta considerablemente en el tiempo y el sistema se acerca a la transición de arresto dinámico. Por supuesto, el mecanismo que se acaba de describir no es el único para que un sistema alcance el estado de vitrificación, de hecho existe una diversidad de materiales, entre los cuales están los líquidos moleculares, donde este fenómeno se lleva a cabo a partir de lo que se llama “formadores de vidrio molecular” debido a un proceso de enfriamiento abrupto. En consecuencia, otro de los aspectos

importantes en la física de vidrios coloidales y geles es encontrar alguna equivalencia entre los procesos termodinámicos que llevan a un líquido molecular sobrenfriado a alcanzar la transición vítrea, y los procesos cinéticos que llevan a un líquido sobrecomprimido a obtener dicho estado. Así como también entender bajo que condiciones la dinámica macroscópica de Newton de un líquido molecular es equivalente a la dinámica browniana de un fluido coloidal [102].

### § 3.3.1

## Arresto dinámico para el modelo de esferas duras monocomponente

Primer vamos a estudiar un sistema coloidal donde las partículas son esferas duras del mismo tamaño con un diámetro denotado por  $\sigma$ , y el modelo de interacción entre un par de partículas es de volumen excluido:

$$\beta u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ 0, & r > \sigma. \end{cases} \quad (3.16)$$

Este modelo de esferas duras ya ha sido estudiado tanto en el esquema autoconsistente de la SCGLE como en el esquema de la MCT [10, 12, 1]. Nosotros vamos a reproducir los resultados reportados en el esquema simplificado de la SCGLE, pero también se va incluir la corrección al sistema de esferas duras obtenido en el capítulo anterior, así como los resultados de la estructura estática en la aproximación de Rogers-Young (RY).

Como el sistema de HS solo depende del parámetro de la densidad, entonces para determinar la densidad crítica cuando el sistema pasa de un estado ergódico a un estado no ergódico, se hace a través de la solución del conjunto de ecuaciones dadas en (3.10 - 3.12) para una sola especie, y en este caso la ecuación para el promedio del desplazamiento al cuadrado,  $\gamma_1$ , en el límite asintótico cuando  $t \rightarrow \infty$  queda expresado como

$$\frac{1}{\gamma_1} = \frac{1}{6\pi^2\rho} \int_0^\infty dk k^4 \frac{[S(k) - 1]^2 \lambda^2(k)}{[\lambda(k)S(k) + k^2\gamma_1][\lambda(k) + k^2\gamma_1]}, \quad (3.17)$$

donde  $\rho$  es la densidad de número y  $\lambda(k) = 1/(1 + k^2/k_c^2)$ . Esta ecuación se resuelve por el método iterativo de punto fijo; ya se mencionó que si  $\gamma_1$  tiene un valor finito, entonces, el sistema está en un estado no ergódico, y en caso contrario estará en un estado ergódico. Si denotamos a la densidad reducida  $\phi_g = \pi\rho_g\sigma^3/6$  como el umbral entre la transición de un estado ergódico a un estado no ergódico; entonces, para un valor menor a esta densidad el sistema se encontrará en el estado líquido ( $\phi < \phi_g$ ), en caso contrario el sistema estará en un estado de vitrificación.

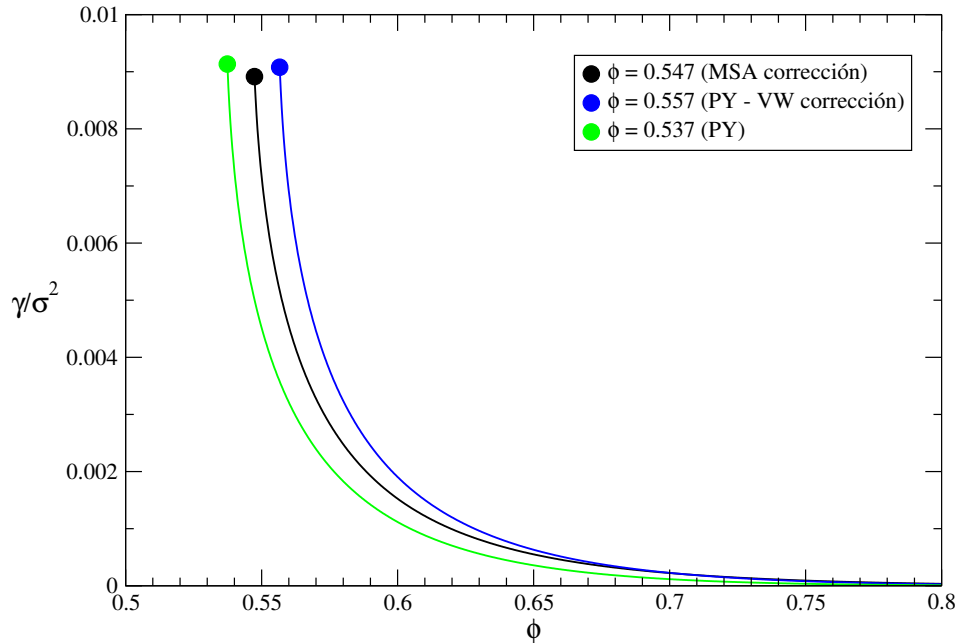
Como puede notarse, la solución a la ecuación (3.17) solo requiere del cálculo del factor de estructura estático (FEE),  $S(k)$ . Primero vamos a obtener el FEE usando la aproximación de Percus-Yevick (PY), que se obtiene a partir de la ecuación mostrada en (2.40). Mientras que el FEE con la corrección al sistema de HS se calcula a partir de la expresión (2.54) junto con los parámetros consistentes dados en (2.75) y (2.76). También

vamos a obtener el FEE dado por la cerradura de RY, la cual se definió en la ecuación (1.28) y su solución se explicó brevemente en la página 58. Finalmente, también vamos a obtener el FEE usando parcialmente el algoritmo de Verlet-Weis (VW); en particular, vamos a usar las relaciones matemáticas dadas en (2.68) y (2.69), que solo corrigen el desfaseamiento y la altura del FEE, y no la consistencia termodinámica tal como se explica en la sección 2.7.

La solución a la ecuación integral dada en (3.17) arroja un valor para transición vítrea ideal en la aproximación de PY de  $\phi_g^{PY} = 0.537$ , en tanto que para el mejoramiento a la aproximación de PY se obtiene una estimación de  $\phi_g^{CS} = 0.547$ , y un valor similar se obtiene para la aproximación de RY,  $\phi_g^{RY} = 0.548$ . En cambio aplicando parcialmente el algoritmo de VW se obtiene una estimación para el umbral de la transición vítrea ideal de  $\phi_g^{VW} = 0.557$ . En general, el esquema de la teoría SCGLE se desempeña mucho mejor que la MCT, pues esta teoría predice una transición ideal para el sistema de HS alrededor de  $\phi_g = 0.52$  [1], que está por debajo de la peor estimación que se obtienen en el enfoque SCGLE, es decir, de la aproximación de PY. De hecho, la teoría SCGLE obtiene el valor correcto del arresto dinámico para el sistema de HS ( $\phi_g = 0.582$ ) cuando se usa FEE obtenido a partir de simulaciones de dinámica molecular fuera de equilibrio [22].

De los resultados obtenidos por la aproximaciones usadas, es claro que la aproximación de PY diera un valor bajo para el umbral de la transición vítrea ideal; en cambio los esquemas autoconsistentes usados dan un valor similar, en tanto que el algoritmo parcial de VW da mejores resultados, pero este algoritmo no es consistente pues no se usa la ecuación (2.67). Como ya se había mencionado líneas más arriba, algunos de esos resultados ya han sido publicado; sin embargo, el resultado de VW reportado en [10, 12, 103] es erróneo, pues como ya se ha explicado en la sección 2.7, el método de VW consiste en reemplazar el diámetro de la siguiente manera  $\sigma \equiv d = (\phi^{(VW)}/\phi)^{1/3}$ , y la densidad reducida por  $\phi \equiv \phi^{(VW)} = \phi - \phi^2/16$ ; entonces, el FEE en unidades adimensionales queda así :  $S(kd; \phi^{(VW)})$ , y es esta la función que sirve de entrada en la ecuación (3.17); sin embargo, los autores mencionados en [10, 12, 103] realizan también el escalamiento explícito en el número de onda de la ecuación (3.17), es decir:  $k\sigma \equiv kd$ , dando como consecuencia un valor alto para el arresto dinámico del sistema de esferas duras,  $\phi_g = 0.563$ . Por supuesto, las conclusiones dadas en las publicaciones ya antes mencionadas no se ven alteradas por este resultado. También nosotros obtenemos un resultado diferente al publicado en [103] cuando se usa la aproximación de RY, en dicho artículo se reporta que el arresto para esta aproximación es de  $\phi_g = 0.553$ , nosotros creemos que nuestro resultado es el correcto, pues como ya se mostró en la sección 2.8, la aproximación de RY es equivalente al método que se construyó a partir de un término tipo Yukawa con los parámetros consistentes que reproducen la termodinámica de Carnahan-Starling. De ahí que ambos enfoques den el mismo valor para el umbral del arresto dinámico de  $\phi_g \approx 0.547$ . Es importante mencionar que la solución numérica a la aproximación integral de RY, cerca de la transición vítrea, en algunas ocasiones llega a ser inestable, y para mitigar estas inestabilidades usamos un mallado inicial con un diámetro más pequeño que el diámetro de los coloides, posteriormente la solución con ese mallado se vuelve a emplear en una segunda corrida, ahora, con el diámetro correcto.

En la Figura 3.1 se muestra la solución de  $\gamma_1$  como función de la densidad reducida,  $\phi$ , para la alguna de las aproximaciones ya mencionadas; de esta figura se tiene que el promedio del desplazamiento al cuadrado,  $\gamma_1$ , para las tres aproximaciones mostradas, tienen un valor similar, alrededor de  $\gamma_1 \approx 9.04^{-3}\sigma^2$ , tal cantidad indica que las partículas tienen un desplazamiento ínfimo. Tomando en cuenta que el origen de las interacciones del sistema de HS son de volumen excluido o de corto alcance, entonces, el desplazamiento de la partícula coloidal se ve frenado debido al congestionamiento que producen sus vecinos más cercanos, porque ellos a su vez han perdido la movilidad, es decir, el proceso de vitrificación del sistema coloidal es de carácter cinético debido al congestionamiento colectivo que las demás partículas producen sobre la trazadora; es entonces que el estado de vitrificación para este sistema se da a altas densidades. Comúnmente, los materiales donde la vitrificación es debida a una transición cinética se les llama “materiales vítreos frágiles”. Cuando la naturaleza de la transición de un fluido metaestable a una fase amorfa es de carácter covalente, entonces son llamados “materiales vítreos fuertes”.



**Figura 3.1:** Solución para el promedio del desplazamiento al cuadrado en el límite asintótico de tiempos largos,  $\gamma_1$ , para el sistema de HS. Los círculos muestran el umbral donde el sistema pasa de un estado ergódico a un estado no ergódico. A la izquierda de cada una de las curvas el sistema de HS está en un estado ergódico o fluido, en cambio a la derecha de la curva está en un estado no ergódico.

El resultado similar obtenido por las diferentes aproximaciones para la cantidad  $\gamma_1$  sugiere una clase de equivalencia. En principio dicha equivalencia es consecuencia de la semejanza entre la estructura estática determinada por las diferentes cerraduras. De hecho uno de los objetivos que conlleva a la construcción de un enfoque consistente, como por ejemplo el algoritmo de VW o el que nosotros construimos dentro de la MSA, es empa-

tar con los datos de simulación por computadora, los cuales usan “potenciales suaves” o de “esfera suave”. Así, *el principio de equivalencia estática* es la base del tratamiento de los modelos de esfera suave desarrollado en la teoría de perturbaciones de líquidos elaborada por Andersen, Weeks and Chandler (AWC) [104]. La noción física que está detrás del principio de equivalencia estructural (o isoestructuralidad) es que cualquier estado denotado por  $(\phi_\nu, T^*, \nu)$  del sistema de esfera suave es estructuralmente idéntico al sistema de HS para un diámetro y una densidad dependientes del estado del modelo de esfera suave; es decir, uno puede encontrar un diámetro  $\sigma_{HS} = \sigma_{HS}(\phi_\nu, T^*, \nu)$  y una densidad  $\rho_{HS} = \rho_{HS}(\phi_\nu, T^*, \nu)$  tal que la función de distribución radial (o el FEE) del sistema de esfera suave sea equivalente a la función de distribución radial del sistema de HS:  $g(r/\sigma; \phi_\nu, T^*, \nu) \approx g_{HS}(r/\sigma_{HS}; \phi_{HS})$ ; donde  $\phi_\nu$  es la densidad,  $T^*$  es una temperatura reducida, y  $\nu$  es el parámetro de suavidad del potencial de referencia de esfera suave; además  $\sigma$  y  $\phi$  son el diámetro y la densidad reducida del sistema de HS no escalado. En los trabajos llevados a cabo por Medina-Noyola y colaboradores muestran que la equivalencia también está presente en las propiedades dinámicas [102, 103, 23]. Por ejemplo, la equivalencia dinámica entre esfera suave y esfera dura de un sistema con una sola especie puede escribirse para la función de dispersión intermedia incoherente como:  $F^{(s)}(k\sigma, D^{(0)}t/\sigma^2; \phi_\nu, T^*, \nu) \approx F_{HS}^{(s)}(k\sigma_{HS}, D^{(0)}; \phi_{HS})$ , donde se ha supuesto que el coeficiente de autodifusión para tiempos cortos,  $D^{(0)}$ , del sistema de esfera suave es igual al sistema de HS. Como una consecuencia de esta equivalencia universal, se sigue entonces que el coeficiente de autodifusión a tiempos largos cumple con:

$$D_L(\phi_\nu, T^*, \nu) \approx D_L^{HS}[\sigma_{HS}(\phi_\nu, T^*, \nu)]. \quad (3.18)$$

El principio de equivalencia ya sea estático o dinámico también se puede aplicar a la inversa; esto es, las propiedades del sistema de HS pueden obtenerse a través del sistema de esfera suave [102].

Una manera eficiente de mostrar el principio de equivalencia estática es determinar el valor del diámetro  $\sigma_{HS}$  y la densidad de número  $\rho_{HS}$  del sistema de HS tal que la función de distribución radial (FDR) ajuste “exactamente” a la FDR de sistema de esfera suave obtenido por simulación por computadora [102, 105], donde “exactamente” se refiere a que la amplitud de los máximos y mínimos de la FDR coincida para ambos modelos, en especial hasta el segundo máximo. Si el principio de equivalencia se establece en el FEE, entonces, la identidad estructural se lleva a cabo en la similitud del pico principal del FEE. Otro método menos eficiente y que solo funciona para potenciales de esfera no muy suaves, es usar la siguiente función [19]

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 dr \left[ e^{-\beta u(r)} - e^{-\beta u_{HS}(r)} \right] = 0, \quad (3.19)$$

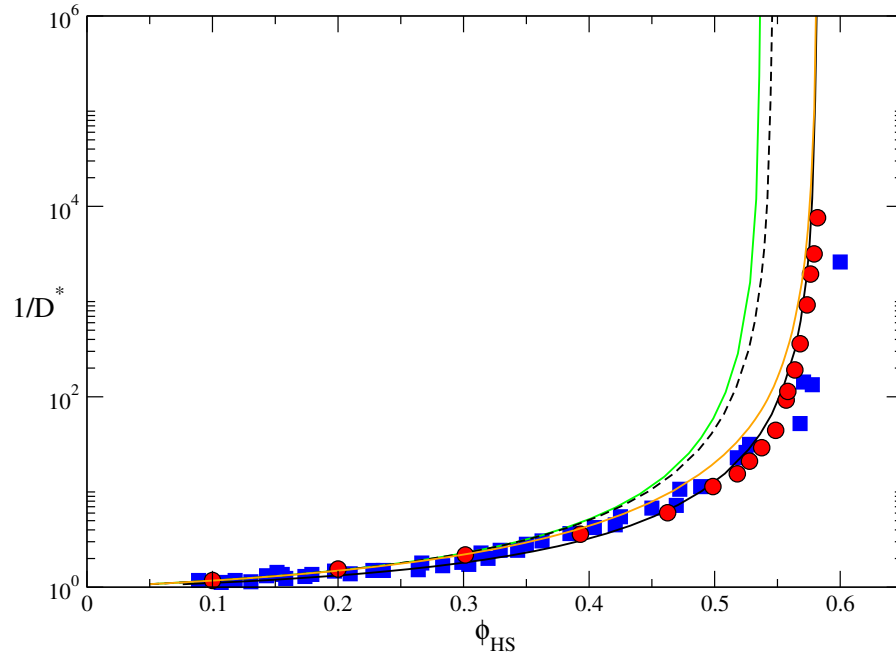
donde  $u(r)$  es el potencial de esfera suave. La ecuación anterior solamente permite ajustar el parámetro de escala entre el diámetro  $\sigma_{HS}(T^*, \nu)$  y  $\sigma$ , además se asume que  $\rho = \rho_{HS}$ . Si por ejemplo, se usa el potencial suave definido por una interacción de Lennard-Jones truncado (LJT)

$$\beta u(r) = \frac{1}{T^*} \left[ (r/\sigma)^{-2\nu} - 2(r/\sigma)^{-\nu} + 1 \right] \theta(\sigma - r), \quad (3.20)$$

con  $\theta(x)$  es función de paso de Heaviside, entonces, se puede mostrar que la expresión anterior sustituida en la ecuación (3.19) es igual a

$$\lambda_\sigma^3(T^*, \nu) = 1 - 3 \int_0^1 dx x^2 \exp \left[ -\frac{1}{T^*} (x^{-2\nu} - 2x^{-\nu} + 1) \right], \quad (3.21)$$

donde  $x = r/\sigma$ , y  $\lambda_\sigma(T^*, \nu) = \sigma_{HS}(T^*, \nu)/\sigma$  fija la escala entre el diámetro del sistema suave y el diámetro del sistema de HS [102, 103]. La ecuación anterior permite encontrar el principio de equivalencia para el potencial de LJT, y en la referencia [102] se mostró que la expresión solo funciona cuando  $\nu \gtrsim 6$ .



**Figura 3.2:** Inverso de la autodifusión relativa  $D^*$  para el sistema de esfera dura como función de la densidad reducida escalada  $\phi_{HS}$  equivalente al sistema de esfera suave. La línea verde es el resultado de la cerradura de PY sin escalamiento. La línea discontinua negra son los valores dados por la consistencia en la MSA sin escalamiento. La línea naranja y la línea negra son los valores obtenidos por la cerradura de RY y por la consistencia en la MSA con escalamiento dado por la expresión (3.21). Los círculos rojos son datos de simulación [22, 23]. Los cuadros azules son experimentos de una solución de microgel obtenidos a partir de la viscosidad reducida, que es proporcional a  $1/D^*$  [106].

Nosotros vamos a usar la ecuación (3.21) para determinar la equivalencia estática entre el modelo de interacción de esfera suave de LJT y el sistema de HS, y la información obtenida de esta equivalencia la vamos a utilizar en el esquema de la SCGLE para calcular el valor de la autodifusión a tiempos largos del modelo de potencial de LJT usando como referencia el sistema de HS. En vez de usar la cerradura de PY para modelar el sistema de HS, nuevamente vamos a utilizar el enfoque consistente dentro de la MSA que corrige el sistema de HS dado por la cerradura de PY (vea la sección 2.7). El valor del parámetro de

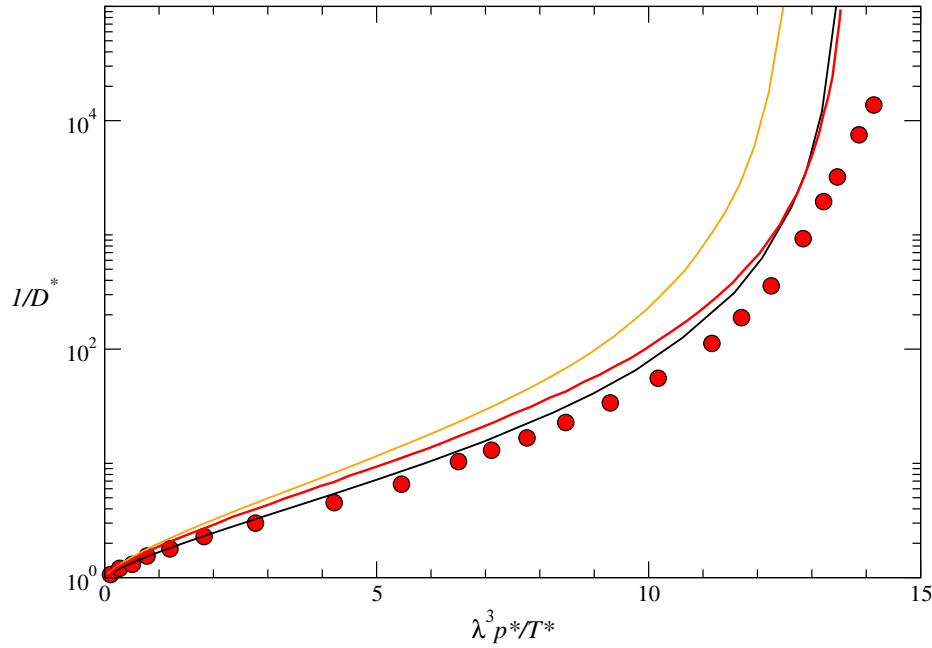
suavidad que usamos es de  $\nu = 21$ , el cual nos permite obtener el mismo valor reportado experimentalmente para el umbral del arresto dinámico,  $\phi_g = 0.582$ , y el parámetro para la temperatura reducida se toma como  $T^* = 1/K(\phi)$ , donde esta última cantidad se ha definido en la ecuación (2.75). En la Figura 3.2 mostramos el inverso de la difusión a tiempos largos del sistema equivalente de esfera suave,  $D^* = D_L/D^{(0)} = \lim_{t \rightarrow \infty} 1/(1 + \Delta\zeta(t)/\zeta^{(0)})$  como función del diámetro  $\sigma_{HS} = \sigma_{HS}(\phi_\nu, T^*, \nu)$  o equivalentemente de la densidad reducida,  $\phi_{HS}$ . Para obtener los valores de la difusión a tiempos largos, es necesario resolver numéricamente las ecuaciones dinámicas dadas en (3.3-3.7); en el apéndice B se da el algoritmo para resolver dichas ecuaciones. De la figura mencionada en este párrafo, se grafican los datos de simulación por computadora obtenidos por dinámica molecular [22, 23] y los datos experimentales de una solución de microgel [106], también se incluye los datos obtenidos por la cerradura de RY, usando  $k_c = 1.050k_{max}$  en la ecuación (3.5) que permite obtener el mismo valor del arresto reportado experimentalmente, donde  $k_{max}$  es el número de onda del pico principal del FEE. Como puede observarse de la Figura 3.2, la teoría de la SCGLE captura de manera apropiada también las reglas de escalamiento dinámico, como por ejemplo la equivalencia dada por la ecuación (3.18) para la difusión a tiempos largos, donde la isodifusión para los dos modelos usados, MSA y RY, llegan a colapsar razonablemente bien sobre una curva maestra en la que también están los valores reportados de la simulación y del experimento. [22, 23, 106].

En el reporte publicado por Ramírez-González *et al.* [23] también se presenta otro aspecto importante del principio de escalamiento dinámico, el cual consiste en que el coeficiente de autodifusión normalizado  $D_{HS}^*$  puede también ponerse como función de la cantidad  $\phi_{HS}(\phi_\nu, T^*, \nu)Z_{HS}(\phi_\nu, T^*, \nu)$  en vez de  $\phi_{HS}(\phi_\nu, T^*, \nu)$ , donde  $Z_{HS}(\phi_{HS})$  es el factor de la compresibilidad dependiente de la densidad reducida  $\phi_{HS}$ , que se determina por la isoestructuralidad; esto permite escribir la ecuación de estado del sistema de esfera suave  $p = p(\phi_\nu, T, \nu)$  en término del sistema de HS, a saber

$$p^*(\phi_\nu, T, \nu)\lambda_\sigma^3(\phi_\nu, T^*, \nu)/T^* \approx \phi_{HS}(\phi_\nu, T^*, \nu)Z_{HS}(\phi_{HS}), \quad (3.22)$$

donde  $p^*$  es la presión adimensional del sistema de esferas suaves.

Nosotros nuevamente vamos a hacer la gráfica del inverso de la difusión en función de  $\lambda_\sigma^3 p^*/T^*$  usando tanto la cerradura de RY como también el enfoque consistente dentro de la MSA que corrige el modelo de HS; los resultados los presentamos en la Figura (3.3), donde nuevamente comparamos nuestros valores con los obtenidos por dinámica molecular [22, 23]. De acuerdo a nuestro enfoque consistente dentro de la MSA, los valores del factor de la compresibilidad, de manera natural, son iguales al factor de compresibilidad de Carnahan-Starling (CS),  $Z_{HS}(\phi_{HS}(T^*, \nu)) \equiv Z_{CS}(\phi_{HS}(T^*, \nu))$ , donde el diámetro efectivo de esfera dura  $\sigma_{HS}$  se obtiene a partir de la ecuación (3.21). Para el caso de la cerradura de RY, los valores del factor de la compresibilidad se obtienen a partir de la solución numérica de la ecuación de Ornstein-Zernike. De la Figura ya aludida, notamos que los valores para la presión reducida proporcionado por la cerradura de RY están desfasados respecto del enfoque consistente (o de CS), y esto es porque los valores numéricos proporcionados por la cerradura de RY para la FDR en el contacto están por debajo tanto de las simulaciones



**Figura 3.3:** Inverso de la autodifusión relativa  $D^*$  como función del múltiplo del factor de la compresibilidad  $\lambda^3 \rho^*/T^*$  para el sistema de HS. Los círculos rojos son los datos de simulación por computadora [22, 23]. La línea naranja corresponde a los valores obtenidos para la cerradura de RY. La línea roja son los valores obtenidos a través del FEE vía la simulación por computadora [22, 23] que sirven como datos de entrada en la SCGLE. La línea negra son los valores obtenidos a través de la MSA que mejora al sistema de HS.

como de nuestro enfoque consistente, lo cual ya se ha comentado en la página 60 de la sección 2.8. También, en la Figura (3.3), mostramos con una línea roja los valores obtenidos en la SCGLE usando el FEE obtenido por simulación por computadora [22]. De las curvas mostradas en la Figura (3.3) podemos resumir que nuevamente existe un comportamiento universal que describe la dependencia de la autodifusión  $D^*(\phi_\nu, T, \nu)$  sobre la presión y la temperatura para los sistemas de esfera suave; también podemos notar que el enfoque construido consistentemente para mejorar la solución del sistema de HS a partir de un término tipo Yukawa dentro de la MSA es eficiente, porque ajusta mejor con los resultados obtenidos por simulación, y esto es debido a que conocemos el parámetro funcional de  $K(\phi_{HS}) = 1/T^*$ , el cual se usó en la ecuación (3.21).

### §3.3.2

## Arresto dinámico para el modelo de mezclas binarias de HS

Ahora vamos a determinar la dinámica de mezclas binarias de HS, suponiendo que el modelo de interacción entre un par de partículas coloidales de una suspensión coloidal

entre diferentes especies está dado como

$$\beta u_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_{\alpha\beta} \equiv (\sigma_\alpha + \sigma_\beta)/2, \\ 0, & r > \sigma_{\alpha\beta}, \end{cases} \quad (3.23)$$

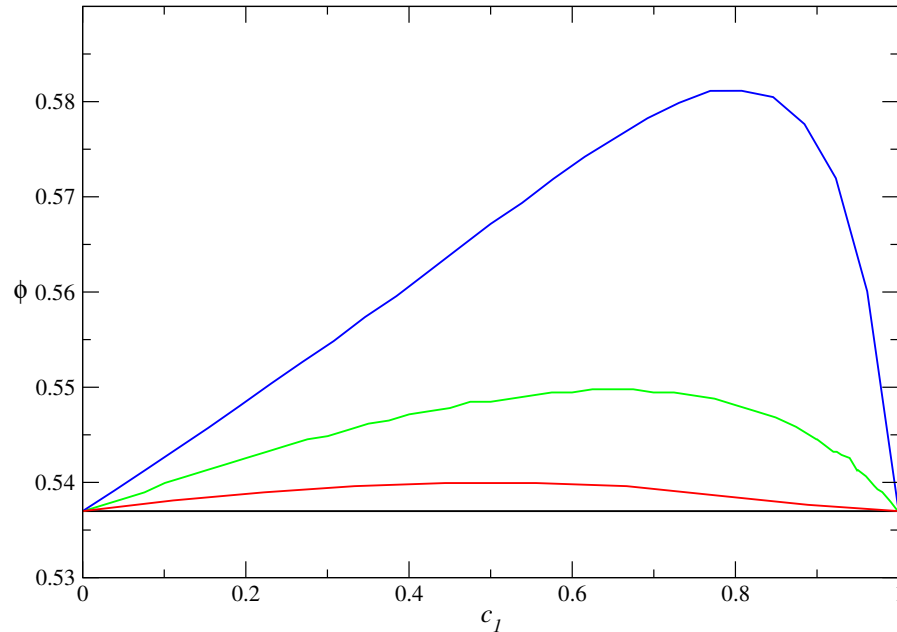
donde  $\sigma_\alpha$  es el diámetro de la especie  $\alpha$ . Aparte de la densidad del sistema, los diámetros de las especies son los parámetros que también caracterizan las interacciones en mezclas de HS; de esta manera, vamos a identificar a la cantidad adimensional  $\ell = \sigma_1/\sigma_2$  como el parámetro de control para la asimetría en los diámetros de dos especies de partículas coloidales.

Dentro del esquema de la SCGLE se ha mostrado que la mezcla binaria de HS presenta estados de arresto dinámico mezclados debido a la fuerte asimetría en los diámetro [15, 20]; esos estados arrestados corresponden a la situación física de que a una densidad reducida específica, una de las especies de la mezcla binaria se “localiza” primero, mientras que la segunda especie continua difundándose.

En esta sección, a parte de reproducir algunos resultados de los diagramas de arresto dinámico reportados por Juárez-Maldonado *et al.* [15], vamos a realizar el análisis dinámico a través del desplazamiento cuadrático medio para conocer cómo es el mecanismo de arresto. Para obtener el diagrama de arresto dinámico de mezclas binarias se va usar la ecuación dada en (3.10), y nuevamente la solución numérica de esta expresión se calcula a través del método iterativo de punto fijo. Cuando la longitud o el desplazamiento al cuadrado medio,  $\gamma_\alpha$ , de la partícula trazadora de especie  $\alpha$  sea un número finito, entonces, la partícula se encontrará “localizada” por sus vecinas, y en esta condición estará atrapada o “arrestada”. Caso contrario, cuando  $\gamma_\alpha$  no tenga un valor finito, entonces la partícula “trazadora” se difundirá como en un líquido.

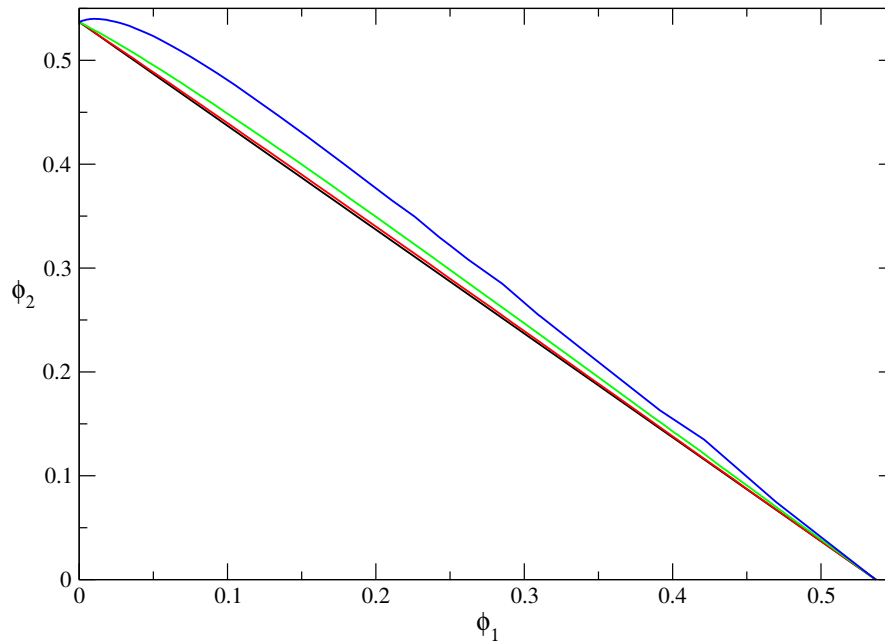
Para obtener los parámetros de orden  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  dados por la expresión (3.10) de una mezcla binaria, usamos los valores de entrada para el FEE del modelo de HS obtenido de la expresión analítica dada en (2.32) junto con los coeficientes propios para la cerradura de PY, proporcionados en la ecuación (2.39). Las variables adimensionales de estado para este sistema son  $(\ell, \phi, c_1)$ , donde  $c_1 = \rho_1/\rho$  es la fracción molar de partículas de la primera especie, y  $\rho_1$  es la densidad de esa especie, tal que  $c_1 + c_2 = 1$ . Así, por ejemplo, si se usa  $\ell = 1$  se esperaría que el escenario del diagrama de arresto sea idéntico al de una sola componente, pues en este caso ambas especie son indistinguibles ( $\sigma_1 = \sigma_2$ ); entonces, para cualquier valor de la fracción molar  $0 \leq c_1 \leq 1$ , el sistema estaría arrestado a la densidad total reducida de  $\phi_g^{(m)} = 0.537$ . Esto significa que el plano de estados del diagrama de arresto  $(c_1, \phi)$  sería una línea horizontal, mientras que si uno escoge como variables de estado  $(\phi_1, \phi_2)$ , con  $\phi = \phi_1 + \phi_2$ , entonces se esperaría que la línea de arresto dinámico fuera una línea oblicua donde siempre se cumpliría  $\phi_g^{(m)} = \phi_{g1} + \phi_{g2}$ . En tanto que cuando haya una cierta asimetría entre los diámetros,  $\ell \lesssim 1$  ( $\sigma_1 \lesssim \sigma_2$ ), el escenario del diagrama de arresto se vería modificado.

