



**BUAP**

**FCFM**

**Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**

**Facultad de Ciencias Físico Matemáticas**

*“Descomposición espinodal arrestada de una  
suspensión de partículas coloidales de carga  
opuesta”*

**TESIS DE DOCTORADO**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**Doctora en Ciencias (Física Aplicada)**

PRESENTA:

M.C. Nohely Benitez-Camacho

ASESORES:

Dra. Honorina Ruiz-Estrada  
Dra. Leticia López Flores

Ciudad Universitaria, Puebla, Pue.

Diciembre 2023



**Título de la tesis:** Descomposición espinodal arrestada de una suspensión de partículas coloidales de carga opuesta.

**Estudiante:** Nohely Benitez Camacho

---

Dra. Patricia Mendoza Méndez  
Presidente

---

Dr. Juan Nieto Frausto  
Secretario

---

Dra. Olivia Hernández Cruz  
Presidente

---

Dr. José Eladio Flores Mena  
Vocal externo

---

Dr. Luis Fernando Elizondo Aguilera  
Vocal externo

---

Dr. Eduardo González Jiménez  
Vocal externo

---

Dra. Honorina Ruiz Estrada  
Asesora

---

Dra. Leticia López Flores  
Asesora

## Resumen

En esta tesis, se presentan los resultados obtenidos al aplicar la extensión a mezclas de la Teoría Autoconsistente de la Ecuación Generalizada de Langevin (SCGLE), y su versión de no equilibrio, NE-SCGLE, al Modelo Primitivo Restringido *simétrico* Apantallado. Una de las principales contribuciones de este trabajo, es la propuesta de una función de correlación directa, la cual permite derivar una expresión para el insumo de la teoría NE-SCGLE, la matriz termodinámica. A través de esta función de correlación directa, logramos calcular el diagrama de fase de no-equilibrio del sistema, que es otra contribución de este trabajo. En el diagrama se identificaron tres regiones de fases distintas: (i) vidrios iónicos (“Wigner”) en bajas densidades fuera de la región espinodal, (ii) geles electrostáticos dentro de la región espinodal y (iii) vidrios atractivos a altas densidades fuera de la región espinodal. Observamos que el tamaño de las regiones (i) y (iii) depende del parámetro de apantallamiento del potencial a pares. Confirmamos la formación de geles electrostáticos mediante el mecanismo de descomposición espinodal arrestada y lo corroboramos a través del análisis de las propiedades dinámicas proporcionadas por la teoría NE-SCGLE.

**PALABRAS CLAVES:** *COLOIDES, GELES ELECTROSTÁTICOS, TERMODINÁMICA IRREVERSIBLE DE NO-EQUILIBRIO, OTROS SÓLIDOS AMORFOS, VIDRIOS*

# Agradecimientos

*San Luis Potosí, 1 de Marzo de 2023*

Primero, quiero expresar mi gratitud a mi alma mater, a la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas (FCFM) de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) que junto con su personal docente me encaminaron al estudio de la física. Por otro lado, principalmente, me gustaría agradecer a mi asesora, la Dra. Honorina Ruiz-Estrada, por darme la oportunidad de prepararme como investigadora. Por tomarse el tiempo de escucharme y motivarme a persistir y no desistir en los momentos más difíciles. Estaré eternamente agradecida por su paciencia y ayuda para alcanzar los objetivos del trabajo de investigación. También, estoy muy agradecida con mi asesora, la Dra. Leticia López-Flores, por motivarme a tomar y a enfrentar el reto de mi tema de investigación. Por confiar en mí más que yo misma. También gracias, a mi asesor, el Dr. José Manuel Olais-Govea, quien se tomó el tiempo de enseñarme y escucharme. Por su paciencia y entusiasmo al discutir los resultados del trabajo de investigación.

Mi gratitud al Dr. Magdaleno Medina-Noyola y a su grupo de investigación, por permitirme usar el equipo de cómputo y permanecer en las instalaciones del Laboratorio Nacional de Materia Fuera de Equilibrio (LANIMFE) dentro del Instituto de Física (IF) de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP). Por las discusiones, su entusiasmo y curiosidad del tema, “¡Gracias, doctor!”. Gracias también, porque por su liderazgo y profesionalismo ahora estoy sobre los hombros de muchos de los investigadores que formó y que por ellos es por quienes he podido estudiar este fascinante tema.

Durante mi camino de desarrollo profesional, tuve la fortuna de coincidir con excelentes personas, quienes me ayudaron a desarrollarme de manera personal. En la FCFM mis amigos: Andrea Ruiz, Emilio, Nahum, Rosa, Emmanuel, Daniel, Alan, Fernando, Chevo, Yannelli, Columba, Ana Laura, Roberto<sup>†</sup>, Julio, Rafa, Andrea Montiel, Paty, Edwin, Yess, Victor. En el IF de la UASLP, gracias por el recibimiento y por hacerme sentir en casa a pesar de la distancia, a mis amigos: Ana María, Juan Manuel, Silvia, Ixa, Marichuy, Beni, Jan.

Por último, pero no por ello menos importante, quiero agradecer encarecidamente a mi familia, quien es mi motor y apoyo. Primero a mi papá, Sr. Joaquín Benitez-Reyes, por construir los peldaños que debí escalar en base en amor y apoyo incondicional para verme realizada profesionalmente. “Esto es por ti y para ti, papi. Te amo”. Quiero también agradecer profundamente a mis hermanos y mis mejores amigos: Mari, Dani, Yadi y Daniel. Por sus sacrificios, sus charlas, su amor y apoyo para superar los difíciles momentos. A Tomás va mi cariñosa gratitud, por acompañarme en el camino, impulsarme y motivarme a seguir adelante.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante 4 años. También estoy muy agradecida con el CONACYT por el apoyo económico otorgado a través del proyecto “Ciencia básica y/o ciencia básica de frontera modalidad: Paradigmas y controversias de la ciencia 2022”, (Subsidio No. 320983) y a través de LANIMFE (Subsidio No. 314881).

*Con cariño,  
Nohely*

# Índice general

Resumen . . . . .	III
Agradecimientos . . . . .	IV
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes . . . . .	1
1.2. Motivaciones y objetivos . . . . .	3
1.3. Metodología . . . . .	5
1.4. Estructura de la tesis . . . . .	6
<b>2. Teoría de equilibrio y de no-equilibrio termodinámico para mezclas de suspensiones coloidales</b>	<b>7</b>
2.1. Sistemas de equilibrio . . . . .	7
2.1.1. Criterio de arresto de la teoría SCGLE . . . . .	9
2.2. Sistemas fuera de equilibrio . . . . .	11
2.2.1. Ecuación para $\mathbf{S}(k; t)$ . . . . .	12
2.2.2. Criterio de arresto de la teoría NE-SCGLE . . . . .	13
2.3. Resumen del capítulo . . . . .	13
<b>3. Propiedades estructurales estáticas del Modelo Primitivo Restringido <i>simétrico</i> Apantallado</b>	<b>15</b>
3.1. Modelo Primitivo Restringido <i>simétrico</i> Apantallado (s-YRPM) . . . . .	15
3.2. Función de correlación directa para el s-YRPM . . . . .	16
3.2.1. Factores de estructura estáticos parciales . . . . .	18
3.2.2. Funciones de distribución radial . . . . .	20
3.3. Resumen del capítulo . . . . .	23
<b>4. Descomposición espinodal arrestada del Modelo Primitivo Restringido <i>simétrico</i> Apantallado</b>	<b>24</b>
4.1. Diagrama de fase de no equilibrio . . . . .	25
4.1.1. Región vítrea . . . . .	25
4.1.2. Región gel . . . . .	26
4.2. Factores de estructura efectivos asintóticos . . . . .	29
4.3. Resumen del capítulo . . . . .	33

<b>5. Proceso de envejecimiento del Modelo Primitivo Restringido <i>simétrico</i> Apan-</b>	<b>34</b>
<b>tallado</b>	
5.1. Propiedades dinámicas . . . . .	34
5.1.1. Factor de estructura dinámico . . . . .	35
5.1.2. Función de movilidad y efectos de latencia . . . . .	36
5.1.3. Desplazamiento cuadrático medio . . . . .	37
5.2. Diagrama de fase de no equilibrio prediciendo la línea gel con un ajuste a la distancia de localización . . . . .	40
5.3. Resumen del capítulo . . . . .	41
<b>6. Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>42</b>
Lista de Publicaciones . . . . .	45
<b>A. Método para ajustar los parámetros <math>\lambda</math> y <math>\beta\epsilon</math></b>	<b>46</b>
<b>B. Diagonalización de la matriz <math>\exp[-\chi u]</math></b>	<b>48</b>
<b>C. Discretización del desplazamiento cuadrático medio</b>	<b>54</b>
<b>D. Transformación de las matrices de las funciones de dispersión colectiva <math>\mathbf{F}(k, z)</math>     y auto <math>\mathbf{F}^{self}(k, z)</math> del espacio de Laplace al espacio temporal</b>	<b>56</b>
<b>E. Teoría SCGLE para mezclas coloidales</b>	<b>60</b>
<b>F. Teoría NE-SCGLE para mezclas coloidales</b>	<b>63</b>
<b>G. Publicaciones</b>	<b>66</b>
Bibliography . . . . .	78

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Antecedentes

Una suspensión coloidal se define como un sistema que consiste de partículas suspendidas (soluto) en un medio dispersor (solvente); el tamaño típico de las partículas del soluto va de  $1 \text{ nm}$  a  $1 \text{ }\mu\text{m}$  [1]. Debido a la gran asimetría entre las partículas del soluto y el solvente, aquellas exhiben un movimiento Browniano debido al constante choque de las partículas del solvente que las rodean. Las suspensiones coloidales tienen variadas aplicaciones en diversas industrias, como la alimentaria [2], la cosmética [3] entre otras [4]. Desde una perspectiva física, el estudio de estos sistemas son de gran interés, ya que proporcionan información valiosa sobre las transiciones de fase que ocurren fuera del equilibrio termodinámico, incluyendo fenómenos como la formación de vidrios y geles, que surgen del enfriamiento súbito del sistema.

Los geles formados a partir de una suspensión coloidal se pueden clasificar según la naturaleza de los enlaces interatómicos presentes en ellos. Éstos pueden ser de tipo químico (fuertes) o físico (débiles). Los *geles químicos* se caracterizan por tener enlaces covalentes, que no pueden romperse una vez que la temperatura se eleva, lo que les confiere estabilidad. Un ejemplo de este tipo de geles son las esferas de sílica hidrogel. En contraste, los *geles físicos* se mantienen unidos por enlaces débiles y reversibles, lo que significa que el sistema puede recuperar la fase líquida al aumentar la temperatura. Ejemplos de geles físicos incluyen la gelatina y los geles de micelas de caseína.

La característica morfológica de un gel coloidal, es la formación de cúmulos de partículas que tienen un tamaño del orden de varios radios de las partículas coloidales [5, 6, 7, 8]. Estos cúmulos son aglomeraciones provocadas por las interacciones atractivas que experimentan las partículas [9, 10]. La figura 1.1, tomada de la referencia [11], muestra un ejemplo de un gel coloidal obtenido mediante una simulación de dinámica Browniana. Esta simulación ilustra la evolución del coloide desde un estado de equilibrio inicial hasta la formación de un gel cuando el sistema se enfría de manera abrupta. En el proceso de enfriamiento, las partículas coloidales tienden a formar cadenas que, a su vez, interactúan unas con otras para crear cadenas más gruesas. Este proceso de agrupamiento continúa hasta que se forman cúmulos de partículas, emergiendo así,

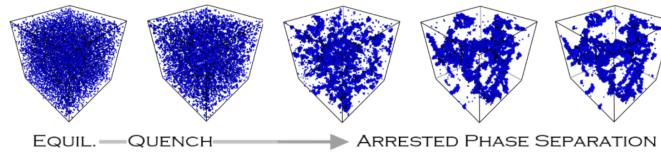


Figura 1.1: Imagen tomada de la Ref. [11], donde se muestra el proceso de agregación de partículas una vez enfriado el sistema. El potencial de interacción es el de un pozo cuadrado de rango corto. Las imágenes fueron tomadas antes de la agregación (equilibrio), durante el enfriamiento y en su estado arrestado.

una estructura de tipo gel.

Uno de los procesos que conduce a la gelación de un coloide es la descomposición espinodal (SD, por sus siglas en inglés) [12, 13]. La descomposición espinodal es un proceso de separación de fases que ocurre cuando el sistema es enfriado súbitamente desde una temperatura inicial hasta una temperatura final dentro de su región espinodal [13, 14, 15, 16]. El fenómeno de la SD ha sido objeto de estudio en una amplia variedad de sistemas, que abarcan campos como la metalurgia, las mezclas de polímeros y la tecnología de alimentos [14]. Un ejemplo ilustrativo en el ámbito de la tecnología de alimentos se encuentra registrado en la referencia [17], donde se documenta una demostración de la formación de estructuras de tipo gel en una mezcla de micelas de caseína coloidal, lograda mediante el mecanismo de descomposición espinodal. La SD puede ser observada a través de experimentos de dispersión de luz. Una característica distintiva de este proceso es el pronunciado pico principal del factor de estructura  $\mathbf{S}(k; t)$  en números de onda pequeños. Este acusado pico principal de los factores de estructura en  $k \rightarrow 0$ , muestra evidencia de la formación de aglomerados de partículas, pero no brinda una descripción de la morfología de los mismos [18, 19]. Para obtener información sobre la morfología, podemos recurrir al parámetro conocido como *longitud característica*,  $\xi = 2\pi/k_{max}$  donde  $k_{max}$  es el número de onda del pico principal del  $S(k; t)$ . La longitud característica posiblemente sea un parámetro que mide el tamaño de los vacíos entre los cúmulos de partículas [20]. Estos vacíos aumentan de tamaño a medida que la temperatura final del enfriamiento se acerca a la línea que delimita a la región de inestabilidad termodinámica, lo que conduce a una separación de fase completa gas-líquido.

La descripción teórica de las fases vítrea y gel en suspensiones coloidales, puede llevarse a cabo mediante la Teoría Autoconsistente de la Ecuación Generalizada de Langevin de No Equilibrio (NE-SCGLE, por sus siglas en inglés) [21]. La teoría NE-SCGLE ha sido aplicada a diversos sistemas dando información detallada sobre sus diagramas de fase de no-equilibrio, en donde se pueden identificar las regiones vítreas y gelatinosas [22, 23]. Además, se ha demostrado que la información proporcionada por la teoría NE-SCGLE concuerda de manera cualitativa con los resultados experimentales y de simulación que se encuentran debidamente documentados en la literatura [24, 25, 26, 27, 28]. Algunos hallazgos de este enfoque teórico pueden examinarse detalladamente en las referencias [25, 27, 29], donde se analiza un sistema coloidal monocomponente de naturaleza puramente atractiva. En la referencia [25], destaca el diagrama de fase de arresto, donde la teoría NE-SCGLE no solo logra identificar la línea de transición de fase

*líquido-vidrio*, sino que también distingue una línea correspondiente a la transición *vidrio-gel*. Además, se confirma la existencia de la línea espinodal como una línea de arresto. Por otro lado, en la referencia [27], se muestra la comparación del factor de estructura dinámico a diferentes tiempos entre lo obtenido con la teoría NE-SCGLE, y los resultados de simulaciones de dinámica Browniana, donde se destaca la coincidencia entre los máximos de los factores de estructura dinámicos. Por último, en la referencia [29], resaltan los resultados que evidencian de manera concluyente la presencia de gelación que se desprende del análisis del coeficiente de difusión a tiempos largos. Además, por primera vez se presenta una descripción teórica de los efectos de latencia en el sistema en fase gel.

La versión multicomponente de la teoría SCGLE [30, 31], ha sido aplicada hasta ahora solo para describir las propiedades dinámicas y sus diagramas de fases de líquidos iónicos, en donde únicamente se logra identificar la fase vítrea (o arresto dinámico) fuera de la línea espinodal, como se ha evidenciado en las publicaciones [32, 33] para fluidos iónicos binarios modelados por el denominado Modelo Primitivo (PM, por sus siglas en inglés). Allí se destacan diagramas de fase con estados mixtos, cuando se consideran asimetrías en carga y en tamaño. Adicionalmente, los autores de la Ref. [32] proponen una metodología adicional al detectar el arresto dinámico para calcular la continuidad de la línea de arresto dentro de la región espinodal. Dicha propuesta consiste en realizar una extrapolación del coeficiente de auto-difusión a tiempos largos  $D^L$ . Sin embargo, esa metodología no permite conocer la matriz termodinámica del sistema y por ende, toda la información que pueda proporcionarnos la teoría NE-SCGLE.

Las publicaciones más recientes donde aplican la teoría SCGLE en su versión multicomponente al Modelo Primitivo (PM), es la referencia [33]. Allí, se retoman los resultados previamente reportados en la referencia [32], con el propósito de recalcular la línea de arresto del PM, teniendo en cuenta la asimetría en tamaño y en carga de las partículas. En esta misma referencia, hacen una comparación de los desplazamientos cuadráticos medios obtenidos mediante la teoría SCGLE y la dinámica molecular, dando un comportamiento cualitativamente similar.

## 1.2. Motivaciones y objetivos

Recientemente ha habido un gran interés por estudiar la gelación de sistemas coloidales en los que compitan las interacciones repulsivas con las atractivas [34], atendiendo especialmente la localización de la región de gelación en un diagrama de fase y la verificación de su formación mediante propiedades dinámicas. Por este motivo, en la presente tesis atendemos los resultados experimentales y de simulación que se encuentran documentados en la referencia [35]. En dicha investigación se estudia la formación de gel en una suspensión coloidal modelada mediante el Modelo Primitivo Restringido *simétrico* Apantallado (s-YRPM). Uno de los aspectos destacados incluye la observación de la evolución del sistema hacia la formación de gel en función del tiempo experimental, tal como se muestra en la figura 1.2a. Además, se destacan los factores de estructura obtenidos con simulaciones de dinámica Browniana, donde se observa la formación del característico pico en números de onda pequeños a medida que transcurre el tiempo, Fig. 1.2b. Estos resultados muestran la identificación de la gelación del sistema s-YRPM a lo largo de una

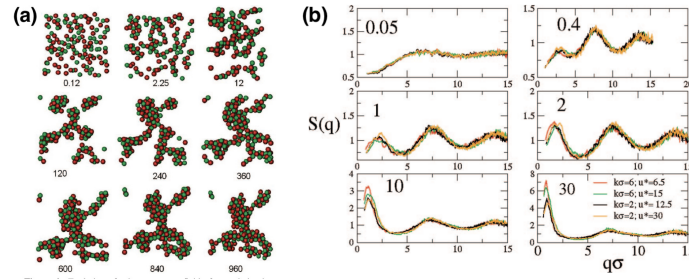


Figura 1.2: Figuras de la Ref. [35], corresponden a un sistema de esferas duras de carga opuesta después de llevar a cabo un enfriamiento instantáneo desde la temperatura inicial  $u^* = 1.0$  hasta una temperatura final de  $u^* = 15$ , utilizando una fracción de volumen  $\phi = 0.1$  y un parámetro de apantallamiento  $\kappa\sigma = 6$ . En la figura (a), se presentan las simulaciones en diferentes instantes de la evolución temporal, lo que permite observar la formación del gel. Las esferas rojas representan partículas con carga positiva, mientras que las esferas verdes son las que tienen carga negativa. En la figura (b), se muestran instantáneas de los factores de estructura efectivos para dos niveles de apantallamiento diferentes.

sola isocora a una temperatura profunda dentro de la región de inestabilidad termodinámica. Allí se propone que el mecanismo de descomposición espinodal arrestada da cuenta del proceso de gelación. En conclusión, los autores muestran evidencias de la formación de gel del sistema s-YRPM, sin embargo, dejan preguntas abiertas como por ejemplo, la localización de la línea *vidrio-gel* y el aspecto del diagrama de fase una vez localizada ésta.

Considerando la capacidad que ha mostrado la teoría NE-SCGLE para completar diagramas de fase donde se identifique la región vítrea y gel, en este trabajo de investigación usamos la metodología presentada en la referencia [25] para calcular dicho diagrama usando la teoría NE-SCGLE en su versión multicomponente [36]. Sin embargo, para llevar a cabo esta propuesta, es esencial conocer la matriz termodinámica, cuyos elementos están dados como la variación de la energía libre en relación con la densidad. Esta matriz se encuentra directamente vinculada a la función de correlación directa  $c(r)$  y por consiguiente, su conocimiento es fundamental para aplicar con éxito la teoría NE-SCGLE, lo que nos permitirá predecir cualitativamente la ubicación de la línea que separa las fases gel y vidrio dentro de la región espinodal. En consecuencia, siguiendo esta línea de trabajo, en la presente tesis se propone una expresión para la  $c(r)$  para el sistema s-YRPM con la intención de detectar la gelación mediante el mecanismo de descomposición espinodal arrestada usando la teoría NE-SCGLE.

En este sentido, el primer paso es localizar una línea espinodal, que separa los estados termodinámicos estables de los no estables. Esto se logra a través de la condición de estabilidad que delimita a la compresibilidad isotérmica a valores positivos [37, 38]. De acuerdo a teoría de líquidos, ese coeficiente termodinámico está asociado a la función de correlación directa, que carece de significado físico, y solo sirve como enlace entre el potencial de interacción y la información estructural del sistema [39]. Algunos de los enfoques convencionales con los que se calcula esa función de correlación directa para el sistema s-YRPM, tienen ciertas limitantes. Por ejemplo, una función de correlación directa proveniente de la Aproximación Esférica Media (MSA, por sus siglas en inglés), no predice una línea espinodal a través del camino de la compresibilidad, pero

sí por el camino de la energía [40, 41]. Por otro lado, la función de correlación directa propuesta mediante la Aproximación Esférica Media Generalizada (GMSA, por sus siglas en inglés) [42, 43] proporciona una línea espinodal; sin embargo, no es factible determinar el valor de la matriz termodinámica en el interior de la región espinodal. Entonces, surge el problema de proponer una función de correlación directa para el sistema s-YRPM que permita la obtención, no solo de una línea espinodal sino de valores reales de la matriz termodinámica dentro de la misma. Bajo este contexto, nuestro primer objetivo fundamental, en el desarrollo de esta investigación, es el de proponer una función de correlación directa, que junto con la teoría NE-SCGLE de cuenta del proceso de formación de gel mediante el mecanismo de descomposición espinodal, de manera que sea factible obtener un diagrama de fase de arresto que muestre las regiones de la fase gel y la fase vítrea del sistema s-YRPM. Asimismo, pretendemos comprobar la formación de gel mediante el análisis de las propiedades dinámicas proporcionadas por la teoría NE-SCGLE. En particular, se realiza un análisis de la distancia de localización en función del tiempo, que alcanza su máximo a una distancia y un tiempo específicos. De acuerdo a los estudios realizados en un sistema de nanocoloides de sílica, referencia [44], ese máximo corresponde a la distancia media que recorren las partículas en un tiempo en fase fluida antes de arrestarse, distancia y tiempo de latencia, respectivamente. Este comportamiento proporciona evidencia de la formación de gel en el sistema.