En la Figura 3.4 se muestra la gráfica del diagrama de fase de los estados de arresto dinámico en el plano de estados  $(c_1, \phi)$  cuando la razón entre los diámetros es de  $\ell = 1.0, 0.8, 0.6$  y  $0.4$ . De esta figura notamos que a medida que la asimetría entre los diámetros se va incrementando entonces la línea de arresto dinámico,  $\phi_g$ , tiende a moverse



**Figura 3.4:** Diagramas de fase de los estados de arresto dinámico para una mezcla binaria de HS. La línea horizontal negra corresponde al caso degenerado cuando  $\ell = 1 \equiv \sigma_1/\sigma_2$  donde el arresto se localiza a una densidad de  $\phi_g^{(m)} = 0.537$ , que es equivalente al sistema monocomponente. Las líneas roja, verde y azul corresponden a las asimetrías de  $\ell = 0.8$ ,  $0.6$  y  $0.4$ , respectivamente. Cada línea corresponde al umbral del punto crítico del arresto dinámico  $\phi_g$ ; así cuando  $\phi < \phi_g$  el sistema se encuentra en un estado ergódico; en cambio, cuando  $\phi > \phi_g$  el sistema se halla en un estado no ergódico.

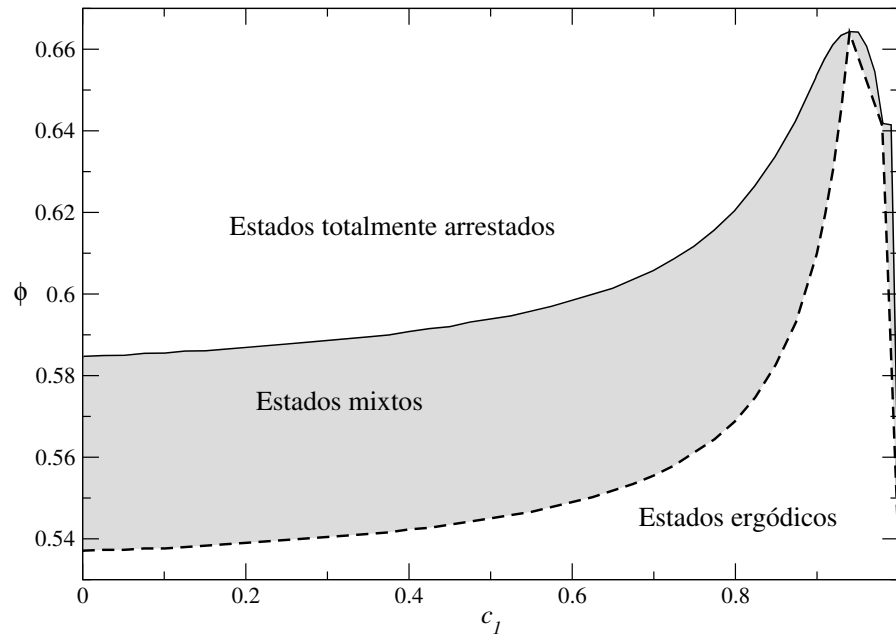
a densidades altas, excepto cuando  $c_1 = 0$  ( $c_2 = 1$ ) y  $c_1 = 1$  ( $c_2 = 0$ ) donde el valor del umbral de transición ideal vítrea es igual a aquel del sistema monodisperso de esfera dura. Debido a que los valores de la densidad total reducida de la transición ideal vítrea son altos, entonces el mecanismo de arresto en la mezcla de partículas coloidales es causado por la acumulación o la “congestión” excesiva de las partículas, las cuales impiden a sus vecinas fluir en la suspensión. Sin embargo, a medida que la asimetría de las partículas aumenta, el máximo valor de congestión o de partículas localizadas es causado principalmente por la obstrucción de las partículas con menor tamaño, como puede observarse de la Figura 3.4 para el valor de  $\ell = 0.4 = \sigma_1/\sigma_2$ , donde se obtiene un valor máximo del umbral de arresto en el plano de estados alrededor de  $(c_1, \phi_g) = (0.8, 0.581)$ . Tal situación, donde la concentración de la especie más pequeña es la responsable de que exista un máximo umbral en el valor de la transición vítrea ideal,  $\phi_g$ , es al mismo tiempo la causante de que la especie de mayor tamaño se arreste, como se nota en la Figura 3.5 donde se muestra el diagrama de arresto dinámico en el espacio de estados  $(\phi_1, \phi_2)$ . De esta figura, observamos que la contribución cuantitativa al valor máximo del umbral del arresto es debido al volumen que ocupa las partículas de mayor tamaño,  $\sigma_2$ . Como se mostrará a continuación, incrementando aún más la asimetría entre los diámetros dará lugar a escenarios diferentes de arresto dinámico.



**Figura 3.5:** Diagramas de fase de los estados de arresto dinámico para una mezcla binaria de HS. La línea negra oblicua corresponde al umbral de transición de un estado ergódico (izquierda) a un estado no ergódico (derecha) equivalente a un sistema monodisperso cuando  $\ell = 1$ . La línea roja, verde y azul corresponde a las asimetrías en los diámetros de  $\ell = 0.8, 0.6$ , y  $0.4$ . En todos los casos se cumple que  $\phi = \phi_1 + \phi_2$ .

Cuando se aumenta más la diferencia de tamaño entre los diámetros de las partículas, Juárez-Maldonado *et al.* mostraron que el escenario del diagrama de arresto se ve modificado [15], ellos predicen que alrededor de  $\ell \lesssim 0.4$  aparecen regiones de estados mixtos caracterizados por una fenomenología ergódica-no ergódica, es decir, la especie de mayor tamaño se localiza mientras que la especie pequeña se sigue difundiendo a través de la matriz porosa que forma las partículas arrestadas. Este nueva característica de estados mixtos de arresto dinámico es debida a la presencia de una mayor concentración molar de partículas pequeñas ( $\sigma_1$ ), las cuales impiden que las partículas de mayor tamaño ( $\sigma_2$ ) se muevan; en consecuencia, las partículas de menor tamaño se difunden a través del volumen disponible que dejan las partículas esféricas grandes. La transición de estados mixtos a una región de estados completamente localizados, esto es, cuando ambas especies se localizan, se da cuando se incrementa aún más la densidad total del sistema.

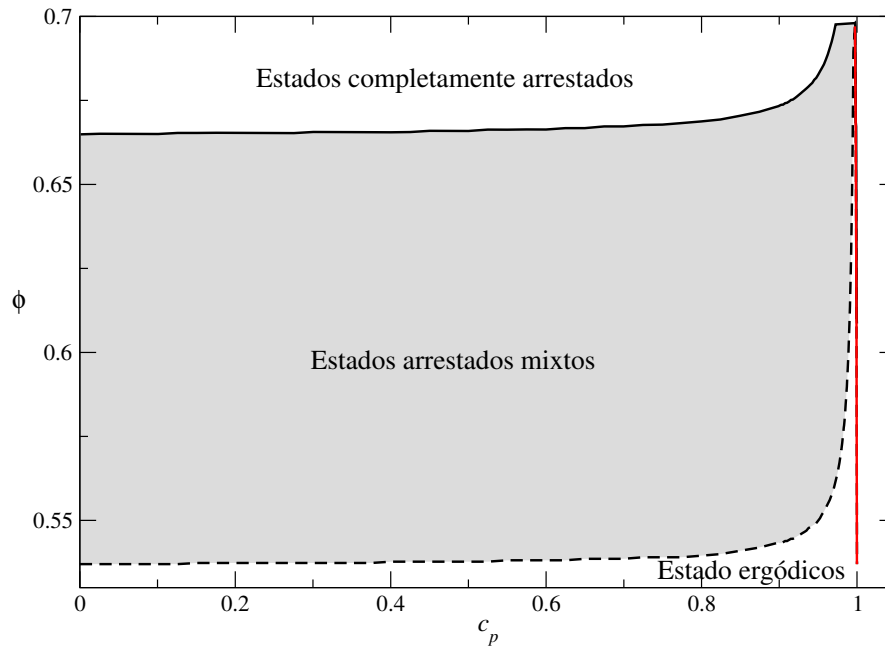
La fenomenología de estados mixtos mencionada líneas arriba se puede apreciar mejor en la Figura 3.6, donde se muestra la gráfica del diagrama de fase de estados arrestados para la mezcla binaria a una razón de diámetros de  $\ell = 0.2$ . En esta figura se presentan los estados mixtos por medio de una área sombreada; nótese que dicha área va disminuyendo cuando se reemplazan partículas grandes por partículas pequeñas. A diferencia del reporte realizado por Juárez-Maldonado *et al.* [15] nosotros obtenemos que los estados mixtos permanecen aún para densidades muy bajas de las partículas grandes, es decir cuando



**Figura 3.6:** Diagramas de fase de los estados de arresto dinámico para una mezcla binaria de HS a una razón en los diámetros de  $\ell = 0.2$ . La línea discontinua representa el umbral donde la especie más grande pasa de un estado ergódico a un estado de vitrificación. El área sombreada en gris representa un estado mixto ergódico-no ergódico, donde la especie de menor tamaño se difunde a través de los “huecos” disponibles dejados por el arresto de las partículas grandes. La línea continua representa el umbral entre la transición de estados arrestados mixtos a estados completamente arrestados, donde también se arresta la especie pequeña.

$c_1 \approx 1$ , aunque para estas concentraciones los estados mixtos se pierden rápidamente. De la misma figura vemos que a medida que la densidad total aumenta, ambas especies se arrestan, de ahí que la línea continua representa la transición de un estado ergódico a un estado arrestado para las partículas pequeñas.

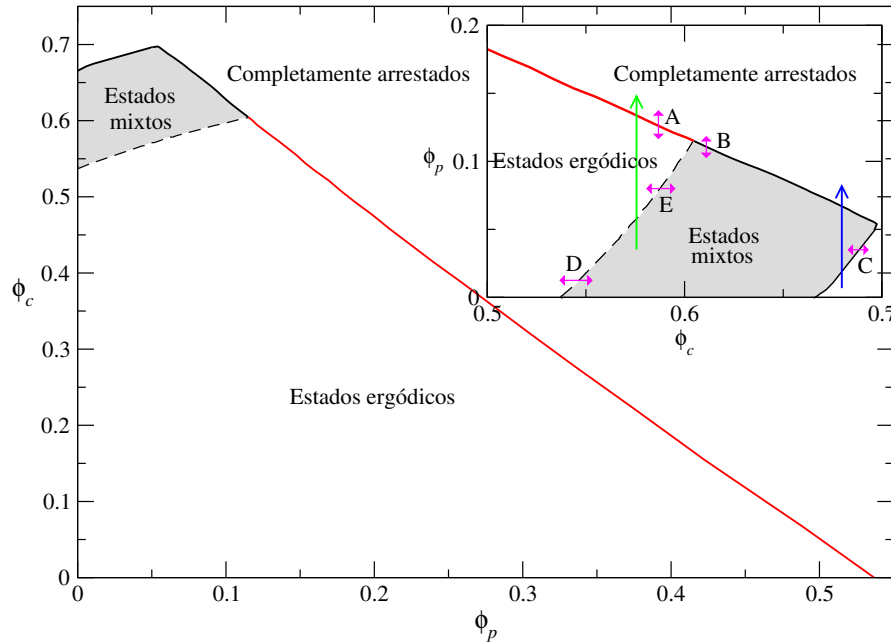
Cuando la diferencia entre los diámetros de ambas especies se va acrecentando, también se va incrementando la topología de los estados mixtos. Por ejemplo, en el trabajo publicado por Juárez-Maldonado *et al.* [20] se presenta una mezcla binaria para cuando la razón entre los diámetros es de  $\ell = 0.09$ ; este sistema con una alta asimetría en los tamaños de las partículas puede representar el modelo ideal de una mezcla coloide-polímero, donde la especie de mayor tamaño representa a la partícula coloidal o la especie coloidal; en tanto que, la especie pequeña, representa al polímero. En dicho sistema, si los polímeros son no absorbentes, entonces, estos pueden inducir fuerzas de depleción y en consecuencia producir interacciones atractivas entre las especies coloidales. El modelo de interacción efectivo entre partículas coloides y polímeros que mejor representa a dicho sistema es conocido con el nombre de Asakura-Oosawa [19]. En el trabajo reportado por Juárez-Maldonado *et al.* [20] se compara el diagrama de arresto dinámico del modelo de Asakura-Oosawa con el modelo del mezclas binarias de HS utilizando el esquema SCGLE



**Figura 3.7:** Diagramas de fase de los estados de arresto dinámico para una mezcla binaria de HS a una razón en los diámetros de  $\ell = 0.09$ . La notación simbólica es la misma que la referida en la Figura 3.6, excepto que la línea roja es la transición de estados ergódicos a estados donde ambas especies se arrestan.

y, en general, muestran que ambos modelos predicen la misma topología, así como también la presencia de los estados de *reentrada de arresto dinámico* caracterizada por los estados vítreo-fluido-vítreo.

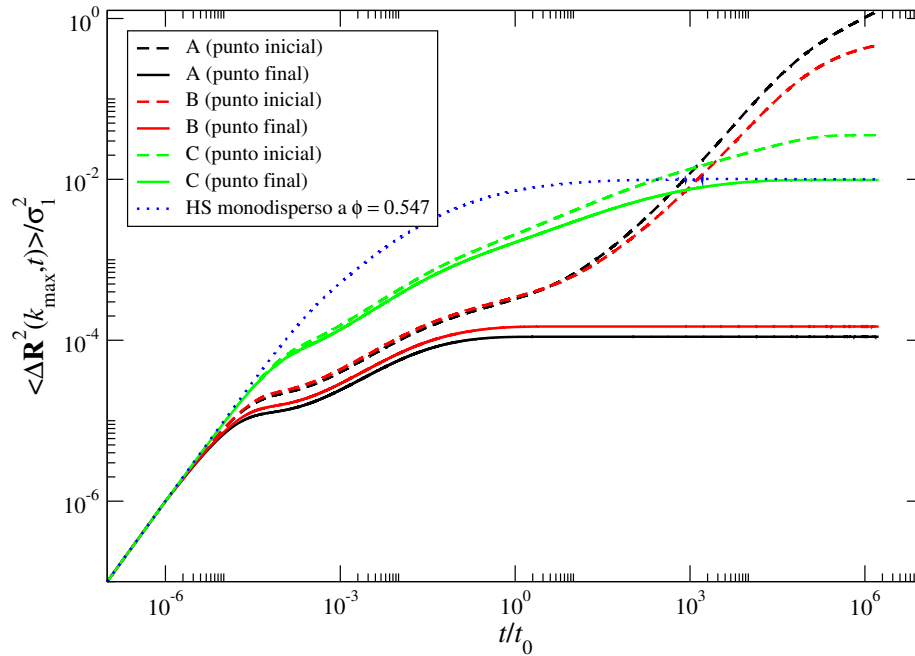
En la Figura 3.7 y 3.8 se muestra los diagramas de arresto dinámico para la asimetría en los diámetros ya antes mencionada, es decir a  $\ell = 0.09$ , donde denotamos a la especie coloidal con la letra “c”, en tanto que la letra “p” representa al polímero. En la primera de estas figuras se ilustran los estados de arresto para el conjunto de variables  $(c_p, \phi)$  que tienen la misma característica que los indicados en la Figura 3.6, con la diferencia de que para estas asimetrías, el área de estados mixtos aumenta, además de que la línea roja indica la transición entre los estados ergódicos a los estados donde ambas especies se arrestan. En la Figura 3.8 se gráfica a las variables  $(\phi_p, \phi_c)$ , y a diferencia con la Figura 3.5 se observa que hay una nueva característica, que consiste en una transición de *reentrada vítreo-líquido-vítreo* y se manifiesta cuando la densidad del polímero permanece constante. En el recuadro mostrado en la parte superior derecha de la Figura 3.8 se han indicado con una flecha las isolíneas de densidad constante,  $\phi_c = \text{constante}$ , que representan los estados localizados para una especie particular; así la isolínea de color verde muestra el estado de reentrada del arresto dinámico que corresponde a la transición para la partícula coloidal de un estado no ergódico a un estado ergódico, para posteriormente volver a localizarse. Por el contrario, la isolínea de color azul muestra la transición del polímero de un estado localizado a un estado no ergódico, y finalmente, se vuelve a arrestar. Estas



**Figura 3.8:** Diagramas de fase de los estados de arresto dinámico para una mezcla binaria de HS a una razón en los diámetros de  $\ell = 0.09$ . La notación simbólica es la misma que la referida en la Figura 3.7. En el recuadro, las flechas indican la *reentrada de arresto dinámico*, en donde la flecha verde caracteriza a los estados vítreo-fluido-vítreo de una especie coloidal, en tanto que la flecha azul representa los mismo estados pero para el polímero. Las líneas con flecha en ambos extremos de color magenta ( $\longleftrightarrow$ ,  $\updownarrow$ ) representan las isolíneas de densidad de los valores iniciales y finales del análisis dinámico llevado a cabo (vea la página 93) y la Tabla 3.1.

isolíneas de reentrada son debidas, principalmente, al aumento en la concentración molar de los polímeros como mostraremos a continuación.

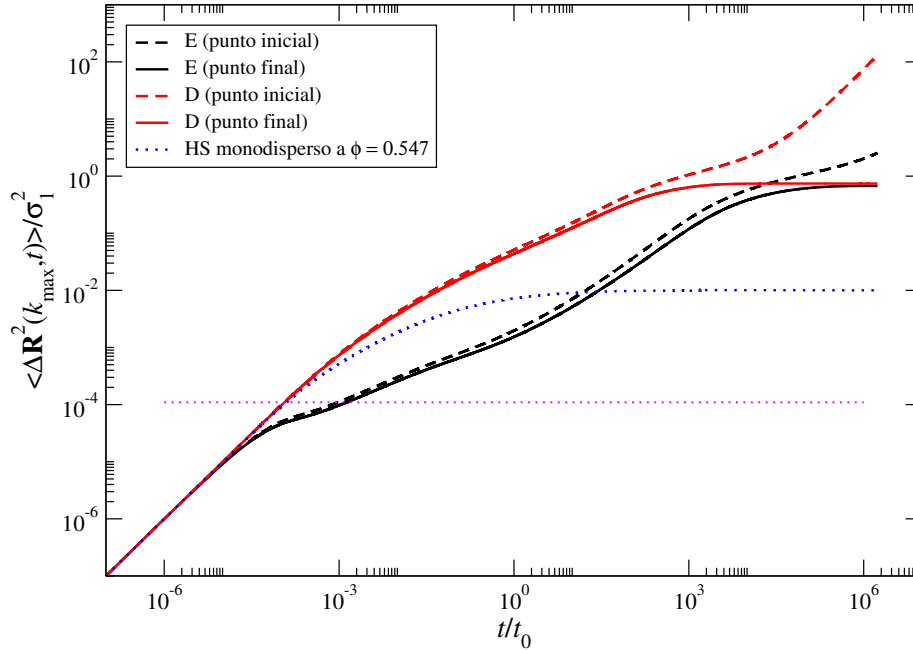
Para entender el mecanismo que conduce al arresto dinámico en un sistema de mezclas binarias cuando existe una alta asimetría de los diámetros entre las especies de partículas ( $\ell = 0.09$ ), vamos a calcular el Desplazamiento Cuadrático Medio (DCM) dentro del esquema de la SCGLE (remítase a la secciones 1.8, 1.11.2, y 3.1); en particular, vamos a presentar las predicciones del DCM para una especie coloidal cualquiera o la trazadora. En las Figuras 3.9 y 3.10 se presentan el comportamiento del DCM como función del tiempo. En tales figuras, sí el DCM a tiempos largos es  $\langle \Delta \mathbf{R}^2(k_{max}, t) \rangle / \sigma_p^2 \gg 1$ , entonces la especie coloidal relaja hacia su estado de equilibrio termodinámico, esto es, hacia un estado ergódico; en tanto que sí  $\langle \Delta \mathbf{R}^2(k_{max}, t) \rangle / \sigma_p^2 < 1$ , entonces la especie coloidal relaja hacia un estado no ergódico o arrestado (“localizado”). En la Figura 3.9 mostramos el comportamiento del DCM solamente para la especie coloidal evaluada en el punto inicial y final del espacio de estados marcados con las letras “A”, “B” y “C” de la Figura 3.8 (vea también la Tabla 3.1); así mismo, en aquella figura, se muestra con puntos azules los valores del DCM del sistema monodisperso con mejoramiento. Las líneas discontinuas indicadas con el color rojo y verde de la Figura 3.9 son los puntos iniciales de los estados



**Figura 3.9:** Desplazamiento cuadrático medio (DCM) en unidades reducidas,  $\langle \Delta \mathbf{R}^2(k_{max}, t) \rangle / \sigma_1^2$ , como función del tiempo para una especie coloidal evaluado en el número de onda  $k = k_{max}$  del pico principal del FEE. Las curvas en color negro, rojo y verde representa los puntos inicial y final del espacio de estados que están marcadas en la Figura 3.8 con la letras “A”, “B” y “C”, respectivamente. Las líneas discontinuas representa el DCM para la especie coloidal en el punto inicial del espacio de estados, donde esta especie coloidal se arresta y el polímero continua difundándose a tiempos largos; excepto para el valor inicial marcado con la letra “A” donde ambas especies alcanzan el estado ergódico a tiempos largos. En tanto que, las líneas continuas muestran el DCM de la especie coloidal en el punto final del espacio de estados donde ambas especies de la suspensión coloidal se han “localizado” a tiempos largos. La línea de puntos en color azul muestran el DCM del modelo de esferas duras monodisperso. Obsérvese que para la coordenada inicial del espacio de estados en “B”, la relajación de la especie coloidal hacia un estado no ergódico empieza a manifestarse hasta después de seis décadas respecto del tiempo  $t_0$ . La unidad de tiempo,  $t_0 \equiv \sigma_p^2 / D_p^{(0)}$ , está determinada como el tiempo característico que una partícula tarda en difundirse una distancia igual a su diámetro.

“B” y “C”, donde a tiempos largos la especie coloidal se relaja hacia un estado “localizado” y la otra especie de menor tamaño se sigue difundiendo; nótese, de esta figura, que para el estado inicial, “B”, la relajación se da a tiempos más largos que para el estado “C”, debido a que existe una mayor concentración de polímeros en la coordenada inicial del estado “B”, provocando, posiblemente, que la relajación de la especie coloidal tarde más en encontrar el estado estacionario. La línea discontinua en color negro representa la coordenada inicial del estado “A”, donde ambas especies se relajan hacia un estado ergódico. De manera análoga, las líneas continuas de color negro, rojo y verde representan, respectivamente, los puntos finales del espacio de estados marcados con las letras “A”, “B” y “C” en donde

ambas especies de la suspensión coloidal se han relajado hacia un estado no ergódico. De esta figura observamos que para los estados “A” y “B” existe un decaimiento pronunciado en el valor del DCM cuando transita del punto inicial hacia el final la especie coloidal. Por el contrario, para el estado marcado con la letra “C” observamos que el decaimiento en el valor del DCM, del punto inicial al final, no es tan acentuado.



**Figura 3.10:** La simbología es la misma de la figura anterior pero para las coordenadas marcadas en la Figura 3.8 con las letras “E” y “D”, que aquí representamos con los colores en negro y rojo, respectivamente. Los puntos en color azul representa el DCM para el modelo monocomponente de esferas duras. La línea horizontal es una guía que marca el umbral del comportamiento de un “vidrio atractivo”. (lea más adelante en el cuerpo del texto la descripción).

Ahora, en la Figura 3.10, como ya se ha mencionado, caracterizamos el DCM de la especie coloidal para los estados marcados en la Figura 3.8 con las letras “E” y “D” en color negro y rojo, respectivamente (vea también la Tabla 3.1). Nuevamente, las líneas discontinuas representan los puntos iniciales del espacio de estado donde ambas especies se difunden a tiempos largos; mientras que las líneas continuas representan el punto final de las coordenadas ya mencionadas, donde solamente la especie coloidal se ha relajado hacia un estado no ergódico. Tanto de la Figura 3.9 como de la 3.10, a tiempos intermedios, se observan intervalos donde el comportamiento del DCM muestra geoméricamente puntos de inflexión; estos puntos han sido caracterizados como comportamientos de subdifusión que presenta la especie coloidal [107, 96, 98]. Estos regímenes de subdifusión se observan principalmente en los estados “A”, “B”, “C” y “E”, los cuales empiezan a manifestarse a tiempos medios y alrededor de un valor en el DCM de  $\langle \Delta \mathbf{R}^2(k_{max}, t) \rangle / \sigma_p^2 \lesssim 1 \times 10^{-4}$ ; sin embargo, como también puede observarse de estas figuras, cada curva del DCM presenta

comportamientos diferentes.

Coordena	Inicial $(\eta_p, \eta_c)$	$l_0^{(i)}$ $(\sigma_p)$	final $(\eta_p, \eta_c)$	$l_0^{(f)}$ $(\sigma_p)$
A	(0.117, 0.587)	1.12*	(0.137, 0.587)	0.0105
B	(0.103, 0.611)	0.682	(0.118, 0.611)	0.0122
C	(0.035, 0.683)	0.188	(0.035, 0.693)	0.0991
D	(0.0125, 0.537)	11.4*	(0.0125, 0.553)	0.860
E	(0.080, 0.581)	1.59*	(0.080, 0.595)	0.821

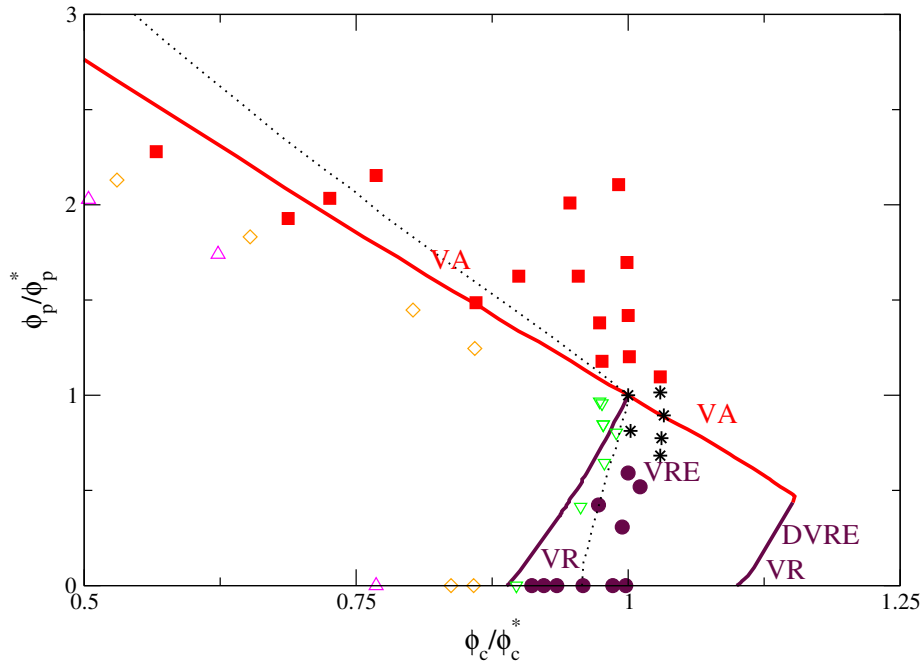
**Cuadro 3.1:** Longitud de “localización” de la partícula coloidal en unidades del diámetro del polímero:  $l_0 = \sqrt{\langle \Delta R^2 \rangle}$ , para las coordenadas iniciales y finales de los puntos denotados con letras de la Figura 3.8. El símbolo \* indica un estado ergódico.

Las características mencionadas en los párrafos anteriores proporcionan evidencias de los diferentes mecanismos cinéticos en los que las partículas coloidales se vitrifican. Así, para tener una mejor idea de cómo es este mecanismo, primeramente vamos a hacer una estimación de la “localización” de una trazadora de la especie coloidal. De la Figura 3.9 estimamos, primero, que el DCM para el sistema monodisperso proporciona una longitud de localización alrededor de  $l_0 \approx 0.1\sigma_p$ ; tal longitud empieza a manifestarse porque el DCM se mantiene a un valor constante (línea horizontal) en el régimen de tiempos largos. En el Cuadro 3.1 se resumen los resultados de la “movilidad” de la especie coloidal o la longitud,  $l_0$ , de la caja de localización de dicha especie por parte de sus vecinas. De ese cuadro o tabla, notamos que la localización para la especie coloidal cuando está en un estado no ergódico (punto final) tiene un valor más pequeño para los estados “A” y “B”, en comparación con los otros estados; mientras que para el estado “C”, el valor de la localización es similar al del sistema monodisperso; en contraposición, los estados “D” y “E” tienen un valor de localización mayor que el del sistema monodisperso. Por lo tanto, en principio, se pueden dividir el comportamiento de la especie coloidal como un *vidrio repulsivo* si la localización tiene un valor de  $0.045\sigma_p < l_0 < \sigma_p$ ; y un *vidrio atractivo* si  $l_0 < 0.045\sigma_p$  [4]. Sin embargo, debido a las características subdifusivas mostradas por el comportamiento del DCM, podemos proponer una clasificación diferente, análoga a la propuesta en el trabajo realizado por Zaccarelli *et al.* [107]. En esta dirección, primero notemos que para las coordenadas finales de “A” y “B” (líneas continuas), en donde ambas especies se vitrifican, el comportamiento del DCM de la especie coloidal muestra un punto de inflexión a tiempos cortos con un valor alrededor de  $\langle \Delta R^2 \rangle = 1 \times 10^{-5}\sigma_p^2$ , lo cual es característico de los “enlaces atractivos” debido al fenómeno de *depleción* o fuerzas de *vaciamiento* entre los coloides [19], que es causado por la concentración de polímeros que se sitúan sobre la

superficie de la partícula coloidal; tal régimen subdifusivo se llega a saturar a tiempos largos con una longitud de localización aproximadamente de  $l_0 \approx 0.01\sigma_p$  (vea la Tabla). De la misma manera, en los puntos iniciales de las coordenadas etiquetadas con la letras “A” y “B” (líneas discontinuas), se puede observar que también existe un régimen subdifusivo a tiempos cortos; en tanto que, a tiempos medios se observa otro régimen subdifusivo, el cual posee una pendiente mayor en comparación con el valor de saturación del DCM para un sistema monocomponente. Estos comportamientos subdifusivos son producidos por la competencia entre los enlaces atractivos (fuerzas de depleción) y el congestionamiento que sufre la partícula coloidal respecto a sus vecinas debido, probablemente, a la existencia o a la “memoria” de la atracción que guardaban las partículas coloidales; pero debido al porcentaje de concentración entre las especies, el punto inicial del estado “A” se relaja al equilibrio termodinámico, mientras que el punto inicial del estado “B” se relaja hacia el arresto dinámico. Ahora, para la coordenada inicial y final del estado “C” también vemos puntos de inflexión, pero con una pendiente de mayor valor que los estado iniciales en “A” y “B”; también, en oposición al comportamiento mostrado por estas coordenadas iniciales y finales, observamos geoméricamente una curva cóncava hacia abajo similar al sistema monodisperso; además, el comportamiento de subdifusión empieza a manifestarse por arriba del valor del umbral del DCM dominado por un “enlace atractivo”, y llega saturarse a valores de  $l_0 \gtrsim 0.1\sigma_p$  que concuerdan con la línea de saturación del DCM del sistema monodisperso, como puede observarse de la Figura 3.9. Nótese que para el espacio de estados de “C”, el punto inicial describe el comportamiento de un estado mixto, es decir, la especie coloidal se vitrifica mientras que el polímero se difunde; y el punto final es donde ambas especies se arrestan.

De la Figura 3.10, notamos que, en general, el comportamiento de subdifusión presente en el DCM para la coordenada “D” presenta una curva cóncava con una pendiente más grande comparada con la coordenada “E”; tal régimen subdifusivo empieza a manifestarse a tiempos medios y por arriba del valor de saturación del DCM del sistema monodisperso. Mientras que para la coordenadas marcadas con la letra “E”, el punto de inflexión comienza muy por debajo del umbral de localización del sistema monodisperso, es decir, a longitudes de la localización de los “enlaces atractivos”; en consecuencia la curva tiende a ser convexa o cóncava hacia arriba. El comportamiento que sufre la especie coloidal en el espacio de estados “E”, nuevamente es debido a la competencia entre los posibles enlaces atractivos (fuerzas de vaciamiento) y las interacciones repulsivas producidas por el “encajonamiento” de sus vecinas.