### 1.3. Metodología

En este trabajo modelamos una suspensión coloidal binaria con carga opuesta mediante el Modelo Primitivo Restringido *simétrico* Apantallado (s-YRPM). En este modelo, consideramos que las partículas son esferas duras simétricas de diámetro  $\sigma$ , con una carga  $q_i$  ( $i = 1, 2$ ) ubicada en su centro y asumimos que están inmersas en un solvente continuo con una constante dieléctrica de  $\varepsilon$ . Con el fin de aplicar la teoría SCGLE de equilibrio y la NE-SCGLE de no-equilibrio en su versión multicomponente [36, 45, 46, 47], proponemos una función de correlación directa basada en la teoría de perturbación, conocida como la Aproximación Aleatoria de Fase (RPA, por sus siglas en inglés) [48]. Con la función de correlación propuesta, llevamos a cabo la metodología presentada en la referencia [25]. En este primer paso, aplicamos el criterio de arresto de la teoría SCGLE y de la teoría NE-SCGLE en sus versiones multicomponentes. Este criterio en el caso de la teoría SCGLE de equilibrio se basa en el cálculo de la longitud de localización por especie  $\alpha$ ,  $\gamma_\alpha$ , y en el caso de la teoría NE-SCGLE se basa en el cálculo de  $\gamma_\alpha(t)$ , una vez que se hace un enfriamiento súbito del sistema desde un estado inicial a uno final dentro de la región espinodal. De esta manera, logramos predecir el diagrama de fase de arresto, en donde se localiza la región vítrea y gel. Entonces, mediante el factor de estructura efectivo asintótico, describimos la morfología de la suspensión coloidal a través de la longitud característica asintótica efectiva  $\xi_{eff}^a(\phi, T_f) = 2\pi/k_{max}(\phi, T_f)$  y la longitud de localización asintótica,  $\gamma_\alpha^a(\phi, T_f)$ . Por otro lado, confirmamos la formación de geles electrostáticos analizando las propiedades dinámicas como el desplazamiento cuadrático medio, la función de movilidad y la distancia de localización.

## 1.4. Estructura de la tesis

El presente trabajo de tesis incicia con una revisión de la definición de sistemas de equilibrio y de no-equilibrio termodinámico. Esta revisión está contenida en el capítulo 2, e incluye la metodología para detectar estados arrestados mediante la teoría SCGLE de equilibrio y NE-SCGLE de no-equilibrio. Una de las contribuciones de la tesis comienza en el capítulo 3, con la propuesta y aplicación de la función de correlación directa  $c(r)$  basada en la Aproximación Aleatoria de Fase (RPA, por sus siglas en inglés). Esta función muestra ser un método alternativo para obtener la información estructural del s-YRPM, a diferencia de las aproximaciones MSA y GMSA, con esta función se obtiene una línea espinodal y valores reales de la matriz termodinámica dentro de la región de inestabilidad termodinámica.

Una vez propuesta esta función de correlación directa para el sistema s-YRPM, el siguiente paso, descrito en el capítulo 4, consiste en aplicar la teoría SCGLE de equilibrio y la teoría NE-SCGLE de no equilibrio para calcular el diagrama de fase de no-equilibrio. Siendo este la segunda principal contribución del trabajo de tesis y lo que dio origen a una publicación en *Journal Chemical Physics*. En dicho capítulo, además, nos enfocamos en localizar la región de geles electrostáticos a través del análisis de la morfología de las aglomeraciones características que los describen. Esta información es proporcionada por la estructura final arrestada en tiempos largos después del enfriamiento.

Los resultados anteriores confirman la formación de geles en el sistema s-YRPM, cuyas propiedades dinámicas se describen en el capítulo 5 para corroborar, también, la formación de estos. En el capítulo 6 mostramos las conclusiones y perspectivas.

Finalmente, respecto a los apéndices, en el Apéndice A mostramos el método de ajustes de los dos parámetros libres de la función de correlación directa descrita en el capítulo 3. En el Apéndice B mostramos el método de diagonalización de la matriz interpoladora  $\exp[\chi(k; u)]$  para el cálculo del factor de estructura dinámico definido en la Ec. 2.8. En el Apéndice C presentamos el método de discretización del desplazamiento cuadrático medio para su cálculo en el capítulo 5. En el Apéndice D mostramos la transformación de las matrices de las funciones de dispersión colectiva y auto del espacio de Laplace al espacio temporal para el cálculo de  $\gamma_\alpha$  y  $\gamma_\alpha(t)$ . Finalmente, la jeraquía de ecuaciones que componen a la teoría SCGLE en equilibrio y NE-SCGLE de no-equilibrio, se muestran en los Apéndices E y F, respectivamente.

# Capítulo 2

## Teoría de equilibrio y de no-equilibrio termodinámico para mezclas de suspensiones coloidales

Este capítulo presenta la metodología teórica para detectar la gelación y la vitrificación de una mezcla coloidal. Dicha metodología se basa en la solución numérica de la ecuación de la Teoría Autoconsistente de la Ecuación Generalizada de Langevin (SCGLE) y su versión de no-equilibrio (NE-SCGLE), que permite detectar el arresto dinámico del sistema de y fuera de equilibrio, respectivamente. En referencia al sistema que nos interesa investigar en el presente trabajo de investigación, usamos la versión multicomponente de dicho marco teórico [30, 31, 36]. Las expresiones del conjunto de ecuaciones que componen a la teoría corresponden a funciones de matrices cuadradas de dimensiones  $s \times s$ , donde  $s$  es el número de especies en la mezcla. Este capítulo consta de dos secciones principales. En la Sección 2.1, describimos sistemas en equilibrio termodinámico. Las variables termodinámicas que describen al sistema permanecen constantes durante el periodo de observación experimental. En la subsección 2.1.1, presentamos la ecuación de la teoría SCGLE que nos permite detectar la detención en un sistema en equilibrio, que toma como entrada la matriz del factor de estructura estático. En la Sección 2.2 nos centramos en la descripción de sistemas fuera de equilibrio. En la subsección 2.2.2 mostramos la ecuación que aplicamos de la teoría NE-SCGLE para detectar el arresto dinámico dependiente del tiempo de observación experimental. Este criterio de detención se aplica al factor de estructura dinámico para cada tiempo de observación hasta encontrar el tiempo en el que el sistema se arresta.

### 2.1. Sistemas de equilibrio

La termodinámica clásica se enfoca exclusivamente en el estudio de sistemas que se encuentran en un estado de equilibrio termodinámico, es decir, en estados cuyos valores de las variables

termodinámicas que los describen permanecen constantes en el tiempo [37]. Uno de los principales objetivos de esta disciplina es establecer una relación entre las variables termodinámicas que caracterizan los estados de equilibrio del sistema para predecir el estado al que evolucionará una vez perturbado. Este objetivo se logra una vez que se ha establecido la *relación termodinámica fundamental*, es decir, la entropía como una función de las variables extensivas del sistema [38]. Con esta relación previamente establecida, es factible inferir toda la información termodinámica inherente al sistema, incluyendo la capacidad de calcular su estado de equilibrio termodinámico. De acuerdo al segundo postulado de la termodinámica, el estado de equilibrio termodinámico se define como aquel en el que los parámetros extensivos maximizan la entropía del sistema. Esto significa que buscamos un punto extremo de entropía ( $dS = 0$ ) y, en particular, consideramos que este punto es un máximo ( $d^2S < 0$ ) [38]. La última condición mencionada es fundamental para determinar la estabilidad de los estados de equilibrio. Como consecuencia física, garantiza que la compresibilidad isotérmica sea positiva; es decir,  $k_T > 0$ . Esta característica física nos permite identificar la línea espinodal, que es un conjunto de estados en los que  $k_T$  es igual a cero. Específicamente, la línea espinodal separa los estados estables de los inestables y, por lo tanto, se considera un límite que indica una transición de fase.

Desde la perspectiva de la mecánica estadística, la entropía se define mediante la ecuación de Boltzmann, que establece una conexión entre los estados microscópicos y macroscópicos del sistema. La relación termodinámica se puede conocer una vez que tenemos información sobre las interacciones intermoleculares; por lo tanto, también es factible conocer el diagrama de fases una vez que tengamos el potencial de interacción.

Debido a que la termodinámica carece de la capacidad de ofrecer información detallada sobre el proceso que sigue el sistema para alcanzar un estado de equilibrio, en los últimos años ha habido un interés creciente en describir este proceso. En particular, cuando el sistema está atrapado dinámicamente en un estado intermedio entre dos estados de equilibrio [24]. Actualmente, existen dos teorías que brindan información sobre la dinámica de las suspensiones coloidales, con las cuales se pueden investigar este tipo de procesos: la Teoría de Modos Acoplados (MCT) [39] y la Teoría autoconsistente de la Ecuación Generalizada de Langevin (SCGLE) [30]. Esta teoría ha experimentado un desarrollo significativo durante la última década, gracias a un grupo de investigadores mexicanos. La teoría SCGLE representa un enfoque de mecánica estadística auto-consistente basado en la ecuación dinámica de Langevin, que proporciona una descripción de la dinámica de auto-difusión y difusión colectiva en suspensiones coloidales [30]. Este marco teórico, similar a la teoría MCT, puede predecir la transición vítrea en un sistema coloidal detectando el arresto dinámico del sistema. Dicho atrapamiento se identifica utilizando el criterio de arresto de la teoría SCGLE, que implica el cálculo del desplazamiento cuadrático medio asintótico  $\gamma$ , es decir,  $\gamma = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle (\vec{r}(0) - \vec{r}(\tau))^2 \rangle$  [31]. El Apéndice F está dedicado a la descripción de la jerarquía de ecuaciones que componen a la teoría SCGLE. El punto de partida es la información estructural del sistema, que se deriva del potencial de interacción entre pares de partículas. La ecuación de  $\gamma$  de la teoría SCGLE, que aplicamos para detectar el arresto dinámico en este trabajo de investigación, se presenta a continuación.

### 2.1.1. Criterio de arresto de la teoría SCGLE

El criterio de arresto dinámico para sistemas multicomponentes en equilibrio es tomado de la referencia [31]. Este criterio nos permite localizar la transición vítrea del sistema a través de la detección del enjaulamiento de la partícula trazadora cuando el sistema está en equilibrio. Se considera que una partícula de especie  $\alpha$  está enjaulada cuando su movimiento se restringe a una distancia  $l_\alpha = \sqrt{\gamma_\alpha}$ , donde  $\gamma_\alpha$  es el desplazamiento cuadrático medio asintótico de dicha partícula, es decir,  $\gamma_\alpha = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle (\bar{r}^{(\alpha)}(0) - \bar{r}^{(\alpha)}(\tau))^2 \rangle$ .

Una vez que hemos considerado la ecuación de la matriz diagonal del desplazamiento cuadrático medio, Ec. C.1, podemos observar que la componente  $\gamma_\alpha$  está relacionada con el valor asintótico a tiempos largos de la función de fricción dependiente del tiempo  $\tau$  (el tiempo  $\tau$  es el tiempo que le lleva a una partícula avanzar una distancia igual a su diámetro), es decir,

$$\gamma_\alpha = D_\alpha^0 / \lim_{\tau \rightarrow \infty} \Delta \zeta_\alpha^*(\tau) = D_\alpha^0 / \Delta \zeta_\alpha^{*\infty}, \quad (2.1)$$

donde  $D_\alpha^0$  es el coeficiente de difusión a tiempos cortos de la partícula de especie  $\alpha$ . Por lo tanto, como podemos observar, todo se reduce a calcular  $\Delta \zeta_\alpha^{*\infty}$ , y este cálculo se obtiene al considerar el “teorema del valor asintótico”, es decir, que para cualquier función en el espacio de Laplace  $\hat{Y}(z)$  existe una relación entre límites con la misma función en el espacio temporal  $Y(\tau)$ , de la forma,

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} Y(\tau) = \lim_{z \rightarrow 0} z \hat{Y}(z) \quad (2.2)$$

El cálculo de la Ec. 2.2 implica que la forma más simple de calcular  $D_\alpha^0 / \Delta \zeta_\alpha^{*\infty}$ , considerando su expresión dada en la Ec. E.9, es tomando las funciones de dispersión auto  $\mathbf{F}^{self}(k, z)$  y colectiva  $\mathbf{F}(k, z)$  en el espacio de Laplace, es decir, las funciones definidas en las Ecs. E.1 y E.2, respectivamente. Los valores asintóticos de los llamados “parámetros de no-ergodicidad” para la función de dispersión auto y colectiva se encuentran definidos de la siguiente manera:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \mathbf{F}(k, \tau) = \left[ \mathbb{I} + k^2 \gamma(t) \cdot \boldsymbol{\lambda}^{-1} \cdot \mathbf{S}^{-1}(k) \right]^{-1} \cdot \mathbf{S}(k), \quad (2.3)$$

y

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \mathbf{F}^{self}(k, \tau) = \left[ \mathbb{I} + k^2 \gamma(t) \cdot \boldsymbol{\lambda}^{-1} \right]^{-1} \quad (2.4)$$

Sustituyendo en la Ec. 2.1, las Ecs. 2.10 y 2.11, se obtiene la ecuación para  $\gamma_\alpha$ ,

$$\frac{1}{\gamma_\alpha} = \frac{1}{3(2\pi)^3} \int d\vec{k} k^2 \left\{ \left[ \mathbb{I} + k^2 \gamma \cdot \boldsymbol{\lambda}^{-1} \right]^{-1} \right\}_{\alpha\alpha} \left[ \sqrt{\mathbf{n}}^{-1} \cdot \mathbf{c}(k) \cdot \left[ \mathbb{I} + k^2 \gamma \cdot \boldsymbol{\lambda}^{-1} \cdot \mathbf{S}^{-1}(k) \right]^{-1} \cdot \mathbf{h}(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}}^{-1} \right]_{\alpha\alpha} \quad (2.5)$$

siendo  $\gamma_\alpha$  los elementos de la matriz diagonal  $\boldsymbol{\gamma}$ . Las matrices  $\mathbf{c}(k)$  y  $\mathbf{h}(k)$  son las funciones de correlación directa y total, respectivamente. Estas funciones están relacionadas con la matriz del factor de estructura estático  $\mathbf{S}(k)$  como  $\mathbf{S}(k) = \mathbb{I} + \sqrt{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{h}(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}} = \left[ \mathbb{I} - \sqrt{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{c}(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}} \right]^{-1}$ , donde los elementos de la matriz de la densidad  $\sqrt{\mathbf{n}}$  se definen como  $[\sqrt{\mathbf{n}}]_{\alpha\beta} = n_\alpha \delta_{\alpha\beta}$ . Finalmente, los

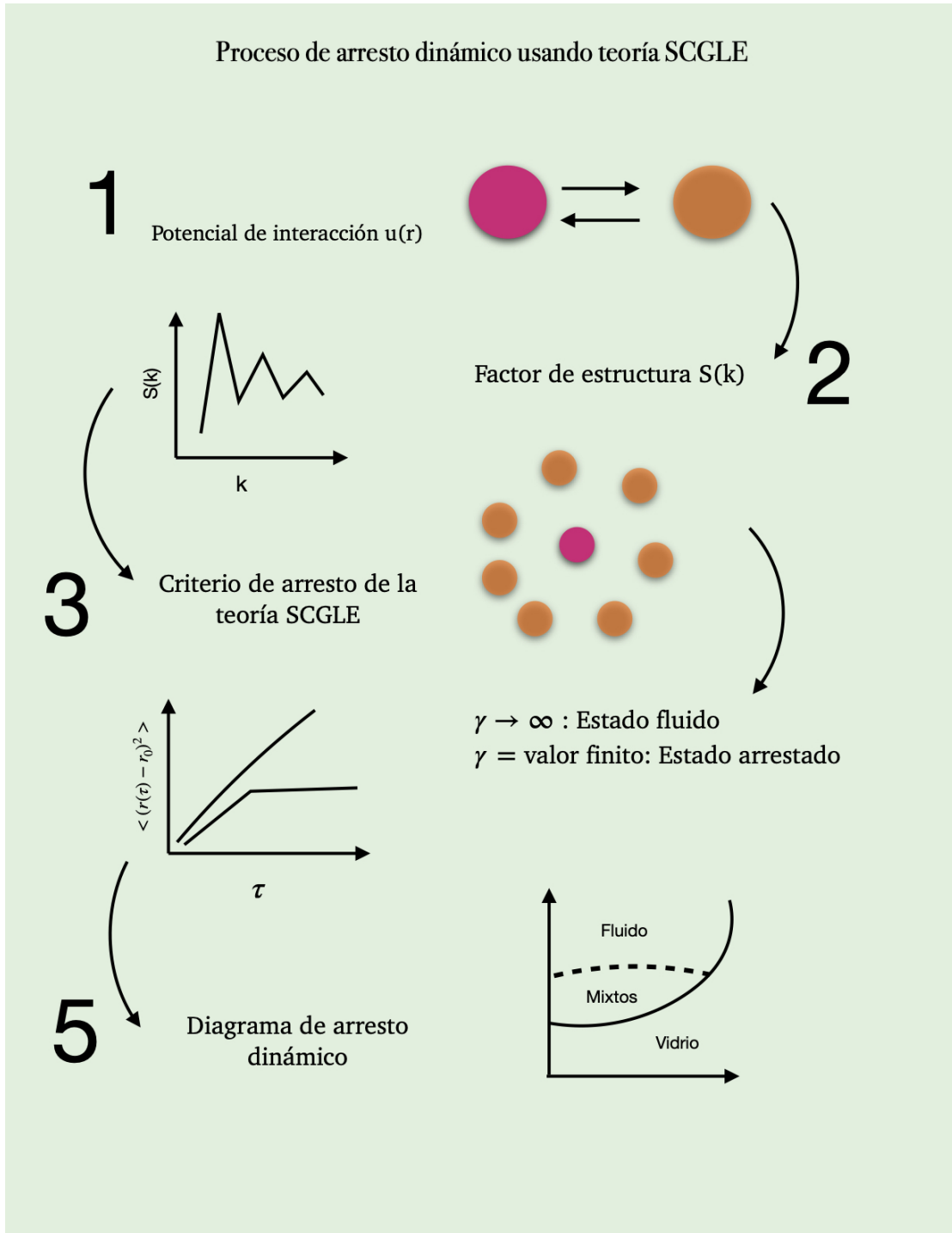


Figura 2.1: Proceso de arresto dinámico de la teoría SCGLE para mezclas, desde el punto inicial en el cual se introduce el potencial de interacción de las partículas para conocer la estructura estática del sistema coloidal, hasta conocer el diagrama de fase de arresto.

elementos de la matriz diagonal  $\lambda(k)$  se definen en la ecuación E.7, donde  $k_{min}^{(\alpha)} = 2\pi \times 1.305/\sigma_\alpha$  donde  $\sigma_\alpha$  es una unidad de escala de longitud.

Como podemos observar, la expresión de la Ec. 2.5 depende de la propiedad estructural estática del sistema,  $\mathbf{S}(k)$ , que se calcula para un estado termodinámico definido por los parámetros de control del sistema. El estado termodinámico se considera fluido o vítreo según el valor numérico que tome  $\gamma_\alpha$ , es decir,

- Si  $\gamma_\alpha =$  valor finito entonces el estado es vítreo, i.e, estado arrestado (no-ergódico).
- Si  $\gamma_\alpha \rightarrow \infty$  entonces el estado es fluido, i.e, estado no arrestado (ergódico).

Los estados descritos anteriormente se deben físicamente a un aumento o disminución de las interacciones entre las partículas. Cuando las interacciones aumentan, la función de fricción asintótica  $\Delta\zeta_\alpha^{*\infty}$  tiende a  $\infty$ , y por lo tanto,  $\gamma_\alpha$  tiende a 0. Por el contrario, si las interacciones disminuyen,  $\Delta\zeta_\alpha^{*\infty}$  tiende a 0, por lo tanto  $\gamma_\alpha$  tiende a  $\infty$ . Estas interacciones dependen del estado termodinámico en el que nos encontremos en el espacio de parámetros de control, lo que nos permite detectar la frontera de la transición vítrea de un sistema en equilibrio. De manera ilustrativa, el proceso de arresto dinámico se resume en la figura 2.1. En esta figura, se pueden observar los 5 pasos necesarios para determinar si un estado está arrestado o en estado fluido, y, por ende, obtener un diagrama de fase. Es importante notar que en el Paso 5, el diagrama de fase puede incluir estados mixtos, lo que significa que, por ejemplo, en un sistema binario, una especie puede permanecer en estado fluido mientras que la otra está arrestada. Este resultado depende de la naturaleza física de las partículas y sus interacciones.

## 2.2. Sistemas fuera de equilibrio

Los fenómenos de transporte, como la difusión, la viscosidad y la transferencia de calor, son procesos que ocurren en sistemas fuera del equilibrio termodinámico [37]. Esto implica que las propiedades del sistema relacionadas con estos fenómenos sufren cambios con el tiempo una vez que el sistema se perturba, ya sea por influencias externas o internas. Para describir fenómenos de difusión en condiciones de no equilibrio y procesos de envejecimiento irreversibles asociados con la transición vítrea y gel cuando el sistema sufre un enfriamiento isocórico repentino en el espacio de estados arrestados, Sánchez-Díaz *et al.* [36] ampliaron la versión multicomponente de la teoría SCGLE a la Teoría Autoconsistente de la Ecuación Generalizada de Langevin de no equilibrio (NE-SCGLE) multicomponente. La teoría NE-SCGLE se compone de una jerarquía de ecuaciones matriciales que dependen de la información estructural del sistema en función del tiempo de espera  $t$  y cuya entrada es la matriz termodinámica  $\mathcal{E}(k; n, T)$ , Apéndice F. Entre las ecuaciones que proporciona la teoría se encuentra la variación en el tiempo del factor de estructura dinámico, Ec. F.6, y el criterio de arresto de un sistema en no equilibrio, Ec. 2.12. Estas ecuaciones son utilizadas para detectar otras transiciones de fase, como la formación de gel del sistema. Sus expresiones se tomaron de la referencia [36] y son presentadas en las subsecciones 2.2.1 y 2.2.2, respectivamente.

### 2.2.1. Ecuación para $\mathbf{S}(k; t)$

Cuando decimos que el sistema se somete a un enfriamiento isocórico instantáneo desde un estado inicial a un estado final, bajo el cual se supone que la densidad y la temperatura permanecen uniformes, es decir,  $\bar{n}_\alpha(t) = n_\alpha$  y  $T(t) = T_f$ , nos referimos a que la matriz termodinámica en el espacio de Fourier  $\boldsymbol{\mathcal{E}}(k; n, T)$  toma inmediatamente su valor a la temperatura final  $T_f$  donde se enfría el sistema. Por lo tanto, la ecuación F.6 de evolución temporal para el factor de estructura dinámico  $S_{\alpha\beta}(k; t)$ , se puede leer de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{S}(k; t)}{\partial t} &= \mathbf{H}(t) \cdot \left[ \mathbf{S}(k; t) - [\sqrt{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}^{(f)}(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}}]^{-1} \right] \\ &+ \left[ \mathbf{S}(k; t) - [\sqrt{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}^{(f)}(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}}]^{-1} \right] \cdot \mathbf{H}^\dagger \end{aligned} \quad (2.6)$$

siendo  $\mathbf{H}(t) = -k^2 \mathbf{D}^0 \cdot \mathbf{b}(t) \cdot [\sqrt{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}^f(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}}]$ , donde las matrices diagonales  $\mathbf{D}_0$  y  $\mathbf{b}(t)$  corresponden al coeficiente de difusión de tiempos cortos y la función de movilidad de las partículas, respectivamente. La última ecuación,  $\mathbf{b}(t)$  está relacionada con el coeficiente de difusión en tiempos largos como  $b(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} D(t)/D_0$ . Por ejemplo, para un sistema binario, asumimos que el coeficiente de difusión a tiempos cortos y la función de movilidad son los mismos para cada especie, es decir,  $D_1^0 = D_2^0 = D^0$ , y  $b_1(t) = b_2(t) = b(t)$ . Además, existe una relación entre la movilidad  $b(t)$  y el llamado “tiempo del material”  $u(t)$ , dado por:

$$u(t) = \int_0^t b(t') dt' \quad (2.7)$$

con  $u(t) = u_1(t) = u_2(t)$  el tiempo del material por especie  $\alpha$ . Usando la Ec. 2.7 como un cambio de variable y bajo la condición inicial  $\mathbf{S}(k, T_i; t = 0) = \mathbf{S}(k, T_i; u = 0) = \mathbf{S}_i(k) = \mathbb{I} - \sqrt{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{c}(k; T_i) \cdot \sqrt{\mathbf{n}}$ , la solución  $\mathbf{S}(k; t) = \mathbf{S}^*(k; u)$  como función del parámetro  $u$  es dado como,

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^*(k; u) &= \sqrt{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}_f(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}} + \exp[-\boldsymbol{\chi}(k; u)] u \cdot \left[ \mathbf{S}_i(k) - \right. \\ &\left. [\sqrt{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}_f(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}}]^{-1} \right] \cdot \exp[-\boldsymbol{\chi}^\dagger(k; u) u], \end{aligned} \quad (2.8)$$

en el que la matriz  $\boldsymbol{\chi}(k; u)$  tiene la forma  $\boldsymbol{\chi}(k; u) = k^2 \mathbf{D}^0 \cdot [\sqrt{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}_f(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}}]^{-1}$ .

Para calcular la matriz  $\exp[-\boldsymbol{\chi}(k; u)]$  en la ecuación 2.8, usamos que  $\exp[-\boldsymbol{\chi}(k; u)] = \mathbf{Q} \cdot \exp[-\mathbf{J}(k; u)] \cdot \mathbf{Q}^{-1}$ , donde  $\mathbf{Q}$  es una matriz cuyas columnas son los vectores propios de  $\boldsymbol{\chi}(k; u)$  y  $\mathbf{J}(k; u)$  la forma canónica de Jordan de la matriz  $\boldsymbol{\chi}(k; u)$ . Este cálculo es mostrado a detalle en el Apéndice A.

Detectar si el sistema alcanza el estado de equilibrio o queda detenido, una vez que se ha realizado el apagado repentino dentro de la región de estados arrestados, depende, al igual que en la teoría SCGLE, del valor numérico de  $\gamma_\alpha^*(u) = \gamma_\alpha(t)$  según los parámetros de control del sistema. Cuando el sistema no alcanza el estado de equilibrio, sino que queda en un estado arrestado, la

matriz del factor de estructura estático será la siguiente:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_a(k) &= \mathbf{S}^*(k; u_a) \\ &= \sqrt{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}_f(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}} + \exp[-\boldsymbol{\chi}(k; u_a)u_a] \cdot [\mathbf{S}_i(k) - \\ &\quad [\sqrt{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}_f(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}}]^{-1}] \cdot \exp[-\boldsymbol{\chi}^\dagger(k; u_a)u_a], \end{aligned} \quad (2.9)$$

### 2.2.2. Criterio de arresto de la teoría NE-SCGLE

El criterio de arresto de la teoría NE-SCGLE se obtiene de manera similar al procedimiento presentado en la Sección 2.1.1 para el criterio de arresto de la teoría SCGLE. El primer paso es el cálculo de los parámetros de no ergodicidad dependientes del tiempo de espera  $t$ , es decir,

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \mathbf{F}(k, \tau; t) = [\mathbb{I} + k^2 \boldsymbol{\gamma} \cdot \boldsymbol{\lambda}^{-1}(k; t) \cdot \mathbf{S}^{-1}(k; t)]^{-1} \cdot \mathbf{S}(k; t), \quad (2.10)$$

y

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \mathbf{F}^{self}(k, \tau; t) = [\mathbb{I} + k^2 \boldsymbol{\gamma} \cdot \boldsymbol{\lambda}^{-1}(k; t)]^{-1} \quad (2.11)$$

La ecuación para el cuadrado de la longitud de localización dependiente del tiempo,  $\gamma_\alpha(t)$ , se puede leer de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \frac{1}{\gamma_\alpha(t)} &= \frac{1}{3(2\pi)^3} \int d^3k k^2 \left\{ [\mathbb{I} + k^2 \boldsymbol{\gamma}(t) \cdot \boldsymbol{\lambda}^{-1}(k; t)]^{-1} \right\}_{\alpha\alpha} \times \\ &\quad \left\{ \sqrt{\mathbf{n}(u)}^{-1} \cdot \mathbf{c}(k; t) \cdot [\mathbb{I} + k^2 \boldsymbol{\gamma}(t) \cdot \boldsymbol{\lambda}^{-1}(k; t) \cdot \mathbf{S}^{-1}(k; t)]^{-1} \cdot \mathbf{h}(k; t) \cdot \sqrt{\mathbf{n}(t)}^{-1} \right\}_{\alpha\alpha} \end{aligned} \quad (2.12)$$

A fin de calcular numéricamente el valor de  $\gamma_\alpha(t)$ , consideramos el cambio de variable  $t \rightarrow u$  presentado en la Sección 2.2.1, lo que lleva a reescribir la ecuación anterior a lo siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\gamma_\alpha^*(u)} &= \frac{1}{3(2\pi)^3} \int d^3k k^2 \left\{ [\mathbb{I} + k^2 \boldsymbol{\gamma}(u) \cdot \boldsymbol{\lambda}^{-1}(k; u)]^{-1} \right\}_{\alpha\alpha} \times \\ &\quad \left\{ \sqrt{\bar{\mathbf{n}}(u)}^{-1} \cdot \mathbf{c}(k; u) \cdot [\mathbb{I} + k^2 \boldsymbol{\gamma}(u) \cdot \boldsymbol{\lambda}^{-1}(k; u) \cdot \mathbf{S}^{-1}(k; u)]^{-1} \cdot \mathbf{h}(k; u) \cdot \sqrt{\bar{\mathbf{n}}(u)}^{-1} \right\}_{\alpha\alpha} \end{aligned} \quad (2.13)$$

El sistema en un estado arrestado o “no-ergódico” se detecta en un valor de  $u = u_a$  cuando la longitud de localización al cuadrado evaluada en  $u_a$ ,  $\gamma_\alpha(u_a)$ , toma valores finitos. Mientras que el sistema permanece en un estado fluido o “ergódico” si el valor de  $\gamma_\alpha(u)$  tiende a  $\infty$ .

## 2.3. Resumen del capítulo

Este capítulo presenta la metodología teórica para detectar la vitrificación y la gelación de una suspensión coloidal una vez que es enfriada de manera súbita e isocóricamente desde una

temperatura inicial a una final. Esta metodología se desprende del criterio de arresto de la Teoría Autoconsistente de la Ecuación Generalizada de Langevin (SCGLE) y de su versión de no-equilibrio, teoría NE-SCGLE. El criterio consiste en detectar el radio de la “jaula” donde las partículas están restringidas a su difusión. Esa “jaula” es formada por las partículas circundantes alrededor de una partícula. Ese radio está asociado con la raíz cuadrada del límite asintótico del desplazamiento cuadrático medio. Su valor numérico determina si se considera un estado arrestado o un estado fluido. Si el valor numérico es finito, el estado se considera arrestado o “no-ergódico”, mientras que si el valor es infinito, el estado es fluido o “ergódico”. El criterio de arresto de la teoría SCGLE depende del factor de estructura estático, mientras que el criterio de la teoría NE-SCGLE depende del factor de estructura dinámico. Una vez que el sistema queda arrestado dinámicamente en un cierto tiempo de espera, su estructura morfológica final del sistema después del enfriamiento es descrita por la estructura asintótica. En los siguientes capítulos, se reportan los resultados una vez aplicando las ecuaciones presentadas en este capítulo al Modelo Primitivo Restringido *simétrico* Apantallado.

# Capítulo 3

## Propiedades estructurales estáticas del Modelo Primitivo Restringido *simétrico* Apantallado

En el capítulo 2, se presentaron las ecuaciones que se utilizan de la teoría SCGLE de equilibrio y NE-SCGLE de no-equilibrio para detectar la vitricación y la gelación de una mezcla coloidal. Para poder aplicarse, esta teoría requiere de la información estructural estática del sistema. En este capítulo se introduce un método alternativo para determinar la estructura estática de un coloide binario modelado por el Modelo Primitivo Restringido *simétrico* Apantallado (s-YRPM). La propuesta presentada aquí se considera una de las contribuciones más significativa de este trabajo de investigación. A partir de esta propuesta, se han obtenido los resultados restantes que se presentan en los siguientes capítulos. El capítulo se compone de las siguientes secciones. En la Sección 3.1, se presenta la descripción teórica del modelo del sistema. En la Sección 3.2, se presenta la propuesta para la función de correlación directa, ya que la información estructural del sistema está relacionada con dicha función. Usando esa función de correlación directa, en las subsecciones 3.2.1 y 3.2.2 se analizan y se comparan con datos de simulación las propiedades estructurales estáticas parciales, como los factores de estructura y las funciones de distribución radial.

### 3.1. Modelo Primitivo Restringido *simétrico* Apantallado (s-YRPM)

En este trabajo de investigación trabajamos con un fluido binario formado por una densidad de número idéntica,  $n_1 = n_2 = \frac{1}{2}n$ , de esferas duras de diámetro  $\sigma$ , cargadas positiva y negativamente  $q_1 = -q_2$ , tal que se cumple la condición de electroneutralidad. La densidad de número total,  $n = n_1 + n_2$ , está relacionada con la fracción de volumen total definida como  $\phi = \pi n \sigma^3 / 6$ . Estas partículas interactúan a través del potencial a pares de tipo Coulomb apantallado:

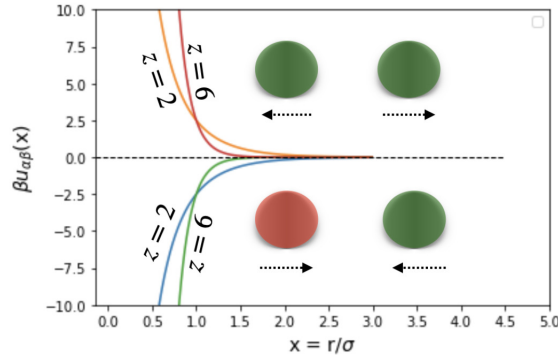


Figura 3.1: Gráfica del potencial de interacción entre pares de partículas del modelo *s*-YRPM.

$$\beta u_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ \beta \frac{q_\alpha q_\beta}{\epsilon} \frac{\exp[-\kappa(r-\sigma)]}{r}, & r > \sigma \end{cases} \quad (3.1)$$

donde  $r$  es la distancia entre dos partículas,  $\beta^{-1} = k_B T$  es la energía térmica (usamos  $\beta$  para evitar una posible confusión con el subíndice  $\beta$ ),  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $q_\alpha = eZ_\alpha$  siendo la carga con  $Z_\alpha$  la valencia y  $e$  la carga elemental con  $\alpha, \beta = 1, 2$  y  $\kappa$  el parámetro de apantallamiento. Los parámetros de control que definen al espacio de estados termodinámicos de nuestro sistema son la temperatura reducida definida como  $T^* = T/T_0$  con  $T_0 = e^2/\epsilon k_B \sigma$  para  $Z_1 = -1, Z_2 = 1$  y la fracción de volumen total  $\phi$  en un parámetro de apantallamiento reducido fijo  $z = \kappa\sigma$ . La unidad de escala de longitud y temperatura son el diámetro de las partículas  $\sigma$  y  $T_0$ , respectivamente. Por propósitos prácticos de ahora en adelante nos referiremos a  $T^*$  como  $T$ .

La gráfica del potencial de la Ec. 3.1 para los apantallamientos  $z = 2$  y  $z = 6$  a una temperatura  $T = 0.4$ , se muestra en la figura 3.1. El parámetro de apantallamiento  $z$  es el inverso del alcance del potencial, lo que indica si la interacción entre partículas es de corto o largo alcance. Por ejemplo, cuando  $z = 6$ , la interacción es de corto alcance, ya que las partículas comienzan a interactuar a una distancia de  $1.5\sigma$ . En cambio, si  $z = 2$ , la interacción es de largo alcance, lo que significa que la distancia a la cual las partículas comienzan a interactuar es mayor, específicamente a una distancia igual a  $2\sigma$ . Entre menor sea el valor de  $z$  el alcance del potencial es mayor, y viceversa. Este efecto se volverá importante al momento de calcular el diagrama de fase como lo observaremos más adelante.

## 3.2. Función de correlación directa para el *s*-YRPM

Distintas aproximaciones y modelos teóricos han sido desarrollados para obtener la función de correlación directa  $c_{\alpha\beta}(r)$  en el *s*-YRPM. La Aproximación Esférica Media (MSA) es la aproximación más simple cuya solución proporciona una expresión analítica para  $c_{\alpha\beta}(r)$ . Sin

embargo, uno de sus principales inconvenientes es su pobre consistencia termodinámica. Una consecuencia de ésta limitación es que la aproximación MSA no predice una transición de fase gas-líquido calculada a través de la ruta de la compresibilidad [32]. Para superar éste inconveniente, la Aproximación Esférica Media Generalizada (GMSA) fué propuesta para el s-YRPM [42]. Esta aproximación establece una conexión entre las propiedades termodinámicas calculadas a través de las rutas de la compresibilidad y la energía para predecir la separación de fase gas-líquido [43]. Basado en este análisis, observemos que la aproximación GMSA impone que la función de correlación directa  $c_{\alpha\beta}(r)$  en  $r > \sigma$  sea igual a la propuesta por la aproximación MSA excepto por un término adicional. El término adicional es una cola de Yukawa con un parámetro de apantallamiento  $\bar{z}$  y amplitud  $\bar{K}$ . Las expresiones para  $\bar{z}$  y  $\bar{K}$  son determinados imponiendo consistencia termodinámica en la descripción teórica (ver Ecs. 13 and 15 en Ref. [43]). Aunque la aproximación GMSA proporciona una transición de fase gas-líquido, la solución para  $\bar{z}$  es un número complejo dentro de la región espinodal. Este inconveniente nos impide obtener un valor real de  $c_{\alpha\beta}(r)$  dentro de la región de inestabilidad termodinámica. Sin embargo, las expresiones de los parámetros  $\bar{K}$  y  $\bar{z}$  nos permiten analizar el comportamiento de la cola de Yukawa cuando decrecemos la temperatura. En particular, el valor de  $\bar{z}$  incrementa a medida que reducimos la temperatura a lo largo de una isocora específica. Lo que nos lleva a concluir que la cola de Yukawa parece ser una contribución de corto alcance en la aproximación GMSA. Debido a esto y aprovechando la libertad que nos brinda la Aproximación Aleatoria de Fase (RPA, por sus siglas en inglés) [48] para proponer una función de correlación directa, proponemos que la función de correlación directa  $c_{\alpha\beta}(r)$  sea una aproximación MSA [41] con un término adicional relacionado al potencial pozo cuadrado atractivo de rango corto, es decir,

$$c_{\alpha\beta}^{RPA}(r) \approx c_{\alpha\beta}^{MSA}(r) + c_{\alpha\beta}^a(r) \quad (3.2)$$

La contribución  $c_{\alpha\beta}^{MSA}(r)$  para  $r < \sigma$  se extrae de la referencia [41], donde la ecuación de Ornstein-Zernike es resuelta usando la cerradura de MSA. Por otro lado, la contribución atractiva  $c_{\alpha\beta}^a(r)$  se divide en dos regiones: (i) para  $r < \sigma$ ,  $c_{\alpha\beta}^a(r) = \underline{\beta}\epsilon$  [49]; (ii) para  $\sigma < r < \lambda\sigma$ ,  $c_{\alpha\beta}^a(r) = \underline{\beta}\epsilon$ . No obstante, dado que tenemos dos parámetros libres  $\underline{\beta}\epsilon$  y  $\lambda$ , necesitamos emplear un método para ajustarlos. Aquí, nosotros determinamos los valores  $\underline{\beta}\epsilon$  y  $\lambda$  haciendo que la compresibilidad isotérmica sea similar a la obtenida con la aproximación GMSA. Los detalles se muestran en el Apéndice A.

La función de correlación directa propuesta permite obtener una transición de fase gas-líquido (línea espinodal) y una solución real dentro de la región espinodal, esto último se analizará más adelante. La línea espinodal se calcula con los puntos  $(\phi, T)$  para los cuales la compresibilidad isotérmica  $d\beta p/dn$  es igual a cero, véase Sección 2.1. La compresibilidad isotérmica para un sistema de  $s$  especies está definida de la siguiente forma,

$$\left(\frac{d\beta p}{dn}\right) = 1 - \sum_{\alpha,\beta}^s \left(\frac{n_\alpha n_\beta}{n}\right) c_{\alpha\beta}(k \rightarrow 0), \quad (3.3)$$

En la figura 3.2, se presentan las líneas espinodales correspondientes a varios valores de  $z$ . Se observa que el valor máximo del parámetro de apantallamiento  $z$  para el cual el punto crítico

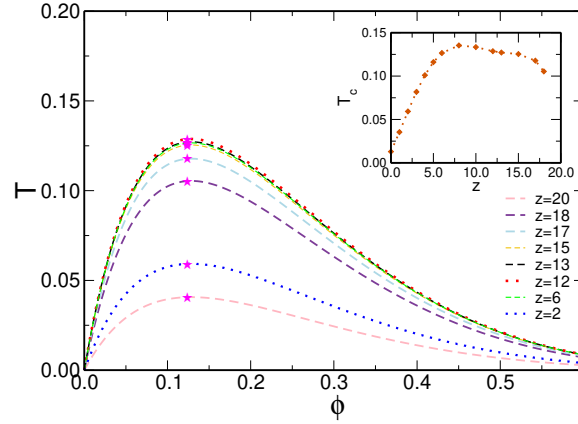


Figura 3.2: Línea espinodal del *s*-YRPM de varios valores de  $z$  indicados en el recuadro principal. La estrella rosa en cada curva corresponde a su respectivo punto crítico. En el recuadro, se grafica la temperatura crítica  $T_c$  en función de  $z$ .

alcanza su altura máxima es  $z = 12$ . Después de este valor, el punto crítico comienza a descender. Lo que nos permite concluir que nos limitamos a usar un apantallamiento no mayor de  $z = 12$ . A fin de mostrar la calidad de la función de correlación directa por la aproximación RPA, en las siguientes secciones analizamos las propiedades estructurales del sistema *s*-YRPM y las comparamos con datos de simulaciones publicados en las referencias [50] y [43].

### 3.2.1. Factores de estructura estáticos parciales

Los factores de estructura estáticos parciales  $S_{\alpha\beta}(k)$  para el sistema YRPM se calculan a partir de las componentes de la matriz del factor de estructura  $\mathbf{S}(k)$ , que se obtiene a partir de la ecuación de Ornstein-Zernike. La expresión correspondiente se define como:

$$\mathbf{S}(k) = \mathbb{I} - \sqrt{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{c}(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}} \quad (3.4)$$

donde  $\mathbb{I}$  representa la matriz identidad,  $\mathbf{n}$  corresponde a la matriz de densidad y  $\mathbf{c}(k)$  es la matriz de la función de correlación directa en el espacio de Fourier. Los elementos  $c_{\alpha\beta}(k)$  de  $\mathbf{c}(k)$  se obtienen mediante la Transformada de Fourier (TF) de la Ec. 3.2. Las contribuciones en el espacio de Fourier se calculan siguiendo la definición de la TF, asumiendo simetría esférica, de una función  $f(r)$  en el espacio real definida de la siguiente manera:

$$\hat{f}(k) = 4\pi \int_0^\infty dr \ r^2 \frac{\sin kr}{kr} f(r) \quad (3.5)$$

Obteniendo así la TF de las contribuciones de la Ec. 3.2, obtenemos lo siguiente:

$$c_{\alpha\beta}^a(k) = 4\pi \frac{A}{T} \frac{1}{k^3} \left( -(k \cos[k] + \lambda k \cos[k\lambda]) + \sin[k] + \sin[k] \right) \quad (3.6)$$

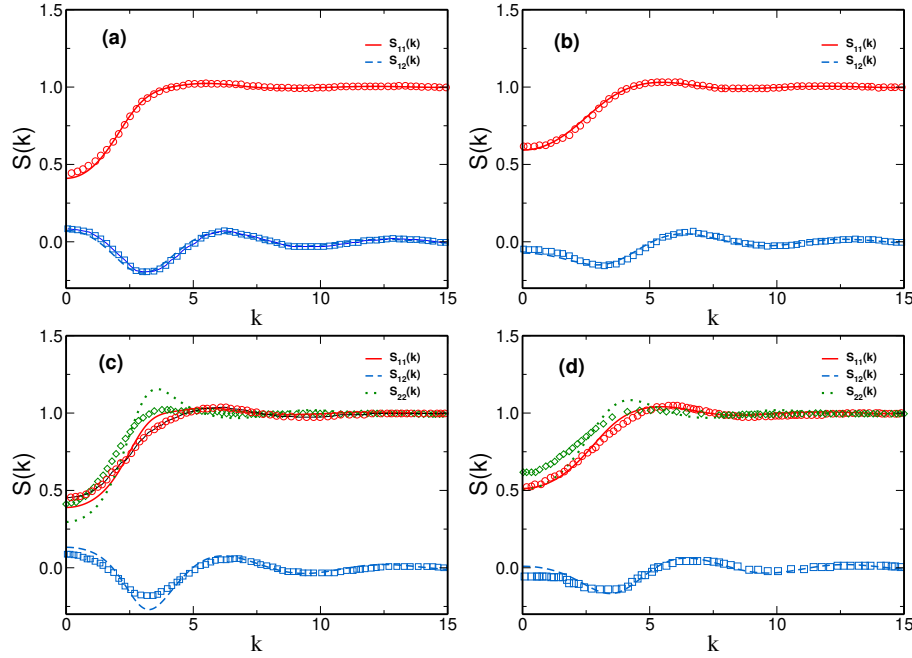


Figura 3.3: Factores de estructura estáticos parciales  $S_{\alpha\beta}(k)$  del s-YRPM usando la ecuación  $c_{\alpha\beta}^{RPA}(k)$  y comparando con los resultados de dinámica molecular tomados de la Ref. [50] en  $\phi = 0.1$  y  $T = 1.0$ . Los paneles (a) y (b) corresponden a  $(Z_1, Z_2) = (-1, 1)$  y los paneles (c) y (d) corresponden a  $(Z_1, Z_2) = (-1, 2)$ . Los paneles (a) y (c) corresponden un apantallamiento de  $z = 2$  y los paneles (b) y (d) corresponden un apantallamiento de  $z = 6$ .

$$\begin{aligned}
 c_{\alpha\beta}^{MSA}(k) = & 4\pi \frac{q_\alpha q_\beta}{T} \left( w \left[ \frac{1}{zk^2} (1 - \cosh[k]) + \frac{\exp[-z]}{zk^3 + k^2 z^3} (k \cos[k] + z \sin[k]) k \exp[z] \right] \right. \\
 & + \frac{w \exp[-z]}{2} \frac{1}{(zk)^2 (k^2 + z^2)} \left[ (z^2 + k^2 - k^2 \cosh[z]) \cos[k] + kz \sinh[z] \sin[k] - z^2 \right] \\
 & \left. - \frac{1}{k(z^2 + k^2)} (k \cos[k] + z \sin[k]) \right)
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Comparamos las propiedades estructurales, como el  $S_{\alpha\beta}(k)$ , con los resultados de simulación de dinámica molecular publicados en la Referencia [50]. En la figura 3.3, presentamos los  $S_{\alpha\beta}(k)$  obtenidos a través de la Transformada de Fourier de  $c_{\alpha\beta}^{RPA}(r)$  en líneas sólidas, mientras que los datos de simulación se representan mediante símbolos de color.