Del análisis llevado a cabo, notamos que el comportamiento del DCM en las regiones de arresto dinámico que sufre la partícula coloidal es debido al porcentaje entre la concentración molar del coloide y el polímero. En este sentido, vemos que a menor concentración molar de polímeros se puede asociar el arresto de los coloides como un comportamiento de lo que se conoce en la literatura como *vidrios repulsivos* [107, 96]. Semejante tipo de vidrios se manifiesta como una renormalización en la estructura estática del coloide; sin embargo, cuando se “reemplazan” algunas partículas coloidales por polímeros, el comportamiento del DCM guarda “memoria” de la existencia de la fuerzas de depleción entre los coloides, las cuales se manifiestan con el régimen subdifusivo. Por lo tanto, vamos a



**Figura 3.11:** Diagrama de arresto dinámico del sistema polímero-colloide. Los símbolos son los resultados experimentales, en donde los símbolos vacíos son estados ergódicos, y los símbolos llenos son estados no-ergódicos, tal que el cuadro rojo representa un vidrio atractivo (VA), el círculo marrón un vidrio repulsivo (VR), y el asterisco un VR-VA [4]. Los puntos son las predicciones de la teoría MCT para un modelo de interacción atractivo de una sola componente [3]. Las líneas continuas son las predicciones del esquema de la SCGLE, en donde se han etiquetado las regiones cuando presentan un comportamiento de VA, VR, vidrio repulsivo con enlace (VRE) tal que se localiza solamente la partícula coloidal, y doble vidrio repulsivo con enlace (DVRE) cuando ambas especies se localizan.

denotar a la transición seguida por la coordenada “D” como un *vidrio repulsivo* (VR), mientras que las coordenadas marcadas con el símbolo “C” como un *doble vidrio repulsivo con enlace* (DVRE); esta clasificación se debe principalmente a que las curvas siguen un comportamiento cóncavo similar al del sistema de HS monodisperso, y el significado de los términos “doble” y “enlace” es porque ambas especies se arrestan en el punto final de esas coordenadas, y el comportamiento del DCM, a tiempos medios, pasa casi por el régimen “atractivo”, es decir, por debajo de los valores del DCM del sistema de HS monodisperso. Las coordenadas marcadas con la letra “E” las vamos a denominar como un *vidrio repulsivo con enlace* (VRE) [107, 98], debido a que la especie coloidal solamente se arresta en el punto final de esas coordenadas, y pasa también cerca del comportamiento de un “vidrio atractivo”, con la peculiaridad de que su curva es convexa. En cambio, cuando hay una mayor concentración molar de polímeros, entonces las fuerzas de vaciamiento o depleción se manifiestan a tiempos largos, logrando que la estructura estática promedio de la suspensión coloidal capture la atracción débil causada por los efectos “solvo-fóbicos” del solvente con el polímero. Por estas razones vamos a denotar a los puntos marcados con

las letras “A” y “B” como *vidrios atractivos* (VA). De esta manera, la naturaleza de los estados de reentrada se manifiesta como un efecto de depleción, donde la magnitud de dicha atracción está mediada por la concentración de polímeros.

En su reporte, Juárez-Maldonado *et al.* [20] mencionan que en el modelo de AO, los estados de vitrificación para las partículas coloidales, que están adentro del diagrama de estados mixtos, corresponden a un comportamiento de vidrios repulsivos, en tanto que la vitrificación para los coloides en la región donde ambas especies se arrestan corresponden a vidrios atractivos; sin embargo, de acuerdo a nuestro análisis vemos que el modelo binario de esferas duras en la MSA muestra comportamientos distintos para lo que se conoce como vidrios repulsivos y atractivos; en esta dirección, podemos decir que este análisis representa la extensión al reporte elaborado por Juárez-Maldonado *et al.* [15]. En la Figura 3.11 indicamos los diferentes tipos de vitrificación, junto con los resultados experimentales de una mezcla coloide-polímero proporcionados por Pham *et al.* [4]; en dicha figura se presenta el espacio de estados escalados  $(\phi_c/\phi_c^*, \phi_p/\phi_p^*)$ , en donde  $(\phi_c^*, \phi_p^*) = (0.605, 0.115)$  representa la coordenada donde convergen los estados mixtos y los estados completos de arresto dinámico. De la figura observamos que tanto la predicción dada por el esquema teórico de la MCT [3] como la proporcionada por la SCGLE son similares; sin embargo, enfatizamos que el modelo usado en la MCT es para un sistema monodisperso con interacciones atractivas tipo Yukawa dentro de la MSA, en donde la amplitud y rango de interacción son controladas por la concentración de polímeros.

### §3.3.3

#### Arresto dinámico para el modelo de Yukawa monocomponente

Como ya se ha comentado, uno de los mayores éxitos de la teoría de la MCT es la predicción de la transición de estados de reentrada de arresto dinámico para un sistema monocomponente, y tales estados, en una suspensión coloidal real, son una consecuencia entre la competencia de las fuerzas atractivas y las repulsivas. En especial, dentro de la MCT, una manera de calcular las fuerzas de depleción es a través de potenciales con interacciones atractivas, como el potencial de Asakura-Oosawa (AO), el potencial tipo “estrella”, de pegado, de pozo cuadrado y de Yukawa [57, 3, 96, 98, 99, 107, 108, 109]. Básicamente, el uso de potenciales atractivos de una sola componente han servido también como potenciales efectivos en suspensiones binarias, donde la información del solvente y de las partículas pequeñas son tomadas en cuenta en la amplitud y en el alcance de la interacción del potencial.

Nosotros vamos a usar un potencial atractivo tipo Yukawa como una forma de tomar en cuenta directamente las fuerzas de depleción; en especial, en la cerradura de Yukawa vamos a usar dos o tres términos tipo Yukawa, donde uno de estos términos permite corregir las deficiencias que se presentan en la cerradura de Percus-Yevick del modelo de esferas duras (vea la sección 2.7). De esta manera el FEE lo obtenemos a partir de la Aproximación Esférica Media (MSA), la cual se expone en el capítulo 2 sección 2.5.

Vamos a considerar un sistema monodisperso, tal que las partículas coloidales además de tener una interacción de volumen excluido también poseen una interacción de corto alcance, la cual está caracterizada por un potencial con  $M$  términos tipo Yukawa, a saber

$$\beta u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ \sum_{n=1}^M \pm \mathcal{K}^{(n)} e^{-z_n[r-\sigma]}/r, & r > \sigma, \end{cases} \quad (3.24)$$

donde  $\pm \mathcal{K}^{(n)}$  son las amplitudes de interacción atractiva (-) o repulsiva (+) de cada término tipo Yukawa, y  $z_n$  es el inverso del alcance del potencial para cada término. Si consideramos el término que corrige la solución al sistema de esferas duras, entonces la cerradura de Yukawa comparada con la MSA tiene la forma,

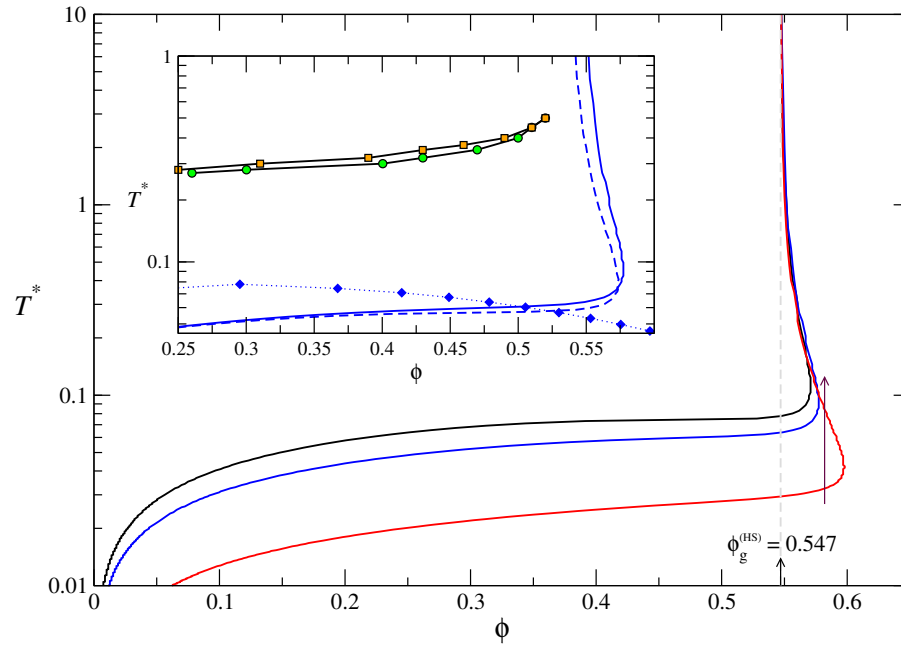
$$c(r) = -\beta u(r) + K(\phi) e^{-z(\phi)[r/\sigma-1]}/(r/\sigma), \quad (3.25)$$

donde  $\beta = 1/(k_B T)$ , y los parámetros  $K(\phi)$ ,  $z(\phi)$  están dados por las ecuaciones (2.75) y (2.76), respectivamente. Esta ecuación es similar a la presentada en (2.81). Es importante expresar que la inclusión del término que corrige el modelo de esferas duras implica el uso de al menos dos términos tipo Yukawa, por lo tanto, los resultados presentados en las subsecciones siguientes representan otra de las contribuciones originales de la presente tesis.

### Un solo término tipo Yukawa

Primero, vamos a usar un solo término atractivo tipo Yukawa ( $M = 1$ ) para encontrar la línea de la transición de arresto dinámico, usando la ecuación (3.17) que determina el desplazamiento cuadrático medio en el límite asintótico de tiempos largos,  $\gamma_1$ . En la Figura 3.12 se muestran las líneas de transición a la vitrificación, para el espacio de estados  $(\phi, T^*)$ , donde la temperatura reducida se ha definido como  $T^* = 1/(\mathcal{K}^{(1)}/\sigma)$ , y  $\phi = \pi \rho \sigma^3/6$  es la fracción de empaquetamiento de las partículas esféricas. Las líneas mostradas en la Figura 3.12 corresponden a diferentes valores para el inverso del alcance del potencial:  $z_1 \sigma = 15, 20$  y  $50$ , los cuales se muestran con líneas de color negro, azul y rojo, respectivamente. De la figura, cuando se consideran bajas temperaturas relativas ( $T^* \lesssim 0.1$ ), lo primero que notamos es que a medida que el potencial se hace de menor alcance la línea que marca el umbral de estados ergódicos a no ergódicos se dirige hacia abajo, y hacia la derecha; otro aspecto que observamos, es que a temperaturas relativas altas ( $T^* > 1$ ) se recupera el umbral de la transición vítrea ideal para esferas duras,  $\phi_g^{(HS)} = 0.547$ , cuando se usa la corrección a dicho modelo.

En el recuadro de la Figura 3.12 se ha comparado la línea de arresto (con y sin corrección) del sistema de esferas duras para  $z_1 \sigma = 20$ . Como se puede notar, la línea de arresto para un solo término Yukawa sin corrección (línea discontinua) está desfasada del modelo que mejora la aproximación al término de esfera dura (línea continua); en particular, la diferencia se observa a altas temperaturas debido a que el umbral del arresto dinámico del sistema con corrección debe tender asintóticamente al de esferas duras, esto es a  $\phi_g^{PY} = 0.547$ ; sin embargo, podemos ver que ambos modelos convergen a bajas densidades y bajas temperaturas. También, en este recuadro, hemos incluido como referencia



**Figura 3.12:** Curvas de la transición al arresto dinámico para un término atractivo tipo Yukawa con la corrección al sistema de esferas duras dentro de la MSA. La línea de color negra corresponde a  $z_1\sigma = 15$ , la línea de color azul representa a  $z_1\sigma = 20$ , en tanto que la línea roja es para cuando  $z_1\sigma = 50$ . Los estados a la izquierda de cada línea son estados ergódicos, mientras que a la derecha son estados no ergódicos. La línea vertical en color gris representa el umbral de la vitrificación para el sistema de esferas duras. La fecha de color marrón indica la isocora donde se presenta la *reentrada* al arresto dinámico para  $z_1\sigma = 50$ . En el recuadro se compara los resultados del potencial tipo Yukawa a  $z_1\sigma = 20$  con y sin la corrección al sistema de esferas duras, los cuales ilustramos con una línea continua en color azul y con una línea discontinua del mismo color, respectivamente. La curva con rombos indica la línea espinodal para nuestro modelo, mientras que las curvas con círculos y cuadros son los resultados de la transición vítrea ideal en el esquema de la MCT para el mismo modelo de interacción, pero usando funciones de correlación directa a dos y tres cuerpos, respectivamente, dentro de la cerradura de RHNC. [109]

los datos de la línea de arresto calculadas a través del esquema de la MCT para los mismos parámetros de interacción del potencial de Yukawa, pero a través de la cerradura conocida como la Referencia de la Cadena Hipertejida o RHNC [109]. Por lo general, la MCT tiende a sobreestimar la línea de arresto dinámico cuando el FEE se obtiene de un enfoque teórico con un potencial de corto rango de atracción, y esto ocasiona que la línea de arresto este por encima de la línea espinodal [13, 110]. Como se puede observar de este recuadro, los datos calculados con la MCT están por arriba y a la izquierda de nuestros datos. De acuerdo a las simulaciones por computadora se ha mostrado que la línea de arresto, a densidades altas, debería interceptar la línea de la descomposición espinodal cinética para formar un *gel coloidal* [110, 111]; y por lo tanto, la línea de transición de arresto dinámico no debería estar por encima de la curva espinodal de la transición gas-líquido. Como se

observa de los resultados mostrados en el recuadro de la Figura 3.12, el esquema de la SCGLE intercepta a la línea espinodal a altas densidades como se ha mostrado en las simulaciones por computadora; sin embargo, debido a la aproximación usada para calcular la estructura estática, la línea de transición de arresto continua por debajo de la línea espinodal. Otros estudios sugieren que la línea de arresto dinámico puede estar por debajo de la línea espinodal, pues es un indicio de la frustración de la separación de fase, y por lo tanto, esto debería ser un aspecto importante en las propiedades de los materiales como los geles o alguna clase de vidrios a bajas temperaturas y densidades [110, 88].

### Dos términos tipo Yukawa con atracciones de corto alcance y repulsiones de largo alcance

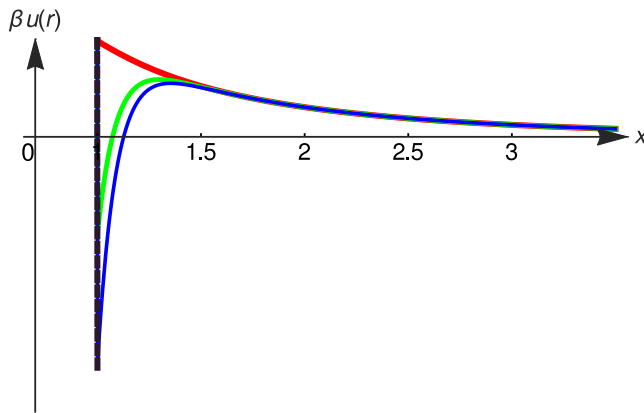
Dentro de la MCT, también se ha reportado el arresto dinámico para un modelo con dos términos tipo Yukawa utilizando la MSA [52, 58], donde el potencial estudiado por dichos autores consiste en un término repulsivo de largo alcance y otro término atractivo de corto alcance (ACRL), el cual es similar al DLVO para distancias mayores al diámetro de la partícula (ver Figura 2.13). En esta dirección, nosotros también vamos a estudiar una suspensión coloidal con dos términos tipo Yukawa más el término que mejora el sistema de esferas duras:

$$\beta u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ -\frac{\sigma}{T^*} \frac{\exp(-z_1[r-\sigma])}{r} + \mathcal{K}^{(2)} \frac{\exp(-z_2[r-\sigma])}{r}, & r > \sigma, \end{cases} \quad (3.26)$$

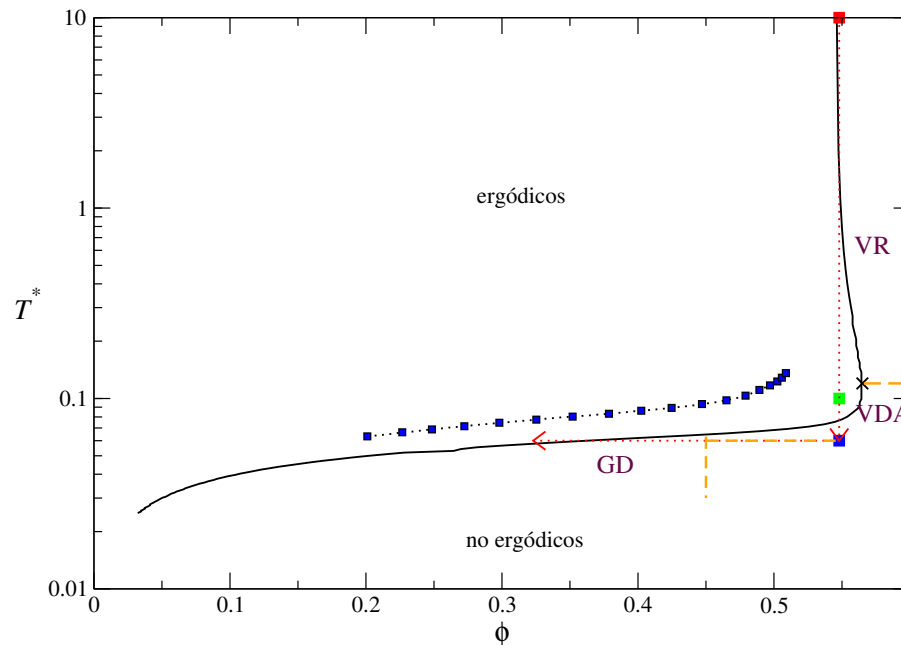
donde la amplitud de la parte repulsiva es  $\mathcal{K}^{(2)}/\sigma = 5.0$  con  $z_2\sigma = 0.5$ , y para la parte atractiva se considera que  $T^* = 1/(\mathcal{K}^{(1)}/\sigma)$  con  $z_1\sigma = 10$ . En la Figura 3.13 se muestra el potencial estudiado para tres diferentes estados termodinámicos. La curva de transición de arresto dinámico para el potencial ya mencionado se muestra en la Figura 3.14, y de esta curva observamos que tiene la misma topología del caso estudiado para un solo término tipo Yukawa; así mismo, volvemos a notar que a temperaturas relativas altas el umbral de arresto es igual al de esfera dura, es decir a  $\phi_g = 0.547$ ; en contraste, a bajas temperaturas o a un valor alto de la amplitud de interacción se presenta el fenómeno de “reentrada” al arresto dinámico. También, en esta figura, comparamos nuestros resultados con los resultados obtenidos por los autores Liu *et al.* en la MCT [58], donde nuevamente vemos que la línea de arresto para la MCT están por arriba de la SCGLE.

Cuando se presenta el fenómeno de reentrada en un modelo de una sola componente, por lo general, en la MCT, se ha establecido que alrededor del punto donde se alcanza la máxima concentración en la línea de arresto para una temperatura específica,  $T_e^*$ , se considera como el límite donde convergen los dos tipos de vidrio, para  $T^* > T_e^*$  se encuentra el comportamiento de “vidrios repulsivos”, en tanto que, en un intervalo contrario a esas temperaturas, se tiene un comportamiento de “vidrios atractivos”. En nuestro caso nosotros encontramos que el punto de estado donde se alcanza la máxima concentración está alrededor del valor  $(\phi_e, T_e^*) = (0.565, 0.12)$ .

Para tener nuevamente una idea de cómo es el mecanismo de arresto para este tipo de potencial, vamos entonces a analizar los valores obtenidos a partir del desplazamiento

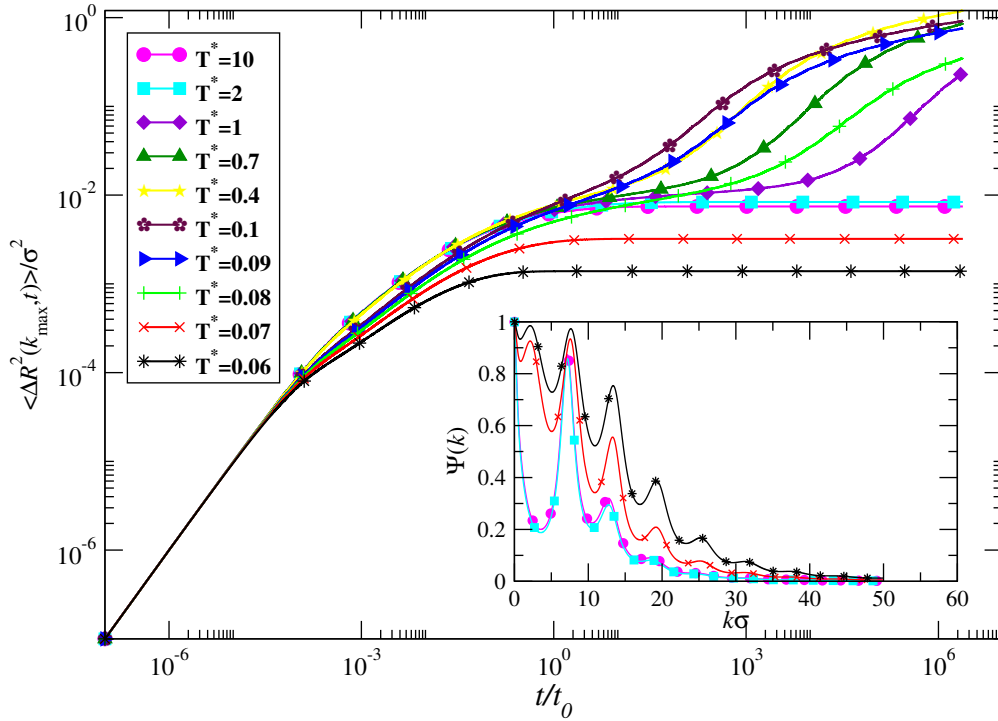


**Figura 3.13:** Esquema del potencial con dos términos tipo Yukawa (Ec. (3.26)). Los parámetros que permiten dibujar las curvas están mencionados en el cuerpo del texto. La línea roja, verde y azul corresponden a los estados de la línea isócora de la Figura 3.14 a una densidad reducida de  $\phi = 0.548$ , y a las siguientes temperaturas reducidas  $T^* = 10, 0.1, 0.06$ , respectivamente. La línea vertical negra es la parte del potencial de volumen excluido.



**Figura 3.14:** Líneas de la transición al arresto dinámico para el modelo de potencial dado en la ecuación (3.26). Los parámetros del potencial se mencionan en el cuerpo del texto, donde  $T^* = 1/(\mathcal{K}_1/\sigma)$ . La curva con cuadros son resultados en la MCT extraídos del reporte [58] para el mismo modelo de potencial y también dentro de la MSA. Las puntos con flechas indican la isócora y la isoterma seguida en el análisis dinámico; en tanto que, el cuadro rojo, verde y azul muestra los estados esquematizados por las curvas del potencial mostrado en la Figura 3.13. El símbolo 'x' indica el punto de vitrificación para la máxima densidad reducida a  $(\phi_e, T_e^*) = (0.565, 0.12)$ . Las líneas discontinuas son regiones que dividen un comportamiento de un vidrio repulsivo (VR), vidrio débilmente atractivo (VDA) y un gel denso GD, los cuales se han definido en el cuerpo del texto.

cuadrático medio (DCM),  $\langle \Delta R^2 \rangle / \sigma^2$ , primeramente, sobre una línea isócora a  $\phi = 0.548$  marcada en la Figura 3.14. Los valores del DCM dependientes del tiempo se muestran en



**Figura 3.15:** En la imagen principal se muestra el comportamiento del DCM en función del tiempo para algunos estados de la línea isócara marcada en la Figura 3.14. En el recuadro se muestra el comportamiento del parámetro de no ergodicidad solamente para los estados que presentan un arresto dinámico ( $T^* = 10, 2, 0.07, 0.06$ ). Nótese que para las temperaturas relativas de  $T^* = 0.07$  y  $0.06$  se observa un pico a valores pequeños del número de onda, tal comportamiento es debido a que el FEE presenta un orden de rango intermedio o IRO que se manifiesta precisamente en este “pico de agrupamiento o cluster IRO”, el cual se sitúa alrededor de  $k\sigma \approx 2.2$  (remítase a la página 70).

la Figura 3.15, donde podemos observar que a una temperatura relativa de  $T^* = 10$  el valor del DCM está alrededor de  $\langle \Delta R^2 \rangle / \sigma^2 \approx 7.4 \times 10^{-3}$  o a una longitud de localización,  $l_0 = \sqrt{\langle \Delta R^2 \rangle} \approx 8.6 \times 10^{-2} \sigma$ , típico de un vidrio repulsivo. En oposición, a la temperatura relativa  $T^* = 0.06$  el valor para la longitud de localización es de aproximadamente de  $l_0 \approx 3.7 \times 10^{-2} \sigma$  que está en límite entre un vidrio repulsivo y un vidrio atractivo, pues comparando con el análisis llevado a cabo para una mezcla binaria de esferas duras, notamos que un vidrio atractivo empieza a manifestarse alrededor de una longitud de localización de  $l_0 \approx 4.5 \times 10^{-2} \sigma$  (vea el Cuadro 3.1, puntos “A” y “B”). Es interesante notar que cuando uno desciende por la línea isócara, el comportamiento del DCM presenta solamente un punto de inflexión, es decir, las pendientes del DCM cuando relajan a un régimen ergódico ( $0.08 \lesssim T^* \lesssim 1$ ) cambian de una forma cóncava a una convexa; este cambio en la topología de la curva para el DCM es debido a la competencia, entre la parte repulsiva de largo alcance y la parte atractiva de corto alcance o, posiblemente, debido a las correlaciones entre los monómeros y las partículas que forman un “cluster”, es decir, una estructuración

de *orden de rango intermedio* o IRO (remítase a la página 70 y 107) [91, 88, 89]. También, es notable comparar la función del DCM en el tiempo entre el modelo de mezclas de esferas duras y el modelo de Yukawa; como puede observarse, los estados que caracterizamos como vidrio repulsivo y doble repulsivo enlazado tienen una curva cóncava (vea las Figuras 3.9 y 3.10 en particular los puntos “C” y “D”), por lo cual podemos considerar que los estados a la temperatura relativa  $T^* > T_e^*$  son “vidrios repulsivos” (VR); por supuesto, la diferencia entre las curvas para el DCM del modelo de mezcla de esferas duras y el modelo de Yukawa con interacciones ACRL, es la ausencia de varios regímenes de subdifusividad. Ahora, para una temperatura relativa de  $T^* \lesssim T_e^*$  podemos considerar que el comportamiento es de un *vidrio débilmente atractivo* o VDR, debido a que el valor de saturación que tiene el DCM está entre el régimen de vidrio repulsivo y atractivo.

Para poder identificar mejor las características que conlleva el arresto dinámico vamos a analizar las propiedades estructurales de los estados que están sobre la línea isócara, en especial, vamos a considerar el *potencial de fuerza media* [19] entre esferas duras cargadas,

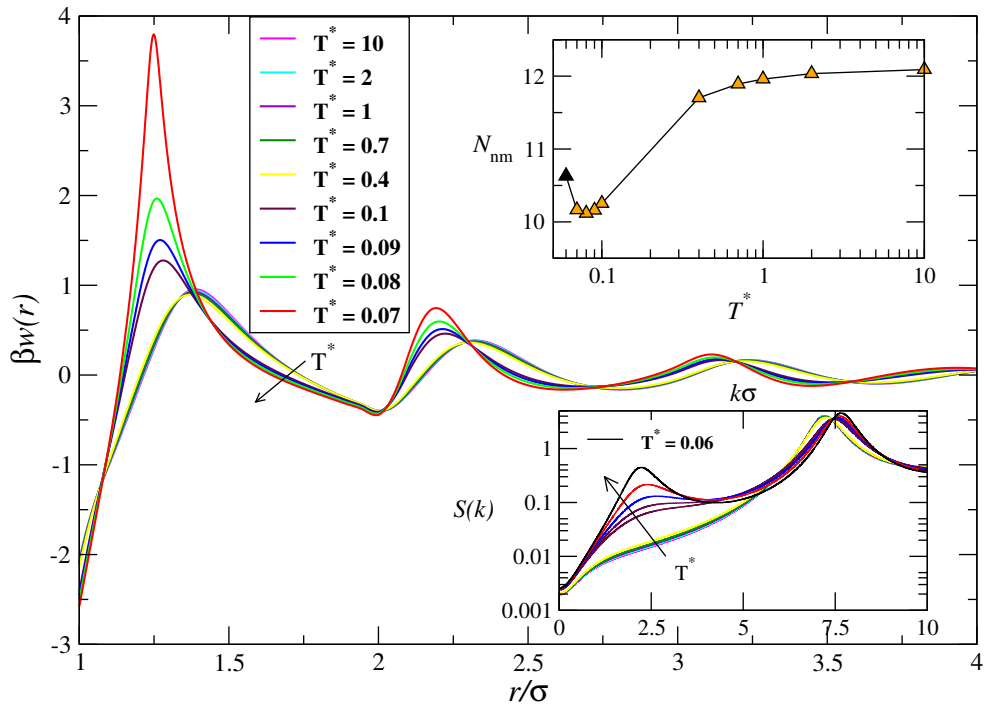
$$\beta w(r) = -\ln g(r), \quad (3.27)$$

así como también vamos a considerar el promedio del número de coordinación o el número de partículas cercanas a la partícula central,

$$N_{nm} = 4\pi\rho \int_{\sigma}^{r_m} dr r^2 g(r), \quad (3.28)$$

en donde el punto,  $r_m$ , es la distancia entre la partícula central y las partículas situadas en la posición del primer mínimo de la función de distribución radial  $g(r)$ , o la posición del primer máximo del potencial de fuerza media. Debemos mencionar, que el valor del potencial de fuerza media es cierto a bajas densidades; sin embargo, para nuestro propósito, nos servirá como estimación cualitativa para identificar las características de los estados de la línea isócara.

Los valores para el potencial de fuerza media y el número de partículas alrededor de la partícula central se presenta en la Figura 3.16. En primera instancia, observamos que dentro del rango de temperaturas relativas,  $0.4 \leq T^* < 10$ , existe una brecha atractiva a separaciones cortas que se extiende aproximadamente hasta  $1.30\sigma$ ; así mismo, notamos que la magnitud de la fuerza media decrece en magnitud y llega a hacerse repulsiva a separaciones largas. La brecha que se presenta a cortas separaciones es debida a la débil contribución de la parte atractiva del potencial, tal que el tamaño en la profundidad del pozo atractivo ligeramente se ve incrementada cuando desciende la temperatura en el rango considerado (no observable a la escala de la Figura); en esta dirección, observamos que el número de vecinos alrededor de la partícula central,  $N_{nm}$ , es grande para el valor de la densidad considerada ( $\phi = 0.548$ ). Esto significa que a temperaturas altas de alrededor de  $0.4 < T^* < 10$  la estructura local llega hacerse más compacta, ocasionando que para las temperaturas de  $T^* = 10$  y 2.0, el sistema llegue a la vitrificación debido al congestionamiento entre las partículas; por lo tanto, alrededor del intervalo ya mencionado,  $0.4 < T^* < 10$ , y sobre el umbral de la línea que delimita la transición al arresto ideal se



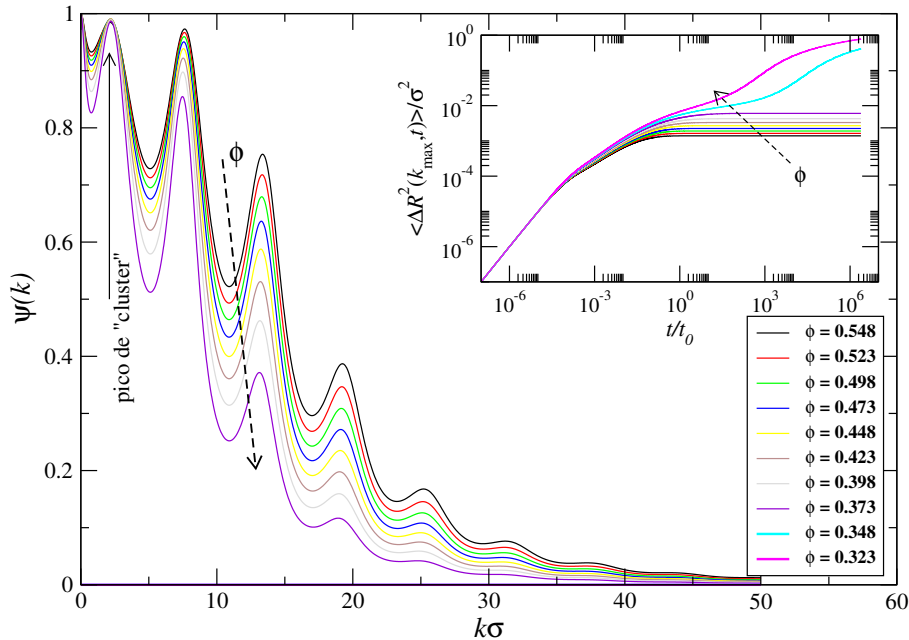
**Figura 3.16:** Potencial de Fuerza media para los estados representados por la isócora mostrada en la Figura 3.14, donde las flechas indican el descenso de la temperatura seguida en el análisis. En el recuadro de la parte superior se muestran los valores para el número de partículas situadas alrededor de la partícula central,  $N_{nm}$ , en función de la temperatura relativa, donde el triángulo de color negro representa al estado no ergódico a  $T^* = 0.06$ , el cual se ha obtenido por extrapolación debido a que la MSA proporciona valores negativos para la función de distribución radial a dicha temperatura relativa. En el recuadro de la parte inferior se presenta el FEE,  $S(k)$ , donde se puede apreciar que el “pico IRO”, a números de onda cortos, aumenta a medida que se baja la temperatura o aumenta la amplitud de la parte atractiva del potencial de Yukawa considerado.

tiene un comportamiento de vidrio repulsivo (VR), el cual es corroborado por las curvas del DCM a dichas temperaturas; tales estados de VR se indica en la Figura 3.14.