Los cálculos de  $S_{\alpha\beta}(k)$  para el s-YRPM se realizaron en el estado termodinámico  $(\phi, T) = (0.1, 1.0)$ , utilizando un parámetro de apantallamiento de  $z = 2$  y valencias en las especies de  $Z_1 = -1$ ,  $Z_2 = 1$  y  $Z_1 = -1$ ,  $Z_2 = 2$ . Es importante destacar que los resultados de la simulación coinciden con los resultados teóricos, como se puede apreciar en las figuras 3.3a y

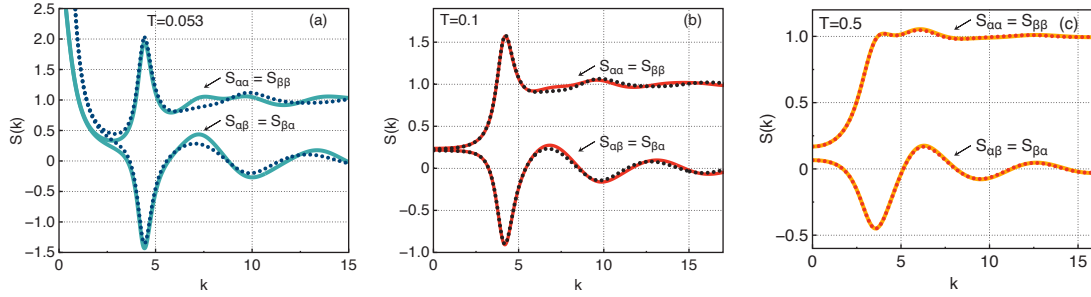


Figura 3.4: Factores de estructura parciales  $S_{\alpha\beta}(k)$  del s-YRPM en líneas punteadas calculados mediante  $c^{RPA}(r)$  y líneas continuas calculados mediante  $c^{GMSA}(r)$ . Estos cálculos se realizaron para una fracción de  $\phi = 0.2$  y un apantallamiento de  $z = 2$ . Las temperaturas correspondientes se encuentran etiquetadas en cada recuadro.

3.3b, correspondientes a  $z = 2$  y  $z = 6$ , respectivamente. En estas figuras, se observa que los  $S_{\alpha\beta}(k)$  recuperan el comportamiento de esferas duras, independientemente del valor de  $z$ , debido a que la temperatura es relativamente alta en comparación con la temperatura crítica  $T_c$ , lo que hace que las interacciones electrostáticas sean prácticamente despreciables. Por otro lado, en las figuras 3.3c y 3.3d se muestran las  $S_{\alpha\beta}(k)$  para el s-YRPM de valencias  $Z_1 = -1$ ,  $Z_2 = 2$  con un valor de  $z = 2$  y  $z = 6$ , respectivamente. Para este caso corroboramos que, al igual que las simulaciones, las correlaciones de las especies de carga mayor son mayores en un número de onda  $k < 2\pi$  y eso se observa en el incremento del pico principal de la estructura parcial  $S_{22}(k)$ . En otras palabras, las partículas de mayor carga a una distancia de  $r > \sigma$  tienen una mayor correlación.

Por otro lado, en la figura 3.4 se muestran las comparaciones entre los  $S_{\alpha\beta}(k)$  (líneas punteadas) obtenidos con la ecuación que emana de  $c^{RPA}(r)$ , Ec. 3.2, y los obtenidos con la aproximación GMSA [43] (líneas sólidas) para una isocora de  $\phi = 0.2$ , valencias  $Z_1 = 1$  y  $Z_2 = -1$  y un apantallamiento  $z = 2$ . Observemos que en el contacto, nuestra aproximación difiere con los de GMSA, sin embargo en mayores números de onda el comportamiento es similar. Recordemos que en esa isocora, es donde los parámetros  $\lambda$  y  $\beta\epsilon$  del pozo cuadrado son determinamos, entonces se espera que el comportamiento sea similar entre ambas aproximaciones.

A pesar de que la función de correlación directa se propuso para un sistema simétrico en carga y tamaño, con estos resultados mostramos que para asimetría en carga las estructuras son similares con los datos de simulación. Lo que nos brinda perspectivas a futuros para el estudio de sistemas asimétricos en carga.

### 3.2.2. Funciones de distribución radial

Las funciones de distribución radial parciales  $g_{\alpha\beta}(r)$ , calculadas a partir de los factores de estructura parciales  $S_{\alpha\beta}(k)$  utilizando la función de correlación directa por la aproximación RPA, se presentan a continuación. Los  $g_{\alpha\beta}(r)$  resultantes se comparan con los datos de simulación molecular proporcionados por los autores Sánchez et al. [50]. Además, utilizamos los datos

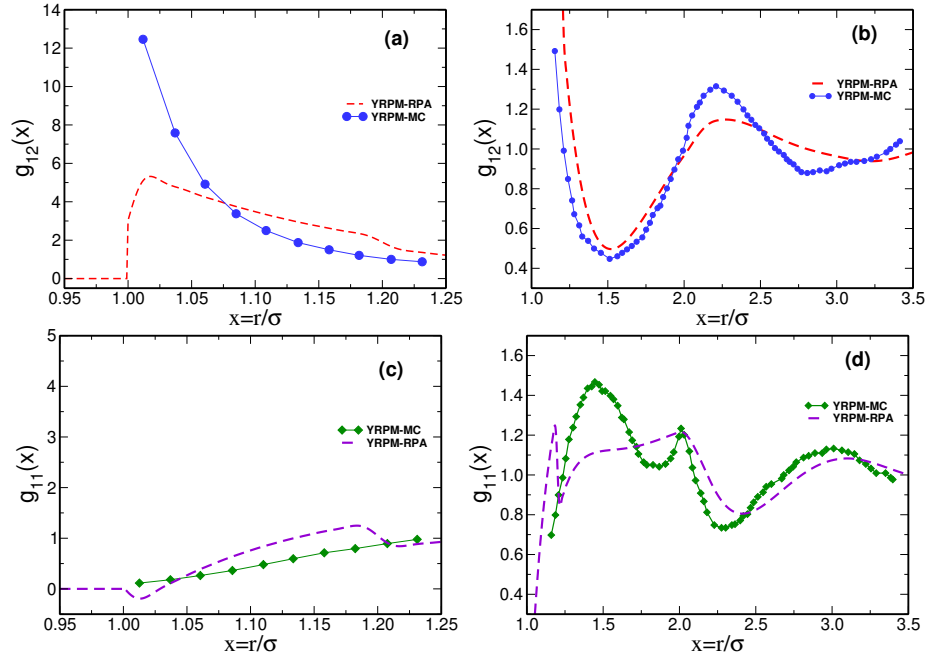


Figura 3.5: Funciones de distribución radial parciales  $g_{\alpha\beta}(r)$  para las partículas simétricas en carga del *s*-YRPM con valencias  $Z_1 = -1$  y  $Z_2 = 1$  en un estado  $(\phi, T) = (0.35, 0.19)$  y un apantallamiento de  $z = 4$ . En cada panel, se muestran las líneas que resultan de la simulación de Monte Carlo (MC) tomadas de la referencia [43] y los resultados teóricos obtenidos mediante RPA.

utilizados en la Ref. [43], que se obtuvieron mediante simulaciones de Monte Carlo realizadas por Larsen para el sistema YRPM. Las funciones  $g_{\alpha\beta}(r)$  se calcularon utilizando la siguiente ecuación:

$$g_{\alpha\beta}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \sqrt{n_\alpha n_\beta}} \int_0^\infty dk \ k^2 (S_{\alpha\beta}(k) - \delta_{\alpha\beta}) \sin[kr] \quad (3.8)$$

En la figura 3.5, se presentan los resultados de  $g_{\alpha\beta}(r)$  obtenidos mediante la aproximación RPA y se comparan con los datos de simulación de Monte Carlo obtenidos de la Ref. [43]. Se observa que el comportamiento coincide en ambos conjuntos de resultados para  $r > \sigma$ , como se muestra en los paneles 3.5b y 3.5d. Sin embargo, en la región de contacto, es decir, como se observa en los paneles 3.5a y 3.5c, la aproximación RPA no logra reproducir con precisión los datos de simulación.

Por otro lado, en la figura 3.6, se realizan comparaciones adicionales con los datos de simulación de dinámica molecular (DM) de la Ref. [50] para el YRPM con valencias  $Z_1 = -1$ ,  $Z_2 = 1$ ;  $Z_1 = -1$ ,  $Z_2 = 2$  y  $Z_1 = -1$ ,  $Z_2 = 3$ . Las líneas continuas representan las funciones de distribución radial parciales calculadas utilizando la cerradura RPA, mientras que los triángulos, círculos y rombos abiertos representan los datos de simulación de dinámica molecular (DM). Observamos que los datos de simulación aparentemente siguen los resultados teóricos. En particular, en el

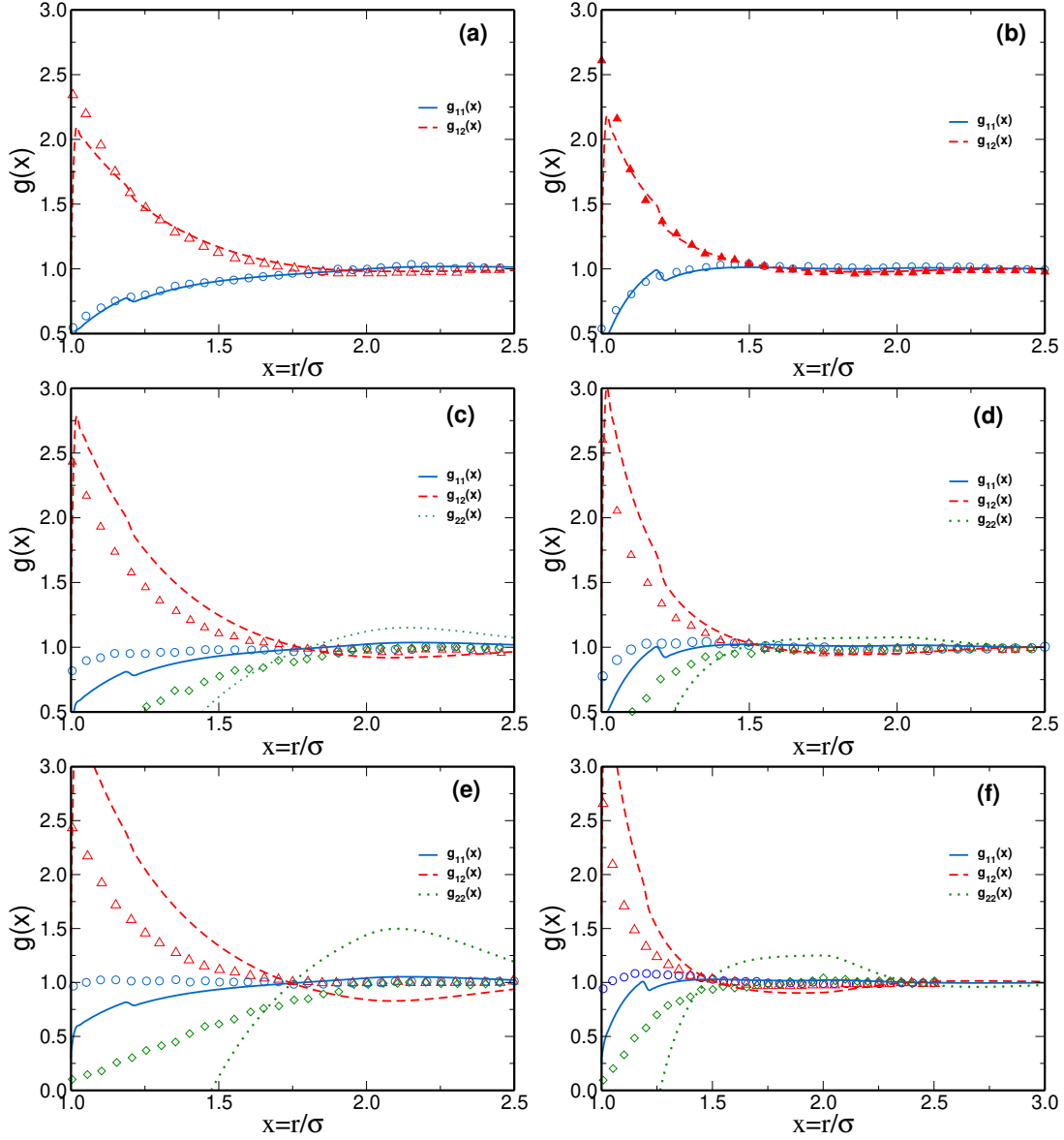


Figura 3.6: Funciones de distribución radial parciales  $g_{\alpha\beta}(r)$  del YRPM simétrico y asimétrico en carga usando RPA (líneas continuas) y comparados con los datos de simulación de dinámica molecular tomados de la Ref. [50] (símbolos) en un estado  $(\phi, T) = (0.1, 1.0)$  con un parámetro de apantallamiento  $z = 2$  en los paneles (a), (c) y (e) y un parámetro  $z = 6$  en los paneles (b), (d) y (f). Los paneles (a) y (b) con valencia  $(Z_1, Z_2) = (-1, 1)$ , (c) y (d) con valencia  $(Z_1, Z_2) = (-1, 2)$  y los paneles (e) y (d) con valencia  $(Z_1, Z_2) = (-1, 3)$ , respectivamente.

rango de contacto, las discrepancias aumentan; por ejemplo, en el intervalo  $r < \sigma$ , las funciones  $g_{\alpha\beta}(r)$  toman valores negativos. Observamos también en la serie de paneles de la Fig. 3.6 que las correlaciones entre las partículas de mayor carga aumentan, y eso es distinguido en la función de distribución radial  $g_{22}(r)$  para  $r \approx 2$ . Cuando  $z = 2$  en el mismo estado termodinámico, la función de distribución radial  $g_{22}(r)$  es más pronunciada en comparación con los  $g_{22}(r)$  correspondientes a  $z = 6$ . Esto se debe a que el alcance del potencial es mayor en  $z = 2$  en comparación con  $z = 6$ .

### 3.3. Resumen del capítulo

Este capítulo presenta la propuesta de una función de correlación directa utilizando la Aproximación de Fase Aleatoria (RPA), la cual no solo muestra ser un método alternativo para determinar la estructura del Modelo Primitivo Restringido *simétrico* Apantallado (s-YRPM), sino que también, permite obtener una línea espinodal. Esta función tiene dos contribuciones, tanto dentro como fuera de la coraza. Dentro de la coraza, se utiliza la solución a la ecuación de Ornstein-Zernike propuesta por Waismann [41], y la segunda contribución corresponde a un término que hemos elegido de manera arbitraria, en la forma de  $\beta\epsilon$ . Fuera de la coraza, consideramos la suma del potencial tipo Yukawa más un pozo cuadrado. Los parámetros libres del pozo cuadrado pueden ajustarse de la manera que sea más conveniente. Aquí, los ajustamos de tal manera que, para una isocora fija, la compresibilidad isotérmica calculada mediante la aproximación GMSA y la aproximación RPA sean similares.

La función de correlación directa propuesta aquí ha demostrado ser una elección sólida, ya que coincide con las estructuras calculadas utilizando la Aproximación Esférica Media Generalizada (GMSA). Además, se ha observado que no solo tiene similitudes con datos de simulación para sistemas simétricos en carga, sino también con asimétricos. Lo que proporciona perspectivas a futuro como un posible trabajo de investigación del YRPM con asimetría en carga. El diagrama de fase del s-YRPM, obtenido por la teorías SCGLE de equilibrio y NE-SCGLE utilizando la propuesta para la función de correlación directa presentada aquí, se detallará en el siguiente capítulo.

## Capítulo 4

# Descomposición espinodal arrestada del Modelo Primitivo Restringido *simétrico* Apantallado

El trabajo presentado en este capítulo está basado en los resultados publicados en el artículo Nohely Benitez-Camacho, José Manuel Olais-Govea, Leticia López-Flores, and Honorina Ruiz-Estrada. Arrested spinodal decomposition of the screened symmetric restricted primitive model. *The Journal of Chemical Physics*, 159(4), 2023.

En el capítulo 3, presentamos un enfoque alternativo para obtener la información estructural del sistema s-YRPM, que, como se discutió en el capítulo 2, es necesaria como entrada para aplicar la teoría SCGLE de equilibrio y NE-SCGLE de no-equilibrio. Usando este marco teórico, en este capítulo calculamos el diagrama de fase de no-equilibrio del sistema, donde identificamos sus regiones de gelación y vitrificación. Localizamos la gelación mediante el mecanismo de descomposición espinodal, una vez que el enfoque alternativo para obtener información estructural nos ha permitido obtener la línea espinodal.

El capítulo está estructurado como sigue. En la Sección 4.1, describimos el efecto del parámetro de apantallamiento  $z$  en el diagrama de fases de no-equilibrio del s-YRPM; asimismo, presentamos el caso específico de  $z = 2$  con la línea *vidrio-gel* trazada dentro de la región espinodal. Entonces, en la Sección 4.2, describimos la morfología resultante en el sistema cuando es súbita y profundamente enfriado dentro de la región espinodal. Esta descripción se realiza mediante el análisis de dos parámetros: la longitud característica asintótica efectiva  $\xi_{eff}^a(\phi, T_f)$  y la longitud de localización asintótica  $\gamma_\alpha^a(\phi, T_f)$ . Además, haciendo un escalamiento *asintótico* de los factores de estructura efectivos asintóticos, confirmamos la formación de una estructura tipo gel ligeramente por encima de la línea *vidrio-gel* con una dimensión fractal típica  $d_f = 3$ . Por último, las conclusiones y discusiones del capítulo se presentan en la Sección 4.3.

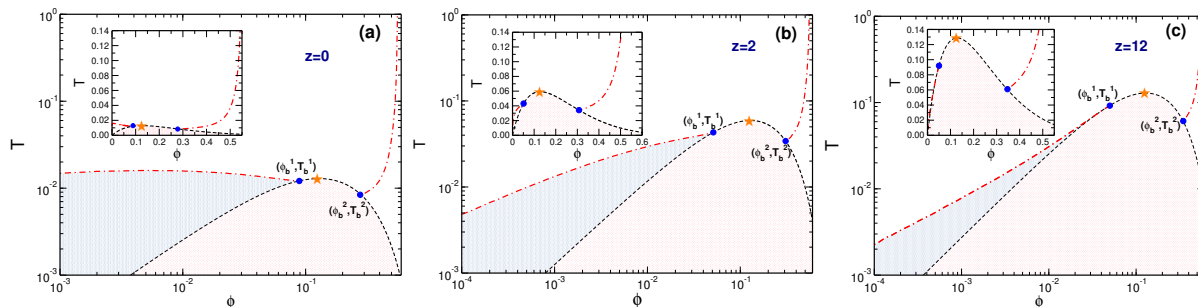


Figura 4.1: Diagrama de fase de arresto dinámico del YRPM para tres diferentes valores del parámetro de apantallamiento, es decir: (a)  $z = 0$ , (b)  $z = 2$  y (c)  $z = 12$ . En cada panel se muestran la línea espinodal (línea discontinua negra), su correspondiente punto crítico (estrella naranja) y la línea de arresto (línea discontinua roja). La intersección entre las líneas de detención y espinodal en cada panel principal corresponde a (a)  $(\phi_b^1, T_b^1) = (0.089, 0.012)$  y  $(\phi_b^2, T_b^2) = (0.28, 0.008)$ , (b)  $(\phi_b^1, T_b^1) = (0.051, 0.043)$  y  $(\phi_b^2, T_b^2) = (0.31, 0.034)$  y (c)  $(\phi_b^1, T_b^1) = (0.05, 0.092)$  y  $(\phi_b^2, T_b^2) = (0.35, 0.061)$ .

## 4.1. Diagrama de fase de no equilibrio

El diagrama de fase de arresto de no equilibrio se obtuvo usando la misma metodología presentada en la referencia [25]. Primero, aplicamos la teoría SCGLE de equilibrio en su versión multicomponente para localizar la región vítrea fuera de la línea espinodal y su versión de no-equilibrio, teoría NE-SCGLE, para describir la región gel dentro de la región espinodal.

### 4.1.1. Región vítrea

La línea vítrea es una línea fronteriza que separa los estados de arresto (no-ergódicos) de los fluidos (ergódicos) en el diagrama de fase. Esta línea se detecta a partir de resolver de manera autoconsistente la Ec. 2.1 para la longitud de localización por especie  $\alpha$ ,  $\gamma_\alpha$ . De acuerdo a la Sección 2.1.1, los valores numéricos que toma  $\gamma_\alpha$  una vez que se hace un escaner sobre el espacio de parámetros de control  $(\phi, T)$ , permite identificar si el estado es “arrestado” o “fluido”. Cabe señalar que, debido a la simetría en tamaño y carga de las partículas del sistema bajo estudio, el comportamiento del parámetro  $\gamma_\alpha$  es idéntico en ambas especies, es por eso que  $\gamma_1 = \gamma_2$ .