Ahora, cuando se considera el intervalo de temperaturas de  $0.07 < T^* < 0.4$ , de la Figura 3.16, se observa un comportamiento diferente en la curva para el potencial de fuerza media; como primer cambio, notamos que la amplitud del pozo atractivo crece, en magnitud, aproximadamente a un valor de 2.5 (en unidades de  $k_B T$ ); además, la brecha atractiva se presenta a separaciones aún más cortas en comparación con el régimen de temperaturas anteriormente analizado. Este cambio en la forma del pozo atractivo, es ocasionado por el aumento de la amplitud de la parte atractiva del potencial doble Yukawa, tal como se observa en el esquema del potencial en la Figura 3.13, en particular para la temperatura de  $T^* = 0.06$ . El incremento de la parte atractiva del modelo de potencial usado se refleja principalmente en el aumento del valor de contacto,  $g(\sigma^+)$ , propiciando, como ya hemos mencionado, un aumento de la magnitud del pozo atractivo que se forma

a cortas distancias. El valor de contacto no es más que una medida de las correlaciones partícula-partícula que se muestran en lo que se llama el pico principal del FEE, situado alrededor de un número de onda de  $k\sigma \approx 2\pi$ . Por lo tanto, podemos observar que en el recuadro inferior de la Figura 3.16, el pico principal se mueve ligeramente a la derecha cuando se consideran bajas temperaturas. Esta característica significa que las correlaciones presentes a distancias aproximadamente del diámetro de la partícula son una longitud de escala importante del sistema, a pesar de que alrededor de  $T^* \lesssim 0.1$  empieza aparecer el pico de agrupamiento debido al orden de la correlación de rango intermedio o IRO, como ya hemos discutido en la página 70. Esta nueva correlación no es un nuevo orden estructural, pues no existe una estructuración importante en el potencial de fuerza media a distancias mayores al primer máximo (mínimo en la función  $g(r)$ ). Tal orden ha sido estudiado por varios autores [89, 90, 91, 88], en particular, los resultados de Kim *et al.* muestran que este orden tiene una densidad característica de un fluido homogéneo [90]. Podemos observar que este nuevo pico también está presente en la función para los parámetros de no-ergodicidad a tiempos largos,  $\psi(k) \equiv F(k)S^{-1}(k)$ , tal como se muestra en el recuadro de la parte inferior de la Figura 3.15, donde se ha graficado dicha función para algunos puntos de la isócora, a las temperaturas relativas de  $T^* = 2.0, 1.0, 0.07$  y  $0.06$ . Las correlaciones IRO se manifiesta principalmente entre los dos primeros máximos del potencial de fuerza media o mínimos de la función de distribución radial; esto, posiblemente sea la causa de que, primeramente, el valor de coordinación,  $N_{nm}$ , descienda dramáticamente entre las temperaturas relativas de  $0.4$  y  $0.1$ ; posteriormente, a partir de  $T^* \approx 0.1$ , el valor de  $N_{nm}$  no decae tanto, y llega a tener un mínimo, para luego crecer ligeramente. Este nuevo ascenso para el valor de  $N_{nm}$  es debido a la fuerte paridad entre la partícula central y sus vecinas, ya que a bajas temperaturas las interacciones atractivas son más evidentes ocasionando enlaces más fuertes entre las partículas, lo cual, como ya se puntualizó líneas más arriba, se manifiesta en valores grandes para la función de contacto,  $g(\sigma^+)$ , o en una amplitud mayor para la parte atractiva de la fuerza media a cortas distancias. Sin embargo, al mismo tiempo que la amplitud atractiva de la fuerza media aumenta, existe una barrera repulsiva que también se incrementa, llegando a un valor aproximadamente de 4 (en unidades de  $k_B T$ ) para la temperatura relativa de  $T^* = 0.07$ . El incremento de esta barrera, probablemente, es una consecuencia del aumento de las correlaciones IRO [89, 91, 88], las cuales se manifiestan a una escala de magnitud entre  $1.25 \lesssim r/\sigma \lesssim 2.2$ , es decir, entre el pozo que se forma a partir de los dos primeros máximos del potencial de fuerza media. Por último, observamos que a distancias grandes de la partícula central, la contribución repulsiva es más importante que la parte atractiva; por lo tanto, vemos que la estabilidad del sistema se da mediante las interacciones repulsivas, tal como ya habíamos vaticinado por la curvatura convexa que presenta la función del DCM a tiempos largos, en los estados ergódicos en el intervalo de  $0.07 < T^* < 0.4$ . En consecuencia, la vitrificación que se presenta a una temperatura más baja es debido a la competencia entre las fuerzas atractivas y repulsivas o, también, a las correlaciones entre los monómeros y las partículas que forman un “cluster”; estas correlaciones se manifiestan en una longitud característica de las correlaciones IRO. Así, cuando una partícula pueda superar la barrera energética repulsiva causada por las correlaciones IRO (primer máximo del potencial de

fuerza media), ella queda enlazada por sus vecinas a través de las fuerzas atractivas, las cuales son más fuertes a distancias cortas. De esta forma, vemos que las correlaciones IRO, de alguna manera, contribuye también al comportamiento de las propiedades dinámicas, en el rango de temperaturas analizadas, tal resultado será más evidente cuando se analice algunos puntos de la isoterma marcada en la Figura 3.14; semejante conclusión es también dada en las referencias [89, 88]. Podemos entonces decir que los estados sobre la línea de arresto, a las temperaturas relativas entre  $0.06 < T^* < 0.4$ , se comportan como “vidrios débilmente atractivo” o VDA, tal como ya citábamos líneas más arriba.



**Figura 3.17:** Función para el parámetro de no-ergodicidad a tiempos asintóticamente largos,  $\psi(k) \equiv F(k)S^{-1}(k)$ , para algunos puntos sobre la línea isotérmica señalada en la Figura 3.14. Obsérvese que los estados a una densidad reducida de  $\phi = 0.348$  y  $0.323$  no se aprecian en la escala de la gráfica debido a que son estados ergódicos, esto es,  $\psi(k) \rightarrow 0$ . En el recuadro se muestra el comportamiento del DCM en función del tiempo. La dirección de las flechas indican la disminución de la densidad reducida que se sigue en dicho análisis dinámico.

Finalmente, vamos a analizar la dinámica sobre algunos puntos localizados en la isoterma, a  $T^* = 0.06$ , la cual está señalada en la Figura 3.14. En la Figura 3.17 mostramos el comportamiento del DCM en función del tiempo, así como también presentamos el parámetro de no-ergodicidad a tiempos largos, para un rango en las densidades entre  $0.323 \leq \phi \leq 0.548$ . Para este caso, cada vez que se disminuye la densidad relativa, el comportamiento de las curvas del DCM y del parámetro de no-ergodicidad, crece y decrece, respectivamente. Con excepción de los puntos a la densidad de  $\phi = 0.323$  y  $0.348$ , todos son estados no ergódicos a tiempos largos, donde precisamente en los estados no ergódicos observamos que el DCM se mantiene a un valor constante por varias décadas a medida que la densidad relativa disminuye. Sin embargo, notemos que para los estados arrestados

el valor para la longitud de localización,  $l_0$ , es cada vez más grande, debido a que la línea de la isoterma va en dirección de un estado no ergódico a un estado ergódico. Por ejemplo, para la densidad de  $\phi = 0.373$  vemos que el valor para longitud de localización es cerca de  $l_0 \approx 7.8 \times 10^{-2}\sigma$  típico de un “vidrio repulsivo”. Esto es una consecuencia de que el sistema está principalmente caracterizado por las interacciones repulsivas de largo alcance, y solamente las pocas partículas que logran sobrepasar la barrera energética repulsiva se enlazan para llevar a la partícula trazadora al estado de vitrificación. Así mismo, en estos estados no ergódicos, el “pico de agrupamiento” se presenta con mayor intensidad cuando la densidad descende; de esta manera, creemos que las correlaciones de orden de rango intermedio o IRO contribuyen tanto a la dinámica como a la estructura estática, es decir, las contribuciones atractivas que se dan cortas distancias favorecen la formación de un “cluster”; o en dado caso, de que no exista propiamente un “cluster”, favorecen los enlaces monomero-monomero, en tanto que, los enlaces o agregaciones en el bulto se ven impedidas por la repulsión de largo alcance [88, 89], tal como se puede apreciar del comportamiento del potencial de fuerza media, a las temperaturas relativas de  $T^* = 0.07$  y  $0.06$  (vea la Figura 3.16). En el trabajo reportado por Godfrin *et al.* concluyen que posiblemente los estados que presentan un “pico de agrupamiento” a bajas densidades y a bajas temperaturas frustren la línea de separación líquido-vapor, y probablemente induzcan una transición al arresto, semejante comportamiento es típico de materiales como los geles [88]. Por lo tanto, en acuerdo con el trabajo reportado por Zaccarelli *et al.*, vamos denominar a las regiones de la transición de arresto dinámico para las temperaturas de  $0.06 < T^*$  como un “vidrio repulsivo” o un “gel denso”, el cual se distingue de un gel debido en que el factor de estructura estático no incrementa su valor cuando  $k \rightarrow 0$  [107].

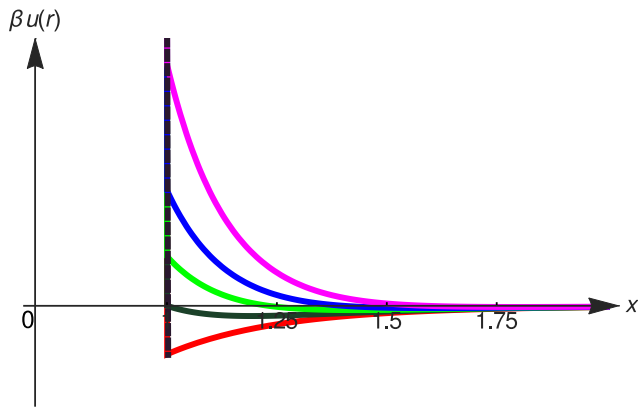
En general, concluimos que la transición al arresto dinámico para un sistema modelado por dos términos tipo Yukawa es propiciado principalmente por las interacciones repulsivas; sin embargo, el mecanismo es diferente cuando la energía cinética del sistema domina sobre la energía de interacción, pues en este caso el arresto se debe a la aglomeración y congestiónamiento de partículas; en cambio, cuando la energía de interacción es aproximadamente igual o un poco más alta que la energía cinética, entonces el arresto es debido al enlace de las partículas que puedan rebasar la barrera energética repulsiva, es decir debido a las correlaciones del tipo IRO, tal como sucede en un sistema a medianas o bajas densidades y lejos de la línea espinodal.

### Dos términos tipo Yukawa con atracciones de largo alcance y repulsiones de corto alcance

Por último, vamos a modelar un sistema coloidal mono-disperso a través de un potencial similar al DLVO tal que sea repulsivo para un amplio rango en la temperatura relativa. Tal modelo de potencial nuevamente lo vamos a representar a través de dos términos tipo Yukawa:

$$\beta u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ \frac{\sigma}{T^*} \frac{\exp(-z_1[r-\sigma])}{r} - \mathcal{K}^{(2)} \frac{\exp(-z_2[r-\sigma])}{r}, & r > \sigma. \end{cases} \quad (3.29)$$

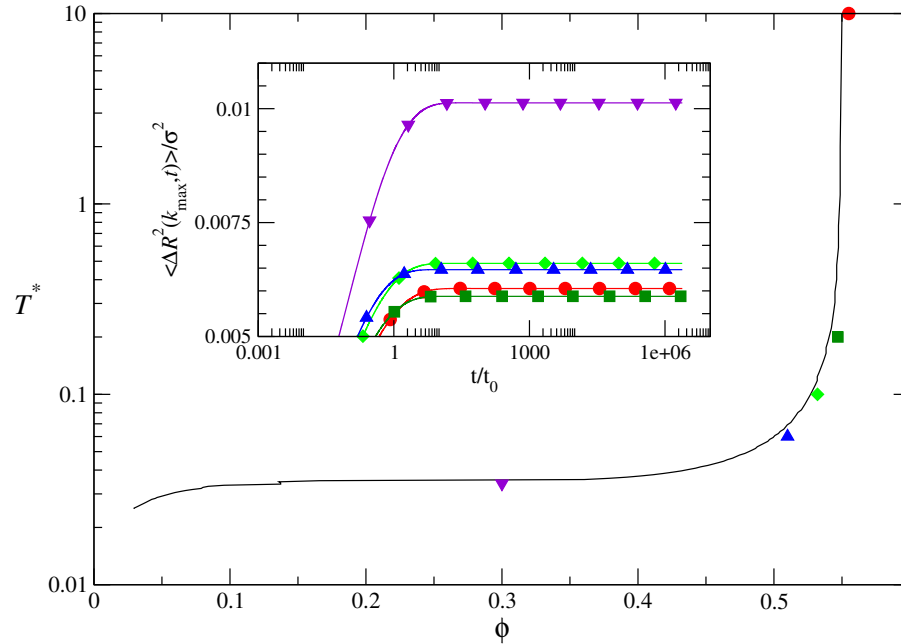
Los parámetros de este potencial están dados como sigue: para la parte atractiva tenemos que  $z_2\sigma = 3.0$  y  $\mathcal{K}^{(2)}/\sigma = 5.0$ ; para la parte repulsiva, el inverso del alcance del potencial es  $z_1\sigma = 6.0$  y la amplitud  $T^* = 1/(\mathcal{K}^{(1)}\sigma)$ . Obsérvese que en este caso existe una contribución de mayor alcance para la parte atractiva respecto a la parte repulsiva; sin embargo, debido a que hemos escogido a la temperatura relativa como el inverso de la amplitud que representa a la parte repulsiva del potencial, entonces, ésta dominará cuando sea mayor a la contribución atractiva. El esquema del modelo de potencial referido se presenta en la Figura 3.18, de este esquema notamos que cuando la energía cinética es más grande que las amplitudes de interacción del potencial, entonces el potencial es atractivo, en tanto que cuando las amplitudes de interacción son más importantes entonces el potencial se va haciendo repulsivo.



**Figura 3.18:** Esquema del potencial con dos términos tipo Yukawa (Ec. (3.29)). Los parámetros del potencial se mencionan en el cuerpo del texto. Las líneas de color rojo representa el estado que está a una temperatura y densidad reducida alta de  $(\phi, T^*) = (0.555, 10)$ , la línea de color verde determina el estado  $(547, 0.2)$ , la línea verde claro está determinada por el estado  $(0.532, 0.1)$ , la línea azul representa un estado a baja temperatura reducida  $(0.51, 0.06)$ , y por último la línea de color magenta representa al estado de una temperatura y densidad reducida baja  $(0.3, 0.34)$ . La línea vertical en color negro es la parte del potencial de volumen excluido.

En la parte principal de la Figura 3.19 mostramos la línea del umbral de arresto dinámico, nuevamente a la izquierda de esta línea se encuentran los estados ergódicos, en contraposición se encuentran los estados de vitrificación. Debido a que la parte atractiva del modelo de potencial domina más cuando se tienen temperaturas reducidas altas, entonces, vemos que el umbral del arresto dinámico ya no está sobre el valor del sistema de esferas duras ideal (vea la página 82), sino que ahora la densidad del arresto dinámico está alrededor del valor de  $\phi_g = 0.55$ . Nosotros hemos incrementado aún más la temperatura relativa, y corroboramos que el valor de la densidad reducida para el umbral del arresto dinámico ya no cambia. Por lo tanto, creemos que es posible modelar un sistema de esferas duras, a través de un potencial similar al DLVO, el cual permita encontrar el valor experimental actual del umbral de arresto dinámico, el cual es  $\phi_g \approx 0.582$  [100, 101]. Recordemos que en los experimento reales o de simulación por computadora se necesita un sistema de esferas duras con un cierto porcentaje de polidispersividad en el tamaño de los coloides, tal que permita frustra la cristalización y llegar al arresto; en semejantes sistemas

pueden presentarse fuerzas de depleción, y como ya se ha mencionado antes, estas fuerzas contribuyen al mecanismo para la localización de las partículas coloidales.



**Figura 3.19:** En la parte principal presentamos la línea de arresto dinámico para el modelo de potencial dado por la ecuación (3.29). Los símbolos marcados con un círculo, un cuadro, un rombo, un triángulo hacia arriba, y un triángulo hacia abajo representan los estados que se caracterizaron, con el mismo color, para esquematizar el potencial mostrado en la Figura 3.18, así como también son los estados caracterizados por el DCM el cual se muestra en el recuadro.

De la Figura 3.19 podemos observar que la línea de arresto dinámico no presenta el fenómeno de “reentrada”, debido a que la parte repulsiva domina sobre la atractiva cuando las amplitudes de interacción son más grandes que la energía cinética. Dentro de la misma figura hemos caracterizado el DCM de los puntos ilustrados con símbolos, y el valor de tales puntos se mencionan en la Figura 3.18. La evolución en el tiempo del DCM a tiempo medios y largos, para esos estados mencionados, son típicos del comportamiento de vidrios repulsivos, porque para el estado con mayor temperatura y densidad relativa,  $(\phi, T^*) = (0.555, 10)$ , se tiene que la distancia de localización de la partícula trazadora cuando está muy próxima al arresto es de alrededor de  $l_0 \approx 0.078$ . A medida que la temperatura descende, el valor del DCM o la distancia de localización de la “trazadora” aumenta, indicando que el mecanismo que lleva a la partícula coloidal a presentar estados no ergódicos son debido a las correlaciones que caracterizan un rango intermedio repulsivo. Y al igual que el caso analizado en la subsección anterior, las partículas coloidales que logran superar las barreras energéticas repulsivas presentes a longitudes intermedias, y queden atrapadas en pozos energéticos a cortas distancias, son las que se “enlazan” y permiten que se de el fenómeno de arresto dinámico. De manera particular, observamos

que cada curva del DCM a tiempos largos tiene una asíntota horizontal la cual se aproxima a un valor constante; este valor decrece en el intervalo entre los estados marcados con círculos rojos y cuadros verdes, los cuales están caracterizados principalmente por la contribución atractiva del potencial usado, y que se esquematiza por las líneas de color rojo y verde de la Figura 3.18. Sin embargo, cuando se explora los estados en donde empieza a dominar la parte repulsiva del potencial a distancias cortas, el valor de la asíntota del DCM nuevamente vuelve a crecer, tal estado está indicado por los rombos de color verde claro. Cuando se reduce ligeramente la temperatura y la densidad reducida, la asíntota presente en la curva del DCM, indicada por triángulos hacia arriba de color azul, nuevamente vuelve a decrecer. Para cuando existe un mayor dominio de la parte repulsiva del potencial, es decir, a temperaturas y densidades reducidas bajas, el valor de dicha asíntota que muestra el DCM crece. Estos comportamientos, decrecientes-crecientes, de los valores a los cuales se aproxima las asíntotas del DCM a tiempos largos, posiblemente, se deba a la competencia entre las amplitudes de interacción entre la parte atractiva y repulsiva. Cuando se baja aun más la densidad y la temperatura reducida, el comportamiento de arresto es característico de un vidrio repulsivo, ya que la longitud de localización es de  $l_0 \approx 0.1$ . En general, podemos identificar que a temperaturas medianas la línea de arresto se identifica con un “vidrio repulsivo” o un “gel denso”, en tanto que a una temperatura y densidad más baja se presenta el comportamiento de un “vidrio repulsivo”.

Es importante mencionar que la vitrificación dada por un comportamiento de vidrio repulsivo no es debido, principalmente, a la congestión de las partículas por un aumento en la densidad, sino al encajonamiento que producen las barreras energéticas de carácter estérico; de la misma manera, el arresto que se da a altas densidades y altas temperaturas es debido a las barreras energéticas que es impuesta principalmente por las interacciones atractivas, las cuales están en competencia con las interacciones repulsivas. De esta forma, el modelo usado en esta sección, es otra de las contribuciones importantes del trabajo de tesis.

### § 3.3.4

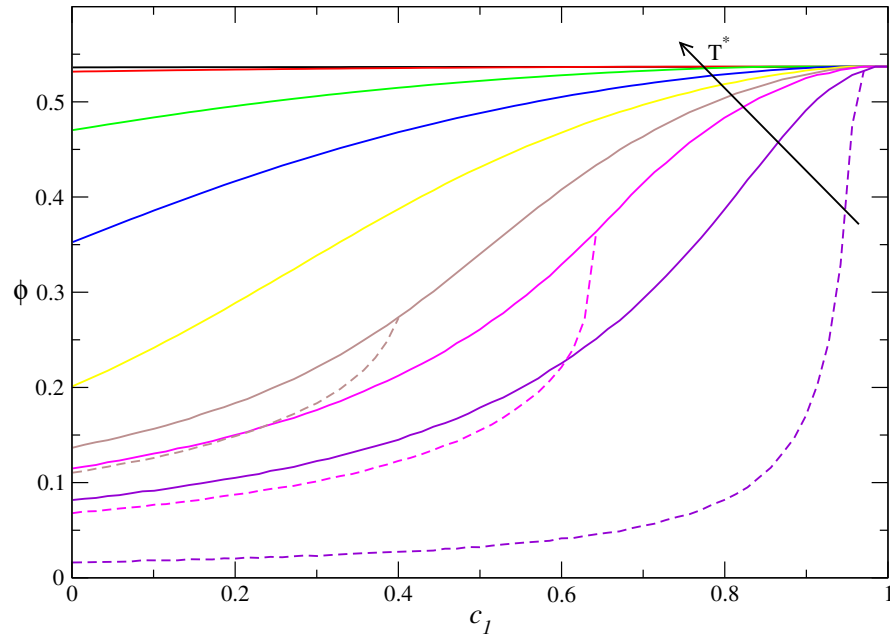
## Arresto dinámico para el modelo de Yukawa de una mezcla binaria de esferas duras con esferas cargadas

En la subsección 3.3.2 estudiamos un sistema binario de coloides con diferentes simetrías en los diámetros de las partículas, tal sistema se modelo a través de un potencial de volumen excluido. En esta sección vamos reemplazar la interacción tipo esfera dura de una de las especies por una interacción de esfera dura cargada, el cual tenga un rango de interacción de corto alcance. Semejante modelo nos permitirá controlar de manera directa los efectos del mecanismo de depleción vista en la subsección 3.3.2. Así, el modelo propuesto de interacción entre un par de coloides de diferentes especies  $\alpha, \beta = 1, 2$  está dado

como sigue

$$u_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_{\alpha\beta} \equiv (\sigma_\alpha + \sigma_\beta)/2, \\ \epsilon A_\alpha A_\beta \exp(-z[r - \sigma_{\alpha\beta}])/r, & r > \sigma_{\alpha\beta}, \end{cases} \quad (3.30)$$

donde  $\sigma_\alpha$  es el diámetro de una partícula coloidal de especie  $\alpha$ . Como ya se ha mencionado, vamos a asumir que la interacción de la primera especie es del tipo de volumen excluido,  $A_1 \rightarrow 0$ , y para la segunda especie son de esfera dura tipo Yukawa,  $A_2 \neq 0$ . De esta manera, la amplitud de interacción de la especie cargada permite controlar los efectos del mecanismo de depleción.



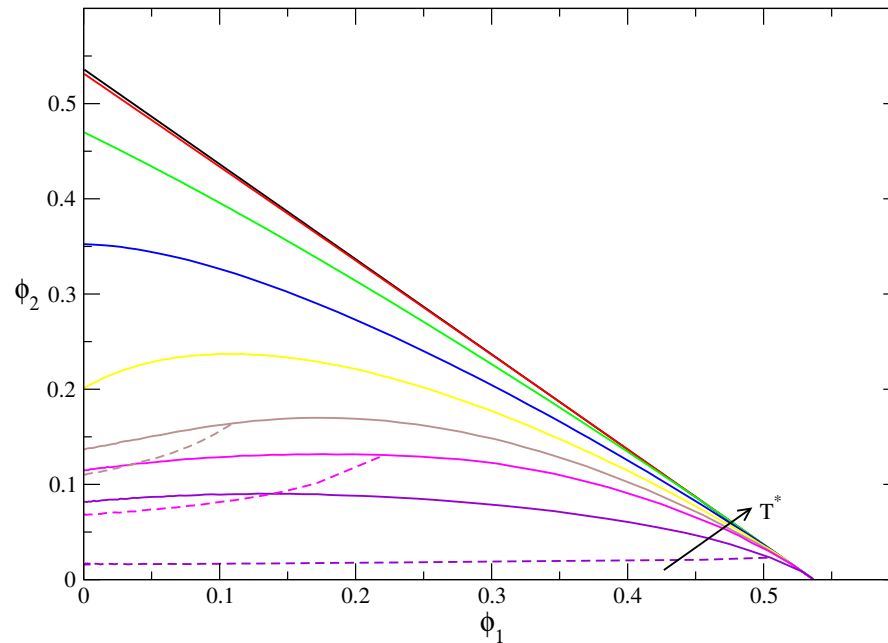
**Figura 3.20:** Curvas de arresto dinámico para el modelo de potencial de una especie cargada y no cargada simétrica en los diámetros. Aquí  $\phi = \phi_1 + \phi_2$  es la densidad reducida del sistema, y  $c_1 = 1 - c_2$  es la concentración molar para la especie no cargada. La flecha indica la dirección del aumento en la temperatura reducida en la que han sido encontrado el umbral del arresto dinámico:  $T^* = 0.010, 0.020, 0.025, 0.033, 0.050, 0.100, 1.000, 10.00$ . Así, por arriba de cada línea el sistema se encuentra en un estado ergódico; las líneas discontinuas indican estados mixtos tal que la partícula cargada es la que se localiza primero; por consiguiente, la línea continua indica estados donde ambas especies se vitrifican. La línea negra equivale a un sistema mono-componente de esferas duras donde la transición al arresto dinámico está dada a un valor de  $\phi_g = 0.537$ , el cual también está descrito por la línea negra de la Figura 3.4.

Para calcular el FEE usamos las ecuaciones desarrolladas en la sección 2.6 para la aproximación esférica media o MSA, y para la parte dinámica usamos el enfoque desarrollado en las primeras secciones de este capítulo para un sistema multicomponente, a saber en la sección 3.1. Como un primer resultado vamos a considerar que ambas especies tengan el

mismo tamaño, es decir  $\sigma_1 = \sigma_2$ ; además, la especie cargada tiene una interacción repulsiva. Por consiguiente, usando la cerradura en la MSA tenemos que los parámetros entre el potencial y la cerradura son (vea las ecuaciones 1.25 y 2.61):  $-K = (\epsilon/\sigma_1)/(k_B T) = 1/T^*$ ,  $A_1 = 0 = \delta_1$ ,  $A_2 = 1 = \delta_2$ . Además, el inverso del alcance del potencial es de corto alcance, modulado a través del siguiente valor  $z\sigma_1 = 20$ . En la Figura 3.20 se presenta el diagrama de arresto dinámico para el modelo de esfera dura y esfera dura cargada con interacciones repulsivas calculado a diferentes temperaturas relativas,  $T^*$ , en función de la concentración molar de la especie no cargada. Una de las primeras características que se observan en el diagrama de la vitrificación, es que el umbral de arresto dinámico para una temperatura relativa alta,  $T^* = 10$ , es una línea horizontal, situada alrededor de la densidad reducida de  $\phi_g = 0.537$ , semejante al valor del umbral del arresto de un sistema monocomponente; este comportamiento es debido a que la energía cinética es más importante que la interacción del potencial tipo Yukawa. A medida que desciende la temperatura reducida entonces cobra mayor importancia la energía de interacción de la especie cargada; así, notamos de la Figura 3.20 que las curvas del arresto dinámico se van dirigiendo hacia abajo con respecto a la línea horizontal. A partir de la temperatura relativa de  $T^* \approx 0.025$  observamos que las curvas de arresto dinámico cambian la forma de su curvatura con respecto a las temperaturas reducidas mayores a 0.025, este cambio en la forma de la curvatura se debe a que a partir de esta temperatura comienza los *estados mixtos*, los cuales hemos marcado con líneas discontinuas. Los estados mixtos, como ya se ha comentado antes, son aquellos estados donde una especie coloidal se “localiza” primero, en tanto que la otra especie se sigue difundiendo como un líquido. Para el modelo de potencial considerado, nosotros obtenemos que es la partícula cargada quien primero se localiza, mientras que la partícula no cargada continua difundiendo, esta peculiaridad en la localización de las partículas cargadas se debe a que las interacciones repulsivas de corto alcance se manifiestan con mayor intensidad a bajas temperaturas. También observamos que la vitrificación de la partícula cargada se da a concentraciones bajas cuando se desciende la temperatura, y a medida que la concentración aumenta, también aumenta el valor del umbral de la “localización” tanto de la partícula cargada como de la partícula no cargada.

En la Figura 3.21 presentamos las líneas de arresto dinámico ideal en el plano de estados  $(\phi_1, \phi_2)$ , donde se cumple la siguiente suma de regla para cada curva del diagrama de fase de arresto dinámico:  $\phi_g = \phi_{g1} + \phi_{g2}$ , con  $\phi_g$  el valor en la densidad de localización de la mezcla binaria, donde, nuevamente, la línea negra es equivalente a un sistema monodisperso de esferas duras. En particular, podemos observar que los diagramas de fase de la vitrificación para un modelo con partículas del mismo diámetro, donde la interacción de una especie es de esfera dura y la otra de esfera dura cargada, muestra desviaciones relevantes con respecto al modelo de mezclas binarias con interacciones solamente de volumen excluido, pues se predice estados mixtos donde los coloides con carga se vitrifican antes que otra especie coloidal no cargada, debido a que la interacción de la partícula cargada son más relevante a bajas temperaturas.

En general, uno podría esperar que cuando se varia alguno de los parámetros del modelo de potencial de la especie cargada, ya sea el inverso del alcance del potencial,  $z$ , o la razón en los diámetros de las especies,  $\ell = \sigma_1/\sigma_2$ , o la amplitud de interacción,  $A_2$ ,



**Figura 3.21:** Curvas de arresto dinámico para el modelo de potencial de una especie cargada y no cargada simétrica en los diámetros, en función de las densidades reducidas de cada especie. La notación y el significado de cada curva es la misma que la figura anterior. La línea negra es equivalente al modelo mono-disperso de esferas duras, y en este caso es similar a la línea negra de la Figura 3.5.

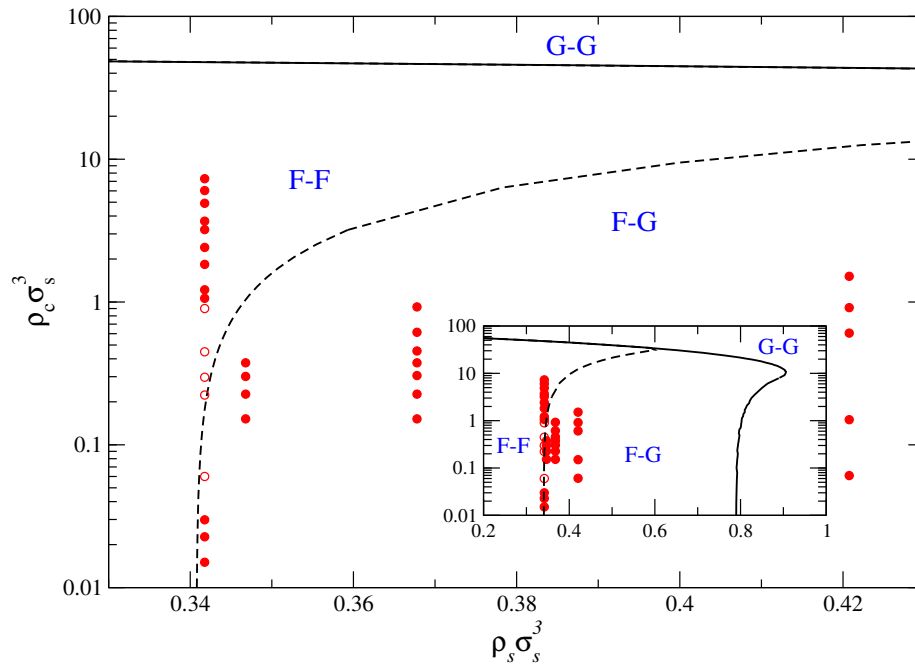
entonces las curvas de localización mostradas en las figuras 3.20 y 3.21 se modificarían significativamente; sin embargo, el objetivo no es mostrar la variedad topológica que conlleva a la variación de dichos parámetros del potencial, eso sería un tema de estudio aparte. Uno de los objetivos principales que se seguían al usar el modelo de interacción dado por la expresión (3.30) era mejorar la predicción de las curvas de localización del sistema polímero-coloide, las cuales mostramos en la página 92, no obstante, nosotros comprobamos que cuando se incrementa en demasía la razón entre los diámetros de las especies, el modelo se comporta muy semejante a sistema de esferas duras no cargado, solamente los cambios se pueden apreciar ligeramente en los estados mixtos del diagrama de arresto. Básicamente la línea roja mostrada en la Figura 3.11, la cual representa el umbral donde ambas especies se localizan, es una característica impuesta por el modelo de interacción de volumen excluido; pensamos que esta línea se modificaría si se usará un modelo de esfera suave para los polímeros, porque estos normalmente se modelan a través de un potencial tipo estrella.