El diagrama de fase de arresto dinámico se muestra en la figura 4.1 para diferentes valores de apantallamiento: (a)  $z = 0$ , (b)  $z = 2$  y (c)  $z = 12$ . En el diagrama, los puntos críticos se indican con una estrella naranja: (a)  $(\phi_c, T_c) = (0.124, 0.013)$ , (b)  $(\phi_c, T_c) = (0.124, 0.059)$  y (c)  $(\phi_c, T_c) = (0.124, 0.13)$ . En los recuadros de las figuras 4.1a, 4.1b y 4.1c, se observa el incremento de la temperatura crítica  $T_c$  a medida que el parámetro de apantallamiento  $z$  también se incrementa. Dicho comportamiento concuerda con el diagrama de la Ref. [24], donde la temperatura crítica  $T_c$  de la curva binodal de un sistema de lisozimas aumenta con el incremento de la fuerza iónica. En los paneles principales de las gráficas de la figura 4.1, resaltamos en azul la región arrestada para densidades  $\phi < \phi_b^1$ . Observamos que a medida que  $z$  aumenta, la región disminuye. De acuerdo al análisis que hicimos del efecto del apantallamiento  $z$  sobre el potencial en la Sección 3.1, aquí

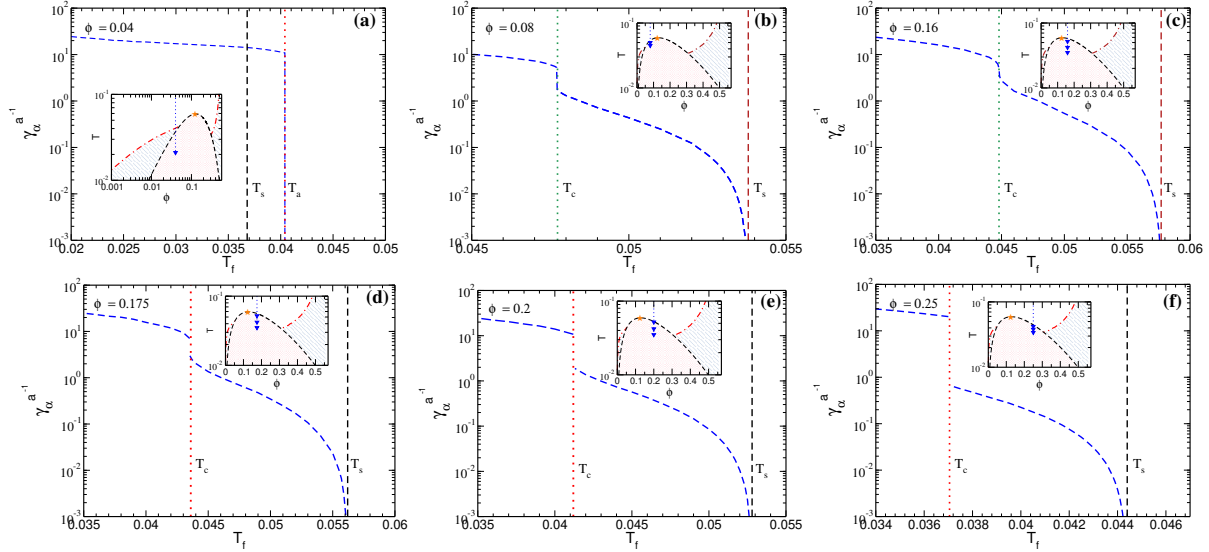


Figura 4.2: Los gráficos muestran la inversa del valor asintótico a largo plazo del desplazamiento cuadrático medio de las partículas de la especie,  $\alpha$ ,  $\gamma_\alpha^a(\phi, T_f)$  en función de la temperatura final  $T_f$  del enfriamiento repentino a partir de una temperatura inicial  $T_i = 1.0$  a lo largo de las isocoras: (a)  $\phi = 0.04$ , (b)  $\phi = 0.08$ , (c)  $\phi = 0.16$ , (d)  $\phi = 0.175$ , (e)  $\phi = 0.2$  y (f)  $\phi = 0.25$ . Las líneas verticales punteada roja, discontinua negra y punto-línea roja en los paneles principales son la temperatura  $T_c$  donde  $1/\gamma_\alpha^a(\phi, T_f)$  exhibe una discontinuidad, la temperatura  $T_s$  de la línea espinodal y la temperatura  $T_a$  de la línea de arresto fuera de la región espinodal, respectivamente. En los recuadros, mostramos la secuencia de enfriamientos dentro de la región espinodal con una flecha azul.

observamos dicho efecto en la forma del diagrama de fases de arresto. Cuando  $z \rightarrow \infty$ , el sistema está dominado por interacciones de atracción de corto alcance, mientras que cuando  $z \rightarrow 0$ , predominan las interacciones de repulsión de largo alcance. Dicha fenomenología es consistente con la propuesta de la formación de vidrios iónicos “Wigner” en apantallamientos pequeños y densidades pequeñas de acuerdo a lo reportado en la referencia [52]. Esta fenomenología revela la posibilidad de considerar distintos tipos de estados detenidos, ya que la morfología de las estructuras formadas a densidades bajas y altas presenta diferencias perceptibles. En la figura 4.1c, para  $z = 12$ , observamos que las líneas de arresto y espinodal a bajas densidades prácticamente se fusionan. Esta fusión es más evidente en su recuadro y sugiere que estamos recuperando el diagrama de fase de arresto del sistema puramente atractivo, como se reportó en la figura 3b de la referencia [25].

### 4.1.2. Región gel

A continuación, aplicamos la teoría NE-SCGLE para localizar el cruce *vidrio-gel* dentro de la región espinodal del diagrama de fase con apantallamiento  $z = 2$ , Fig. 4.1b. Esta línea *vidrio-gel* se detecta mediante el mecanismo de descomposición espinodal usando el criterio de arresto de

la teoría NE-SCGLE para una mezcla coloidal, Sección 2.2.2. El comportamiento del inverso de  $\gamma_\alpha^a$  se muestra en la figura 4.2 para las fracciones de volumen: (a)  $\phi = 0.04$ , (b)  $\phi = 0.08$ , (c)  $\phi = 0.16$ , (d)  $\phi = 0.175$ , (e)  $\phi = 0.2$  y (f)  $\phi = 0.25$ . En el panel (a) observamos que para una densidad  $\phi < \phi_b^1$ ,  $1/\gamma_\alpha^a(T_f)$  ya no detecta la línea espinodal (línea paralela rayada color negro) sino únicamente el valor de arresto correspondiente al que obtuvimos con la teoría SCGLE (líneas rayadas de color rojo). En el panel (b), en una densidad  $\phi > \phi_b^1$ , observamos que  $1/\gamma_\alpha^a$  presenta una discontinuidad en una temperatura  $T_c$  (no confundir con el punto crítico de la línea espinodal), característica en común con los paneles (b) y (c) para  $\phi \geq 0.175$ . Este resultado es similar a lo reportado en el caso del sistema puramente atractivo [25, 29]. Esta discontinuidad en  $T_c$  indica un cambio en el tamaño de la “jaula” donde la partícula trazadora se encuentra arrestada, y como consecuencia, implica posiblemente un cambio en la morfología de la estructura arrestada formada. Esta discontinuidad se caracteriza por el hecho de que  $1/\gamma_\alpha^a(T_f)$  crece aproximadamente un orden de magnitud a altas densidades respecto al tamaño observado en  $T_f < T_c$ . A medida que los enfriamientos se realizan a temperaturas más cercanas a  $T_s$ , la  $1/\gamma_\alpha^a(T_f)$  diverge, lo que significa que el sistema conseguirá separarse en la fase gas-líquido. Como observamos en el panel (c) de la Fig. 4.2, la discontinuidad no siempre está bien definida. En dicho panel, la longitud de localización  $l_\alpha$  gradualmente cambia de  $l(T_c^+) = 0.6$  a  $l(T_c^-) = 0.4$  ( $T_c^+$  y  $T_c^-$  indican la temperatura a derechas e izquierdas, respectivamente). Este resultado indica que el cambio de la “jaula” es gradual y no repentino como cuando hay discontinuidad bien definida, posiblemente este comportamiento se deba porque hay un cambio entre precursores de gel a aglomerados más grandes. De acuerdo a la Ref. [35], en temperaturas

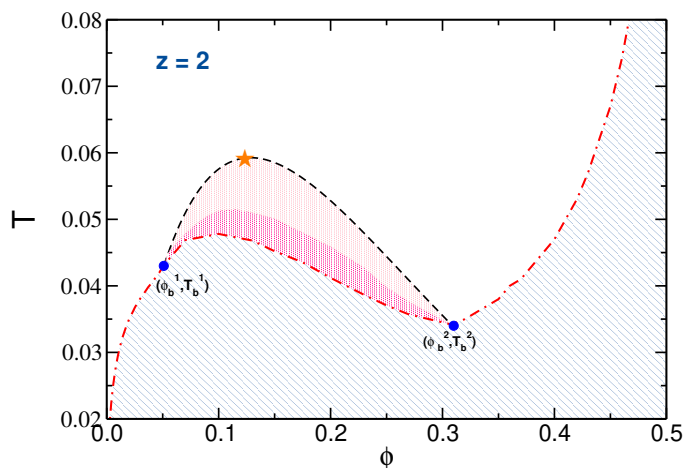


Figura 4.3: Diagrama de fase de no equilibrio del *s*-YRPM con  $z = 2$ . En  $\phi < \phi_b^1$ , la línea de arresto se encuentra e interseca con la línea espinodal en  $(\phi_b^1, T_b^1)$ . Luego, continúa como una especie de transición vidrio-gel dentro de la región espinodal hasta cruzarse de nuevo con la línea espinodal en  $(\phi_b^2, T_b^2)$ . En  $\phi > \phi_b^2$ , la línea de arresto incrementa hasta los límites de altas temperaturas al acercarse a la transición vítrea de esfera dura en  $\phi = 0.558$ . La región azul corresponde a la formación de vidrios. La región rosa claro indica la separación de fase gas-líquido, y la región rosa fuerte muestra la formación de geles.

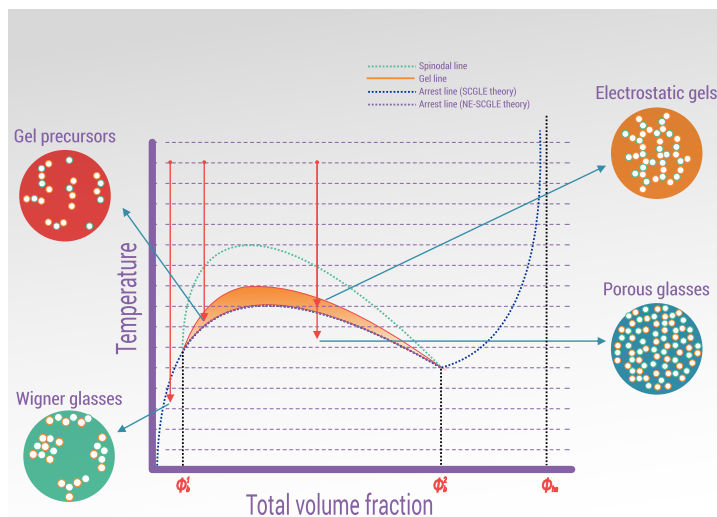


Figura 4.4: Diagrama ilustrativo del diagrama de fase de no equilibrio del *s*-YRPM con  $z = 2$ . En él podemos observar con más detalle la forma en la que las partículas se aglomeran para formar las fases.

finales  $T_f \gtrsim T_c$ , el sistema formará una estructura tipo gel y por debajo de  $T_c$ , asumiendo la propuesta de la Ref. [25], se considera que en  $T_f < T_c$  el sistema formará un vidrio poroso.

Es claro que la teoría NE-SCGLE es capaz de predecir diferentes tipos de estados arrestados dentro de la región espinodal, caracterizados por el tamaño de la longitud de localización  $l_\alpha$ . Tal como observamos en la Fig. 4.2, cuando hacemos un enfriamiento para diferentes valores de  $T_f$ , en una fracción de volumen fija  $\phi$ , el valor de  $1/\gamma_\alpha^a(T_f)$  cambia como función de la temperatura final. Por lo tanto, es esencial en este trabajo localizar el punto  $(\phi(T_c), T_c)$  en cada isocora entre los valores  $[\phi_b^2, \phi_b^1]$  para obtener la línea *vidrio-gel* en el diagrama de fase de arresto del sistema YRPM. La región delimitada por los puntos en el intervalo  $[\phi_b^2, \phi_b^1]$  (puntos azules en Fig. 4.3) es una referencia importante para determinar los diferentes tipos de estados arrestados que ocurren una vez que el sistema es enfriado de manera isocórica e instantánea dentro de la región espinodal, como podemos ver en los recuadros de la Fig. 4.2. Esta fenomenología coincide con los resultados experimentales y simulación reportados en las referencias [9, 35]. La siguiente discusión se refiere a la posible clasificación de los estados de arresto presentados en el diagrama de fase de arresto.

### Estados de arresto en el intervalo $\phi < \phi_b^1$

En el rango de  $\phi < \phi_b^1$  de la Fig. 4.3, la teoría SCGLE predice la formación de vidrios iónicos debido al dominio de las interacciones electrostáticas *repulsivas*. Esto indica que el parámetro de apantallamiento  $z$  es lo suficientemente grande como para atraer las partículas a pesar de estar separadas por varios diámetros  $\sigma$ . Considerando el trabajo de Bosse *et al.* Ref. [52], asumimos que en esta región se forman los llamados, vidrios iónicos o “Wigner”, los cuales se caracterizan

por ser de más baja densidad en comparación con los vidrios típicos.

### **Estados arrestados en el intervalo $\phi_b^1 < \phi < \phi_b^2$**

La teoría NE-SCGLE predice la formación de tres fases dentro de la región espinodal en el rango  $\phi_b^1 < \phi < \phi_b^2$  del diagrama de fase. Una separación de fase gas-líquido por debajo de la línea espinodal, un gel electrostático ligeramente arriba de la línea *vidrio-gel* y por debajo de esa línea, una fase de vidrios porosos. Esta conclusión se hace después del análisis realizado a  $1/\gamma_\alpha^a(T_f)$  en la figura 4.3. El decaimiento de  $1/\gamma_\alpha^a(T_f)$  en enfriamientos poco profundos por debajo de la línea espinodal es consecuencia de la separación de fase gas-líquido. Ese decaimiento en  $1/\gamma_\alpha^a(T_f)$  da cuenta de que el tamaño de la “jaula” donde la partícula se restringe a moverse, es más grande en comparación al tamaño de la “jaula” en enfriamientos más profundos. La formación de gel se asume porque  $1/\gamma_\alpha^a(T_f)$  disminuye linealmente a medida que el enfriamiento  $T_f$  se aproxima a la temperatura  $T_c$ . Este comportamiento es consecuencia de la interrupción de la separación de fase gas-líquido [13, 23, 29]. Después de que  $1/\gamma_\alpha^a(T_f)$  presenta la discontinuidad, se asume la formación de una estructura porosa bicontinua.

### **Estados arrestados en el intervalo $\phi > \phi_b^2$**

La región en  $\phi > \phi_b^2$  de la figura 4.3 corresponde a vidrios atractivos de alta densidad [9]. En este régimen, las partículas se empaquetan más estrechamente debido a la disminución de la distancia media entre ellas y al predominio de las interacciones atractivas. La línea de arresto que separa esta región de la fase fluida alcanza el límite de la transición vítrea de esfera dura en  $\phi = 0.558$  y altas temperaturas.

En la figura 4.4, se muestra la ilustración del diagrama de fase de no-equilibrio, donde podemos apreciar las líneas de interés como: la línea espinodal y las líneas de arresto calculadas con la teoría SCGLE de equilibrio y NE-SCGLE de no-equilibrio. Además, mostramos un zoom de cada región para observar la posible forma de la aglomeración de las partículas en la respectiva fase.

## **4.2. Factores de estructura efectivos asintóticos**

La descomposición espinodal es el proceso que ocurre cuando el sistema es enfriado desde un estado homogéneo a un estado dentro de la región de inestabilidad termodinámica, provocando un proceso de difusión que fuerza al sistema a separarse en fases gas-líquido. La divergencia de las fluctuaciones de densidad en pequeños vectores de onda caracteriza este proceso. Aunque el proceso es altamente heterogéneo, cuya descripción queda fuera del alcance de este trabajo, es posible monitorear, a diferentes densidades, la descomposición espinodal a través de la evolución del pico principal del factor de estructura asintótico efectivo,  $S_{eff}^a(k) = S_{eff}(k, t \rightarrow \infty) = \sum_{\alpha,\beta}^s (x_\alpha x_\beta)^{1/2} S_{\alpha\beta}(k, t \rightarrow \infty)$  donde  $x_\alpha = n_\alpha/n$  es la fracción molar de las especies  $\alpha$  [50].

En los recuadros de la Fig. 4.5 mostramos los  $S_{eff}^a(k)$  para las isocoras  $\phi = 0.16, 0.175, 0.2$

correspondientes a enfriamientos desde una temperatura inicial  $T_i = 1.0$  hasta las temperaturas finales señaladas en cada panel. En los paneles principales mostramos la longitud característica efectiva asintótica  $\xi_{eff}^a(\phi, T_f) = 2\pi/k_{max}(\phi, T_f)$  asociada con  $S_{eff}^a(k)$ . La longitud característica nos proporciona la información de la morfología final una vez realizado el enfriamiento a través del valor del número de onda  $k_{max}$  del pico principal. Proponemos que la información sobre las diferentes topologías [18] de las estructuras arrestadas, formadas después del enfriamiento, se pueden obtener mediante un ajuste de la forma  $\approx T_f^{-\nu}$  a la inversa de la longitud característica asintótica. Por lo tanto, consideramos que  $1/\xi_{eff}^a(T_f)$  puede ser un parámetro topológico que nos permite identificar el inicio de la gelación. A través del análisis del exponente  $\nu$  de la ley de potencia  $1/\xi_{eff}^a(T_f)$ , encontramos un valor de fracción de empaquetamiento de referencia  $\phi_j$  en el que establecemos que las estructuras gelatinosas predichas por la teoría NE-SCGLE son topológicamente diferentes. Para tales propósitos, proponemos un criterio para localizar una fracción de volumen  $\phi_j$  en la cual la discontinuidad de  $1/\gamma_\alpha^a(T_f)$  en  $T_c$  comienza a ser observada.

De acuerdo a la Ref. [26], el ajuste lineal a la longitud característica asintótica proporciona información sobre el arresto dinámico en la separación de fase líquido-líquido en soluciones de proteínas. Sin embargo, es sabido que la transición de fase vídrio-gel no tiene un exponente crítico asociado. En el caso que nos ocupa, identificamos la discontinuidad en  $1/\gamma_\alpha^a(T_f)$  como un cruce tipo vídrio-gel; cuando  $T_f < T_c$ , la estructura corresponde a un vídrio poroso, mientras que en la región  $T_c \lesssim T_f < T_s$ , podría corresponder a una red bicontinua gelatinosa. Por lo tanto, es posible localizar una temperatura  $T_0$  [29] a partir de la cual el sistema ya no adoptará una estructura gelatinosa arrestada. En cambio, el sistema se moverá hacia la separación de fase gas-líquido debido a la influencia de la temperatura espinodal  $T_s$ . Dicho de este modo, suponemos que la función  $1/\xi_{eff}^a(T_f)$  se ajusta a la forma de ley de potencia  $\approx T_f^{-\nu}$  antes de su decaimiento exponencial. En la Ref. [25],  $\nu$  toma el valor fijo de  $\nu = 0.5$  porque los geles allí declarados sólo se refieren a la región II de su diagrama de fases (véase Fig. 10 en la Ref. [25]), por lo que se debe tener la misma característica morfológica (véase Ref. [15]). En otras palabras,

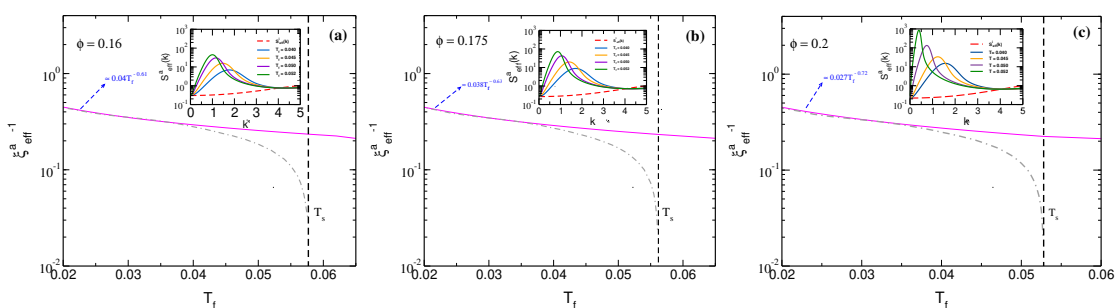


Figura 4.5: La inversa de la longitud característica asintótica  $\xi_{eff}^a(T_f)(\phi, T_f)$  como función de la temperatura final  $T_f$  de un enfriamiento repentino a partir de una temperatura inicial  $T_i = 1,0$ , a lo largo de las isocoras: (a)  $\phi = 0.16$ , (b)  $\phi = 0.175$  y (c)  $\phi = 0.2$ . Por cada gráfica de  $1/\xi_{eff}^a(\phi, T_f)$ , una ley de potencia de la forma  $\approx T_f^{-\nu}$  (línea sólida rosa) se ajusta antes de su decaimiento exponencial a medida que la  $T_f$  se aproxima a  $T_s$ . Los recuadros muestran el  $S_{eff}^a(k)$  (líneas sólidas) en función del vector de onda  $k$  para cada  $T_f$  indicado ahí, donde  $S_{eff}^a(k) = S_{eff}(k; \phi, T_i)$ .

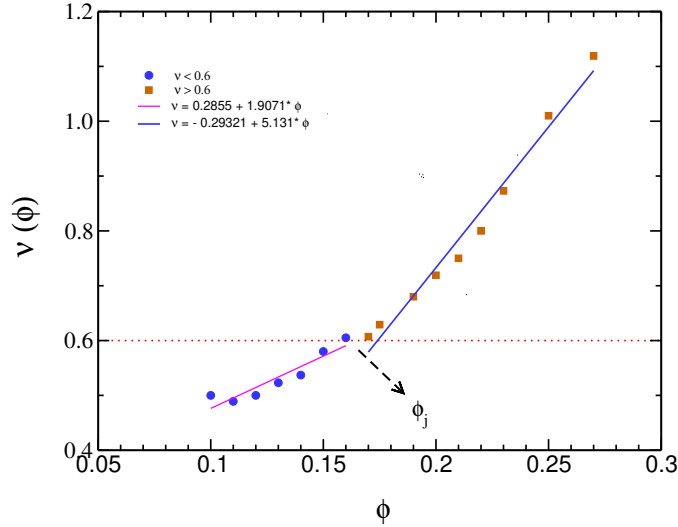


Figura 4.6: Exponente  $\nu$  en función de  $\phi$  del ajuste en  $1/\xi_{eff}^a(\phi, T_f)$  mostrado en los paneles principales de la Fig. 4.5. En  $\nu = 0,6$ , nosotros notamos un cambio de pendiente en la fracción de volumen  $\phi_j$ , a partir de la cual una discontinuidad se observa en la gráfica  $1/\gamma_\alpha^a(\phi, T_f)$ . Los círculos azules y los cuadrados naranjas representan el valor de  $\nu$  en  $1/\xi_{eff}^a(\phi, T_f)$  para un enfriamiento específico  $T_f$ .

podemos decir que el valor del exponente  $\nu$  en el caso del sistema monocomponente puramente atractivo sólo se refiere a un tipo de estructura tipo gel porque la línea espinodal y la línea de arresto para  $\phi < \phi_b$  en ese sistema son las mismas. En el s-YRPM, hay dos valores para  $\phi_b$ , que, en función de la fracción de volumen, da lugar a los diferentes tipos de estructuras detenidas descritas en la Sección 4.1.2. La diferencia topológica a la que nos referimos son los valores que  $1/\xi_{eff}(T_f)$  en una fracción de volumen específica  $\phi_j$ . En otras palabras, se refiere al tamaño del agujero característico de la estructura bicontinua hueca descrita por el pico principal del valor asintótico  $S_{eff}^a(k)$ . De este modo, se pueden distinguir claramente dos regiones en la función de  $\nu(\phi)$  graficada en la Fig. 4.6, caracterizadas por el valor de la pendiente de la línea de ajuste. Entonces, el parámetro  $\nu$ , para  $\nu < 0,15$  tiene una pendiente de  $\approx 2$ , mientras que la pendiente en  $\phi > 0,175$  es  $\approx 5$ . Ese cambio entre las rectas se produce en una fracción de volumen  $\phi_j$  donde distinguimos una discontinuidad en la inversa de  $\gamma_\alpha^a(T_f)$ .