En la literatura especializada se ha analizado la dinámica de la vitrificación de un sistema polímero-coloide, en donde el polímero se ha utilizado como un “depletante” entre los coloides [3, 4], recientemente el equipo de Truzzolillo *et al.* realizaron el estudio del mismo sistema, pero, a diferencia de los otros estudios, el coloide se usa como depletante [97]. El experimento consiste en una mezcla binaria de dos polímeros tipo estrella quí-

micamente iguales, pero con valores diferentes en el número de cadenas,  $f$ , ancladas al centro común. Así, el equivalente al coloide lo obtienen cuando el número de brazos  $f$  o la funcionalidad de la estrella es grande, a saber  $f_c = 1109$ ; mientras que la funcionalidad del polímero o la macromolécula es de  $f_s = 214$ . Los autores muestran que en ausencia del coloide el polímero tipo estrella se vitrifica a una densidad reducida de  $\phi_s \approx 0.177$ , pero cuando se incrementa la concentración molar de la especie coloidal, en particular, a una densidad reducida de  $\phi_c \approx 0.00024$ , entonces el sistema pasa a la transición líquida de estados ergódicos; y aumentando aún más la concentración de la especie coloidal a  $\phi_c \approx 0.0084$ , el polímero nuevamente entra al estado de vitrificación. Eso significa que el sistema coloide-polímero presenta estados de *reentrada* a la vitrificación; así mismo, los autores han investigado que a una mayor concentración tanto de la especie coloidal como la de los polímeros, el sistema se arresta siguiendo la línea de separación de fases en equilibrio térmico, es decir, el sistema presenta estados completos de arresto.

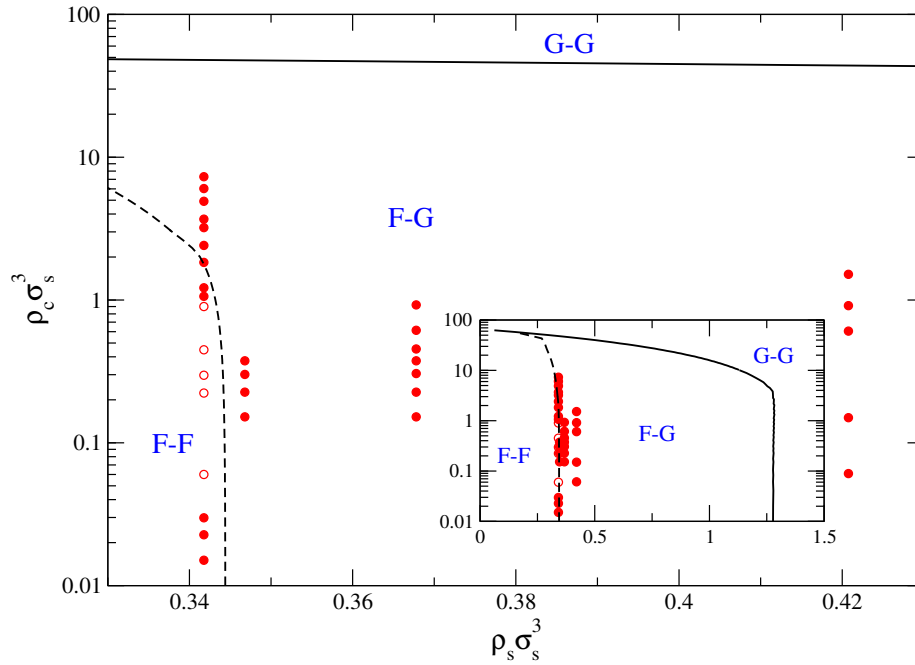
En el reporte mencionado líneas más arriba también se comparan los resultados experimentales con el enfoque de la MCT usando para esto potenciales suaves tipo estrella en la cerradura de Rogers-Young [112]; el grupo de trabajo de Truzzolillo *et al.* menciona que solamente el enfoque multicomponente de la MCT es el que permite capturar cualitativamente la topología del sistema coloide-polímero usando al coloide como una fuerza depletante [97]. El potencial tipo estrella es un potencial de esfera suave, porque a distancias menores que el diámetro de la corona del polímero es de la forma logarítmica, mientras que a distancias mayores que dicho diámetro es del tipo Yukawa. Nosotros vamos a representar el potencial estrella del polímero a través de un potencial tipo Yukawa (vea la ecuación (3.30)) para distancias iguales o mayores al diámetro de la corona, es decir,  $A_2 \neq 0$ ; en tanto que, para el coloide usamos el potencial de esfera dura, con  $A_1 = 0$ . El valor en la razón entre los diámetros que nosotros usamos es igual al valor experimental usado por Truzzolillo *et al.*, a saber de  $\ell \equiv \sigma_c/\sigma_s = 0.25$ . Los otros valores del potencial tipo Yukawa repulsivo que usamos para encontrar el arresto dinámico de este sistema son:  $z\sigma_c = 16.4$ ,  $A_2 = 4.0$ ,  $T^* = k_B T/(\epsilon/\sigma_c) = 0.05$ .

En la Figura 3.22 mostramos la topología del arresto dinámico para los parámetros mencionados líneas más arriba y los comparamos directamente con los valores reportados en [97]. De la figura principal podemos decir, a grandes rasgos, que el enfoque de la SCGLE captura las características más importantes de ese tipo de sistemas, que son la presencia de estados mixtos, y la *reentrada* a los estados de vitrificación. Así, la línea discontinua representa la frontera entre los estados ergódicos y los estados mixtos, a la izquierda de esa línea están los estados ergódicos donde ambas especies se difunden, los cuales denotamos por las letras “F-F”; a la derecha de esta línea discontinua se encuentran los estados mixtos donde se localiza primero el polímero y la especie pequeña o el coloide se difunde, a esos estados los hemos denotado con las letras “F-G”. Mientras que la línea continua representa la frontera donde ambas especies se localizan y los cuales hemos denotado como “G-G”; y precisamente sobre esos estados el sistema real presenta la separación de fase de equilibrio termodinámico. Como se puede apreciar de esa figura, el modelo de esfera dura cargada no captura bien los estados de reentrada del experimento, pues la línea del umbral de los estados mixtos se desvía a la derecha, en contraposición con la



**Figura 3.22:** Diagrama del arresto dinámico para un modelo de potencial de una especie cargada repulsiva y no cargada para el sistema coloide-polímero. La razón entre el diámetro del coloide “c” y el polímero tipo estrella “s” es de  $\ell \equiv \sigma_c/\sigma_s = 0.25$ . En la Figura principal la línea discontinua es la frontera entre estados ergódicos (izquierda) y estados donde se localiza el polímero (derecha), en cambio la línea continua muestra la transición entre estados ergódicos (abajo) a estados completamente arrestados (arriba). Los círculos son resultados experimentales para el polímero tipo estrella obtenidos de la referencia [97], donde los símbolos llenos son estados no ergódicos y los vacíos son estados ergódicos. Las letras marcadas como “F-F” son estados ergódicos, “F-G” simbolizan estados donde se difunde el coloide entre los polímeros que están localizados, “G-G” marca los estados donde ambas especies se arrestan. En el recuadro se muestra el mismo diagrama de arresto dinámico pero a una escala más amplia, en donde la línea continua que se muestra a altas concentraciones para el polímero y la cual termina en el cruce con la línea discontinua, es el umbral de arresto que separa los estado mixtos (izquierda) de los estados de arresto donde ambas especies se vitrifican (derecha).

topología mostrada por el modelo donde ambas especies interactúan a través del potencial de esfera dura (vea la Figura 3.11); esta diferencia marcada entre ambos modelos de interacción es debida a que en el modelo de esfera dura con esfera dura cargada presenta una fuerza de repulsión que se extiende un poco más allá del diámetro del polímero, por lo tanto, las interacciones repulsivas dominan en el sistema polímero-coloide. Otro diferencia importante es que en el experimento se encuentra que a un valor cercano de  $(\phi_s \sigma_s^3, \phi_c \sigma_s^3) \approx (0.339, 10.75)$  la vitrificación se dirige hacia la línea de la descomposición espinodal, es decir, estados arrestados muy cerca de los estados de la separación de fase de equilibrio; y en contraposición, nuestro modelo repulsivo en la MSA no predice separación



**Figura 3.23:** Diagrama del arresto dinámico para un modelo de potencial de una especie cargada atractiva y no cargada para el sistema coloide-polímero. La simbología mostrada es igual a la definida en la Figura 3.22.

de fase. Es más, observamos que la línea de reentrada está muy por arriba del valor nominal encontrado por dichos autores (línea continua). Resta mencionar que la topología del arresto ideal mostrada en el esquema de la MCT es muy semejante a nuestras predicciones (vea la Figura 3 (b) de la referencia [97]), pero como ya se ha escrito líneas más arriba, la interacción usada en la MCT para el sistema polímero-coloide es de los conocidos como de “grano grueso” o *coarse-grained* (en inglés) de mezclas binarias de potencial tipo estrella en la cerradura de Rogers-Young [112].

Buscando una manera de poder predecir los puntos que se aproximan al valor nominal del arresto encontrado en el experimento, en especial sobre la isocóra a  $\phi_s \sigma_s^3 = 0.342$ , hemos usado un potencial tipo Yukawa con interacciones atractivas, esto nos permitirá de manera directa controlar los efectos de “depleción” que surgen en este tipo sistemas. Los parámetros usados en este caso son los siguientes:  $z\sigma_c = 17.2$ ,  $A_2 = 4.0$ ,  $T^* = | -k_B T / (\epsilon / \sigma_c) = 0.05 |$ , y  $\ell = 0.25$ . En la Figura 3.23 mostramos la línea de arresto para dicho modelo de interacción, la simbología usada de esta figura es la misma que la anterior. La diferencia importante del diagrama de fases de la vitrificación entre las esferas cargadas atractivas y las repulsivas está en la curva de transición de los estados mixtos y la curva del umbral de transición de los estados completamente arrestados; mientras que para el polímero con interacciones repulsivas la línea se dirige hacia la derecha, para el atractivo se dirige hacia la izquierda. De acuerdo a los parámetros usados en el potencial de interacción atractivo polímero-coloide, se observa que los estados de *reentrada* se pierden. Sin embargo, y en general, la topología entre las curvas mostradas en la Figura 3.11 y la 3.23 son muy

semejantes, mostrando que el modelo de interacción de volumen excluido entre un par de especies propicia fuerzas de depleción que se manifiestan en el diagrama de arresto dinámico.

Finalmente, la propuesta de incluir un modelo de potencial cargado para mezclas binarias usando interacciones tipo Yukawa, obedece a la idea de mejorar los resultados reportados en el esquema de la SCGLE para un modelo de mezclas con interacciones solo de volumen excluido; y como se ha mostrado en esta sección, el uso de un término tipo Yukawa es la mejor representación para predecir cuantitativamente el sistema compuesto por polímeros tipo estrella. De esta forma, nuestros resultados reportados en esta sección son otra de las contribuciones importantes del trabajo de tesis.



---

# CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

---

En la primera parte de esta tesis presentamos el cálculo analítico del factor de estructura estático para sistemas compuestos por varias especies, cuya interacción entre un par de partículas se modela a través de un potencial de esfera dura más una suma de términos tipo Yukawa. El cálculo de la función para el factor de estructura estático se obtuvo a través del formalismo de las ecuaciones integrales usando la cerradura de la aproximación esférica media (MSA). Uno de los aspectos importantes que se obtiene a partir de la expresión general del factor de estructura estática es la reducción a casos particulares; de esta forma, se puede sugerir el proceso metodológico que se sigue para obtener valores numéricos a la solución de la MSA. En la literatura se ha reportado bastante sobre la MSA, sin embargo, en estos trabajos no es claro de cómo se obtiene numéricamente la solución; en esta dirección, solamente se ha reportado de manera analítica el factor de estructura estática usando solo dos términos tipo Yukawa para fluidos monodispersos. De esta manera, uno de los trabajos originales de esta tesis ha sido el ampliar estos resultados a más términos tipo Yukawa [72], lo que nos permite modelar líquidos atómicos a través del equivalente de un potencial de Lennard-Jones con dos términos Yukawa; también, usando dos o más términos se pueden modelar suspensiones coloidales ideales a través del equivalente del potencial DLVO. El siguiente aspecto importante y original que hemos obtenido de los resultados en la MSA, es la construcción de un enfoque consistente que mejora la solución al modelo monodisperso de partículas que únicamente poseen interacciones de volumen excluido; tal construcción es más sencilla que el algoritmo proporcionado por Verlet-Weis. Finalmente, y lo más importante, es que la función para el factor de estructura estática sirve como un insumo para describir la dinámica de suspensiones coloidales cerca de la transición vítrea. A pesar de que dichos insumos no son del todo exactos debido a la cerradura usada, estos sirven para explorar y analizar de manera más eficiente los estados

cercanos a la vitrificación ideal; en contraposición, cuando estos insumos son obtenidos por simulaciones por computadora o a través de otras cerraduras no analíticas se puede llegar a situaciones donde la solución numérica sea inestable.

En la segunda parte del trabajo de tesis hemos realizado la aplicación del esquema de la SCGLE (teoría autoconsistente de la ecuación generaliza de Langevin), la cual nos permitió obtener la dinámica y los diagramas de fase del arresto dinámico de suspensiones coloidales ideales, tanto para sistemas monodispersos como para sistemas compuesto por dos especies de partículas. En esta parte hemos contribuido aún más a la validación de la teoría cinética de la SCGLE, pues a pesar de que algunos resultado ya han sido reportados, nosotros verificamos que la equivalencia entre esferas suaves y esferas duras es más precisa si se usa como referencia el enfoque termodinámicamente consistente que mejora la solución de Percus-Yevick para esferas duras. Otra contribución pertinente al enfoque de la SCGLE es haber analizado los mecanismos causantes de la vitrificación ideal de los sistemas estudiados, encontrando una rica variedad de comportamientos, los cuales van más allá de los comúnmente conocidos como “vidrios repulsivos” o “vidrios atractivos”.

Otras de las contribuciones importante es haber obtenido el diagrama de fases arrestadas para una amplia variedad de sistemas interesante e importantes, entre estos, está la aplicación de un modelo atractivo usando la corrección al sistema de esferas duras, así como también un modelo de potencial con un término atractivo y uno repulsivo que pone de relieve las características depletantes entre los coloides, que es similar al modelo de la teoría de DLVO para las suspensiones coloidales. De esta manera, usando la evolución en el tiempo de las ecuaciones de la SCGLE, se mostró que el mecanismo que permite que las partículas se localicen a temperaturas y densidades altas es debido a la aglomeración que sufren las partículas, pues el volumen ocupado por los coloides disminuye a causa de la interacciones que son de carácter repulsivo, haciendo que la “partícula trazadora” tarde más tiempo en salir de la “jaula” formada por sus vecinas; a este tipo de mecanismo se le ha denominado como “vidrios repulsivos”. En oposición, cuando la energía cinética del sistema es ligeramente menor que la energía del potencial, entonces se hace más evidente la competencia entre la parte atractiva y la contribución repulsiva del modelo del potencial, y esta competencia se manifiesta en el diagrama de estados arrestados a través del fenómeno denominado de “reentrada”, esto es, para un valor fijo en la densidad, el sistema puede volver al estado ergódico a una temperatura ligeramente alta, y aumentando un poco más la temperatura el sistema regresa al estado no ergódico. Nosotros analizamos que el mecanismo de tales estados se debe también al “enjaulamiento” que sufre la partícula trazadora a través de los enlaces atractivos impuesto por sus vecinas a cortas distancias, pero este enlace se da una vez que la trazadora logra superar la barrera energética repulsiva impuesta a distancias medias por la propia estabilidad del sistema; a este tipo de comportamiento los denominamos como “vidrios débilmente atractivos”. Ahora, cuando se tienen temperaturas y densidades con valores pequeños, el mecanismo del arresto sigue siendo la débil paridad entre la trazadora y sus vecinas; sin embargo, la estabilidad del sistema la sigue imponiendo la parte repulsiva; en este caso hemos denominado a este comportamiento como “gel denso”. Modificando los valores de la parte atractiva y de la parte repulsiva dentro del modelo de potencial usado, obtuvimos un sistema que a altas

temperaturas contribuye más la parte atractiva, logrando con esto que el umbral en el arresto dinámico de esferas duras fuera alrededor de 0.55, que es más cercano al valor experimental de 0.582.

También, se analizó el mecanismo que permite a las partículas trazadoras a vitrificarse en una mezcla binaria de esferas duras. En este sentido, nosotros observamos que la SCGLE permite capturar de manera efectiva las fuerzas depletantes entre los coloides (macromoléculas) a partir de la inclusión de una especie de diámetro más pequeña, ya que se encontró que en las regiones donde se produce estados mixtos ergódico-no ergódico, es decir, la especie pequeña sigue fluyendo, el mecanismo que lleva a las partículas coloidales a sufrir un estado de vitrificación es debido al valor en la concentración de las partículas pequeñas presentes en la mezcla binaria, porque distinguimos que las partículas coloidales atraviesa un comportamiento de vidrio repulsivo a uno de “vidrio repulsivo con enlace” para finalmente pasar al comportamiento de un “vidrio atractivo”, donde este último comportamiento es debido a los enlaces fuertes que se producen entre los coloides causado por la fuerzas de depleción; tales fuerzas son aún más fuertes cuando, también, se vitrifican el polímero o la especie pequeña. Nosotros hemos nombrado el comportamiento de vidrio repulsivo con enlace porque el desplazamiento cuadrático medio a tiempos intermedios guarda memoria de los efectos de depleción, los cuales se observan en los regímenes subdifusivos. Por último, comparamos el diagrama de arresto de un sistema binario, donde solamente una especie está cargada, y observamos que el esquema teórico de la SCGLE da resultados cualitativos importantes cuando se compara con el diagrama experimental de un mezcla de polímeros tipo estrella.

Finalmente, y a manera de perspectiva, enfatizamos que los resultados aquí mostrados pueden mejorarse si en vez de usar como insumos estáticos la MSA, se usan cerraduras más exactas, como por ejemplo la Rogers-Young (RY), o la RHNC. El uso de estas aproximaciones, sobre todo la RY es un trabajo que realizaremos a futuro. También, mencionaremos que los insumos estáticos obtenidos a través de la MSA, pueden también ser usados en la reciente versión de la dinámica de la SCGLE para líquidos moleculares [102, 113], así como también en la versión para estudiar las propiedades de lo que se conoce como “añejamiento”, donde se analiza la fenomenología de los sistemas coloidales al recorrer parte de su “paisaje de energía” hacia la relajación de un estado estacionario o la vitrificación ideal [114].



---

## PROGRAMAS EN *MATHEMATICA*

---

En esta parte vamos a presentar las instrucciones de cómputo para obtener los valores numéricos de algunos de nuestros resultados teóricos; estas instrucciones son realizadas con el programa llamado *Mathematica*. El programa de *Mathematica* es un sistema de álgebra computacional o CAS (del inglés Computer Algebra System), tal que las instrucciones para introducir las ecuaciones matemáticas son casi directas y, en general, no es necesario introducir un algoritmo o líneas de instrucción en comparación con los lenguajes de programación. Además, otra de las ventajas que tiene el uso de *Mathematica* es el de aprovechar los comandos o las “librerías” ya implementadas para obtener resultados numéricos, que en caso contrario, se tendría que escribir o implementar el algoritmo.

En las siguientes páginas vamos a presentar el programa que permite obtener valores numéricos del Factor de estructura estático (FEE) de un sistema monocomponente que mejora la solución al modelo de HS dado por la aproximación de PY. Básicamente presentamos el uso de las ecuaciones dadas en (2.54) junto con los parámetros del término tipo Yukawa que permite corregir el sistema de HS (vea las Ecs. (2.75-2.78)). Dentro de ese programa, también se evalúa la función de distribución radial (FDR) dada por la ecuación (2.80) usando las librerías de interpolación propias del sistema de cómputo de *Mathematica* con el objetivo de “suavizar” la curva obtenida. El primer programa que se presenta a continuación también se puede modificar para encontrar la solución de un sistema monocomponente modelado por un término tipo Yukawa, siendo necesaria la implementación de la solución numérica para el parámetro de escalamiento (vea la ecuación 2.59).

El siguiente programa de cómputo que se presenta es para obtener los valores del FEE de un sistema modelado por  $n$ -términos tipo Yukawa usando el caso diagonal, es decir, usando las ecuaciones dadas en (2.43) y en (2.52) dentro de la Aproximación Esférica Media.

## Corrección al sistema de HS y factor de estructura estático en la MSA

Cálculo de los parámetros, los cuales se presentan en la sección 2.7

Entrada de la densidad reducida

$$\eta = 0.892 * \pi / 6;$$

Uso de las ecuaciones para encontrar la solución al parámetro de escalamiento  $\gamma$

$$\Delta = 1 - \eta;$$

$$\text{fun} = - (1 / 12) (-4 + \eta) (-1 + \eta);$$

$$\text{feta} = (-1 - \text{Sqrt}[1 - 4 \text{fun}]) / (2 \text{fun});$$

$$\gamma = (-\text{feta} \Delta^2 (3 \eta + \Delta) + \text{Sqrt}[\Delta^3 (-12 \eta^3 - 12 \eta^3 \text{feta} + \text{feta}^2 \Delta (3 \eta + \Delta)^2)]) / (2 (1 + \text{feta}) \Delta^3);$$

Definición de las ecuaciones auxiliares

$$\text{phi0}[x_] = (1 - \text{Exp}[-x]) / x;$$

$$\text{psil}[x_] = (1 - x / 2 - (1 + x / 2) \text{Exp}[-x]) / (x)^3;$$

$$\text{phi1}[x_] = x \text{psil}[x] - \text{phi0}[x] / 2;$$

Definición de la ecuación para  $X(\eta)$

$$\text{Jy} = \text{phi0}[z] - 12 \eta \text{psil}[z] / \Delta;$$

$$\text{Iy} = 1 - 6 \eta (\Delta \text{phi1}[z] + 2 (1 + 2 \eta) \text{psil}[z]) / \Delta^2;$$

$$\text{x} = 1 / (\text{Jy} \gamma + \text{Iy});$$

Uso de las ecuaciones para encontrar los parámetros que corrigen al sistema de HS, donde  $Kx = K$

$$\text{Kx} = \eta^2 / (2 \text{x}^2 (1 - \eta)^3);$$

$$\text{z} = (1 + (3 \eta) / \Delta + \gamma) \text{feta};$$

Salida de los parámetros  $K$  y  $z$

**Kx**

**z**

1.071

25.7475

Cálculo del FEE dentro de la MSA, el cual se en la sección 2.5.2

Las cantidades están reducida o sin dimensión.

Definición de algunas cantidades auxiliares para el FEE

$$\Delta N = -12 \eta \text{x} (1 + \gamma + z / 2 + 3 \eta / \Delta) / \Delta / z^2;$$

$$\text{PN} = 12 \eta \text{x} (1 + \gamma + z + 3 \eta / \Delta) / \pi / z;$$

Definición de otras cantidades dependientes del número de onda  $k = 2 \chi$

$\chi = k / 2;$   
 $j0[x_] = \text{Sin}[x] / x;$   
 $j1[x_] = \text{Sin}[x] / x^2 - \text{Cos}[x] / x;$

Definición de los coeficientes del FEE para el sistema de HS, el cual es equivalente a la aproximación de PY, vista en la sección 2.4

$QRHS = 1 + 3 \eta (x \Delta j0[x]^2 + (1 + 2 \eta) j1[x] \text{Cos}[x]) / x / \Delta^2;$   
 $QIHS = 3 \eta (j0[x] j1[x] (1 + 2 \eta) + \Delta (x j0[x]^2 - j1[x] \text{Cos}[x])) / \Delta^2;$

Definición de los coeficientes del FEE para la parte de un Yukawa

$QR1Y = \gamma (2 x j0[x]^2 \Delta N \Delta + \pi j1[x] PN \text{Cos}[x]) / 2 / \Delta / x / X;$   
 $QI1Y = \gamma (\pi j0[x] j1[x] PN + 2 \Delta N \Delta (x j0[x]^2 - j1[x] \text{Cos}[x])) / 2 / \Delta / X;$   
 $BR1Y = \text{Cos}[x] (X - \Delta N) + j0[x] (\Delta N + \pi PN / 2 / \Delta + (z + \gamma) X);$   
 $BI1Y = -\text{Sin}[x] (X - \Delta N);$   
 $QR2Y = -2 \gamma (BR1Y (2 x^2 j0[x] - z \text{Cos}[x]) + x BI1Y (z j0[x] + 2 \text{Cos}[x])) / X / (z^2 + 4 x^2);$   
 $QI2Y = 2 \gamma (x BR1Y (z j0[x] + 2 \text{Cos}[x]) + BI1Y (z \text{Cos}[x] - 2 x^2 j0[x])) / X / (z^2 + 4 x^2);$

### Definición del FEE para el sistema de HS en la cerradura de PY

$SkPY = ((QRHS)^2 + (QIHS)^2)^{-1};$

### Definición del FEE para un Yukawa en la MSA con los parámetros que corrigen la aproximación de PY

$Sk = ((QRHS + QR1Y + QR2Y)^2 + (QIHS + QI1Y + QI2Y)^2)^{-1};$

Salida de los valores del FEE en el límite de número de onda cero,  $k \rightarrow 0$ , los cuales son equivalentes a la compresibilidad isotérmica,  $\kappa$ .

En el caso de la cerradura de PY

```

Clear[k]
Limit[SkPY, k -> 0]
κPY = Δ^4 / (1 + 2 η)^2
0.0215669
0.0215669

```

En el caso de la cerradura de la MSA con corrección al sistema de HS, es equivalente a la compresibilidad isotérmica de Carnahan-Starling

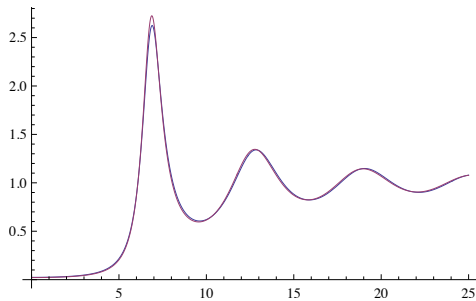
```

Limit[Sk, k -> 0]
κCS = Δ^4 / ((1 + 2 η)^2 - (4 - η) η^3)
0.023863
0.023863

```

Gráficos del FEE para PY (en azul) y la MSA (en magenta) con mejoramiento

```
Plot[{Sk, SkPY}, {k, 0, 25}, PlotRange -> All]
```



Exportación de los datos de FEE, para el sistema operativo MAC, -- cambiar la ruta de su sistema operativo --

```
Clear[k]; (* PARA MAC *) (* cerradura de PY *)
Export["/Users/caín/skPY.dat", Table[{k, SkPY}, {k, 0.0001, 25, 0.001}], "Table"];
Export["/Users/caín/sk.dat", (* MSA con corrección *)
Table[{k, Sk}, {k, 0.0001, 25, 0.001}], "Table"];
```

Cálculo numérico de la función de distribución radial (FDR) usando la ecuación 2.80 de la sección 2.8.

FDR para la aproximación de PY, donde se define la función de contacto  $g_{PY}(x = 1^+) = (1 + \eta/2)/(1 - \eta)^2$ .

```
Clear[k];
GrPY[x_] := If[x == 1, (1 + η / 2) / (1 - η)^2, 1.0 +
  1 / (12 π η) NIntegrate[(SkPY - 1)^2 * Sin[k x] k / x / SkPY, {k, 0, 2000}, Method -> "LevinRule"]]
```

FDR para la cerradura de la MSA con corrección, en donde la función de contacto es equivalente a la función de contacto de Carnahan-Starling  $g_{CS}(x = 1^+) = (1 - \eta/2)/(1 - \eta)^3$ . Además la función de correlación directa  $C(x) = K \exp(-z(x - 1))/x$ .

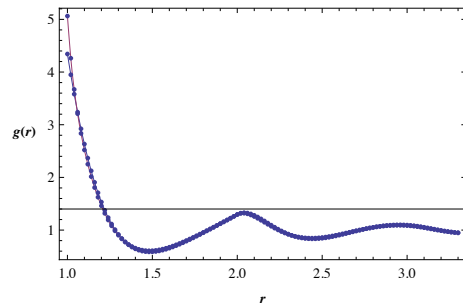
```
GrN[x_] := If[x == 1, (1 - η / 2) / (1 - η)^3, 1.0 + Kx Exp[-z (x - 1)] / x +
  1 / (12 π η) NIntegrate[(Sk - 1)^2 * Sin[k x] k / x / Sk, {k, 0, 2000}, Method -> "LevinRule"]]
```

Comprobación de la función de contacto para PY y la MSA. Dentro de la MSA la función de contacto está dada por  $g_{MSA}(x = 1^+) = (1 + \eta/2)/(1 - \eta)^2 + K X^2$ , el cual es equivalente en el enfoque consistente con  $g_{CS}(x = 1^+)$

```
GrPY[1.0]
GrN[1.0]
GcontactoMSA = (1 + η / 2) / (1 - η)^2 + Kx X^2
4.34285
5.06336
5.06336
```

Gráfico de la FDR para PY (azul) y la MSA con mejoramiento (magenta), usando una función de interpolación de orden 4. -- Esto va a generar algunas advertencias --

```
ListPlot[{Table[{x, GrPY[x]}, {x, 1.0, 3.3, 0.02}], Table[{x, GrN[x]}, {x, 1.0, 3.3, 0.02}]},
PlotRange -> All, Joined -> True, InterpolationOrder -> 4, Mesh -> Full,
AxesOrigin -> {1, 1.4}, Frame -> True, FrameLabel -> {Style[r, Bold], Style[g[r], Bold]},
RotateLabel -> False, Ticks -> {{1, 1.05, 1.1, 1.15, 1.2}}]
```



Para exportar datos es mejor usar primero interpolación de la FDR. -- va a genrar unas advertencias --

```
gCS = Interpolation[Table[{x, GrN[x]}, {x, 1.0, 3.0, 0.02}], InterpolationOrder -> 4]
InterpolatingFunction[{{1., 3.}}, <>]
```

Comprobamos el límite de FDR, la cual es la función de contacto

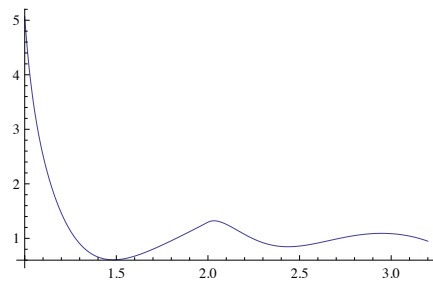
```
gCS[1]
5.06336
```

Exportación de los datos de la FDR, para el sistema MAC --modificar para su sistema operativo --

```
Export["/Users/cain/gr_PY-mejorado.dat", Table[{x, gCS[x]}, {x, 1.0, 3.0, 0.002}], "Table"];
```

Volvemos a graficar la FDR, para comprobar la interpolación anterior.

```
Plot[gCS[x], {x, 1, 3.2}, PlotRange -> All]
```



# Factor de estructura estático para n-términos tipo Yukawa, el caso diagonal

Introducción de los parámetros del potencial y los parámetros de estado.

Se presenta un ejemplo con dos términos tipo Yukawa,  $n = 2$ , aunque se puede cambiar a 3 o más términos tipo Yukawa. Los siguientes parámetros del potencial en conexión con la cerradura de la MSA están escalados por el diámetro de las partículas ( $\sigma$ ):  $z_1 = z[1]$ ,  $z_2 = z[2]$ ,  $K^{(1)} = ak[1] = \epsilon_1/k_B T$ , y  $K^{(2)} = ak[2] = \epsilon_2/k_B T$ , además se ha definido a  $\delta^{(1)} = dz[1]$ , y  $\delta^{(2)} = dz[2]$ .

```
n = 2;
η = 0.2;
z[1] = 10;
z[2] = 0.5;
ak[1] = 10;
ak[2] = -1.0;
dz[1] = 1.0;
dz[2] = 1.0;
```

Definición de algunas cantidades dadas en la sección 2.5, escaladas por el diámetro de las partículas.

$$\Delta = 1 - \eta;$$

Definición de algunas cantidades auxiliares dentro de la MSA

$$\phi_0[\mathbf{x}_-] = \frac{1 - \text{Exp}[-\mathbf{x}]}{\mathbf{x}};$$

$$\psi_1[\mathbf{x}_-] = \frac{-1 + (1 + \mathbf{x} / 2) \phi_0[\mathbf{x}]}{\mathbf{x}^2};$$

$$\phi_1[\mathbf{x}_-] = \mathbf{x} \psi_1[\mathbf{x}] - \phi_0[\mathbf{x}] / 2;$$

Introducción de algunas cantidades sin dimensión definidas en la ecuación (2.49), donde  $J^{(n)} = Jy[i]$ , y  $I^{(n)} = Iy[i]$ , además los coeficientes de la matriz  $N = \xi$  son:  $N_{nm} = \xi_{nm}[i, j]$ , y su matriz inversa  $N^{-1} = \text{in}\xi$ . Por último  $X^{(n)} = X[i]$ . *Mathematica* va a generar unas advertencias debido a que no se definen algunas cantidades.

$$Jy[i_-] = \phi_0[z[i]] - \frac{12 \eta}{\Delta} \psi_1[z[i]];$$

$$Iy[i_-] = 1 - \frac{6 \eta}{\Delta^2} (\Delta \phi_1[z[i]] + 2 (1 + 2 \eta) \psi_1[z[i]]);$$

$$\xi_{nm}[i_, j_-] = Jy[i] \Gamma[i, j] + \text{KroneckerDelta}[i, j] Iy[j];$$

$$\xi = \text{Table}[\xi_{nm}[i, j], \{i, 1, n\}, \{j, 1, n\}];$$

$$\text{in}\xi = \text{Inverse}[\xi];$$

$$X[i_-] = \text{Sum}[\text{in}\xi[[i, j]] dz[j], \{j, 1, n\}];$$

Introducción de algunas cantidades sin dimensión definidas en la ecuación (2.49), donde  $\Pi^{(n)} = \text{pin}[i] = \sum_{l=1}^M \Gamma_{ij} X^l$ . La matriz  $M$  tiene componentes  $M_{mn} = M_{nm}[i, j]$ , y su matriz inversa  $M^{-1} = \text{in}M$ . El vector  $\mathbf{a}^{(n)} = \mathbf{a}[i]$ .

*Mathematica* va a generar unas advertencias debido a que no se definen algunas cantidades.

```
pin[i_] = Sum[Gamma[i, j] X[j], {j, 1, n}];
Mnm[i_, j_] = (6 eta / pi) * (1 / (z[i] + z[j])) * (X[i] z[j] X[j] - pin[i] X[j] + X[i] pin[j]);
M = Table[Mnm[i, j], {i, 1, n}, {j, 1, n}];
inM = Inverse[M];
a[i_] = Sum[inM[[i, j]] pin[j], {j, 1, n}];
```

## Solución numérica a la matriz de escalamiento: caso diagonal

Se introduce explícitamente los valores iguales a cero para los coeficientes no diagonales de la matriz de escalamiento  $\Gamma$ , tal como se presenta en la sección 2.5.1

```
Gamma[1, 2] = 0.0;
Gamma[2, 1] = 0.0;
```

Ecuación para la matriz de escalamiento, definida en la ecuación (2.50).

*Mathematica* va a generar unas advertencias debido a que no se definen algunas cantidades.

```
EqGamma[i_] = 2 pi ak[i] X[i] + z[i] a[i] * (1 + (6 eta / pi) * Sum[(a[j] X[j] / (z[i] + z[j])), {j, 1, n}]);
```

Comando "FindRoot" para hallar la solución numérica para las componentes diagonales. *Mathematica* usa un método modificado de Newton-Raphson, usando diferencias finitas.

```
Gamma[1, 1] = Gamma[1, 1] /. FindRoot[{EqGamma[1] == 0, EqGamma[2] == 0}, {{Gamma[1, 1], -0.01}, {Gamma[2, 2], 0.01}}][[1]]
-0.935083
```

```
Gamma[2, 2] = Gamma[2, 2] /. FindRoot[{EqGamma[1] == 0, EqGamma[2] == 0}, {{Gamma[1, 1], -0.01}, {Gamma[2, 2], 0.01}}][[2]]
-1.01213
```

## Evaluación del Factor de estructura estático (FEE)

Se introducen las cantidades que definen al FEE. Introducimos las cantidades definidas en la sección (2.2) Todas las cantidades están escaladas por el diámetro de la partícula esférica.

```
j0[x_] = Sin[x] / x;
j1[x_] = Sin[x] / x^2 - Cos[x] / x;
x = k / 2;
```

Introducimos las ecuaciones definidas en (2.48)

```
q1[x_] = x (j0[x])^2;
q2[x_] = j1[x] Cos[x];
q3[x_] = j0[x] j1[x];
q4[x_, i_] = 2 x^2 j0[x] - z[i] Cos[x];
q5[x_, i_] = z[i] x j0[x] + 2 x Cos[x];
```

Introducción de las cantidades  $\Delta^{(n)} = \Delta N[i]$ ,  $P^{(n)} = PN[i]$ , definidas en la expresión (2.49).

*Mathematica* va a generar unas advertencias debido a que no se definen algunas cantidades.

```
DeltaN[i_] = - (12 eta / ((z[i])^2 Delta)) * ((z[i] / 2 + (3 eta / Delta)) X[i] + X[i] + pin[i]);
PN[i_] = (6 eta / pi) X[i] - (z[i] Delta / pi) DeltaN[i];
```

Definición de los coeficientes dados en el FEE, ecuación (2.42), los cuales corresponden al caso del sistema de HS, en la aproximación de Percus-Yevick:  $S_R(k) = QRHS$ ,  $S_I(k) = QIHS$

$$\begin{aligned} \text{QRHS} &= 1 + 3 \eta (\chi \Delta j_0[\chi]^2 + (1 + 2 \eta) j_1[\chi] \text{Cos}[\chi]) / \chi / \Delta^2; \\ \text{QIHS} &= 3 \eta (j_0[\chi] j_1[\chi] (1 + 2 \eta) + \Delta (\chi j_0[\chi]^2 - j_1[\chi] \text{Cos}[\chi])) / \Delta^2; \end{aligned}$$

Definición del coeficiente dado en la ecuación (2.47),  $\bar{S}^{(n)}(k) = \text{QY}$ .

*Mathematica* va a generar unas advertencias debido a que no se definen algunas cantidades.

$$\text{QY}[x_, i_] = \text{Cos}[x] (x[i] - \Delta N[i]) + j_0[x] \left( \Delta N[i] + \frac{\pi}{2 \Delta} \text{PN}[i] + z[i] x[i] + \text{pin}[i] \right);$$

Definición del coeficiente dados en la ecuación (2.45),  $S_R^{(n)}(k) = \text{QRY}$ .

*Mathematica* va a generar unas advertencias debido a que no se definen algunas cantidades.

$$\begin{aligned} \text{QRY}[i_] &= \frac{3 \eta a[i]}{2 \pi \chi \Delta} \left( 2 \Delta q_1[\chi] \Delta N[i] + \pi q_2[\chi] \text{PN}[i] - \right. \\ &\quad \left. \frac{4 \chi \Delta}{(z[i])^2 + 4 \chi^2} (q_4[\chi, i] \text{QY}[\chi, i] - q_5[\chi, i] \text{Sin}[\chi] (x[i] - \Delta N[i])) \right); \end{aligned}$$

Definición del coeficiente dados en la ecuación (2.46),  $S_I^{(n)}(k) = \text{QIY}$ .

*Mathematica* va a generar unas advertencias debido a que no se definen algunas cantidades.

$$\begin{aligned} \text{QIY}[i_] &= \frac{3 \eta a[i]}{2 \pi \Delta} \left( \pi q_3[\chi] \text{PN}[i] + 2 \Delta \Delta N[i] (q_1[\chi] - q_2[\chi]) + \right. \\ &\quad \left. \frac{4 \Delta}{(z[i])^2 + 4 \chi^2} (q_5[\chi, i] \text{QY}[\chi, i] + q_4[\chi, i] \text{Sin}[\chi] (x[i] - \Delta N[i])) \right); \end{aligned}$$

El FEE definido en la expresión (2.44), donde  $S^{\text{MY}}(k) = \text{Sk}$ .

$$\text{Sk} = \left( \text{QRHS} + \text{Sum}[\text{QRY}[i], \{i, 1, n\}] \right)^2 + \left( \text{QIHS} + \text{Sum}[\text{QIY}[i], \{i, 1, n\}] \right)^2^{-1};$$

Obtenemos el valor límite a número de onda cero.

`Limit[Sk, k -> 0]`

0.0371505

Definimos el inverso de la compresibilidad isotérmica dentro de la MSA

$$\text{InvCompre} = \left( \frac{2 \pi}{\Delta} (1 + 3 \eta / \Delta) + \frac{\pi}{\Delta} \text{Sum}[\text{PN}[j] a[j], \{j, 1, n\}] \right)^2 \frac{1}{4 \pi^2};$$

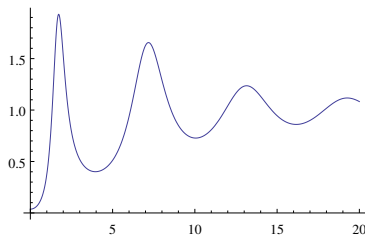
Comprobamos que la compresibilidad es igual al límite del FFE en el número de onda cero.

`1 / InvCompre`

0.0371505

Gráfico de salida del FEE - en este ejemplo es para dos Yukawas-

`Plot[Sk, {k, 0, 20}, PlotRange -> All]`



## Función de distribución Radial (FDR)

Definimos la FDR a través de la Transformada Inversa de Fourier del FEE, aunque también se puede usar la ecuación definida en (2.80). La función de contacto  $g(\sigma^+) = g(1^+)$  en la MSA para n-términos tipo Yukawa se define más abajo.

```

Clear[k];
Gcontacto = (1 + η / 2) / (1 - η)^2 + 1 / (2 π) Sum[(-pin[i] - z[i] X[i]) a[i], {i, 1, 2}];
Gr[x_] := If[x == 1, Gcontacto - 1,
  1 / (12 π η) NIntegrate[(Sk - 1) * Sin[k x] k / x, {k, 0.0, 2000}, Method -> "LevinRule"]]

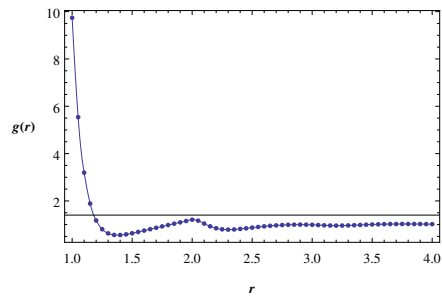
```

Salida en un gráfico de la FDR para dos Yukawa, usando también método de interpolación.  
*Mathematica* va a generar algunas advertencias. -- tarda algún tiempo para generar el gráfico --

```

ListPlot[Table[{x, Gr[x] + 1}, {x, 1.0, 4., 0.05}], PlotRange -> All,
  Joined -> True, InterpolationOrder -> 4, Mesh -> Full, AxesOrigin -> {1, 1.4},
  Frame -> True, FrameLabel -> {Style[r, Bold], Style[g[r], Bold]},
  RotateLabel -> False, Ticks -> {{1, 1.05, 1.1, 1.15, 1.2}}]

```





---

# MÉTODO NUMÉRICO PARA LA SOLUCIÓN DE LAS ECUACIONES EN EL ESQUEMA SCGLE

---

En la sección 3.1 se presentó una simplificación a la teoría de la SCGLE, donde una parte de las ecuaciones están escritas en el espacio de Laplace. En consecuencia, uno de los pasos importantes de dichas ecuaciones es poder obtener valores numéricos en el espacio real, es decir, como funciones del tiempo. Y como puede notarse de tales ecuaciones, es necesario resolver una serie de convoluciones en el espacio real, y esto puede ser un gran problema cuando se necesite obtener resultados a tiempos largos, en especial, en puntos cercanos al transición del arresto dinámico, porque en este caso el proceso de relajación se hace muy lento, es decir, las funciones intermedias de dispersión varían muy lentamente a tiempos largos.

En principio, resolver numéricamente el conjunto de ecuaciones (3.3-3.7) en el espacio temporal no es lo más conveniente, porque el tiempo de cómputo puede ser grande cuando consideremos tiempos largos y, más aún, si estamos analizando los puntos cercanos al arresto; ya que al resolver para cada instante de tiempo es necesario el conocimiento de los valores obtenidos para tiempos anteriores. Una método más eficiente consiste en resolver numéricamente la variación temporal de tales ecuaciones, las cuales varían rápidamente a tiempos cortos y muy lentamente a tiempos largos. Semejante propuesta fue elaborada por Fuchs y colaboradores [115], y el método se basa en aprovechar el decaimiento monótono que presentan las funciones intermedias de dispersión, así como también definir intervalos de tiempo muy pequeños cuando se pretenda caracterizar la dinámica a tiempos cortos; en cambio, para una dinámica de tiempos largos se deberá definir intervalos de tiempos

grandes.

Escribiendo las ecuaciones (3.3) y (3.4) en el espacio temporal, tenemos lo siguiente

$$\frac{d\mathbf{F}(k, t)}{dt} = \lambda(k)\Delta\zeta^*(t)\mathbf{S}(k) - k^2\mathbf{D}^{(0)}\mathbf{S}^{-1}(k)\mathbf{F}(k, t) - \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \lambda(k)\Delta\zeta^*(t-t')\mathbf{F}(k, t') \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{d\mathbf{F}^{(s)}(k, t)}{dt} = \lambda(k)\Delta\zeta^*(t) - k^2\mathbf{D}^{(0)}\mathbf{F}^{(s)}(k, t) - \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \lambda(k)\Delta\zeta^*(t-t')\mathbf{F}^{(s)}(k, t'). \quad (\text{B.2})$$

Debido a que las ecuaciones anteriores relajan monótonamente en el tiempo dentro de la dinámica a tiempos largos, entonces, la derivada del integrando de las expresiones anteriores puede ser aproximada adecuadamente como [115]

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \Delta\zeta^*(t-t')\mathbf{F}(k, t') &= \int_0^{t/2} dt' \frac{d\Delta\zeta^*(t-t')}{dt} \mathbf{F}(k, t') + \int_0^{t/2} dt' \Delta\zeta^*(t') \frac{d\mathbf{F}(k, t-t')}{dt} \\ &\quad + \Delta\zeta^*(t/2)\mathbf{F}(k, t/2). \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

La ventaja de esta descomposición consiste en que ahora se necesita conocer solo la mitad de la historia. De la misma manera, se escribe una ecuación a la anterior para la integral que involucra a la función intermedia de dispersión incoherente.

Ahora se deben resolver las integrales dadas en la ecuación (B.3), y para esto nuevamente vamos a considerar la característica de que los integrandos varían muy lentamente en el tiempo; por lo tanto, vamos a aproximar las derivadas por su valor medio. Numéricamente, la derivada a un tiempo  $t$  cualquiera entre  $0 < t < t/2$  se va a dividir en intervalos de la forma  $t = 2n_2(t_i - t_{i-1})$ . Entonces, y de manera general, cualquiera de las integrales de la expresión de (B.3) quedan como

$$A_i(t) = \frac{f(t-t_i) - f(t-t_{i-1})}{t_i - t_{i-1}} \int_{t_{i-1}}^{t_i} dt' g(t'). \quad (\text{B.4})$$

Nótese de la ecuación anterior que la cantidad,  $\bar{g}_i(\bar{t}) \equiv \frac{1}{t_i - t_{i-1}} \int_{t_{i-1}}^{t_i} dt' g(t')$ , es el valor medio de la función  $g_i(\bar{t})$  en el intervalo de tiempo entre  $t_i$  y  $t_{i-1}$ . De esta manera, denotamos a los valores medios de la funciones siguientes:  $\bar{\mathbf{F}}_i(k, \bar{t})$ ,  $\bar{\mathbf{F}}_i^{(s)}(k, \bar{t})$  y  $\bar{\Delta\zeta}_i^*(\bar{t})$ . Sustituyendo en la ecuación (B.3) la forma general dada en la expresión (B.4) para cada uno de los valores medios definidos anteriormente, se llega a que las ecuaciones (B.1) y (B.2) quedan expresadas como

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{F}(k, t)}{dt} &= \lambda(k)\Delta\zeta^*(t)\mathbf{S}(k) - k^2\mathbf{D}^{(0)}\mathbf{S}^{-1}(k)\mathbf{F}(k, t) \\ &\quad - \lambda(k) \sum_{i=1}^{n_2} [\Delta\zeta^*(t-t_i) - \Delta\zeta^*(t-t_{i-1})] \bar{\mathbf{F}}_i(k, \bar{t}) \\ &\quad - \lambda(k) \sum_{i=1}^{n_2} [\mathbf{F}(t-t_i) - \mathbf{F}(t-t_{i-1})] \bar{\Delta\zeta}_i^*(\bar{t}) - \lambda(k)\Delta\zeta^*(t/2)\mathbf{F}(k, t/2), \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mathbf{F}^{(s)}(k, t)}{dt} &= \boldsymbol{\lambda}(k) \Delta \boldsymbol{\zeta}^*(t) - k^2 \mathbf{D}^{(0)} \mathbf{F}^{(s)}(k, t) \\
&\quad - \boldsymbol{\lambda}(k) \sum_{i=1}^{n_2} [\Delta \boldsymbol{\zeta}^*(t - t_i) - \Delta \boldsymbol{\zeta}^*(t - t_{i-1})] \bar{\mathbf{F}}_i^{(s)}(k, \bar{t}) \\
&\quad - \boldsymbol{\lambda}(k) \sum_{i=1}^{n_2} [\mathbf{F}^{(s)}(t - t_i) - \mathbf{F}^{(s)}(t - t_{i-1})] \overline{\Delta \boldsymbol{\zeta}}_i^*(\bar{t}) - \boldsymbol{\lambda}(k) \Delta \boldsymbol{\zeta}^*(t/2) \mathbf{F}^{(s)}(k, t/2).
\end{aligned} \tag{B.6}$$

Continuando, ahora se debe de elegir un mallado para la correspondiente derivada numérica que aparece del lado izquierdo de las ecuaciones anteriores. Nuevamente vamos a elegir que dichas derivadas se aproximen a su valor medio. Si definimos el intervalo de tiempo  $h = t_i - t_{i-1}$  como un valor constante, entonces a un tiempo  $t$  cualquiera lo podemos dividir en  $n$  intervalos:  $t = t_n = nh$ , y en consecuencia se tiene que  $n_2 = n/2$ . Por lo tanto, la versión discreta en el tiempo de las ecuaciones (B.5) y (B.6) se escriben como

$$\begin{aligned}
\frac{1}{h} [\mathbf{F}(k, t_n) - \mathbf{F}(k, t_{n-1})] &= \boldsymbol{\lambda}(k) \Delta \boldsymbol{\zeta}^*(t_n) \mathbf{S}(k) - k^2 \mathbf{D}^{(0)} \mathbf{S}^{-1}(k) \mathbf{F}(k, t_n) \\
&\quad - \boldsymbol{\lambda}(k) \sum_{i=1}^{n_2} [\Delta \boldsymbol{\zeta}^*(t_n - t_i) - \Delta \boldsymbol{\zeta}^*(t_n - t_{i-1})] \bar{\mathbf{F}}_i(k, \bar{t}) \\
&\quad - \boldsymbol{\lambda}(k) \sum_{i=1}^{n_2} [\mathbf{F}(t_n - t_i) - \mathbf{F}(t_n - t_{i-1})] \overline{\Delta \boldsymbol{\zeta}}_i^*(\bar{t}) \\
&\quad - \boldsymbol{\lambda}(k) \Delta \boldsymbol{\zeta}^*(t_{n_2}) \mathbf{F}(k, t_{n_2}),
\end{aligned} \tag{B.7}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{h} [\mathbf{F}^{(s)}(k, t_n) - \mathbf{F}^{(s)}(k, t_{n-1})] &= \boldsymbol{\lambda}(k) \Delta \boldsymbol{\zeta}^*(t_n) - k^2 \mathbf{D}^{(0)} \mathbf{F}^{(s)}(k, t_n) \\
&\quad - \boldsymbol{\lambda}(k) \sum_{i=1}^{n_2} [\Delta \boldsymbol{\zeta}^*(t_n - t_i) - \Delta \boldsymbol{\zeta}^*(t_n - t_{i-1})] \bar{\mathbf{F}}_i^{(s)}(k, \bar{t}) \\
&\quad - \boldsymbol{\lambda}(k) \sum_{i=1}^{n_2} [\mathbf{F}^{(s)}(t_n - t_i) - \mathbf{F}^{(s)}(t_n - t_{i-1})] \overline{\Delta \boldsymbol{\zeta}}_i^*(\bar{t}) \\
&\quad - \boldsymbol{\lambda}(k) \Delta \boldsymbol{\zeta}^*(t_{n_2}) \mathbf{F}^{(s)}(k, t_{n_2}),
\end{aligned} \tag{B.8}$$

El conjunto de relaciones de recurrencia dadas anteriormente se complementan consistentemente con la definición para la función de fricción  $\Delta \boldsymbol{\zeta}^*(t)$ , la cual está definida en la ecuación (3.6), y como puede observarse depende funcionalmente también de las funciones intermedias de dispersión,  $\mathbf{F}(k, t)$  y  $\mathbf{F}^{(s)}(k, t)$ . En esta dirección, a la ecuación matricial para la función de fricción también se le puede hacer una partición análoga a las ecuaciones anteriormente expuestas en esta sección.

Ahora, para cada valor del número de onda,  $k$ , la solución numérica del conjunto de ecuaciones  $\mathbf{F}(k, t_n)$ ,  $\mathbf{F}^{(s)}(k, t_n)$  y  $\Delta \boldsymbol{\zeta}^*(t_n)$  se realiza a través del método iterativo, donde se usa como primera iteración la solución a tiempos cortos, la cual podemos obtener inmediatamente de la ecuación diferencial dada en (B.1) y (B.2) cuando se hacen cero

los términos de memoria ( $\Delta\zeta^*(t) \equiv 0$ ). Así, la solución para la función intermedia de dispersión colectiva e incoherente a tiempos cortos es:  $\mathbf{F}(k, t) = \mathbf{S}(k) \exp(-k^2 \mathbf{D}^{(0)} \mathbf{S}^{-1}(k) t)$  y  $\mathbf{F}^{(s)}(k, t) = \mathbf{I} \exp(-k^2 \mathbf{D}^{(0)} t)$ , respectivamente. Una vez definida la primera iteración se usa un incremento pequeño para  $h$  y se inicia un mallado con  $N/2$  pasos de tiempo para poder definir el valor medio de las funciones:  $\bar{\mathbf{F}}_i(k, \bar{t})$ ,  $\bar{\mathbf{F}}_i^{(s)}(k, \bar{t})$  y  $\bar{\Delta\zeta}_i^*(\bar{t})$ , para  $i = 1, \dots, N/2$ . Para el resto de los pasos,  $N/2 \leq n \leq N$ , se usan las relaciones (B.7), (B.8), y una similar para la función de fricción, para encontrar los siguientes  $n$  valores medios de las funciones ya antes mencionadas. De esta manera, para cada paso se usa la información obtenida con anterioridad, pero esta información es requerida en una malla más grande en la que se usa un intervalo del doble del tiempo que el anterior,  $h \rightarrow 2h$ . A este proceso de usar la información anterior doblando los pasos del incremento se le conoce como “decimación”.

La decimación permite encontrar el valor medio de la funciones ya antes referidas para los primeros  $t_n$  pasos, partiendo de los valores anteriormente obtenidos; y con ayuda de la funciones de recurrencia obtendremos las siguientes  $2t_n$  pasos, y así sucesivamente se va generando la solución para el tiempo  $t$  deseado. Es importante señalar que en el proceso de decimación para generar un nuevo valor a partir de los anteriores, se usa un método análogo a las diferencias finitas centradas [115]; es decir, si  $g(t)$  es cualquiera de las funciones a obtener, entonces

$$\begin{aligned} g(t_n)^{\text{nueva}} &= g(2t_n) \\ \bar{g}_i(\bar{t})^{\text{nueva}} &= [\bar{g}_{2i-1}(\bar{t}) + \bar{g}_{2i}(\bar{t})] / 2, \quad \text{si } i \leq N/4 \\ \bar{g}_i(\bar{t})^{\text{nueva}} &= [\bar{g}_{2i-2}(\bar{t}) + 4\bar{g}_{2i-1}(\bar{t}) + \bar{g}_{2i}(\bar{t})] / 6, \quad \text{si } i > N/4. \end{aligned} \tag{B.9}$$

Finalmente, la elección de la malla de un total de  $N$  puntos y de la elección de los incrementos  $h$  depende del modelo de potencial a usar. Por ejemplo, para obtener algunas de las propiedades dinámicas, nosotros hemos usado  $N = 500$  para el modelo de esfera dura, y  $N = 1000$  con el modelo de Yukawa, con incrementos de  $h = 1 \times 10^{-6}$ . También debemos puntualizar que los valores numéricos obtenidos a tiempos cortos, con excepción del valor inicial, no son cuantitativamente exactos, pues como se ha mencionado en la sección 3.1, las ecuaciones dinámicas en el esquema de la SCGLE se obtienen de una simplificación, que consiste en no tomar en cuenta la información proveniente a tiempos cortos, y como se recordará, en este régimen de tiempos la dinámica está dada por la aproximación SEXP (vista en la sección 1.11.1), y en consecuencia la dinámica es más exacta a tiempo medios y tiempos largos.

APÉNDICE C

---

ARTÍCULO ENVIADO A *PHYSICS AND  
CHEMISTRY OF LIQUID*

---

## An explicit expression for the static structure factor for a multi-Yukawa fluid: the one-component case

Ó. Vázquez-Rodríguez<sup>a,b</sup> and H. Ruiz-Estrada<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Facultad de Ingeniería, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México; <sup>b</sup>Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México

### ABSTRACT

By using the mean spherical approximation, we obtain an analytical expression for the static structure factor (SSF) for a monodisperse system of particles interacting through a potential given by a hard-sphere contribution and  $M$  Yukawa terms. This expression depends on scaling matrix  $\Gamma$ , which is determined by solving a set of nonlinear equations. Our theoretical results show that using three Yukawa terms in the closure relation greatly improves the accuracy when compared with hypernetted-chain closure and Monte Carlo simulation data, which display a secondary low- $k$  peak in the SSF, due to the formation of an intermediate range order structure governed by a short-range attraction and a long-range repulsion. We discuss the appearance of such a peak in terms of the microstructure order given by the radial distribution function. Following the original proposal made by Waisman (Mol Phys. 1973; 25:45–48), we give an explicit expression that improves the structural properties of a hard-sphere system.

### ARTICLE HISTORY

Received 21 September 2015  
Accepted 5 January 2016

### KEYWORDS

Multi-Yukawa fluid; mean spherical approximation (MSA); static structure factor; radial distribution function; potential short-range attraction and long-range repulsion; intermediate range order (IRO) structure

## 1. Introduction

The classical statistical mechanics of fluids requires an effective pair potential to adequately represent a real system and, consequently, to be able to predict the structure and thermodynamic behavior of the system.[1] A model effective potential of special interest and useful is represented by hard spheres plus Yukawa tails. This model has been applied to study a wide range of fluids as simple liquids, electrolytes, molten salts, liquid metals, dense plasma, colloidal dispersions, micelles, and microemulsions and for predicting the liquid–glass ideal transition.[2–7]

Since the Ornstein–Zernike (OZ) equation can be solved for a Yukawa model in the mean spherical approximation (MSA),[8–10] it is possible to obtain an analytic expression for the static structure factor (SSF). For multi-Yukawa fluid mixtures with factorizable coefficients, the SSF has been calculated by Ginoza *et al.* [11], and by Blum *et al.* [12] using Laplace transform. In addition, using the Baxter factorization, Cruz-Vera *et al.* calculated the SSF for two Yukawa terms with an arbitrary number of components,[13] while for the case of one-component two-Yukawa fluid, Liu *et al.* obtained the SSF applied Høye's approach.[14,15]

The SSF is an important quantity in the study of physics of atomic liquids, charged colloids, and globular proteins in solution. In particular, the theoretical structure factor of a two-Yukawa fluid, obtained by Liu *et al.* [15], has been used for fitting small-angle neutron-scattering (SANS) intensity distribution; it also has been applied to study lysozyme solutions.[16,17] Moreover, the

analytical SSF has been used as input in mode coupling approach to determine structurally arrested states,[18] as well as in the formalism of the generalized Langevin equation.[6]

The main result of this article is the determination of an analytical expression for the SSF for a one-component fluid using a model consisting of a hard-sphere contribution plus  $M$  Yukawa terms. This is done using the Baxter factorization for multi-Yukawa closure solution given by Blum *et al.* as a function of the Ginoza scaling parameter  $\Gamma$ . [10,19] In addition, we use an iterative Newton–Raphson method with finite difference to determine the physically meaningful root of the scaling diagonal matrix. The remaining of this article is organized as follows: in Section 2, the Blum solution for a one-component fluid with a multi-Yukawa closure is reviewed [10,20]; in Section 3, the explicit calculation of the SSF for this closure is shown. Some results for the analytical SSF are shown in Section 4 for a system modeled by a short-range attractive and long-range repulsive potential, represented by two or more Yukawa terms; regarding these results, we discussed the formation of intermediate range order (IRO) peak that occurs due to the presence of a short-range attractive and long-range repulsive potential. Section 5 gives our conclusions, and in the Appendices we summarize the relevant expressions that allow us to improve the properties of a hard-sphere system, and the used method to find the scaling matrix involved in the calculation of the reported results.

## 2. Theory

In the theory of simple liquids, the direct correlation function,  $c(r)$ , is defined in terms of the total correlation function,  $h(|\mathbf{r}|)$ , through the OZ equation [1]:

$$h(|\mathbf{r}|) = c(r) + \rho \int c(|\mathbf{s}|)h(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|)d\mathbf{s}, \quad (1)$$

where  $h(r) = g(r) - 1$ ,  $g(r)$  is the radial distribution function (RDF), which is proportional to the probability density of finding a particle at a distance  $r$  from a particle situated at the origin of coordinates, and  $\rho$  is the number density of the hard-core particles. The solution of the OZ equation for a closure of  $M$  Yukawa terms with factorizable coefficients,

$$c(r) = \sum_{n=1}^M K^{(n)} \delta^{(n)} e^{-z_n(r-\sigma)} / r, \quad r > \sigma, \quad (2)$$

together with the exact excluded-volume condition,  $h(r) = -1$  for  $r < \sigma$ , was first found by Blum *et al.* in terms of the Ginoza scaling parameter,[10,19] using the Weiner–Hopf–Baxter factorization method.[21] In Equation (2),  $K^{(n)}$  and  $z_n$  are the closure parameters calculated for the system under consideration by means of the MSA in such a way that  $c(r) = -\beta u(r)$  for  $r > \sigma$ , where  $u(r)$  is the pair potential,  $\sigma$  is the effective diameter of the hard-core particles,  $\beta^{-1} = k_B T$ ,  $k_B$  is Boltzmann’s constant, and  $T$  is the absolute temperature. Now, in the Generalization of the MSA (GMSA),  $K^{(n)}$  and  $z_n$  are determined by imposing a thermodynamic consistency condition through the calculation of some known state property.[8,22] The factors  $\delta^{(n)}$  are quantities arising in the solution for the case of mixtures [10] and, in this work, they will be taken only as auxiliary mathematical parameters and, in general, it will be assumed that  $\delta^{(n)} = 1$  for all elements  $n = 1, 2, \dots, M$ .

Equation (1), written in Fourier space and using Baxter’s factorization,[10,21] is:

$$S(k) = 1 + \rho \hat{h}(k) = [1 - \rho \hat{c}(k)]^{-1} = [\tilde{Q}(k)\tilde{Q}(-k)]^{-1}, \quad (3)$$

where  $S(k)$  is the SSF, and  $\hat{h}(k)$  and  $\hat{c}(k)$  are the Fourier transforms of  $h(r)$  and  $c(r)$ , respectively. The Baxter factor  $\tilde{Q}(k)$  is given by

$$\tilde{Q}(k) = 1 - \rho \int_0^\infty Q(r) e^{ikr} dr, \quad (4)$$

and  $\tilde{Q}(-k)$  is the complex conjugate of  $\tilde{Q}(k)$ .

The solution for  $Q(k)$  or  $Q(r)$  has been discussed in [10,20] and has been found as

$$Q(r) = Q^0(r) + \sum_{n=1}^M D^{(n)} e^{-z_n r}, \quad 0 < r, \quad (5)$$

where  $Q^0(r) = 0$  for  $r > \sigma$ , and

$$Q^0(r) = \frac{1}{2} A r(r - \sigma) + \mathcal{B}(r - \sigma) + \sum_{n=1}^M C^{(n)} (e^{-z_n r} - e^{-z_n \sigma}), \quad \text{for } r < \sigma; \quad (6)$$

also

$$D^{(n)} = -\delta^{(n)} a^{(n)} e^{z_n \sigma}. \quad (7)$$

The coefficients appearing in the above equations may be written as:

$$A = A^{HS} + \frac{\pi}{\Delta} \sum_{n=1}^M P^{(n)} a^{(n)}, \quad (8)$$

$$\mathcal{B} = \mathcal{B}^{HS} + \sum_{n=1}^M \Delta^{(n)} a^{(n)}, \quad (9)$$

$$C^{(n)} = \left( \delta^{(n)} - \frac{\hat{B}^{(n)}}{z_n} e^{-z_n \sigma} \right) a^{(n)} e^{z_n \sigma}, \quad (10)$$

$$a^{(n)} = - \sum_{m=1}^M \mathcal{M}_{nm}^{-1} \prod^{(m)}. \quad (11)$$

The quantities labeled with the superscript 'HS' are the contributions of the hard-sphere repulsion and have the form

$$A^{HS} = \frac{2\pi}{\Delta^2} (1 + 2\eta), \quad (12)$$

$$\mathcal{B}^{HS} = \frac{\pi}{\Delta} \sigma, \quad (13)$$

with

$$\Delta = 1 - \eta. \quad (14)$$

where  $\eta = \pi\rho\sigma^3/6$  is the reduced density or volume fraction.