Por último, asumiendo que las estructuras de los geles formados en las regiones mencionadas en Section 4.1.2 tienen características morfológicas similares, entonces deberían tener comportamientos comunes en el factor estructura asintótico efectivo. Por simulaciones de dinámica Browniana se sabe que el comportamiento de  $S_{eff}^a(k)$  tiene una cierta universalidad a través de la dimensión fractal  $d_f$ , asociada al proceso de formación de gel en un fluido Lennard-Jones cuando es súbitamente enfriado dentro de la región de inestabilidad termodinámica [5]. La dimensión fractal  $d_f$  se utiliza para describir la geometría de los agregados de partículas coloidales durante la gelificación [5, 9]. Los estudios que se han llevado a cabo en este sentido se realizan a través del factor de estructura dependiente del tiempo  $S(k; t)$  usando el escalamiento *dinámico*

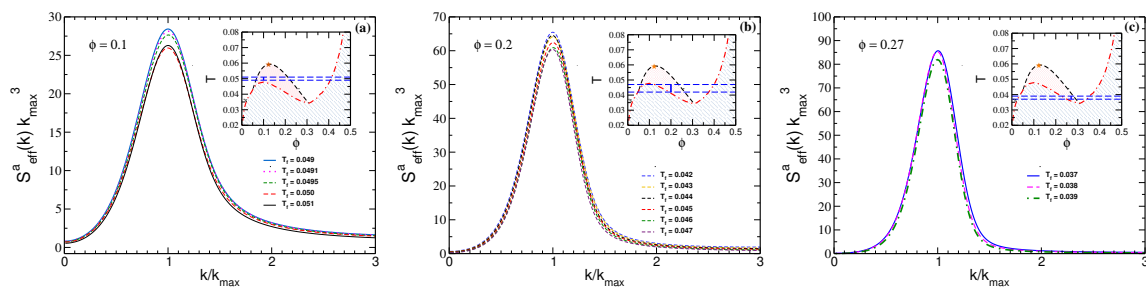


Figura 4.7: Escalamiento asintótico  $S_{eff}^a(k) * k_{max}^{d_f}$  vs.  $k/k_{max}$ , donde  $k_{max}$  y  $d_f = 3$  son el vector de onda del pico principal de  $S_{eff}^a(k)$  y la dimensión fractal, respectivamente. Escalamos un conjunto de  $S_{eff}^a(k)$  calculados para el YRPM ( $z = 2$ ) sujeto a un enfriamiento súbito desde  $T_i = 1.0$  a distintas temperaturas finales  $T_f$  a lo largo de las isocoras: (a)  $\phi = 0.1$ , (b)  $\phi = 0.2$  y (c)  $\phi = 0.27$ . Los recuadros muestran el diagrama de fases de no-equilibrio con una franja azul añadida para resaltar el conjunto de  $T_f$  en el rango  $T_c \lesssim T_f < T_{gel}$ .

de la forma  $S(k;t) * k_{max}^{d_f}(t)$ , donde  $k_{max}$  es la posición del pico principal de  $S(k;t)$ , y  $d_f$  es la dimensión fractal [5, 19]. En nuestro caso, el escalamiento se lleva a cabo con los factores de estructura efectivos asintóticos  $S_{eff}^a(k)$ , i.e.,  $S_{eff}^a(k)k_{max}^{d_f}$  vs.  $k/k_{max}$ . Ese escalamiento entre los factores de estructura asintóticos se realiza en las temperaturas finales  $T_f$  indicadas en la pequeña franja en el recuadro de la Fig. 4.7 a través de dos líneas discontinuas paralelas de color azul. Se escala en esas  $T_f$  porque hemos observado que la formación de gel se produce sólo en una pequeña franja por encima de la línea *vidrio-gel*. Con esto asumimos que las estructuras arrestadas formadas ahí son morfológicamente equivalentes; en otras palabras, el tipo de estructuras formadas no presentan diferencias topológicas significativas. Teóricamente, esta pequeña franja en el recuadro de la Fig. 4.7 entre esas dos líneas discontinuas paralelas de color azul, debería contener enfriamientos cuya temperatura final satisfaga que  $T_c \lesssim T_f < T_{gel}$  con  $T_{gel}$  siendo una temperatura ligeramente arriba de  $T_c$  en la que pensamos inicia la fase gel. En el panel principal de la Fig. 4.7 mostramos el escalamiento de los  $S_{eff}^a(k)$  para las fracciones de volumen  $\phi = 0.1, 0.2, 0.27$ . Como podemos ver, el escalamiento casi superpone los factores de estructura seleccionando una dimensión fractal  $d_f = 3$ . Las simulaciones mostradas en la Ref. [5] para el enfriamiento de un fluido de Lennard-Jones en la región espinodal,  $d_f = 3$  implica la formación de cúmulos compactos en el sistema. Obsérvese que el ajuste es aceptable incluso con densidades tan bajas como  $\phi = 0.10$  pero se refina significativamente en los casos más densos que hemos escalado, es decir,  $\phi = 0.20, 0.27$ . Éste análisis nos ayuda a confirmar que el tipo de gel que encontramos guarda similitud morfológica en la región  $\phi_b^1 < \phi < \phi_b^2$ . Posiblemente, éste escalamiento se pierde en casos mucho más diluidos en los cuales ocurre arresto dinámico debido a las interacciones electrostáticas presentes en el sistema. En densidades progresivamente más bajas,  $\phi < 0.1$ , el tipo de cúmulos formados pueden corresponder a precursores de gel [53] y no necesariamente a la estructura hueca y bicontinua que discutimos en el desarrollo de geles dentro de la región espinodal a densidades intermedias o concentradas. Tras el análisis presentado, la teoría NE-SCGLE demuestra ser un marco teórico capaz no sólo de detectar transiciones vítreas

o gelatinosas; sino también de dar evidencias de que en este tipo de estructuras sólidas amorfas, la teoría puede distinguir entre los diferentes tipos de morfologías que puede adoptar el sistema durante los enfriamientos profundos que mostramos en el capítulo.

### 4.3. Resumen del capítulo

En este capítulo se presenta el diagrama de fases de no-equilibrio del Modelo Primitivo Restringido *simétrico* Apantallado (s-YRPM), obtenido con la versión multicomponente de la Teoría Autoconsistente de la Ecuación Generalizada de Langevin (SCGLE) y con su versión de no-equilibrio, NE-SCGLE. El diagrama de fase de arresto se obtiene mediante la realización de enfriamientos isocóricos instantáneos desde una temperatura inicial hasta una temperatura final dentro de la región espinodal.

La competencia de las interacciones atractivas y repulsivas entre las partículas da lugar a la formación de distintas estructuras arrestadas. Analizando el sistema en  $z = 2$ , encontramos la formación de tres tipos de estructuras: (i) en densidades  $\phi < \phi_b^1$ , se forman los vidrios iónicos “Wigner” [9, 52] debido al predominio de las interacciones repulsivas; (ii) en densidades  $\phi_b^1 < \phi < \phi_b^2$  de geles electrostáticos debido al dominio de las interacciones atractivas por arriba de la línea *vidrio-gel*; y (iii) vidrios atractivos en la región por debajo de la línea *vidrio-gel* y hasta el límite de arresto dinámico de esfera dura en densidades  $\phi > \phi_b^2$ .

La formación de geles electrostáticos en la región (ii) mediante el mecanismo de formación de gel concuerda con los resultados de experimentos y simulaciones de Sanz *et al.* [35]. Las estructuras formadas en las regiones (ii) y (iii) pueden distinguirse analizando la longitud de localización cuadrática asintótica y la longitud característica asintótica asociadas al factor de estructura asintótico. Éstas funciones sugieren morfologías diferentes entre dichas estructuras. Por un lado, la inversa de  $\gamma_\alpha^a(T_f)$  exhibe una discontinuidad a altas densidades en la región (ii) que no se observa antes de una fracción de volumen de salto específica  $\phi_j$  dentro de la región (iii). Por otra parte, la  $\xi_{eff}^a(T_f)$  en estas regiones se ajusta mediante una ley de potencia de la forma  $\approx T_f^{-\nu}$  antes de su decaimiento exponencial, cuyo ajuste lineal al exponente  $\nu$  como función de  $\phi$  tiene un cambio notable en su pendiente en  $\phi_j$ . Finalmente, siguiendo una ley de escalamiento de la forma  $S_{eff}^a(k) \times k_{max}^{d_f}$  vs.  $k/k_{max}$ , mostramos que los factores de estructura efectivos asintóticos colapsan en un valor de dimensión fractal típico  $d_f = 3$ , el cual se asocia a la formación de geles ligeramente por arriba de la línea *vidrio-gel*. Esto último concuerda con lo publicado en la referencia [5], donde muestran que el valor usual de la dimensión fractal  $d_f = 3$  indica la formación de aglomerados característicos de la formación de gel. Un camino alternativo que nos permite demostrar la formación de gel del s-YRPM, es mediante el análisis del comportamiento de las propiedades dinámicas durante el proceso de envejecimiento del sistema. Ese análisis se presenta en el capítulo siguiente.

# Capítulo 5

## Proceso de envejecimiento del Modelo Primitivo Restringido *simétrico* Apantallado

En el presente capítulo se muestra un trabajo que está en proceso y que forma parte de las perspectivas a futuro.

La aplicación de la teoría NE-SCGLE, utilizando la función de correlación directa obtenida a través de la Aproximación Aleatoria de Fases (RPA), descrita en el capítulo 3, reveló un interesante escenario de fases dinámicamente arrestadas para el s-YRPM en el diagrama de fases, presentado en el capítulo 4, donde concretamente se identificaron tres regiones: (i) vidrios iónicos (“Wigner”) a bajas densidades, (ii) geles electrostáticos dentro de la región espinodal, y (iii) vidrios atractivos a altas densidades. Este escenario ha sido consistente con la fenomenología dinámica y estructural del fluido en su proceso de solidificación amorfa tal como se observa en los resultados de simulación y experimentales reportados en la Ref. [35]. En dicha referencia, se asume que se forma una fase tipo gel al hacer un enfriamiento muy profundo dentro de la región binodal. Lo anterior se comprueba con dinámica Browniana donde se presentan las propiedades dinámicas como, el factor de estructura efectivo dinámico, y el desplazamiento cuadrático medio. En este contexto, con el propósito de verificar la formación de vidrio y gel durante el proceso de envejecimiento del s-YRPM, en función de la fracción de volumen total  $\phi$  y la temperatura final de enfriamiento en la región de inestabilidad termodinámica, en este capítulo se presentan las propiedades dinámicas en función del tiempo de espera  $t$ . Estas propiedades incluyen la función de movilidad  $b(t)$ , el desplazamiento cuadrático medio  $W(\tau; t)$  y la distancia de localización  $d(t)$ .

### 5.1. Propiedades dinámicas

Dentro de la región de inestabilidad termodinámica, se produce una competencia entre la separación de fase gas-líquido y la descomposición espinodal arrestada. En procesos de enfria-

miento poco profundos,  $T_f \lesssim T_s$ , el arresto dinámico resulta ser ineficiente para impedir la difusión de las partículas, lo que conlleva a la completa separación de fase gas-líquido. Por otro lado, en procesos de enfriamiento más profundos,  $T_c \lesssim T_f$ , el arresto dinámico se vuelve lo suficientemente eficaz como para interrumpir la separación de fase gas-líquido, permitiendo así la formación de un gel.

La formación de gel se puede corroborar mediante el análisis del proceso de envejecimiento del sistema. Ese envejecimiento es analizado a través del factor de estructura dinámico  $S(k; t)$ , el desplazamiento cuadrático medio  $W(\tau; t)$  y la función de movilidad  $b(t)$  en función del tiempo de espera  $t$ . Estas propiedades son proporcionadas por la teoría NE-SCGLE y tienen dos tipos de estados estacionarios, es decir, donde  $d\mathbf{S}(k; t)/dt = \mathbf{0}$  [25]. El *primer* estado estacionario corresponde a los estados de equilibrio termodinámico ordinario, que ocurren cuando la matriz del factor de estructura dinámico alcanza su valor de equilibrio termodinámico en  $\mathbf{S}^{eq}(k; \phi, T_f) = \mathbf{S}(k; t) - [\sqrt{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}^{(f)}(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}}]^{-1}$ . En este caso, la matriz de la función de movilidad  $\mathbf{b}(t)$  alcanza un valor finito y positivo en el límite de tiempos largos, que se representa como  $\mathbf{b}^{eq}$ . El *segundo* tipo de soluciones estacionarias de la Ec. F.6 se origina cuando la matriz de la función de movilidad,  $\mathbf{b}(t)$ , se aproxima a la matriz de ceros. En esta situación, la matriz del factor de estructura dinámico no necesariamente alcanza el valor de equilibrio, sino un valor de arresto, es decir,  $\mathbf{S}^a(k; \phi, T_f)$ . El resultado de la relajación estructural irreversible que sigue el sistema, una vez enfriado súbitamente, desde un estado inicial hasta un estado final se muestra a continuación.

### 5.1.1. Factor de estructura dinámico

El pronunciamiento del pico principal del factor de estructura dinámico en números de onda pequeños, es una fenomenología característica de la descomposición espínodal. Este factor de estructura se mide tanto con simulaciones como con experimentos de dispersión de luz. La teoría NE-SCGLE nos permite observar el comportamiento de estos factores de estructura con la Ec. 2.8. En la figura 5.1, se muestran las instantáneas del  $S_{eff}(k, \phi, T_f; t)$  del sistema s-YRPM en las isocoras: (a)  $\phi = 0.1$ , (b)  $\phi = 0.2$  y (c)  $\phi = 0.27$  después de un enfriamiento súbito desde la temperatura inicial  $T_i = 1.0$  hasta las temperaturas finales: (a)  $T_f = 0.05$ , (b)  $T_f = 0.047$  y (c)  $T_f = 0.039$ . Las  $T_f$  son las temperaturas donde se asume comienza la gelación dentro de la región de inestabilidad termodinámica de acuerdo a los resultados ilustrados en la Fig. 4.7 y en la región rosa fuerte de la Fig. 4.3.

Las líneas sólidas verdes son resultado de la Ec. 2.8 para un tiempo específico  $t$ . La línea rayada roja corresponde a la estructura en el estado inicial  $S_{eff}^i(k) = S(k; \phi, T_i)$ , mientras que, la línea rayada azul es el factor de estructura efectivo asintótico,  $S_{eff}^a(k) = S_{eff}(k; \phi, T_f; t_a)$ , y, finalmente, la línea rayada negra es el factor de estructura evaluado en la temperatura final,  $S_{eff}(k; \phi, T_f) = S_{eff}^f(k)$ . Observemos el pronunciamiento del pico principal del factor de estructura en números de onda pequeños a medida que avanza el tiempo. Además, observamos, que la amplitud del pico principal del  $S_{eff}^a(k)$  se va volviendo más alto a medida que la fracción de volumen aumenta. La longitud característica asociada al pico principal, expresada en función del tiempo  $t$ , es decir,  $\xi(t; \phi, T_f) = 2\pi/k_{max}(t; \phi, T_f)$ , nos proporciona información sobre cómo varía el tamaño de los vacíos entre la formación de agregados hasta llegar al punto final en el

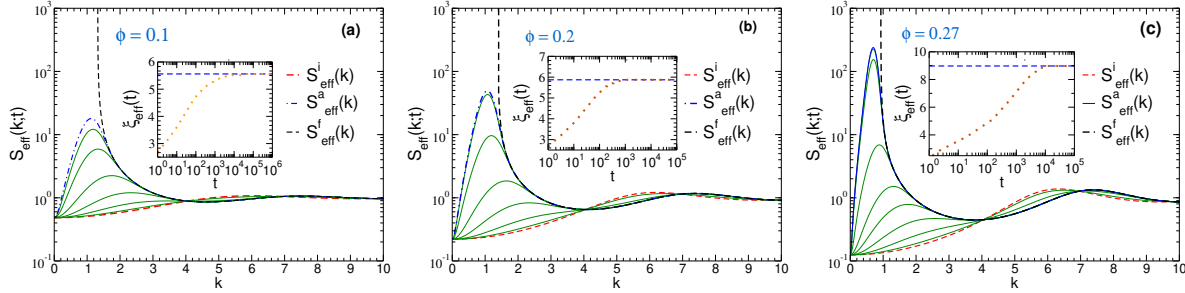


Figura 5.1: Instantáneas del factor de estructura efectivo (líneas sólidas verdes) después de realizar un enfriamiento instantáneo desde  $T_i = 1.0$  hasta las temperaturas finales: (a)  $T_f = 0.05$ , (b)  $0.047$  y (c)  $T_f = 0.039$  en las fracciones de volumen  $\phi$  y en los tiempos  $t$ : (a)  $\phi = 0.1$  en los  $t = 10^n$  ( $n = -2, -1, 0, 1, 2, 3$ ), (b)  $\phi = 0.2$  en los  $t = 10^n$  ( $n = -2, -1, 0, 1, 2, 3$ ), y (c)  $\phi = 0.27$  en los  $t = 10^n$  ( $n = -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5$ ). La línea roja punteada corresponde a  $S_{eff}^i(k) = S_{eff}(k; \phi, T_i)$ . La línea azul sólida representa el factor de estructura efectivo asintótico  $S_{eff}^a(k) = S_{eff}(k; t_a)$ , y la línea negra punteada corresponde al factor de estructura evaluado en la temperatura final,  $S_{eff}^f(k) = S_{eff}(k; \phi, T_f)$ .

cual el sistema se detiene. Este punto final es precisamente descrito por el factor de estructura asintótico. Por otro lado, realizamos las comparaciones de los factores de estructura efectivos dinámicos  $S_{eff}(k; t)$  para cada tiempo  $t$  de acuerdo a los resultados experimentales presentados en Fig. 7 del trabajo de Sanz *et al.* [35]. De acuerdo a los puntos escaneados de cada estructura, encontramos el estado para el que, la altura del pico principal del  $S_{eff}(k; t)$ , coincidiera con las estructuras obtenidas a través de la función de correlación directa propuesta mediante la aproximación RPA. Esto ocurrió en una fracción de volumen total de  $\phi = 0.2$  haciendo el enfriamiento desde una temperatura inicial  $T_i = 1.0$  hasta una temperatura final  $T_f = 0.052$ . En la figura 5.2 se muestran, en líneas continuas los  $S_{eff}(k; t)$  usando la teoría NE-SCGLE y en símbolos abiertos los datos tomados de las simulaciones de la Ref. [35].

### 5.1.2. Función de movilidad y efectos de latencia

El comportamiento del inverso de la función de movilidad por especie,  $b_\alpha(t)$  para las tres fracciones de volumen diferentes:  $\phi = 0.1, 0.2$ , y  $0.27$ , en temperaturas finales  $T_f$  allí indicadas, son ilustradas en las figuras 5.3a, 5.3b, y 5.3c. Esas gráficas se obtuvieron al emplear la ecuación proporcionada por la teoría NE-SCGLE para la movilidad, tal como se define en la Ec. F.3. Las líneas sólidas azules corresponden a enfriamientos poco profundos por debajo de la línea espinodal ( $T_f \lesssim T_s$ ), la línea sólida amarilla indica la  $T_f$  donde se asume el comienzo de la gelación de acuerdo a los resultados de la Sección 4.2. Por último, la línea rayada roja corresponde a enfriamientos profundos para temperaturas finales por debajo de la temperatura crítica donde el inverso de  $\gamma(T_f)$  presenta una discontinuidad, i.e. ( $T_f < T_c$ ), mientras que la línea de rayas-puntos rosa son temperaturas finales por arriba de la línea espinodal, ( $T_f > T_s$ ). El comportamiento de la función de movilidad  $b_\alpha(t)$ , el cual es el mismo para ambas especies debido a la simetría en tamaño y carga de las partículas, es similar al del fluido puro, Ref. [29]. Para

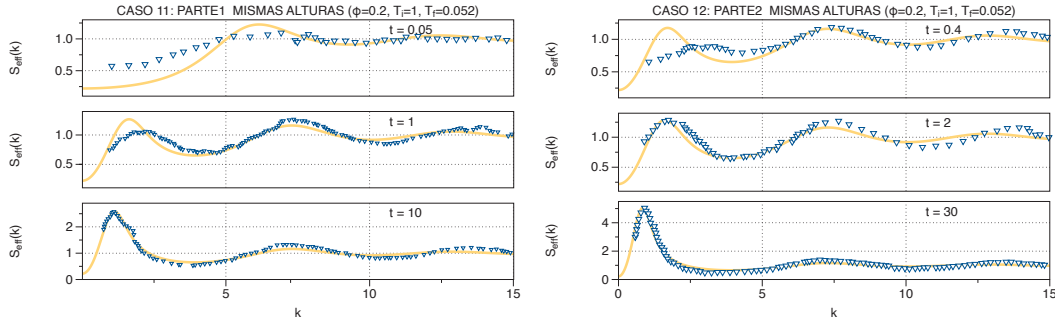


Figura 5.2: Factores de estructura efectivos dinámicos  $S_{eff}(k, \phi, T_f; t)$  para  $\phi = 0.2$ . Estos resultan de hacer un enfriamiento abrupto desde  $T_i = 1.0$  hasta la  $T_f = 0.052$ . Las líneas continuas corresponden a los  $S_{eff}(k; t)$  calculados aplicando la teoría NE-SCGLE usando la función de correlación directa de RPA. Los puntos abiertos corresponden a los datos de la Fig. 7 de la Ref. [35] para cada uno de los tiempos  $t$  indicados en cada gráfica.

$T_f > T_s$ , el  $b_\alpha(t)$  se equilibra en tiempos infinitos debido a que, el estado final es un estado en equilibrio termodinámico, podemos observar el plato de equilibrio formado, cuya altura depende de la  $\phi$ , ya que, entre mayor sea ésta, la altura de  $b^{eq}$  también se incrementa. Sin embargo, para enfriamientos poco profundos, en ( $T_f \lesssim T_s$ ), la  $b_\alpha(t)$  alcanza un plato de pseudo-equilibrio con un valor constante  $b_l$  que es donde aparentemente presenta un periodo de latencia. Observemos que a medida que la temperatura final del enfriamiento es más profunda, el plato de pseudo-equilibrio va desapareciendo hasta convertirse en un punto de inflexión, desapareciendo por ende los efectos de latencia. El punto  $b_l$  es localizado una vez detectado el punto máximo de la distancia de localización, definida como  $d_\alpha(t) = \sqrt{6b_\alpha(t)t}$ . En un estudio sobre nanocoloides de sílica, la evolución temporal de la formación de gel y el envejecimiento se investiga a través de experimentos de reometría, como se describe en la Referencia [44]. En dicha referencia se define la longitud de localización como el rango de movimiento del coloide en el gel. La evolución en el tiempo de la distancia de localización como se muestra en las figuras 5.3d, 5.3e, y 5.3f, presenta un incremento y después de alcanzar el punto máximo, llamado distancia de latencia, comienza a decaer, lo que delata el arresto dinámico. Este efecto nos permite asumir la formación de gel del sistema.

### 5.1.3. Desplazamiento cuadrático medio

Con el propósito de demostrar que el movimiento de la partícula trazadora se detiene debido al enfriamiento en la región de inestabilidad termodinámica, se calcula el desplazamiento cuadrático medio  $W(\tau; t)$ . La raíz cuadrada de este parámetro dinámico describe la distancia media recorrida por una partícula en función de su tiempo característico  $\tau$  para cada tiempo de espera  $t$ . En  $t \rightarrow \infty$ , el  $W(\tau; t)$  proporciona evidencias sobre el arresto dinámico de la partícula una vez que el sistema es enfriado de manera súbita dentro de la región espinodal. En las figuras 5.3d, 5.3e y 5.3f se muestra la evolución en el tiempo por especie  $\alpha$  de  $W_\alpha(\tau; t)$  (líneas

sólidas verdes). Cada curva se obtiene a partir de la expresión matricial de  $\mathbf{W}(\tau; t)$  en función del tiempo  $\tau$  para cada tiempo de evolución  $t$ , definida como:

$$\mathbf{W}(\tau; t) = \mathbf{D}_0 \tau - \int_0^\tau d\tau' \Delta\zeta^*(\tau - \tau'; t) \cdot \mathbf{W}(\tau'; t) \quad (5.1)$$

donde  $\mathbf{D}_0$  representa a la matriz diagonal del coeficiente de difusión a tiempos cortos y  $\Delta\zeta^*(\tau; t)$ , la matriz de la función de fricción dependiente del tiempo  $\tau$ . La discretización de la Ec. 5.1 para su programación se muestra a detalle en el Apéndice C.

Las figuras que se presentan en 5.3d, 5.3e, y 5.3f, corresponden a las fracciones de volumen total  $\phi$  y las temperaturas finales del enfriamiento  $T_f$ : (d)  $\phi = 0.1$ ,  $T_f = 0.05$ , (e)  $\phi = 0.2$ ,  $T_f = 0.047$ , y (f)  $\phi = 0.27$ ,  $T_f = 0.039$ . El valor de la  $T_f$  se eligió con la finalidad de comparar la evolución de  $W_\alpha(\tau; t)$  a una temperatura final en la que, se presume que se encuentra  $T_0$ , a partir de la cual se considera que inicia el proceso de gelación, como se muestra en la región de color rosa fuerte en la figura 4.3, y las temperaturas finales de los colapsos asintóticos que se observan en la figura 4.7. La línea discontinua roja en las mismas figuras 5.3d, 5.3e y 5.3f, representa el desplazamiento cuadrático medio en la temperatura inicial  $T_i$  en el instante de tiempo  $t = 0$ , mientras que la línea rayada azul corresponde al desplazamiento cuadrático medio asintótico, denotado como  $W_\alpha^a(\tau) = W_\alpha(\tau; t \rightarrow \infty)$ . Por último, para efectuar una comparación, la línea punteada rosa representa el  $W_\alpha^a(\tau)$  a una temperatura final  $T_f$  ligeramente superior a la temperatura correspondiente a la línea *vidrio-gel*, que es la temperatura más baja mostrada en la figura 4.7.

En las tres figuras, se puede apreciar la en el cambio de pendiente del  $W_\alpha(\tau; t)$  a medida que transcurre el tiempo de evolución  $t$ . En intervalos de tiempo cortos  $\tau$ , la partícula trazadora se difunde libremente en todos los momentos  $t$ ; no obstante, a medida que  $t$  aumenta, las partículas comienzan a difundirse en regiones más restringidas, como se puede observar en los escalones formados en intervalos de tiempo intermedios  $\tau$ . Hasta que, para un tiempo infinito  $t$ , el  $W_\alpha^a(\tau) = W_\alpha(\tau; t \rightarrow \infty)$  adquiere una forma plana, lo que indica que la partícula queda atrapada por sus vecinas debido a las interacciones atractivas entre ellas. La altura de esta superficie plana, denotada como  $l_\alpha$ , aumenta a medida que  $\phi$  también lo hace. El valor de  $l_\alpha$  es igual a la raíz cuadrada del parámetro asintótico  $\gamma_\alpha^a(\phi, T_f)$ , es decir,  $l_\alpha = \sqrt{\gamma_\alpha^a(\phi, T_f)}$ . Como se mencionó en el capítulo anterior, esto corresponde al radio de la “jaula” donde la partícula está restringida a difundirse. Es interesante observar en el desplazamiento cuadrático medio para las tres isocoras, el proceso de arresto dinámico en dos escalones, lo cual es resultado de la gelación coloidal, primero en el nivel de las partículas coloidales que llevan a la aglomeración y en el nivel de las aglomeraciones que experimentan una transición vítrea. Este comportamiento concuerda con lo reportado en la referencia [29].

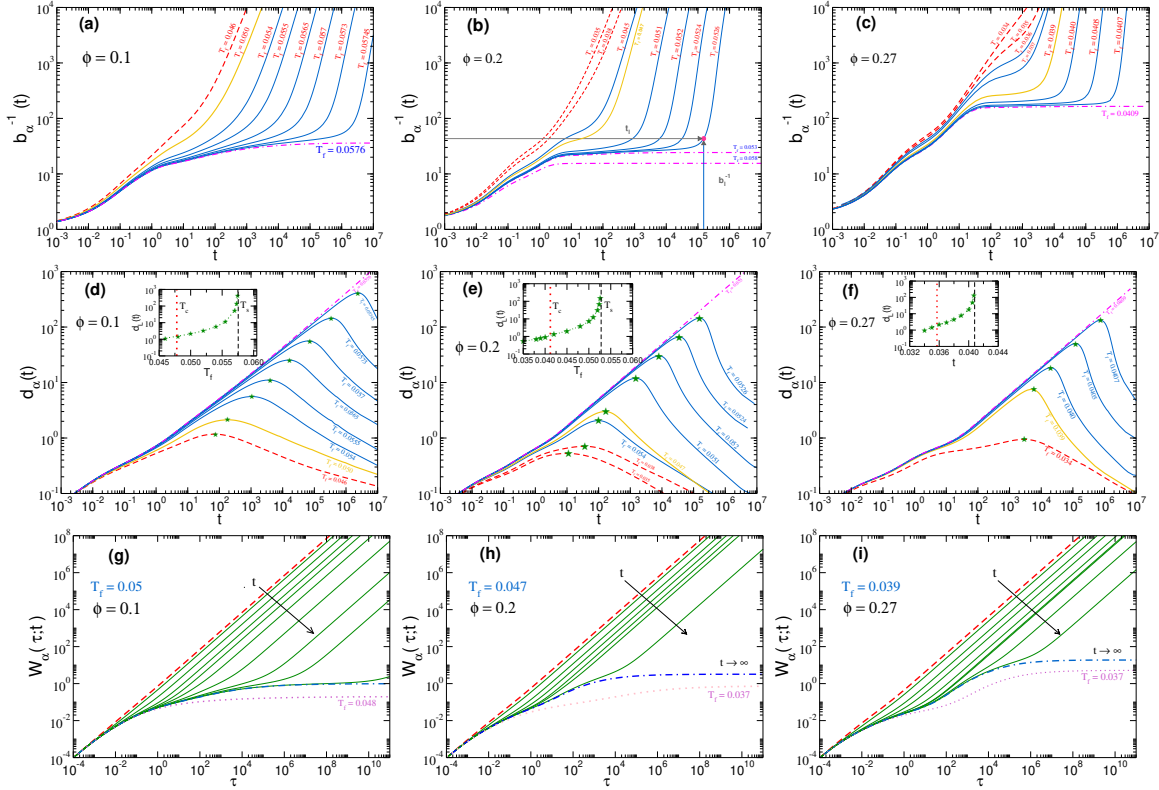


Figura 5.3: Instantáneas de las propiedades dinámicas con  $z = 2$  al hacer un enfriamiento isocórico instantáneo desde una  $T_i = 1.0$  hasta las temperaturas finales  $T_f$  allí indicadas. Las fracciones de volumen  $\phi$  son igual a:  $\phi = 0.1$  (paneles (a), (d), y (g)),  $\phi = 0.2$  (paneles (b), (e) y (h)) y  $\phi = 0.27$  (paneles (c), (f), y (i)). La inversa de la función de movilidad en función del tiempo de evolución  $t$  por especie  $\alpha$ ,  $b_\alpha^{-1}(t)$  (paneles (a), (b), y (c)) y la distancia de localización en función de  $t$ ,  $d_\alpha(t) = \sqrt{6b_\alpha(t)}$  (paneles (d), (e) y (f)), donde el punto máximo representa a la distancia de latencia  $d_\alpha^L$ , cuyo comportamiento en función de  $T_f$  se ilustra en los recuadros. En los paneles (a), (b), (c), (d), (e), y (f), las líneas sólidas azules corresponden a  $T_f \lesssim T_s$ , línea sólida amarilla a una  $T_f$  donde se asume el comienzo de la gelación, líneas rayadas roja para  $T_f < T_c$  y línea punto-rayada rosa para  $T_f > T_s$ . El desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo de correlación  $\tau$  para cada tiempo  $t$  por especie  $\alpha$ ,  $W_\alpha(\tau; t)$  (paneles (g), (h), y (i)). Línea rayada roja corresponde al  $t = 0$ , líneas sólidas verdes corresponde a los tiempos  $t$ : (g)  $t = 10^n$  ( $n = -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ )), (h)  $t = 10^n$  ( $n = -2, -1, 0, 1, 2, 3$ ), y (i)  $t = 10^n$  ( $n = -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5$ ). Las líneas rayadas azul en los paneles (g), (h), y (i) representa al  $W_\alpha(\tau; t \rightarrow \infty)$ , mientras que la línea punteada rosa corresponde al  $W(\tau)$  para una  $T_f > T_s$ .

## 5.2. Diagrama de fase de no equilibrio prediciendo la línea gel con un ajuste a la distancia de localización

La predicción de la línea de gel en el diagrama de fase de no-equilibrio es un asunto de particular interés, ya que permite identificar el estado en el que comienza la agregación de las partículas. En la figura 10 del artículo de Olais *et al.* [25], se propone una metodología para predecir la temperatura de gel  $T_0(\phi)$  para un sistema monocomponente de partículas que interactúan con un potencial a pares atractivo. Esto se logra mediante la parametrización de la transición desde una ley de potencia a una ley de potencia de la longitud característica asintótica  $\xi_a(\phi, T_f)$ , el tiempo del material  $u_a(\phi, T_f)$  y la longitud cuadrática de localización asintótica  $\gamma_a(\phi, T_f)$ . En este sentido, en esta sección se propone aplicar la misma metodología para predecir la línea de gel  $T_0(\phi)$  mediante la parametrización de la gráfica de la inversa de la distancia de latencia en función de la temperatura final,  $d_L^{-1}(T_f)$ , de la siguiente manera:

$$d_L^\alpha(T) = d_L^\alpha(T_c) \exp \left[ \nu \left( \frac{T - T_c}{T_s - T_0} \right) \right], \quad \text{para } T_c \leq T \leq T_0 \quad (5.2)$$

$$= d_L^\alpha(T_c) \exp \left[ \nu \left( \frac{T_0 - T_c}{T_s - T_0} \right) \right] \left[ \frac{T_s - T}{T_s - T_0} \right]^{-\nu}, \quad \text{para } T_0 \leq T \leq T_s \quad (5.3)$$

Para un valor de  $\nu = 1.3$ , se presenta la parametrización de la distancia de localización  $d_L^\alpha$  en

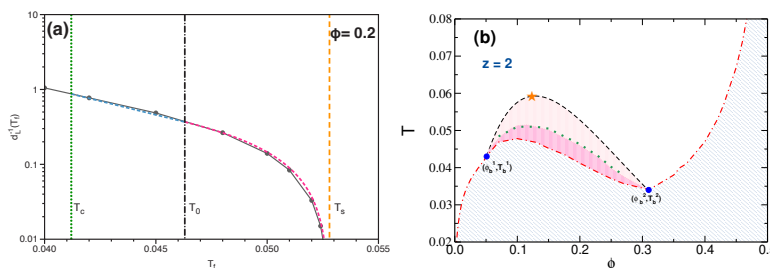


Figura 5.4: (a) La distancia de latencia ( $d_L$ ) se presenta en función de la temperatura final ( $T_f$ ) a lo largo de la isocora con una fracción de empaquetamiento constante ( $\phi = 0.2$ ). La línea verde sólida representa una parametrización mediante una ley de potencia en el rango de temperaturas  $T_c < T_f < T_0$ , mientras que la línea rosa sólida corresponde a una parametrización de tipo exponencial a medida que la temperatura se acerca al valor de la temperatura de espinodal ( $T_s$ ). La temperatura  $T_0$  marca la transición entre estos dos tipos de parametrización. (b) Es el diagrama de fase de no-equilibrio con la línea gel ( $T_0(\phi)$ ) como línea a puntos de color verde.

la figura 5.4a. Esta parametrización se lleva a cabo en el rango de temperaturas que va desde  $T_c$  hasta  $T_s$ . En particular, se utiliza una ley de potencia para las temperaturas  $T_c \leq T_f \leq T_0$ , como se muestra con una línea sólida de color verde, y una parametrización de tipo exponencial (indicada por una línea sólida de color rosa) una vez que se cruza la temperatura  $T_0$ . Además,

se representan los puntos  $T_0(\phi)$  en el diagrama de fase no equilibrado, lo que resulta en la línea punteada de color verde en la figura 5.4. La línea punteada de color verde se encuentra en estrecha proximidad a las temperaturas finales  $T_f$ , donde se logra el colapso asintótico del factor de estructura, como se muestra en la figura 4.7. La región rosa fuerte, como se representa en la figura 5.4, se propuso debido a que el colapso de las estructuras asintóticas ocurre dentro de las temperaturas finales en esta región rosa. Por lo tanto, según los resultados obtenidos mediante la metodología descrita aquí, podemos afirmar que posiblemente el proceso de gelación del sistema comienza en esa línea.

### 5.3. Resumen del capítulo

En este capítulo, demostramos la formación de gel del sistema s-YRPM a través de la descripción en el tiempo  $t$  de las propiedades dinámicas. Estas propiedades incluyen la función de movilidad  $b_\alpha(t)$ , la distancia de localización  $d_\alpha(t)$  y el desplazamiento cuadrático medio  $W_\alpha(t)$ . Observamos que el comportamiento de  $S_{eff}(k; \phi, T_f)$  y de  $W_\alpha(t)$  coincide cualitativamente con los resultados presentados para el s-YRPM en la referencia [35]. También, analizamos la distancia de localización  $d(t)$  siguiendo un enfoque similar al utilizado en el estudio de la formación de gel en un sistema de nanocoloides de sílica, como se describe en [44]. A diferencia de la referencia [44], la teoría NE-SCGLE nos ha permitido prever el valor máximo de  $d(t)$ , conocido como la distancia de latencia  $d_L$ . Esta medida representa la distancia que las partículas avanzan en una fase fluida antes del arresto dinámico. Finalmente, empleamos una parametrización lineal y exponencial sobre la gráfica de la distancia de latencia en función de la temperatura final, para prever la línea de transición de la separación completa de fase gas-líquido a la fase gel. Esta línea nos brinda la capacidad de completar el diagrama de fases de no-equilibrio del modelo s-YRPM.

# Capítulo 6

## Conclusiones y Perspectivas

En este trabajo de tesis se desarrolló un estudio sistemático, basado en el uso de la extensión a mezclas de la Teoría Autoconsistente de la Ecuación Generalizada de Langevin (SCGLE) y, su versión de no-equilibrio, NE-SCGLE, para calcular el diagrama de fase de no equilibrio del Modelo Primitivo Restringido *simétrico* Apantallado (s-YRPM). Como se describe en el capítulo 2, la teoría SCGLE permite detectar estados arrestados en sistemas en equilibrio a través de su criterio de arresto dinámico, el cual depende de la información estructural estática del sistema. Por otro lado, la teoría NE-SCGLE permite detectar estados arrestados en sistemas fuera de equilibrio mediante su criterio de arresto, el cual depende del protocolo de preparación del sistema, así como de los estados termodinámicos inicial y final a los que uno desea que el sistema se encuentre. De esta manera, la información es considerada en una matriz termodinámica que es el insumo de esta teoría. Esta última está relacionada con la función de correlación directa. Una de nuestras principales contribuciones en el marco de esta tesis, contenida en el capítulo 3, fue la propuesta de una función de correlación directa para el s-YRPM. Esta función basada en la Aproximación Aleatoria de Fases (RPA, por sus siglas en inglés) consiste en la suma de dos términos: el primero corresponde a la solución de Waissman [41] y el segundo es un término atractivo que depende del potencial de tipo pozo cuadrado. Los parámetros del pozo fueron ajustados de manera que, a lo largo de una isocora, la compresibilidad isotérmica fuera similar a la obtenida por la Aproximación Esférica Media Generalizada (GMSA, por sus siglas en inglés). Esta función de correlación directa propuesta por RPA tiene tres ventajas. En primer lugar, muestra ser un método alternativo para conocer la información estructural estática del sistema, lo que se demostró con datos de simulación. En segundo lugar, con ésta propuesta se logra obtener una línea espinodal dependiente del parámetro de apantallamiento del potencial de interacción. Finalmente, en tercer lugar, permite conocer valores reales de la matriz termodinámica dentro de la región espinodal. Estas tres ventajas no se alcanzan con otras aproximaciones. Por ejemplo, la función de correlación directa dada por la aproximación GMSA no tiene solución dentro de la región espinodal, y la función de correlación directa dada por la aproximación MSA no tiene línea espinodal.

Con esta nueva función de correlación directa, en el capítulo 4 usamos la teoría SCGLE de equilibrio para determinar la línea de arresto fuera de la línea espinodal para tres apantallamientos:

$z = 0$ ,  $z = 2$  y  $z = 12$ . Nuestros datos confirmaron la formación de vidrios en, pequeñas y altas densidades, fuera de la región espinodal. En particular, en la región de bajas densidades encontramos la formación de vidrios iónicos (“Wigner”) propuesta por Bosse y SD Wilke [52], cuyo tamaño depende del valor del apantallamiento del potencial a pares. En  $z = 12$ , la región de vidrios “Wigner” es muy pequeña al punto de que, la línea de arresto coincide con la línea espinodal de temperaturas más altas. En la región de altas densidades fuera de la región espinodal, encontramos la formación de vidrios atractivos, cuyo tamaño depende, también, del parámetro de apantallamiento. Se analizó específicamente el apantallamiento  $z = 2$  y usamos la teoría NE-SCGLE de no-equilibrio para poder calcular la línea de arresto dentro de la región espinodal, línea conocida como *vidrio-gel*. Nuestros resultados muestran que la línea de arresto obtenida por la teoría SCGLE, a bajas densidades, intersecta con la línea espinodal, entonces ingresa a la región espinodal como línea *vidrio-gel* hasta tocar el punto de intersección entre la línea espinodal y la línea de arresto en altas densidades. Así, obtuvimos la segunda contribución de esta tesis, que corresponde al diagrama de fase de no-equilibrio del sistema s-YRPM. En donde identificamos, además de la región vítrea fuera de la región espinodal, la formación de geles electrostáticos dentro de la región espinodal, tal como lo sugirió para el mismo sistema Sanz *et al.* [35]. El tamaño de la región de geles electrostáticos en un rango de temperaturas por arriba de la línea *vidrio-gel*, se predijo a través de los colapsos de las estructuras efectivas asintóticas. Este método fue propuesto por Lodge *et al.* [5], donde los factores de estructura efectivos asintóticos son colapsados tomando como referencia el valor máximo de su pico principal. Este colapso en un valor típico de la dimensión fractal igual a 3, sugiere la formación de aglomerados característicos de la gelación de un sistema coloidal. El resultado de este análisis fue publicado en la Ref. [51] en la revista *Journal Chemical Physics*.

Como perspectivas del trabajo desarrollado en esta tesis, en el capítulo 5 reportamos el comportamiento de las propiedades dinámicas en función del tiempo de espera en el proceso de envejecimiento. Esto es con el afán de confirmar la formación de geles electrostáticos del sistema s-YRPM. Uno de los aspectos destacados es la obtención de dos escalones en el desplazamiento cuadrático medio. Fenómeno característico de la fenomenología dinámica y estructural en el proceso de solidificación amorfa para el sistema monocomponente atractivo, reportado por Olais *et al.* [29]. Además, se destacó la formación del plato del desplazamiento cuadrático medio, una vez que el sistema se arrestó dentro de la región espinodal. La altura del plato depende de la temperatura final del enfriamiento, a temperaturas de enfriamiento más profundas la altura del plato decrece, contraria a temperaturas finales menos profundas en la región de inestabilidad termodinámica. Otro análisis relevante fue el correspondiente a la distancia de localización, que corresponde a la difusión de la partícula en un periodo de tiempo. Una vez llegando a su máximo valor conocido como, “distancia de latencia”, la difusión de la partícula cesa, lo que hace que la distancia de localización decrezca indicando así el arresto dinámico. La distancia de latencia va decreciendo a enfriamientos más profundos, dicho comportamiento puede indicar un fenómeno característico de la formación de gel. A fin de predecir la temperatura dentro de la región espinodal donde, comienza la gelación, se identificó, para cada isocora, la temperatura  $T_0$ , donde un ajuste lineal se intersecta con un ajuste exponencial sobre la gráfica de la distancia de latencia en función de la temperatura final del enfriamiento. Entonces, con la colección de puntos de las

isocoras y de las temperaturas de intersección entre ambos ajustes, se logró localizar el comienzo de la región gel en el diagrama de fases de no-equilibrio. Sin embargo, aún falta mucho por realizar en cuanto a la información presentada en este capítulo, por ejemplo, el desarrollo de simulaciones por computadora para corroborar los resultados.

Por último, queda pendiente el estudio de mezclas binarias con asimetría en carga. Estos sistemas presentan diagramas más complejos por la presencia de estados mixtos arrestados. Aunque en este trabajo de tesis logramos verificar algunas propiedades estructurales con asimetría en carga, aún falta un análisis detallado para obtener el diagrama de fase de no equilibrio bajo éstas condiciones.

# Lista de Publicaciones

El trabajo presentado en esta tesis ha llevado a la siguiente publicación.

1. Nohely Benitez-Camacho, José Manuel Olais-Govea, Leticia López-Flores, and Honorina Ruiz-Estrada. Arrested spinodal decomposition of the screened symmetric restricted primitive model. *The Journal of Chemical Physics*, 159(4), 2023

# Apéndice A

## Método para ajustar los parámetros $\lambda$ y $\beta\epsilon$

Este apéndice se refiere a la metodología para ajustar los parámetros libres,  $\lambda$  y  $\beta\epsilon$  de la Ec. 3.2. La determinación de estos parámetros implica comparar los factores parciales de estructura estática  $S_{\alpha\beta}(k)$  obtenidos mediante la aproximación GMSA con los calculados mediante la transformada de Fourier de la Ec. 3.2. Por la primera vía, obtenemos el  $S_{\alpha\beta}(k)$  utilizando aproximación GMSA tal y como se resolvió en la Ref. [43]. Por la otra ruta, empleamos el hecho de que  $\mathbf{S}(k) = [\mathbb{I} - \sqrt{n} \cdot \mathbf{c}(k) \cdot \sqrt{n}]^{-1}$  siendo  $\mathbf{c}(k)$  la transformada de Fourier de la matriz de la función de correlación directa  $\mathbf{c}(r)$  cuyos componentes  $c_{\alpha\beta}(r)$  se definen a partir de la Ec. 3.2. El valor de  $\lambda$  se ajusta una vez que superponemos la altura de los segundos picos de  $S_{\alpha\alpha}(k)$ , obtenidos por cada ruta, lo que se consigue con  $\lambda = 1.2$ . Por otro lado, el parámetro  $\beta\epsilon$ , en función de  $(z, T)$  para un  $\phi$  fijo, se elige de forma que la compresibilidad cuando  $k \rightarrow 0$  de la  $S_{\alpha\beta}(k)$  obtenida por cada ruta adquiriera valores similares. El parámetro  $\beta\epsilon$  se escribe en función

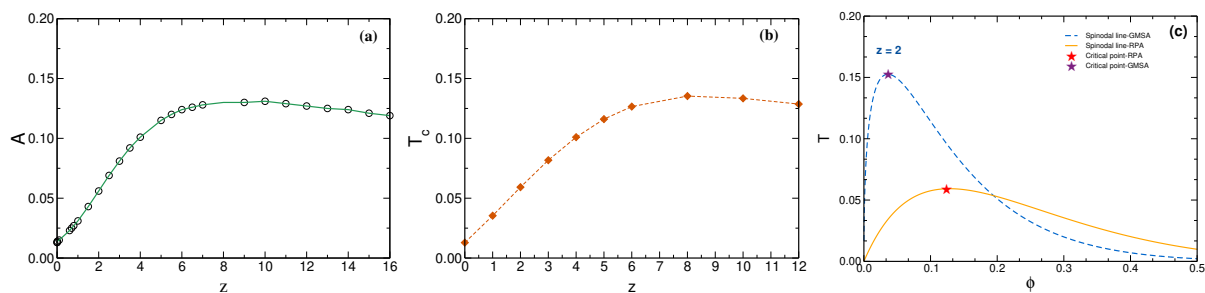


Figura A.1: (a) El ajuste de un polinomio de grado 3 (línea sólida verde) a la variación de  $A$  (puntos vacíos) como función del parámetro de apantallamiento  $z$ . (b) Variación de la temperatura crítica  $T_c$  de las líneas espinodales calculadas por la Eq. A.1 como función de  $z$ . (c) Líneas espinodales obtenidas con la aproximación GMSA (línea rayada azul) y la aproximación que emana de la Ec. 3.2 (línea sólida amarilla), la estrella en cada curva corresponde al punto crítico, es decir: estrella púrpura  $(\phi, T) = (0.0361, 0.153)$  y estrella roja  $(\phi, T) = (0.124, 0.059)$ .