Furthermore,

$$\begin{aligned} \hat{B}^{(n)} &= 2\pi e^{z_n \sigma} \rho \int_0^\infty dr r g(r) e^{-z_n r} \\ &= \prod^{(n)} - (1 + z_n \sigma) \Delta^{(n)} - \frac{\pi}{2\Delta} \sigma P^{(n)}, \end{aligned} \quad (15)$$

$$P^{(n)} = \rho \sigma X^{(n)} - \frac{\Delta}{\pi} z_n \Delta^{(n)}, \quad (16)$$

$$\Delta^{(n)} = - \frac{2\pi}{z_n^2 \Delta} \rho \left[ \left( \frac{z_n \sigma}{2} + \frac{3\eta}{\Delta} \right) X^{(n)} + X^{(n)} - \sigma \prod^{(n)} \right], \quad (17)$$

and

$$X^{(n)} = \delta^{(n)} + \frac{\hat{B}^{(n)}}{z_n} (1 - e^{-z_n \sigma}) + \sigma \Delta^{(n)}. \quad (18)$$

The elements of the matrix  $\mathcal{M}$  appearing in the Equation (11) are given by

$$\mathcal{M}_{nm} = \frac{\rho}{z_n + z_m} \left[ X^{(n)} \left( X^{(m)} z_m - \prod^{(m)} \right) + \prod^{(n)} X^{(m)} \right]. \quad (19)$$

Now, in the case of the closure of  $M$  Yukawa terms with factorizable coefficients, the symmetry conditions for the direct correlation function imply that  $Q(r)$  must be symmetric in the origin and, therefore, that  $\prod^{(n)}$  must be proportional to  $X^{(n)}$ . The most convenient scaling relation which may be used to obtain this proportionality comes from Equation (11) [10]

$$\prod^{(n)} = - \sum_{m=1}^M \Gamma_{nm} X^{(m)}, \quad (20)$$

where  $\Gamma_{mn}$  are the elements of the scaling matrix  $\Gamma$ , which has dimensions  $M \times M$ . Hence, from Equations (15) and (18),  $X^{(n)}$  can now be written as [10,20]

$$X^{(n)} = \sum_{m=1}^M \mathcal{N}_{nm}^{-1} \delta^{(m)}, \quad (21)$$

where  $\mathcal{N}_{nm}^{-1}$  are elements of the inverse matrix  $\mathcal{N}$ , and this matrix has elements

$$\mathcal{N}_{nm} = \delta_{nm} \mathcal{I}^{(m)} + \mathcal{J}^{(n)} \Gamma_{nm}, \quad (22)$$

with

$$\mathcal{I}^{(n)} = 1 - \frac{6\eta}{\Delta} \phi_1(z_n \sigma) - \frac{12\eta}{\Delta^2} (1 + 2\eta) \psi_1(z_n \sigma), \quad (23)$$

$$\mathcal{J}^{(n)} = \sigma \phi_0(z_n \sigma) - \sigma \frac{12\eta}{\Delta} \psi_1(z_n \sigma), \quad (24)$$

and

$$\begin{aligned} \phi_0(x) &= (1 - e^{-x})/x, \\ \psi_1(x) &= (1 - x/2 - (1 + x/2)e^{-x})/x^3, \\ \phi_1(x) &= x\psi_1 - \phi_0(x)/2. \end{aligned} \quad (25)$$

Using the expression for  $Q(r)$  in the Yukawa closure (see Equation (2)), it may be seen that the closure condition is equivalent to the following equation [20]:

$$2\pi\rho K^{(n)} X^{(n)} + z_n a^{(n)} \rho \left( 1 + \sum_{m=1}^M \frac{\rho X^{(m)} a^{(m)}}{z_n + z_m} \right) = 0. \quad (26)$$

The expression for the scaling matrix  $\Gamma$  may be obtained from Equation (26) when it complemented by the set of  $M(M - 1)$  equations obtained from the symmetry conditions in the origin for the direct correlation function and also from the symmetry conditions for the contact pair correlation function. These symmetry conditions, in matrix notation, are given by [10]

$$\Gamma \mathcal{M}^T = \mathcal{M} \Gamma^T, \quad \text{and} \quad (27)$$

$$(\mathbf{I} + \mathbf{z}\Gamma^{-1})\mathcal{M} = \mathcal{M}^T \left( \mathbf{I} + [\Gamma^T]^{-1} \mathbf{z} \right), \quad (28)$$

where  $\mathbf{I}$  is the identity matrix and  $\mathbf{z}$  is a diagonal matrix whose diagonal elements are given by  $z_n$ .

Within the Yukawa closure, the term  $\hat{B}^{(n)}$  denotes the excess internal energy [10] and, consequently, the contact pair correlation function may be written as [9,10]

$$2\pi g(\sigma^+) = 2\pi g^{(HS)}(\sigma^+) + \sum_n \left( \prod^{(n)} - z_n X^{(n)} \right) a^{(n)}, \quad (29)$$

and the inverse of the compressibility, via the fluctuation theorem, as [9]

$$\frac{\beta}{\rho} \kappa^{-1} = \frac{\partial \beta p}{\partial \rho} = 1 - \hat{c}(k=0) = \left( \frac{A}{2\pi} \right)^2, \quad (30)$$

where  $p$  is the pressure and  $g^{(HS)}(\sigma^+)$  is the contact pair correlation function in the PY approximation, given by [23]

$$g^{(HS)}(\sigma^+) = (1 + \eta/2)/\Delta^2. \quad (31)$$

### 3. Static structure factor in the Yukawa closure: general case for a one-component fluid

In this section, we obtain an analytical expression for the SSF of a one-component fluid in the general case of a Yukawa closure of  $M$  terms. For convenience, from here onwards, we will take dimensionless quantity for wave number  $k \equiv k\sigma$  and for the parameter  $z_n \equiv z_n\sigma$ , and we will write the number density as  $\rho = 6\eta/(\pi\sigma^3)$ .

The explicit expression for the SSF is obtained by solving the integrals defined in Equations (4) and (5). These results are substituted in Equation (3), and after some mathematical manipulation, we obtain that the SSF may be written as

$$1/S(k) = \left[ \tilde{Q}_{HS_R}(k) + \sum_{n=1}^M \tilde{Q}_{Y_R}^{(n)}(k) \right]^2 + \left[ \tilde{Q}_{HS_I}(k) + \sum_{n=1}^M \tilde{Q}_{Y_I}^{(n)}(k) \right]^2, \quad (32)$$

If we neglect all the quantities in the right-hand side of Equation (32) except those having the subindex 'HS', which are given by

$$\tilde{Q}_{HS_R}(k) = 1 + \frac{3\eta}{\chi\Delta^2} \{ (1 - \eta)q_1(\chi) + (1 + 2\eta)q_2(\chi) \}, \quad (33)$$

$$\tilde{Q}_{HS_I}(k) = \frac{3\eta}{\Delta^2} \{ (1 + 2\eta)q_3(\chi) + (1 - \eta)[q_1(\chi) - q_2(\chi)] \}, \quad (34)$$

we will be left with the expression for the SSF in the Percus–Yevick (PY) approximation for a hard-sphere system.[23] This result may be obtained in the limit  $K^{(n)} \rightarrow 0$  for all  $n$ . In addition,  $\chi = k/2$ .

On the other hand, the two remaining terms in Equation (32), expressed by the summation symbols, contain information corresponding to the Yukawa closure of  $n = 1, 2, \dots, M$  terms. There,

$$\tilde{Q}_{Y_R}^{(n)}(k) = \frac{3\eta}{2\Delta} \frac{a^{(n)}}{\pi\sigma^2\chi} \left\{ 2(1 - \eta)\sigma\Delta^{(n)}q_1(\chi) + \pi\sigma^2P^{(n)}q_2(\chi) - 4\Delta \frac{\chi}{(z_n^2 + 4\chi^2)} \left[ q_4(\chi, z_n)\mathcal{Q}^{(n)}(\chi) - (X^{(n)} - \sigma\Delta^{(n)})q_5(\chi, z_n)\sin(\chi) \right] \right\}, \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_{Y_i}^{(n)}(k) = \frac{3\eta a^{(n)}}{2\Delta \pi \sigma^2} \left\{ \pi \sigma^2 P^{(n)} q_3(\chi) + 2(1 - \eta) \sigma \Delta^{(n)} [q_1(\chi) - q_2(\chi)] \right. \\ \left. + 4\Delta \frac{1}{(z_n^2 + 4\chi^2)} \left[ q_5(\chi, z_n) \mathcal{Q}^{(n)}(\chi) + (X^{(n)} - \sigma \Delta^{(n)}) q_4(\chi, z_n) \sin(\chi) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (36)$$

The coefficient  $\mathcal{Q}^{(n)}(\chi)$  appearing in the above equations is defined as

$$\mathcal{Q}^{(n)}(\chi) = (X^{(n)} - \sigma \Delta^{(n)}) \cos(\chi) + \left( \sigma \Delta^{(n)} + \frac{1}{2\Delta} \pi \sigma^2 P^{(n)} + z_n X^{(n)} - \sigma \prod^{(n)} \right) j_0(\chi). \quad (37)$$

Also,

$$\begin{aligned} q_1(x) &= x j_0^2(x), \\ q_2(x) &= j_1(x) \cos(x), \\ q_3(x) &= j_0(x) j_1(x), \\ q_4(x, z_n) &= 2x^2 j_0(x) - z_n \cos(x), \\ q_5(x, z_n) &= z_n x j_0(x) + 2x \cos(x), \end{aligned} \quad (38)$$

where  $j_0(x)$  and  $j_1(x)$  are the spherical Bessel functions of order zero and one, respectively:

$$\begin{aligned} j_0(x) &= \sin(x)/x, \\ j_1(x) &= \sin(x)/x^2 - \cos(x)/x. \end{aligned} \quad (39)$$

Our explicit result for the SSF is more general than that obtained by Liu *et al.*, [15] because they considered only two Yukawas in the closure relation. Furthermore, our result depends on the solution for the scaling matrix  $\Gamma$  given in Equation (26) and the symmetry relations (Equations (27) and (28)). In [Appendix B](#), we will provide a brief explanation of the algorithm used to obtain this scaling parameter. It is worth mentioning that, at least in principle, the general expression for the SSF of mixtures with two Yukawa-type terms given by Cruz-Vera *et al.* [13] should be reduced to our result if one takes a simple liquid with  $M = 2$ .

### 3.1 Reduction to the case of one Yukawa

In the case of one Yukawa, we take  $M = 1$  as the upper limit of the summations in Equation (32). It may be noticed that some of the coefficients will be appreciably simplified. For example, the scaling relation, Equation (20), reduces to

$$\sigma \prod^{(1)} = -\gamma X, \quad (40)$$

where we have used that  $\Gamma_{11} = \gamma/\sigma$  and  $X = X^{(1)}$ . The equation defining the coefficient  $a^{(1)}$  now reads as

$$\frac{a^{(1)}}{\pi \sigma^2} = \frac{\gamma}{3\eta X}. \quad (41)$$

Additionally, the Yukawa closure, given by Equation (26), reduces to

$$-6\eta K X^2 = \gamma^2 + z\gamma, \quad (42)$$

which is equal to the relation given by Ginoza for the one-Yukawa closure, [24] with  $K = K^{(1)}/\sigma$ ,  $z = z_1\sigma$ , and

$$X = \frac{1}{\mathcal{J}\gamma + \mathcal{I}}, \quad (43)$$

where

$$\begin{aligned} \mathcal{J} &= \phi_0(z) - \frac{12\eta}{\Delta} \psi_1(z), \\ \mathcal{I} &= 1 - \frac{6\eta}{\Delta^2} [\phi_1(z)\Delta + 2(1 + 2\eta)\psi_1(z)]. \end{aligned} \quad (44)$$

Other quantities appearing in the expression for the SSF reduce to the following:

$$\sigma\Delta^{(1)} = -\frac{12\eta}{\Delta} \frac{1}{z^2} \left( 1 + \gamma + \frac{z}{2} + \frac{3\eta}{\Delta} \right) X, \quad (45)$$

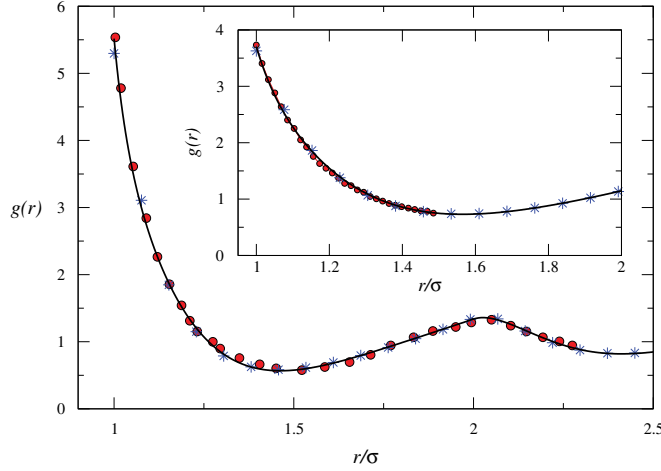
$$\pi\sigma^2 P^{(1)} = 12\eta \frac{1}{z} \left( 1 + \gamma + z + \frac{3\eta}{\Delta} \right) X. \quad (46)$$

As it may be noticed, the SSF for one Yukawa has the same algebraic structure as in the general case, but some of the quantities appearing in its expression are simplified considerably and now depend on the solution for the scaling parameter  $\gamma$  satisfying Equation (42). The physical solution for this parameter is quickly obtained by the fixed-point iterative method assuming  $\gamma = 0$  (if  $z \neq 0$ ) as initial value for the iteration. The result obtained for the SSF by analytical reduction to the case of one Yukawa is equivalent to the expressions reported by Herrera *et al.* [25] and by Arai.[26]

#### 4. Results and discussion for the static structure factor

Let us start by mentioning that the MSA is asymptotically exact at high densities; however, it does not satisfy the asymptotic limit of low densities. This deficiency can be corrected by Yukawa closure through a thermodynamic consistency criterion, such correction is called the GMSA. As a first attempt, a method to improve the HS model within the PY approximation [23] is due to Waisman parametrization.[8] Therefore, one of the initial motivations of this work has been to find the parameters that correct such a deficiency. Waisman scheme is based on the fact that the Carnahan–Starling equation of state describes appropriately the data simulation for the hard-sphere model. Following Waisman, we will illustrate the correction to the system of hard spheres by using the equations for one Yukawa (see Appendix A for details). The corresponding explicit parameters  $K(\eta)$  and  $z(\eta)$  of the single Yukawa are calculated according to Equations (A5) and (A6), respectively. Figure 1 shows our results for the RDF compared to Monte Carlo (MC) simulation data [27,28] and with integral equation theories. To obtain the RDF we use Equation (A1) given in Ref. [29]. Figure 1, we see that there is good agreement with MC simulation and the Rogers–Young (RY) closure.[30] In general, we observe that the behavior of the RDF obtained through of the parameters that correct the deficiencies of the PY approximation, are in good agreement with Barker and Henderson’s simulation data [31] and the RY closure. It should be noted that for the hard-sphere model, the GMSA is more accurate than the results of the RY when both are compared with simulation results. This is because in the first, the equation of state and the contact value of the RDF of the MSA match the corresponding equations of Carnahan–Starling (CS), while the second is thermodynamically self-consistent, but excluding the CS equation.

The idea to obtain a reliable reference system for the hard-sphere model is to improve the prediction at high densities considering some perturbative theory, or also to calculate the bridge function for the HS system in the liquid state integral equation theory. Alternatively, it may be used in the liquid–glass transition of the self-consistent generalized Langevin equation theory of colloidal dynamics.[32]



**Figure 1.** RDF for the hard-sphere liquid for a reduced density  $\eta = 0.484$ . The solid black curve represents the results improving the PY solution, and stars stand for RY closure data. The solid circles stand for MC simulation data.[27] In the inset, we plot the RDF for a reduce density  $\eta = 0.4$ , here the solid circle are the MC simulation data from Ref. [28].

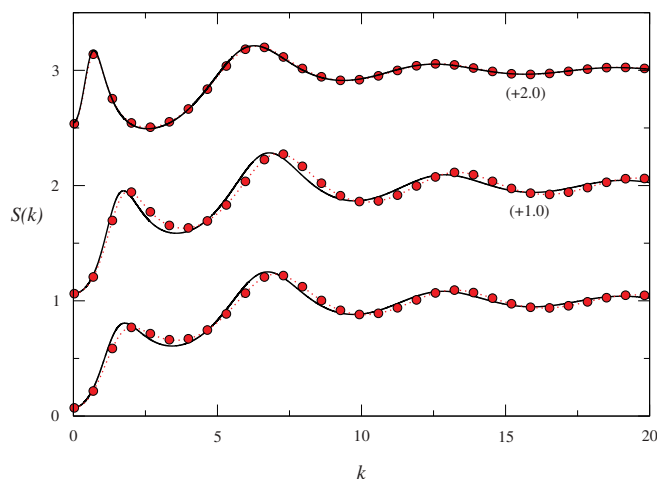
In recent years, there has been a considerable number of investigations of colloidal dispersion having both a short-range attraction and long-range screened Coulomb repulsion.[33–36] Such type of interaction can be found in many charged colloidal system, such as proteins, globular proteins, and weakly charged colloids in a low dielectric constant solvent with added nonadsorbing polymers to induce an attraction depletion mechanism. Recently, SANS and small angle X-ray scattering experiments reveal new peaks in the structure of colloidal and lysozyme systems. [15,17,35–38] For these systems, has been shown the existence of equilibrium cluster, where the low- $k$  peak was attributed to a cluster–cluster interaction.[37,38] However, the presence of a scattering peak at a low- $k$  value does not directly indicate the presence of a cluster state as commonly defined. Recently, this low- $k$  peak has been related with the formation of IRO between scattering centers in a sample, of which, a structured fluid consisting of clusters of particles is only one specific scenario,[35] and therefore, the IRO peak not merely has the feature to indicate the correlation between clusters particles, rather, contains information on the correlation between monomers and the particles in cluster as well as their cross-correlation,[33] and has no direct relation with the formation of equilibrium clusters in a solution.[33,35,36]

In the integral equation theory of liquid state, the SSF in the MSA with two Yukawa terms slightly underestimate the height of the monomers peak and the IRO peak [34]; therefore, it has been increasingly evident that double Yukawa MSA closure cannot account for these observations, [34] and accordingly three or more terms are needed. Broccio *et al.* [34] used the two-Yukawa fluid to model the effective interaction among lyophobic colloid and globular proteins in solution. The two-Yukawa fluid is composed of particles interacting with the potential

$$\beta u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ [-K^{(1)}e^{-z_1(r/\sigma-1)} + K^{(2)}e^{-z_2(r/\sigma-1)}]/r, & r \geq \sigma, \end{cases} \quad (47)$$

where  $K^{(1)}$  and  $K^{(2)}$  are the strengths of attraction and repulsion, respectively. The two-Yukawa model can be used to simulate the classic Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek (DLVO) potential, where the short-range attraction usually represents an approximation of the van der Waals force or entropic forces, whereas the long-range repulsion, to infinite dilution, represents the repulsive part the DLVO potential.

We use a third Yukawa-type term in Equation (2) to be accurate with the hypernetted-chain (HNC) closure [34,39] or MC simulation data [34]; this third term does not represent another

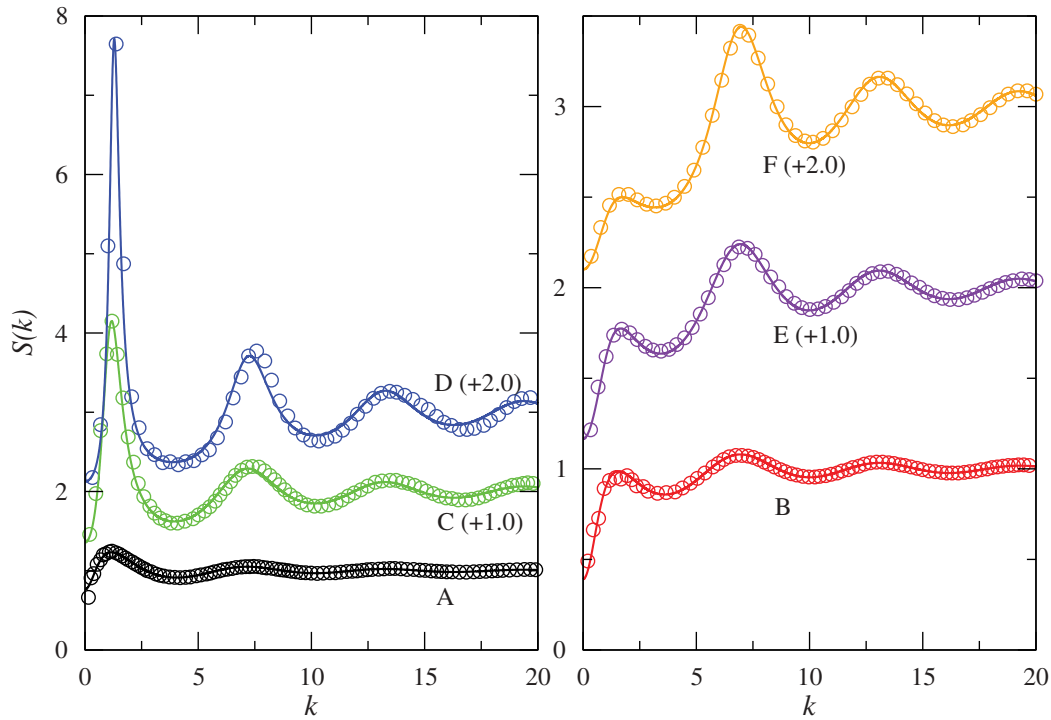


**Figure 2.** SSF are obtained from MSA analytical expression using three Yukawa terms (solid line) for a volume fraction  $\eta = 0.15$ . Each curve shown is separated by a unit on the vertical axis and represents particular potential parameters (see text for details). The solid symbols stand for HNC closure with two Yukawa terms (see Ref. [34]).

term in the pair potential given by Equation (47). Therefore, we will take  $M = 3$  in Equation (2), and the potential parameters values given by Broccio *et al.* at reduced density  $\eta = 0.15$ , where the third term in the Yukawa closure is used to modulate the height of the IRO peak, and slightly the height of the monomers peak. Figure 2 shows our results for the SSF compared to HNC closure data. This figure shows only the case in which the double Yukawa fails to reproduce quantitatively the low- $k$  peak (see Figures 3(c), 3(d) and 5(a) of Ref. [34]). The used parameters from bottom-up are  $z_1 = 8$ ,  $K^{(1)}/\sigma = 2.5$ ,  $z_2 = 0.5$ ,  $K^{(2)}/\sigma = 0.625$ , and the third term is  $z_3 = 4.5$ ,  $K^{(3)}/\sigma = 1.25$  refers to attractive strength. The same parameters for the inverse range of attraction and repulsion are used for the curve shown in the middle of Figure 2, except that the strength are  $K^{(1)}/\sigma = 3$ ,  $K^{(2)}/\sigma = 0.75$ , and  $K^{(3)}/\sigma = 1.5$ . For the last curve at the top, the parameters are  $z_1 = 2$ ,  $K^{(1)}/\sigma = 1$ ,  $z_2 = 0.5$ ,  $K^{(2)}/\sigma = 0.1$ , and the third term with parameters  $z_3 = 4.5$ ,  $K^{(3)}/\sigma = 0.4$ , refers to attractive strength. We have noticed that the inclusion of the third term does not change the position of the IRO peak for different values of the volume fraction. The values of the third Yukawa term in the MSA solution have been fixed to achieve a good agreement with HNC solution; therefore,  $K^{(3)}$  and  $z_3$  are treated as free parameters and can be adjusted to predict the structure of more accurate closure, e.g. reversed the hybridized mean spherical approximation, Zerah-Hansen, and Bemont-Bretonnet.[40–42] In the optimal case, the parameters of the third Yukawa term, in Equation (2), can be obtained numerically by imposing the thermodynamic self-consistency of the theory.

We used a third Yukawa term to improve the deficiency that is displayed by double Yukawa MSA closure to predict the IRO peak. The values of third Yukawa term have been set so as to achieve an optimal fit with computer simulation data given by Godfrin *et al.* [33] Our SSF compared with these data is shown in Figure 3. We considered, in particular, the potential parameters given by these authors:  $z_1 = 10$ ,  $K^{(1)}/\sigma = 4.444$ ,  $z_2 = 0.5$ ,  $K^{(2)}/\sigma = 0.4444$  for the left panel and  $z_1 = 10$ ,  $K^{(1)}/\sigma = 2.415$ ,  $z_2 = 0.5$ ,  $K^{(2)}/\sigma = 0.2415$  for the right panel. In all the cases shown in this figure, the inverse range of the third term in the Yukawa closure (Equation (2)) is  $z_3 = 15$ , while the values of the reduced density and strengths are expressed in this figure. It may be seen from the figure that the three-Yukawa fluid model performs well.

Godfrin *et al.* have concluded that the location of the IRO peak is, in general, not an accurate representation of inter-cluster spacing and thus from the preferred cluster size.[33] In particular, the Monte Carlo simulation of dispersions identifies four clearly different microstructures that exhibit an IRO peak: monomer dominated states, clustered, clustered percolated, and random



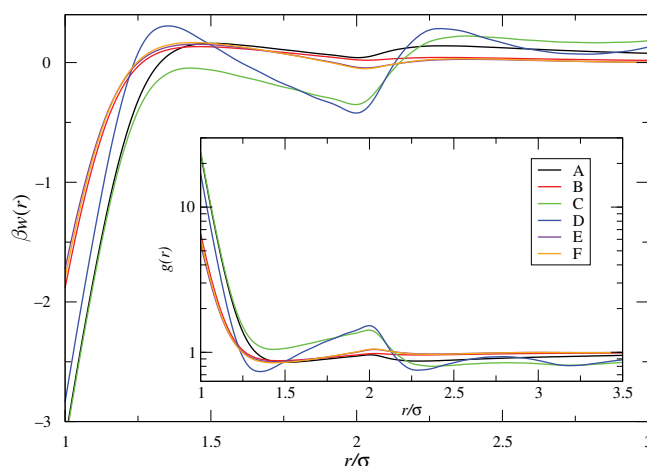
**Figure 3.** SSF are obtained from MSA analytical expression using three Yukawa terms (solid line). The open circles stand for MC simulation (see Ref. [33]). In the calculations presented in the left panel, volume fractions  $\eta = 0.01, 0.05, 0.15$  have been used, and the attractive strengths for the third Yukawa term are  $K^{(3)}/\sigma = 18.4, 19, 12.4$ , represented by black (A), green (C), and blue (D), respectively. In the right panel, the data are  $\eta = 0.05, 0.15, 0.25$  and the attractive strength are  $K^{(3)}/\sigma = 3.4, 2.4, 2.85$ , represented by red (B), violet (E), and orange (F), respectively.

percolated system. Thus, when the concentration is increased and the system is at a reduced temperature of  $T^* = 0.25$ , the magnitude of the IRO peak is an indication of the transition from a molecular fluid to a cluster fluid and then to a cluster percolated state (shown in the left panel of Figure 3 from bottom to top, respectively). However, when the system is at a  $T^* = 0.46$  and the concentration increases, the fluid goes from monomer-dominated molecular fluid to random percolated states (shown in the right panel of Figure 3 from bottom to top, respectively).

To understand better a system with IRO, it is very useful to calculate the potential of mean force

$$\beta w(r) = -\ln[g(r)]. \quad (48)$$

Figure 4 shows our results for the potential of mean force and the RDF. As can be seen from the figure, the mean force between the particles is strongly attractive at short separations (first local maximum from the left), which becomes less important with increasing the temperature (states B, F, and E). On the other hand, the potential of mean force decreases in magnitude and becomes repulsive at larger separations, as a consequence of the low value of  $S(k \rightarrow 0)$  shown in Figure 3. The results of MC simulation given by Godfrin *et al.* have pointed that the IRO of states A and B arises from the localization of monomers; this conclusion, to some extent, can be supported by the behavior of the potential of mean force or the RDF. We note that the structural order of state B is lacking at  $r/\sigma > 2$ , in contrast, the structural order of state A extends slightly beyond these distances. At short distances, we also note that both the magnitude and range of depletion attractive of state B are smaller than those of state A. These differences help us to distinguish the magnitude of the IRO peak between both states, while repulsion provides a stabilizing mechanism at larger separations; the particles of state A that can overcome the barriers



**Figure 4.** Potential of the mean force and the RDF obtained from MSA analytical expression using three Yukawa terms. The parameters and the symbols are same as in Figure 3.

at  $r/\sigma \approx 2.2$  and at  $r/\sigma \approx 1.4$  and fall into an attractive potential well are more bound than those of state B, because the short-range attractions between monomers particles become more dominant at reduced temperature of  $T^* = 0.25$ . Therefore, this mechanism explains why the maximum of the depletion region moves to higher distances, and also explains the enhancement of values of the RDF at contact, for state A.

In the case of states E and F, Godfrin *et al.* have concluded that the IRO peak is due to random percolate structure from the aggregation of monomers and small polydisperse clusters that eventually span the system. The RDFs of these states are almost similar to RDF of state B, except by broad peak at  $r/\sigma \approx 2$  that indicates that there is a slight depletion zone as shown in the potential of mean force, probably due to the increase of the volume fraction, forcing all particles staying close to each other or to formation of a cluster. The magnitude of the IRO peak is smaller than the other equilibrium states due to high temperature and increasing volume fraction, causing a greater structural disorder on the IRO length scale.

The RDF of states C and D shows a structural order quantitatively different from other states. This structural order are shown by a pronounced minimum near of  $r/\sigma = 1.35$  and  $r/\sigma = 2.25$ , increased considerably the repulsive barrier in the potential of mean force that resulting in depletion zones, due that the system has a low temperature and an increasing the volume fraction. Thus, the magnitude of IRO peak is increased, denoting that the depletion zone at short separation and at  $r/\sigma \approx 2$  increases at high volume fraction. In Ref. [33], the authors have mentioned that the states C and D are equilibrium cluster; the clusters are formed at low temperature and become more abundant with increasing volume fraction. They hypothesize that the existence of clustered states can be characterized by an IRO peak of magnitude higher than three. Also, they concluded that state C is a cluster state, while state D is a cluster percolate state.[33] As it may be seen, the potential of mean force (or the RDF) for both states shows differences, particularly, at short separations the state C shows a double depletion attraction region, extending to a distance beyond the diameter of the reference particle. Therefore, cluster results from the delicate balance of a short-range attraction and a long-range repulsion. The attraction among particles favors the formation of cluster, while bulk aggregation is prevented by the long-range repulsion which increases with cluster size due to the increasing charge of the cluster (repulsive part) that provides a stabilization mechanism.[36] However, the increasing concentration causes transition of the cluster state (C) to percolated state (D).[33] The potential of mean force of state D (cluster percolated state) has the feature of being the most repulsive at short and middle distances. Therefore,

particles or the cluster particles of state D can overcome the repulsive barriers and fall into an attractive potential well to stay together. Cluster particles within this well can only hardly go out, and presumably, at this lower temperature, the long-range repulsion leads to a preferred length scale that sets the microstructure of the percolate state in a system with IRO. Therefore, the structure with large oscillation as indicated by the first maximum of the RDF is responsible for the formation the IRO peak in the states C and D. As a result, cluster–cluster correlations become more and more important and eventually they induce an arrest transition in materials like gels.[33,36]

## 5. Conclusions

In this work, we have obtained an analytical expression for the SSF, Equation (32), of a one-component fluid using a closure of  $M$  Yukawa terms within the MSA. This expression is a generalization of the SSF obtained by Liu *et al.* [15], but unlike these authors, our expression is written in terms of a scaling parameter matrix. The numerical values of this matrix are determined through an efficient iterative method for solving the set of nonlinear equations given by the closure condition, Equation (26); see [Appendix B](#).

From our expression for the SSF, the solution of the two-Yukawa fluid progressively fails to reproduce the low- $k$  portion when increasing the attraction strength.[34] By using three Yukawa tails, we have improved these deficiencies and we have found good agreement with the HNC closure and Monte Carlo simulation data. Therefore, another important objective of this article was to present a formulation explicit and simple, such that the Yukawa parameters of the closure relation allow us to go beyond the MSA approximation, and thus represent some kind of system, such as lyophobic colloids or globular proteins in solution.

In summary, we believe that the combination of the MSA with appropriate parameters is able to be compared with another closure or computer simulation, or (in some cases) with experiments in certain regions of the thermodynamic state space. Therefore, the Yukawa closure may be taken as a convenient reference model in perturbative studies in the theory of liquids, as well as in the study of liquid metals or in the ideal glass transition, which we will discuss in a future work.

## Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

## Funding

OV-R's work was supported by the Mexican Council of Science and Technology (CONACyT, Mexico) through grant number 195594.

## References

- [1] Hansen JP, McDonald IR. Theory of simple liquids. 3rd ed. Burlington (MA): Academic Press; 2006.
- [2] Rosenfeld Y. Free energy model for inhomogeneous fluid mixtures: Yukawa-charged hard spheres, general interactions, and plasmas. *J Chem Phys.* 1993;98(10):8126–8148. DOI:10.1063/1.464569.
- [3] Shukla K, Rajagopalan R. Stability diagrams for colloidal dispersions with attractive interactions: an analytical approximation. *Colloids Surf A.* 1993;79(2–3):249–262. DOI:10.1016/0927-7757(93)80179-I.
- [4] Kalyuzhnyi Y, Cummings P. Phase diagram for the Lennard-Jones fluid modelled by the hard-core Yukawa fluid. *Mol Phys.* 1996;87(6):1459–1462.
- [5] Bouaskarne M, Amokrane S, Regnaut C. Hard core Yukawa fluid with temperature and density dependent interaction: phase diagram of the AOT/water/decane microemulsion. *J Chem Phys.* 1999;111(5):2151–2156. DOI:10.1063/1.479485.
- [6] Ramírez-González PE, Vizcarra-Rendón A, de J Guevara-Rodríguez F, et al. Glass–liquid–glass reentrance in mono-component colloidal dispersions. *J Phys Condens Matter.* 2008;20(20):205104.

- [7] Bergenholtz J, Fuchs M. Nonergodicity transitions in colloidal suspensions with attractive interactions. *Phys Rev E*. 1999 May;59:5706–5715. DOI:10.1103/PhysRevE.59.5706.
- [8] Waisman E. The radial distribution function for a fluid of hard spheres at high densities. *Mol Phys*. 1973;25(1):45–48. DOI:10.1080/00268977300100061.
- [9] Blum L, Hoyer JS. Solution of the Ornstein-Zernike equation with Yukawa closure for a mixture. *J Stat Phys*. 1978;19(4):317–324. DOI:10.1007/BF01011750.
- [10] Blum L, Vericat F, Herrera-Pacheco JN. On the analytical solution of the Ornstein-Zernike equation with Yukawa closure. *J Stat Phys*. 1992;66:249–262. DOI:10.1007/BF01060067.
- [11] Ginoza M, Yasutomi M. Analytical structure factors for colloidal fluids with size and interaction polydispersities. *Phys Rev E*. 1998;58(3):3329–3333. DOI:10.1103/PhysRevE.58.3329.
- [12] Blum L, Arias M. Structure of multi-component/multi-Yukawa mixtures. *J Phys Condens Matter*. 2006 Sep;18(36):S2437–S2449.
- [13] Cruz-Vera A, Herrera JN. Static structure factor for a fluid with interaction of hard spheres plus two Yukawa tails. *Physica A*. 2008 Oct;387(23):5696–5706. DOI:10.1016/j.physa.2008.06.024.
- [14] Hoyer J, Stell G, Waisman E. Ornstein-Zernike equation for a two-Yukawa  $c(r)$  with core condition. *Mol Phys*. 1976;32(1):209–230. DOI:10.1080/00268977600101731.
- [15] Liu Y, Chen W-R, Chen S-H. Cluster formation in two-Yukawa fluids. *J Chem Phys*. 2005;122(4):044507. DOI:10.1063/1.1830433.
- [16] Shukla A, Mylonas E, Di Cola E, et al. Absence of equilibrium cluster phase in concentrated lysozyme solutions. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2008;105(13):5075–5080. DOI:10.1073/pnas.0711928105.
- [17] Liu Y, Fratini E, Baglioni P, et al. Effective long-range attraction between protein molecules in solutions studied by small angle neutron scattering. *Phys Rev Lett*. 2005 Sep;95:118102. DOI:10.1103/PhysRevLett.95.118102.
- [18] Wu J, Liu Y, Chen W-R, et al. Structural arrest transitions in fluids described by two Yukawa potentials. *Phys Rev E*. 2004 Nov;70:050401. DOI:10.1103/PhysRevE.70.050401.
- [19] Ginoza M. Solution of Ornstein-Zernike equation for a mixture of hard spheres with Yukawa closure: the case of factorizable coefficients. *J Phys Soc Jpn*. 1986;55(1):95–101. DOI:10.1143/JPSJ.55.95.
- [20] Blum L, Hernando JA. Yukawa fluids: a new solution of the one component case. *Condens Matter Phys*. 2003;6(3):447–458. DOI:10.5488/CMP.6.3.447.
- [21] Hoyer J, Blum L. Solution of the Yukawa closure of the Ornstein-Zernike equation. *J Stat Phys*. 1977;16(5):399–413. DOI:10.1007/BF01013184.
- [22] Hoyer J, Stell G. Ornstein-Zernike equation with core condition and direct correlation function of Yukawa form. *Mol Phys*. 1976;32(1):195–207. DOI:10.1080/00268977600101721.
- [23] Wertheim MS. Exact solution of the Percus-Yevick integral equation for hard spheres. *Phys Rev Lett*. 1963 Apr;10:321–323. DOI:10.1103/PhysRevLett.10.321.
- [24] Ginoza M. Simple MSA solution and thermodynamic theory in a hard-sphere Yukawa system. *Mol Phys*. 1990;71(1):145–156. DOI:10.1080/00268979000101701.
- [25] Herrera JN, Cummings PT, Ruiz-Estrada H. Static structure factor for simple liquid metals. *Mol Phys*. 1999;96(5):835–847. DOI:10.1080/00268979909483021.
- [26] Arai T, Arisawa T, Yokoyama I. Correlation entropies of the hard sphere fluid based on the generalized mean spherical approximation due to Waisman. *Physica B*. 1999;270(1–2):52–59. DOI:10.1016/S0921-4526(99)00164-7.
- [27] Barker JA, Henderson D. Theories of liquids. *Annu Rev Phys Chem*. 1972;23(1):439–484. DOI:10.1146/annurev.pc.23.100172.002255.
- [28] Méndez-Alcaraz J, Chávez-Páez M, D’Aguanno B, et al. Structural properties of colloidal suspensions. *Physica A*. 1995;220(1–2):173–191. DOI:10.1016/0378-4371(95)00112-K.
- [29] Heinen M, Holmqvist P, Banchio AJ, et al. Pair structure of the hard-sphere Yukawa fluid: an improved analytic method versus simulations, rogers-young scheme, and experiment. *J Chem Phys*. 2011;134(4):044532. DOI:10.1063/1.3524309.
- [30] Rogers FJ, Young DA. New, thermodynamically consistent, integral equation for simple fluids. *Phys Rev A*. 1984 Aug;30:999–1007. DOI:10.1103/PhysRevA.30.999.
- [31] Barker J, Henderson D. Monte Carlo values for the radial distribution function of a system of fluid hard spheres. *Mol Phys*. 1971;21(1):187–191. DOI:10.1080/00268977100101331.
- [32] Yeomans-Reyna L, Chávez-Rojas MA, Ramírez-González PE, et al. Dynamic arrest within the self-consistent generalized Langevin equation of colloid dynamics. *Phys Rev E*. 2007 Oct;76:041504. DOI:10.1103/PhysRevE.76.041504.
- [33] Godfrin PD, Castañeda-Priego R, Liu Y, et al. Intermediate range order and structure in colloidal dispersions with competing interactions. *J Chem Phys*. 2013;139(15):154904. DOI:10.1063/1.4824487.
- [34] Broccio M, Costa D, Liu Y, et al. The structural properties of a two-Yukawa fluid: simulation and analytical results. *J Chem Phys*. 2006;124(8):084501. DOI:10.1063/1.2166390.

- [35] Liu Y, Porcar L, Chen J, et al. Lysozyme protein solution with an intermediate range order structure. *J Phys Chem B*. 2011;115(22):7238–7247. DOI:10.1021/jp109333c.
- [36] Cardinaux F, Zaccarelli E, Stradner A, et al. Cluster-driven dynamical arrest in concentrated lysozyme solutions. *J Phys Chem B*. 2011;115(22):7227–7237. DOI:10.1021/jp112180p.
- [37] Stradner A, Cardinaux F, Schurtenberger P. A small-angle scattering study on equilibrium clusters in lysozyme solutions. *J Phys Chem B*. 2006;110(42):21222–21231. DOI:10.1021/jp0639804.
- [38] Stradner A, Sedgwick H, Cardinaux F, et al. Equilibrium cluster formation in concentrated protein solutions and colloids. *Nature*. 2004;432(7016):492–495. DOI:10.1038/nature03109.
- [39] Rushbrooke G. On the hyper-chain approximation in the theory of classical fluids. *Physica*. 1960;26(4):259–265. DOI:10.1016/0031-8914(60)90020-3.
- [40] Kim JM, Castañeda-Priego R, Liu Y, et al. On the importance of thermodynamic self-consistency for calculating clusterlike pair correlations in hard-core double Yukawa fluids. *J Chem Phys*. 2011;134(6):064904. DOI:10.1063/1.3530785.
- [41] Riest J, Nagele G. Short-time dynamics in dispersions with competing short-range attraction and long-range repulsion. *Soft Matter*. 2015;11:9273–9280. DOI:10.1039/C5SM02099A.
- [42] Bomont J-M, Bretonnet J-L, Costa D. Temperature study of cluster formation in two-Yukawa fluids. *J Chem Phys*. 2010;132(18):184508. DOI:10.1063/1.3418609.
- [43] Verlet L, Weis -J-J. Equilibrium theory of simple liquids. *Phys Rev A*. 1972;5:939–952. DOI:10.1103/PhysRevA.5.939.
- [44] Carnahan NF, Starling KE. Equation of state for nonattracting rigid spheres. *J Chem Phys*. 1969;51(2):635–636. DOI:10.1063/1.1672048.
- [45] Tang Y, Lu BC. Improved expressions for the radial distribution function of hard spheres. *J Chem Phys*. 1995;103(17):7463–7470. DOI:10.1063/1.470317.
- [46] Arrieta E, Jedrzejek C, Marsh KN. Mean spherical approximation algorithm for multicomponent multi-Yukawa fluid mixtures: study of vapor–liquid, liquid–liquid, and fluid–glass transitions. *J Chem Phys*. 1991;95(9):6806–6837. DOI:10.1063/1.461493.

## Appendix A. Improving on the solution for the structure of a hard-sphere fluid in the PY approximation

The Percus–Yevick solution for the HS model is not entirely satisfactory, because at high densities, it gives pressure and structure values which disagree with reported computer simulation data.[31] A method frequently employed to improve the PY approximation is the Verlet–Weiss algorithm.[43] An alternative procedure is the Generalized Mean Spherical Approximation (GMSA) due to Waisman [8] and Hoye–Stell.[22] This proposal equalizes the compressibility and the contact value of single Yukawa closure with the correct thermodynamic expressions for the HS system. We will use the well-known thermodynamic relations of Carnahan–Starling (CS) [44] because the CS equation of state is good approximation for the analytically unknown hard-sphere equation of state; the first is comparable with computer simulation data.[27] We follow this proposal and using the results found in Section 3.1 for a single Yukawa, we obtain the values of  $K$  and  $z$  as follows: for the case of a single Yukawa, Equations (29) and (30) may be written as

$$g(\sigma^+) = g^{HS}(\sigma^+) + KX^2, \quad (\text{A1})$$

and

$$\frac{\kappa^{-1}}{\rho k_B T} = \frac{(\kappa^{-1})^{HS}}{\rho k_B T} - K \frac{24\eta}{z^2 \Delta^2} \left[ 1 + \gamma + \frac{3\eta}{\Delta} \right] \left[ 1 + \gamma + \frac{3\eta}{\Delta} + z \right] X^2, \quad (\text{A2})$$

where  $(\kappa^{-1})^{HS}/(\rho k_B T) = (1 + 2\eta)^2/\Delta^4$ .

The thermodynamic consistency is imposed equating Equations (A1) and (A2) with the contact values for the RDF and the compressibility given by the CS equations [44]:

$$g(\sigma^+) = \frac{1}{\Delta^3} (1 - \eta/2), \quad (\text{A3})$$

$$\frac{\kappa^{-1}}{\rho k_B T} = \frac{1}{\Delta^4} [(1 + 2\eta)^2 - (4 - \eta)\eta^3]. \quad (\text{A4})$$

Solving Equations (A1)–(A4) for the dimensionless parameters  $K$  and  $z$ , we obtain the following explicit expressions:

$$K(\eta) = \frac{\eta^2}{2X^2\Delta^3}, \quad (\text{A5})$$

$$z(\eta) = \left[ 1 + \gamma(\eta) + \frac{3\eta}{\Delta} \right] f(\eta), \quad (\text{A6})$$

where

$$f(\eta) = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + (4 - \eta)\Delta/3}}{-(4 - \eta)\Delta/6}, \quad (\text{A7})$$

and the solution for the scaling parameter  $\gamma$  is found by substituting Equations (A5) and (A6) in Equation (42). We find

$$\gamma(\eta) = \frac{-(1 + 2\eta)f(\eta)\Delta^2 \pm \sqrt{[(1 + 2\eta)^2 f^2(\eta)\Delta - 12\eta^3(1 + f(\eta))]\Delta^3}}{2(1 + f(\eta))\Delta^3}. \quad (\text{A8})$$

To make the appropriate choice of sign in Equations (A7) and (A8) and to obtain the correct physical root, we notice that the zero density limit ( $\eta \rightarrow 0$ ) must be satisfied. By simple inspection of these equations we see that, in this limit,  $f(\eta)$  must be positive in order to obtain real values for  $\gamma$ . Hence, to obtain the physical root, we must select the *negative* sign in Equation (A7) and the *positive* sign in Equation (A8).

The parameters  $K$ ,  $z$ , and  $\gamma$  obtained in this manner, which allow us to improve the Percus–Yevick approximation for a hard-sphere fluid, depend only on the density. It should be noticed that both the approaches of Arai [26] and Tang [45] are equivalent to our expressions.

## Appendix B. Algorithm to solve the scaling parameter

To evaluate the SSF or the RDF, one needs to know the scaling parameter matrix  $\Gamma$  which satisfies Equation (20) and the closure and symmetry conditions (Equations (26)–(28)). This system of nonlinear coupled equations may be solved numerically using Gauss–Seidel method with relaxation or Newton–Raphson with finite difference. It is worth mentioning that the numerical values calculated in this work have been obtained using the Newton–Raphson method. The physical root will be the root closest to zero because it should converge to the zero coupling limit in the correct region of phase space. Hence, for the first iteration in the Newton–Raphson method, we take  $\Gamma \simeq 0$  which is the solution for the HS reference system in the limit of zero density.[13,46]

However, due to the complexity of Equations (26)–(28), the convergence of the Newton–Raphson iterative method is slow and many iterations are required to find a solution. The procedure may be simplified if one assumes that the scaling matrix  $\Gamma$  is diagonal,[20] i.e. that

$$\Pi^{(n)} = -\Gamma_{nn}X^{(n)}. \quad (\text{B1})$$

Then, the symmetry Equations (27) and (28) are no longer required and some of the elements obtained from the closure condition (Equation (26)) are simplified. In particular, Equations (21) and (19) are reduced, respectively, to the following expressions:

$$X^{(n)} = \frac{\delta^{(n)}}{\mathcal{I}^{(n)} + \Gamma_{nn}\mathcal{J}^{(n)}}, \quad (\text{B2})$$

$$\mathcal{M}_{nm} = \frac{\rho X^{(n)}X^{(m)}}{z_n + z_m} (z_m + \Gamma_{mm} - \Gamma_{nm}). \quad (\text{B3})$$

After these simplifications, the Newton–Raphson iterative method converges quickly to the physical root. A simple but useful source code has been written in *MATHEMATICA* package and could be obtained by contacting the authors or it is found in the Supplementary material. We have verified that the results obtained assuming a diagonal scaling matrix are similar to those obtained in the general, non-diagonal case, in contradiction to the conclusion of Blum and Hernando.[20] However, the assumption of a diagonal scaling matrix should not be used for liquid mixtures within the MSA because this violates the symmetry condition when different Yukawa terms are assigned to different components. It is worth mentioning that the numerical values calculated in this work for SSF have been obtained using the diagonal case.

Finally, our method for the calculation of the physical root of  $\Gamma$  differs from the method implemented by Liu *et al.* [15] using the criterion given by Pastore to find the solution.[46] We have also compared our results with those obtained by Liu *et al.* and we noticed, in some cases, slight differences near the small wave number regime.

---

# BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] W. GÖTZE, *Liquids, Freezing and Glass Transition*, Les Houches session LI, North-Holland, Amsterdam, 1991.
- [2] W. HESS and R. KLEIN, *Advances in Physics* **32**, 173 (1983).
- [3] K. N. PHAM, A. M. PUERTAS, J. BERGENHOLTZ, S. U. EGELHAAF, A. MOUSSAÏD, P. N. PUSEY, A. B. SCHOFIELD, M. E. CATES, M. FUCHS, and W. C. K. POON, *Science* **296**, 104 (2002).
- [4] K. N. PHAM, S. U. EGELHAAF, P. N. PUSEY, and W. C. K. POON, *Phys. Rev. E* **69**, 011503 (2004).
- [5] E. ZACCARELLI, H. LÖWEN, P. P. F. WESSELS, F. SCIORTINO, P. TARTAGLIA, and C. N. LIKOS, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 225703 (2004).
- [6] P. G. DEBENEDETTI and F. H. STILLINGER, *Nature* **410**, 259 (2001).
- [7] L. YEOMANS-REYNA, *Teoría Autoconsistente de la Dinámica Coloidal*, PhD thesis, Instituto de Física, “Manuel Sandoval Vallarta”, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 2000.
- [8] L. YEOMANS-REYNA, H. ACUÑA CAMPA, and M. MEDINA-NOYOLA, *Phys. Rev. E* **62**, 3395 (2000).
- [9] L. YEOMANS-REYNA and M. MEDINA-NOYOLA, *Phys. Rev. E* **64**, 066114 (2001).
- [10] L. YEOMANS-REYNA, M. A. CHÁVEZ-ROJO, P. E. RAMÍREZ-GONZÁLEZ, R. JUÁREZ-MALDONADO, M. CHÁVEZ-PÁEZ, and M. MEDINA-NOYOLA, *Phys. Rev. E* **76**, 041504 (2007).

- [11] R. JUÁREZ-MALDONADO, M. A. CHÁVEZ-ROJO, P. E. RAMÍREZ-GONZÁLEZ, L. YEOMANS-REYNA, and M. MEDINA-NOYOLA, *Phys. Rev. E* **76**, 062502 (2007).
- [12] P. E. RAMÍREZ-GONZÁLEZ, R. JUÁREZ-MALDONADO, L. YEOMANS-REYNA, M. A. CHÁVEZ-ROJO, M. CHÁVEZ-PÁEZ, A. VIZCARRA-RENDÓN, and M. MEDINA-NOYOLA, *Rev. Mex. Física* **53**, 327 (2007).
- [13] P. E. RAMÍREZ-GONZÁLEZ, A. VIZCARRA-RENDÓN, F. DE J GUEVARA-RODRÍGUEZ, and M. MEDINA-NOYOLA, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 205104 (2008).
- [14] M. A. CHÁVEZ-ROJO and M. MEDINA-NOYOLA, *Phys. Rev. E* **72**, 031107 (2005).
- [15] R. JUÁREZ-MALDONADO and M. MEDINA-NOYOLA, *Phys. Rev. E* **77**, 051503 (2008).
- [16] J. M. DEUTCH and I. OPPENHEIM, *The Journal of Chemical Physics* **54**, 3547 (1971).
- [17] L. ONSAGER and S. MACHLUP, *Phys. Rev.* **91**, 1505 (1953).
- [18] S. MACHLUP and L. ONSAGER, *Phys. Rev.* **91**, 1512 (1953).
- [19] J. P. HANSEN and I. R. MCDONALD, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, 3 edition, 2006.
- [20] R. JUÁREZ-MALDONADO and M. MEDINA-NOYOLA, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 267801 (2008).
- [21] L. E. SÁNCHEZ-DÍAZ, A. VIZCARRA-RENDÓN, and R. JUÁREZ-MALDONADO, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 035701 (2009).
- [22] G. PÉREZ-ÁNGEL, L. E. SÁNCHEZ-DÍAZ, P. E. RAMÍREZ-GONZÁLEZ, R. JUÁREZ-MALDONADO, A. VIZCARRA-RENDÓN, and M. MEDINA-NOYOLA, *Phys. Rev. E* **83**, 060501 (2011).
- [23] P. E. RAMÍREZ-GONZÁLEZ, L. LÓPEZ-FLORES, H. ACUÑA-CAMPA, and M. MEDINA-NOYOLA, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 155701 (2011).
- [24] R. J. HUNTER, *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, 3 edition, 2001.
- [25] J. K. G. DHONT, *An Introduction to Dynamics of Colloids*, Elsevier, 1 edition, 1996.
- [26] V. I. KALIKMANOV, *Statistical Physics of Fluids: Basic Concepts and Applications (Theoretical and Mathematical Physics)*, Springer, 1 edition, 2001.

- [27] J. PIERRE BOOM and Y. SIDNEY, *Molecular Hydrodynamics*, Dover Publications, 1 edition, 1991.
- [28] M. MEDINA-NOYOLA and J. D. RIO-CORREA, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **146**, 483 (1987).
- [29] M. A. CHÁVEZ-ROJO and M. MEDINA-NOYOLA, *Phys. Rev. E* **76**, 039902 (2007).
- [30] G. NÄGELE, *Physics Reports* **272**, 215 (1996).
- [31] J. L. BARRAT and J. P. HANSEN, *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*, Cambridge University Press, 1 edition, 2003.
- [32] P. N. PUSEY, *Liquids, Freezing and Glass Transition*, Colloidal Suspensions, Les Houches session LI, North-Holland, Amsterdam, 1991.
- [33] L. S. ORNSTEIN and F. ZERNIKE, *Proc. Akad. Sci.* **17**, 793 (1914).
- [34] J. L. LEBOWITZ and J. K. PERCUS, *Phys. Rev.* **144**, 251 (1966).
- [35] J. K. PERCUS and G. J. YEVICK, *Phys. Rev.* **110**, 1 (1958).
- [36] G. RUSHBROOKE, *Physica* **26**, 259 (1960).
- [37] F. J. ROGERS and D. A. YOUNG, *Phys. Rev. A* **30**, 999 (1984).
- [38] J. S. HØYE and G. STELL, *The Journal of Chemical Physics* **67**, 439 (1977).
- [39] J. S. HØYE and G. STELL, *Molecular Physics* **52**, 1071 (1984).
- [40] G. STELL and S. F. SUN, *The Journal of Chemical Physics* **63**, 5333 (1975).
- [41] E. WAISMAN, J. S. HØYE, and G. STELL, *Chemical Physics Letters* **40**, 514 (1976).
- [42] G. GALLAVOTTI, *Statistical Mechanics: A Short Treatise*, Texts and monographs in physics, Springer, 1999.
- [43] J. KEIZER, *Statistical Thermodynamics of Nonequilibrium Processes*, Springer New York, 1987.
- [44] K. KIM and M. NELKIN, *Phys. Rev. A* **4**, 2065 (1971).
- [45] O. ALARCÓN-WAESS and M. MEDINA-NOYOLA, Collective diffusion in colloidal suspensions: A generalized Langevin equation approach, in *Trends in Colloid and Interface Science VI*, edited by C. HELM, M. LÖSCHE, and H. MÖHWALD, volume 89 of *Progress in Colloid & Polymer Science*, pp. 95–98, Steinkopff, 1992.
- [46] B. J. ACKERSON, *The Journal of Chemical Physics* **64**, 242 (1976).

- [47] B. J. ACKERSON, *The Journal of Chemical Physics* **69**, 684 (1978).
- [48] J. ARAUZ-LARA and M. MEDINA-NOYOLA, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **122**, 547 (1983).
- [49] M. MEDINA-NOYOLA, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **83**, 21 (1987).
- [50] M. HERNÁNDEZ-CONTRERAS, M. MEDINA-NOYOLA, and A. VIZCARRA-RENDÓN, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **234**, 271 (1996).
- [51] J. V. SENGERS and K. F., *Equations of state for fluids and fluid mixtures*, Number 2 in Experimental thermodynamics, International Union of Pure and Applied Chemistry. Commission on Thermodynamics, Elsevier, 2000.
- [52] Y. LIU, W.-R. CHEN, and S.-H. CHEN, *The Journal of Chemical Physics* **122**, 044507 (2005).
- [53] Y. LIU, E. FRATINI, P. BAGLIONI, W.-R. CHEN, and S.-H. CHEN, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 118102 (2005).
- [54] J. KREJCÍ, I. NEZBEDA, R. MELNYK, and A. TROKHYMCHUK, *ArXiv e-prints* **14**, 33005:1 (2012).
- [55] J. BOSSE and S. D. WILKE, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1260 (1998).
- [56] L. FABBIAN, W. GÖTZE, F. SCIORTINO, P. TARTAGLIA, and F. THIERY, *Phys. Rev. E* **59**, R1347 (1999).
- [57] J. BERGENHOLTZ and M. FUCHS, *Phys. Rev. E* **59**, 5706 (1999).
- [58] J. WU, Y. LIU, W.-R. CHEN, J. CAO, and S.-H. CHEN, *Phys. Rev. E* **70**, 050401 (2004).
- [59] E. WAISMAN, *Molecular Physics* **25**, 45 (1973).
- [60] N. F. CARNAHAN and K. E. STARLING, *The Journal of Chemical Physics* **51**, 635 (1969).
- [61] R. J. BAXTER, *Australian Journal of Physics* **21**, 563 (1968).
- [62] L. BLUM and J. S. HØYE, *Journal of Statistical Physics* **19**, 317 (1978).
- [63] M. GINOZA, *Journal of the Physical Society of Japan* **55**, 95 (1986).
- [64] L. BLUM, F. VERICAT, and J. N. HERRERA-PACHECO, *Journal of Statistical Physics* **66**, 249 (1992).
- [65] M. GINOZA and M. YASUTOMI, *Physical Review E* **58**, 3329 (1998).

- [66] L. BLUM and M. ARIAS, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, S2437 (2006).
- [67] A. CRUZ-VERA and J. N. HERRERA, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **387**, 5696 (2008).
- [68] ÓSCAR VÁZQUEZ, J. HERRERA, and L. BLUM, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **325**, 319 (2003).
- [69] M. GINOZA, *Molecular Physics* **71**, 145 (1990).
- [70] J. L. LEBOWITZ, *Phys. Rev.* **133**, A895 (1964).
- [71] M. S. WERTHEIM, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 321 (1963).
- [72] O. VÁZQUEZ-RODRÍGUEZ and H. RUIZ-ESTRADA, *Physics and Chemistry of Liquids*, <http://dx.doi.org/10.1080/00319104.2016.1139708> (2016).
- [73] M. BROCCIO, D. COSTA, Y. LIU, and S.-H. CHEN, *The Journal of Chemical Physics* **124**, 084501 (2006).
- [74] J. BARKER and D. HENDERSON, *Molecular Physics* **21**, 187 (1971).
- [75] L. VERLET and J.-J. WEIS, *Phys. Rev. A* **5**, 939 (1972).
- [76] J. HØYE and G. STELL, *Molecular Physics* **32**, 195 (1976).
- [77] D. HENDERSON and L. BLUM, *Molecular Physics* **32**, 1627 (1976).
- [78] T. ARAI, T. ARISAWA, and I. YOKOYAMA, *Physica B: Condensed Matter* **270**, 52 (1999).
- [79] Y. TANG and B. C. LU, *The Journal of Chemical Physics* **103**, 7463 (1995).
- [80] S. B. YUSTE and A. SANTOS, *Phys. Rev. A* **43**, 5418 (1991).
- [81] M. HEINEN, P. HOLMQVIST, A. J. BANCHIO, and G. NÄGELE, *The Journal of Chemical Physics* **134**, (2011).
- [82] K. NG, *The Journal of Chemical Physics* **61**, 2680 (1974).
- [83] J. A. BARKER and D. HENDERSON, *Annu. Rev. Phys. Chem* **23**, 439 (1972).
- [84] J. MÉNDEZ-ALCARAZ, M. CHÁVEZ-PÁEZ, B. D'AGUANNO, and R. KLEIN, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **220**, 173 (1995).
- [85] R. MELNYK, F. MOUČKA, I. NEZBEDA, and A. TROKHYMCHUK, *The Journal of Chemical Physics* **127**, 094510(1) (2007).
- [86] L. VERLET, *Phys. Rev.* **165**, 201 (1968).

- [87] G. Vliegenthart, J. Lodge, and H. Lekkerkerker, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **263**, 378 (1999).
- [88] P. D. Godfrin, R. Castañeda-Priego, Y. Liu, and N. J. Wagner, *The Journal of Chemical Physics* **139**, 154904 (2013).
- [89] Y. Liu, L. Porcar, J. Chen, W.-R. Chen, P. Falus, A. Faraone, E. Fratini, K. Hong, and P. Baglioni, *The Journal of Physical Chemistry B* **115**, 7238 (2011).
- [90] J. M. Kim, R. Castañeda-Priego, Y. Liu, and N. J. Wagner, *The Journal of Chemical Physics* **134**, 064904 (2011).
- [91] F. Cardinaux, E. Zaccarelli, A. Stradner, S. Bucciarelli, B. Farago, S. U. Egelhaaf, F. Sciortino, and P. Schurtenberger, *The Journal of Physical Chemistry B* **115**, 7227 (2011).
- [92] G. Nägele, J. Bergholtz, and J. K. G. Dhont, *The Journal of Chemical Physics* **110**, 7037 (1999).
- [93] W. van Meegen, S. M. Underwood, and P. N. Pusey, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1586 (1991).
- [94] C. Beck, W. Härtl, and R. Hempelmann, *The Journal of Chemical Physics* **111**, 8209 (1999).
- [95] F. T. Nya, A. Ayadim, P. Germain, and S. Amokrane, *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 325106 (2012).
- [96] C. Mayer, F. Sciortino, P. Tartaglia, and E. Zaccarelli, *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 104110 (2010).
- [97] D. Truzzolillo, D. Marzi, J. Marakis, B. Capone, M. Camargo, A. Munam, F. Moingeon, M. Gauthier, C. N. Likos, and D. Vlassopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 208301 (2013).
- [98] C. Mayer, F. Sciortino, C. N. Likos, P. Tartaglia, H. Löwen, and E. Zaccarelli, *Macromolecules* **42**, 423 (2009).
- [99] K. Dawson, G. Foffi, G. D. McCullagh, F. Sciortino, P. Tartaglia, and E. Zaccarelli, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 2223 (2002).
- [100] W. van Meegen and P. N. Pusey, *Phys. Rev. A* **43**, 5429 (1991).
- [101] W. van Meegen, T. C. Mortensen, S. R. Williams, and J. Müller, *Phys. Rev. E* **58**, 6073 (1998).

- [102] L. LÓPEZ-FLORES, H. RUÍZ-ESTRADA, M. CHÁVEZ-PÁEZ, and M. MEDINA-NOYOLA, *Phys. Rev. E* **88**, 042301 (2013).
- [103] P. E. RAMÍREZ-GONZÁLEZ and M. MEDINA-NOYOLA, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 075101 (2009).
- [104] H. C. ANDERSEN, J. D. WEEKS, and D. CHANDLER, *Phys. Rev. A* **4**, 1597 (1971).
- [105] F. DE J. GUEVARA-RODRÍGUEZ and M. MEDINA-NOYOLA, *Phys. Rev. E* **68**, 011405 (2003).
- [106] D. A. SESSOMS, I. BISCHOFBERGER, L. CIPELLETTI, and V. TRAPPE, *Phil. Trans. R. Soc. A* **367**, 5013 (2009).
- [107] E. ZACCARELLI and W. C. K. POON, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **106**, 15203 (2009).
- [108] P. GERMAIN and S. AMOKRANE, *Phys. Rev. E* **76**, 031401 (2007).
- [109] A. AYADIM, P. GERMAIN, and S. AMOKRANE, *Phys. Rev. E* **84**, 061502 (2011).
- [110] G. FOFFI, C. D. MICHELE, F. SCIORTINO, and P. TARTAGLIA, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 078301 (2005).
- [111] P. J. LU, E. ZACCARELLI, F. CIULLA, A. B. SCHOFIELD, F. SCIORTINO, and D. A. WEITZ, *Nature* **453**, 499 (2008).
- [112] D. MARZI, C. N. LIKOS, and B. CAPONE, *The Journal of Chemical Physics* **137**, (2012).
- [113] P. MENDOZA-MÉNDEZ, L. LÓPEZ-FLORES, A. VIZCARRA-RENDÓN, L. E. SÁNCHEZ-DÍAZ, and M. MEDINA-NOYOLA, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **394**, 1 (2014).
- [114] L. E. SÁNCHEZ-DÍAZ, E. LÁZARO-LÁZARO, J. M. OLAIS-GOVEA, and M. MEDINA-NOYOLA, *The Journal of Chemical Physics* **140**, 234501 (2014).
- [115] M. FUCHS, W. GOTZE, I. HOFACKER, and A. LATZ, *Journal of Physics: Condensed Matter* **3**, 5047 (1991).