$z$	$T$	$A$	$z$	$T$	$A$	$z$	$T$	$A$
0.0001	0.012	0.013	2.5	0.063	0.069	9.0	0.120	0.130
0.001	0.012	0.013	3.0	0.075	0.081	10.0	0.120	0.131
0.01	0.013	0.014	3.5	0.085	0.092	11.0	0.118	0.129
0.1	0.013	0.015	4.0	0.093	0.101	12.0	0.117	0.127
0.6	0.021	0.023	5.0	0.106	0.115	13.0	0.115	0.125
0.7	0.123	0.025	5.5	0.11	0.12	14.0	0.113	0.124
0.8	0.025	0.027	6.0	0.114	0.124	15.0	0.111	0.121
1.0	0.029	0.031	6.5	0.117	0.126	16.0	0.110	0.119
1.5	0.04	0.043	7.0	0.118	0.128	17.0	0.108	0.117
2.0	0.052	0.056	8.0	0.120	0.130			

Cuadro A.1: Los valores correspondientes al parámetro  $A$  para los que los factores de estructura estáticos parciales en  $k \rightarrow 0$ ,  $S_{\alpha\beta}(k \rightarrow 0)$ , coinciden entre las aproximaciones GMSA y RPA, en una fracción de volumen  $\phi = 0.2$  fija para diferentes valores de  $z$  y  $T$ .

de la temperatura reducida  $T^* = T$ , es decir,  $\beta\epsilon = A/T$ , donde  $A = \epsilon/k_B T_0$  y  $T_0$  definidos en la Sec. 3.2. A continuación, variamos los valores de  $A$  hasta conseguir la mejor superposición de los  $S_{\alpha\alpha}(k)$  con ambas rutas. La figura A.1 muestra los datos resultantes de  $A$  (puntos vacíos) en función del parámetro de apantallamiento  $z$  y un polinomio de grado 3 como curva de ajuste (línea sólida verde), dada como:

$$A = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3, \quad (\text{A.1})$$

donde  $a_0 = 0.0126$ ,  $a_1 = 0.02$ ,  $a_2 = 0.0026$ , y  $a_3 = -0.0007$ .

De este modo, para un determinado valor de  $z$ , la Ec. A.1 nos proporciona el valor de  $\beta\epsilon$  encontrado, lo que conduce a un comportamiento similar entre el  $S_{\alpha\beta}(k)$  obtenido por la cerradura GMSA y la aproximación aquí tratada. En la Tabla A.1 se recolectan los datos de  $A$  para una  $(T, z)$  fijo. Utilizando la Ec. A.1, calculamos los puntos críticos en el diagrama de fases para diferentes valores de  $z$ . La variación de  $T_c$  en función de  $z$  se representa en la Fig. A.1b, donde podemos observar que  $T_c$  aumenta de forma similar a  $A(z)$ . La figura A.1c ilustra las líneas espinodales a  $z = 2$  obtenidas con la cerradura GMSA (línea discontinua azul) y la aproximación que emana de la Ec. 3.2 (línea sólida amarilla)

# Apéndice B

## Diagonalización de la matriz $\exp[-\chi u]$

La matriz  $\exp[-\chi u]$  se define en la ecuación 2.8 como una matriz interpoladora de la matriz del factor de estructura,  $\mathbf{S}(k)$ , que va desde un estado inicial  $\mathbf{S}_i^{eq}(k)$  hasta un estado final  $\mathbf{S}_f^{eq}(k)$ . Para su implementación en un programa, es necesario llevar a cabo su diagonalización, y el procedimiento para calcularla se detalla en el presente apéndice.

Para comenzar, partimos de un teorema del álgebra lineal que establece lo siguiente,

### Teorema 1 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Algebra Lineal de Stanley I. Grossman, 1996 pág. 611

Sea  $\mathbf{J}$  la forma canónica de Jordan de una matriz  $\mathbf{A}$  y sea  $\mathbf{J} = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{C}$ . Entonces  $\mathbf{A} = \mathbf{C}\mathbf{J}\mathbf{C}^{-1}$  y

$$\exp[\mathbf{A}t] = \mathbf{C} \cdot \exp[\mathbf{J}t] \cdot \mathbf{C}^{-1} \quad (\text{B.1})$$

Entonces el teorema establece que la matriz  $\exp[-\chi u]$  es igual al resultado de multiplicar la matriz  $\mathbf{C}$ , que está compuesta por los vectores propios linealmente independientes de la matriz  $\exp[-\chi u]$  colocados como columnas, por la exponencial  $\exp[\mathbf{J}t]$  donde  $\mathbf{J}$  es la matriz diagonal canónica de Jordan de  $-\chi u$ , y finalmente, multiplicando el producto obtenido por el inverso de la matriz  $\mathbf{C}$ .

Por lo tanto, sea  $\chi = k^2 \mathbf{D}^0 \cdot [\mathbf{S}_f^{eq}(k)]^{-1}$ , donde  $\mathbf{D}^0$  es la matriz diagonal del coeficiente de difusión en la ausencia de interacciones directas entre partículas coloidales, con componentes  $D_\alpha^0$ , siendo  $\alpha$  el número de especies. En el caso particular de un sistema binario de partículas coloidales esféricas con tamaños simétricos, se asume que los coeficientes de difusión en tiempos cortos son idénticos, es decir,  $D_1^0 = D_2^0 = D^0$ , entonces

$$\chi = \begin{pmatrix} D_1^0 & 0 \\ 0 & D_2^0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{12} & S_{11} \end{pmatrix} = D^0 \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{12} & S_{11} \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

Con fines prácticos, establecemos la definición de la matriz  $-\chi u$  como  $\mathbf{A}$ , identificamos la constante  $-k^2 D^0 1u$  como  $\alpha$ , y etiquetamos las componentes de la matriz  $\mathbf{S}^{eq} f(k)$  como  $S_{\alpha\beta}$ . A

continuación, procedemos a describir los pasos que se deben seguir para aplicar el Teorema 1:

1. **Paso 1: Determinar los valores y los vectores propios de la matriz  $\mathbf{A}$ .**

Procedimiento:

- a) Se calcula el polinomio característico  $p(\lambda) = \det(\mathbf{A} - \lambda\mathbb{I})$
- b) Se calculan las raíces  $\lambda_i$  tal que  $p(\lambda_i) = 0$
- c) Se procede a resolver el sistema homogéneo  $(\mathbf{A} - \lambda_i\mathbb{I})\vec{v} = \vec{0}$ , correspondiente a cada valor propio  $\lambda_i$ .

- a) Para calcular el polinomio característico, comenzamos definiendo la matriz  $\mathbf{A} - \lambda\mathbb{I}$  de la siguiente manera:

$$\mathbf{A} - \lambda\mathbb{I} = \begin{pmatrix} \alpha S_{11} & \alpha S_{12} \\ \alpha S_{12} & \alpha S_{11} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

$$= \begin{pmatrix} \alpha S_{11} - \lambda & \alpha S_{12} \\ \alpha S_{12} & \alpha S_{11} - \lambda \end{pmatrix} \quad (\text{B.4})$$

Luego, procedemos a calcular el determinante de la matriz anterior, lo cual se expresa como:

$$\begin{aligned} \det(\mathbf{A} - \lambda\mathbb{I}) &= \begin{vmatrix} \alpha S_{11} - \lambda & \alpha S_{12} \\ \alpha S_{12} & \alpha S_{11} - \lambda \end{vmatrix} \\ &= (\alpha S_{11} - \lambda)^2 - \alpha^2 S_{12}^2 \\ &= \lambda^2 - 2\alpha S_{11}\lambda + \alpha^2(S_{11}^2 - S_{12}^2) \end{aligned}$$

La definición del polinomio característico, denotado como  $p(\lambda)$ , se formula de la siguiente manera:

$$(a)p(\lambda) = \lambda^2 - 2\alpha S_{11}\lambda + \alpha^2(S_{11}^2 - S_{12}^2) \quad (\text{B.5})$$

- b) El polinomio característico que hemos obtenido es de segundo orden, y por lo tanto, sus dos raíces se expresan en la forma general como  $\lambda = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$ . En este contexto, identificamos las constantes de la siguiente manera:  $a = \alpha$ ,  $b = -2\alpha S_{11}$  y  $c = \alpha^2(S_{11}^2 - S_{12}^2)$ . Así, podemos expresar las raíces de la siguiente manera:

$$(b)\lambda_i = \alpha(S_{11} \pm S_{12}) \quad (\text{B.6})$$

- c) El **vector propio**, denotado como  $\vec{v}_1 = (x_1, x_2)$ , correspondiente a la raíz  $\lambda_1 = \alpha(S_{11} + S_{12})$ , se determina mediante la resolución del siguiente sistema de ecuaciones homogéneas:

$$(\mathbf{A} - \lambda_1 \mathbb{I})\vec{v}_1 = \vec{0} \quad (\text{B.7})$$

Esto es,

$$\begin{aligned} \left( \begin{array}{cc|c} \alpha S_{11} - \lambda_1 & \alpha S_{12} & 0 \\ \alpha S_{12} & \alpha S_{11} - \lambda_1 & 0 \end{array} \right) &= \left( \begin{array}{cc|c} -\alpha S_{12} & \alpha S_{12} & 0 \\ \alpha S_{12} & -\alpha S_{12} & 0 \end{array} \right) \\ &= \left( \begin{array}{cc|c} 1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \end{array} \right) \\ &= \left( \begin{array}{cc|c} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \end{aligned}$$

En consecuencia, para que la ecuación sea igual a cero y el sistema resulte consistente, es necesario que las variables satisfagan la condición de igualdad, es decir,  $x_1 - x_2 = 0$ . Por lo tanto, podemos continuar de la siguiente manera:

$$\vec{v}_1 = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_2 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} x_2 \quad (\text{B.8})$$

De esta manera, llegamos a la conclusión de que el primer vector propio se expresa de la siguiente forma:

$$v_1 = \text{gen}\left\{\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}\right\} \quad (\text{B.9})$$

De manera similar, para hallar el vector propio  $\vec{v}_2$  asociado a la segunda raíz  $\lambda_2 = \alpha(S_{11} - S_{12})$  del polinomio característico  $p(\lambda)$ , se procede de la siguiente manera:

$$(\mathbf{A} - \lambda_2 \mathbb{I})\vec{v}_2 = \vec{0} \quad (\text{B.10})$$

Entonces;

$$\begin{aligned} \left( \begin{array}{cc|c} \alpha S_{11} - \lambda_2 & \alpha S_{12} & 0 \\ \alpha S_{12} & \alpha S_{11} - \lambda_2 & 0 \end{array} \right) &= \left( \begin{array}{cc|c} \alpha S_{12} & \alpha S_{12} & 0 \\ \alpha S_{12} & \alpha S_{12} & 0 \end{array} \right) \\ &= \left( \begin{array}{cc|c} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \end{array} \right) \\ &= \left( \begin{array}{cc|c} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \end{aligned}$$

En este caso, para que el sistema sea consistente, es necesario que se cumpla la condición  $x_1 + x_2 = 0$ , lo que implica que  $x_1 = -x_2$ .

$$\vec{v}_2 = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x_2 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} x_2 \quad (\text{B.11})$$

Concluimos, por lo tanto, que el segundo vector propio tiene la siguiente forma:

$$v_2 = \text{gen}\left\{\begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}\right\} \quad (\text{B.12})$$

## 2. Paso 2: Definir a la matriz $\mathbf{C}$ y calcular su inversa $\mathbf{C}^{-1}$ .

Como se mencionó al principio de esta sección, la matriz  $\mathbf{C}$  se construye colocando en sus columnas los vectores propios indicados en las ecuaciones (B.9) y (B.12), es decir,

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.13})$$

Dado que es una matriz cuadrada y su determinante es igual a 2, resulta sencillo demostrar que la matriz inversa de  $\mathbf{C}$  es igual a:

$$\mathbf{C}^{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.14})$$

## 3. Paso 3: Calcular la matriz canónica de Jordan $\mathbf{J}$ de la matriz $\mathbf{A}$ .

De acuerdo al **Teorema 1**, la matriz canónica de Jordan se define de la siguiente manera,

$$\mathbf{J} = \mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{C}$$

Por lo tanto, procedemos a sustituir las matrices B.13, B.14, y la matriz  $\mathbf{A}$  en la ecuación anterior, es decir:

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \alpha S_{11} & \alpha S_{12} \\ \alpha S_{12} & \alpha S_{11} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\alpha}{2} \begin{pmatrix} S_{11} + S_{12} & S_{12} + S_{11} \\ -S_{11} + S_{12} & -S_{12} + S_{11} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\alpha}{2} \begin{pmatrix} 2(S_{11} + S_{12}) & 0 \\ 0 & 2(S_{11} - S_{12}) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Finalmente, se determina que la matriz  $\mathbf{J}$  es igual a:

$$J = \alpha \begin{pmatrix} S_{11} + S_{12} & 0 \\ 0 & S_{11} - S_{12} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.15})$$

4. **Paso 4: Calcular la exponencial de la matriz  $\mathbf{J}$ , es decir,  $e^{\mathbf{J}}$ .**

Es importante notar que la matriz  $\mathbf{J}$  es diagonal, lo que permite calcular su exponencial de manera más sencilla. Para llevar a cabo este cálculo, consideremos su expansión en serie:

$$\exp[\mathbf{J}] = \mathbb{I} + \mathbf{J} + \frac{1}{2}\mathbf{J}^2 + \frac{1}{3!}\mathbf{J}^3 + \dots \quad (\text{B.16})$$

Donde  $\mathbf{J}^2$  y  $\mathbf{J}^3$  tienen la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 &= \alpha^2 \begin{pmatrix} (S_{11} + S_{12})^2 & 0 \\ 0 & (S_{11} - S_{12})^2 \end{pmatrix} \\ \mathbf{J}^3 &= \alpha^3 \begin{pmatrix} (S_{11} + S_{12})^3 & 0 \\ 0 & (S_{11} - S_{12})^3 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Reemplazando los resultados anteriores en la ecuación B.16, obtenemos:

$$\begin{aligned} \exp[\mathbf{J}] &= \mathbb{I} + \alpha \begin{pmatrix} S_{11} + S_{12} & 0 \\ 0 & S_{11} - S_{12} \end{pmatrix} + \frac{1}{2!}\alpha^2 \begin{pmatrix} (S_{11} + S_{12})^2 & 0 \\ 0 & (S_{11} - S_{12})^2 \end{pmatrix} + \dots \\ &= \begin{pmatrix} 1 + \alpha(S_{11} + S_{12}) + \frac{1}{2!}\alpha^2(S_{11} + S_{12})^2 + \dots & 0 \\ 0 & 1 + \alpha(S_{11} - S_{12}) + \frac{1}{2!}\alpha^2(S_{11} - S_{12})^2 + \dots \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Sin embargo, es importante destacar que las componentes de la matriz diagonal  $\exp[J]$  son simplemente el resultado de la expansión en serie de la función exponencial. Por lo tanto, podemos concluir que la exponencial de la matriz canónica de Jordan de la matriz  $\mathbf{A}$  se reduce a lo siguiente:

$$\exp[\mathbf{J}] = \begin{pmatrix} \exp[\alpha(S_{11} + S_{12})] & 0 \\ 0 & \exp[\alpha(S_{11} - S_{12})] \end{pmatrix} \quad (\text{B.17})$$

5. **Paso 5: Calcular la exponencial de la matriz  $\mathbf{A}$ , es decir,  $\exp[\mathbf{A}]$ .**

Hasta este punto, ya hemos reunido todos los elementos necesarios para calcular la exponencial de la matriz  $\mathbf{A}$ . De acuerdo con el **Teorema 1** presentado al inicio del apéndice, esta matriz se expresa de la siguiente manera:

$$\exp[\mathbf{A}] = \mathbf{C} \cdot \exp[\mathbf{J}] \cdot \mathbf{C}^{-1}$$

Entonces, procediendo a sustituir las ecuaciones (B.13), (B.17) y (B.14) en la ecuación anterior, definimos  $\mathbf{C} \cdot e^{\mathbf{J}}$  como  $M$  para facilitar la realización de las operaciones de manera separada. A continuación, se muestra el primer producto:

$$M = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \exp[\alpha(S_{11} + S_{12})] & 0 \\ 0 & \exp[\alpha(S_{11} - S_{12})] \end{pmatrix} \quad (\text{B.18})$$

$$= \begin{pmatrix} \exp[\alpha(S_{11} + S_{12})] & -\exp[\alpha(S_{11} - S_{12})] \\ \exp[\alpha(S_{11} + S_{12})] & \exp[\alpha(S_{11} - S_{12})] \end{pmatrix} \quad (\text{B.19})$$

$$= \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{B.20})$$

Después, se realiza la multiplicación de la matriz  $\mathbf{M}$  por la matriz inversa de  $\mathbf{C}$ , lo cual se representa como:

$$\begin{aligned} \exp[\mathbf{A}] &= \mathbf{C} \exp[\mathbf{J}] \mathbf{C}^{-1} \\ &= \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(M_{11} - M_{12}) & \frac{1}{2}(M_{11} + M_{12}) \\ \frac{1}{2}(M_{21} - M_{22}) & \frac{1}{2}(M_{21} + M_{22}) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(2 \exp[\alpha S_{11} \cosh \alpha S_{12}]) & \frac{1}{2}(2 \exp[\alpha S_{11} \sinh \alpha S_{12}]) \\ \frac{1}{2}(2 \exp[\alpha S_{11} \sinh \alpha S_{12}]) & \frac{1}{2}(2 \exp[\alpha S_{11} \cosh \alpha S_{12}]) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Luego de realizar las sumas de las componentes de la matriz  $\mathbf{M}$  en el último paso del procedimiento anterior, se obtiene que la exponencial de la matriz  $\mathbf{A}$  tiene la siguiente forma:

$$\exp[\mathbf{A}] = \begin{pmatrix} \exp[\alpha S_{11} \cosh \alpha S_{12}] & \exp[\alpha S_{11} \sinh \alpha S_{12}] \\ \exp[\alpha S_{11} \sinh \alpha S_{12}] & \exp[\alpha S_{11} \cosh \alpha S_{12}] \end{pmatrix} \quad (\text{B.21})$$

# Apéndice C

## Discretización del desplazamiento cuadrático medio

La ecuación para la matriz del desplazamiento cuadrático medio en una mezcla coloidal se expresa de la siguiente manera:

$$\mathbf{W}(\tau) = \mathbf{D}_0\tau - \int_0^\tau d\tau' \Delta\zeta^*(\tau - \tau') \cdot \mathbf{W}(\tau') \quad (\text{C.1})$$

Con  $\mathbf{D}_0$  como la matriz del coeficiente de partícula libre y la matriz de la fuerza de fricción  $\Delta\zeta^*(\tau)$  como el resultado de la integral en la Ec. C.1, la cual tiene en cuenta el efecto de las interacciones.

Para discretizar la ecuación  $\mathbf{W}(t)$ , consideramos la metodología presentada en el Apéndice de la tesis de doctorado de Juárez-Maldonado [46], donde se muestra la discretización de la derivada con respecto al tiempo  $\tau$  de la integral de la Ec. C.1. Por lo tanto, al derivar con respecto al tiempo  $\tau$  el desplazamiento cuadrático medio, llegamos a la siguiente expresión:

$$\frac{d\mathbf{W}(\tau)}{d\tau} = \mathbf{D}_0 - \underbrace{\frac{d}{d\tau} \int_0^\tau d\tau' \Delta\zeta^*(\tau - \tau') \cdot \mathbf{W}(\tau')}_{A(\tau)} \quad (\text{C.2})$$

Entonces, para evaluar la integral de  $A(\tau)$ , la dividimos en dos intervalos: de 0 a  $\tau/2$  y de  $\tau/2$  a  $\tau$ . Luego, realizamos un cambio de variable de la forma  $\tau'' = \tau - \tau'$  y aplicamos la regla de Leibniz. De esta manera, la Ec. C.2 se reescribe como:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{W}(\tau)}{d\tau} = \mathbf{D}_0 - & \delta\zeta^*(\tau/2) \cdot \mathbf{W}(\tau/2) - \int_0^{\tau/2} d\tau' \mathbf{W}(\tau') \cdot \frac{\partial}{\partial\tau} \Delta\zeta^*(\tau - \tau') \\ & - \int_0^{\tau/2} d\tau' \Delta\zeta^*(\tau') \frac{\partial}{\partial\tau} \mathbf{W}(\tau - \tau') \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Se procede a dividir las integrales en intervalos más pequeños, dividiendo el intervalo de 0 a

$\tau/2$  en  $n_2$  subintervalos de manera que  $\tau/2 = n_2(\tau_i - \tau_{i-1})$ . De esta forma, la Ec. C.3 se expresa como:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{W}(\tau)}{d\tau} = \mathbf{D}_0 - \Delta\zeta^*(\tau/2) \cdot \mathbf{W}(\tau/2) - \sum_{i=1}^{n_2} [(\Delta\zeta^*(\tau - \tau_i) - \Delta\zeta^*(\tau - \tau_{i-1}))d\mathbf{W}_i] \\ - \sum_{i=1}^{n_2} [(\mathbf{W}(\tau - \tau_i) - \mathbf{W}(\tau - \tau_{i-1}))d\Delta\zeta_i^*] \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Al discretizar la ecuación anterior en el tiempo  $\tau$  utilizando una malla con intervalos de tamaño  $h$ , donde  $n = 2n_2$ ,  $\mathbf{W}_i = \mathbf{W}(ti)$ , y  $\Delta\zeta_i = \Delta\zeta(ti)$ , al desarrollar la suma para  $i = 1$ , reescribimos la Ec. C.4 de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{W}_n - \mathbf{W}_{n-1}}{h} = \mathbf{D}_0 - \Delta\zeta_{n_2}^* \cdot \mathbf{W}_{n_2} - (\Delta\zeta_n^* - \Delta\zeta_{n-1}^*)d\mathbf{W}_1 - \sum_{i=2}^{n_2} (\Delta\zeta_{n-i+1}^* - \Delta\zeta_{n-i}^*)d\mathbf{W}_i \\ - (\mathbf{W}_n - \mathbf{W}_{n-1})d\Delta\zeta_1^* - \sum_{i=1}^{n_2} (\mathbf{W}_{n-i+1} - \mathbf{W}_{n-i})d\Delta\zeta_i^* \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

Resolviendo para  $\mathbf{W}_n = \mathbf{W}(tn)$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{W}_n = \boldsymbol{\iota}^{-1} \cdot [\mathbf{D}_0 - \Delta\zeta_{n_2}^* \cdot \mathbf{W}_{n_2} - (\Delta\zeta_n^* - \Delta\zeta_{n-1}^*)d\mathbf{W}_1 + \mathbf{W}_{n-1} \cdot \boldsymbol{\iota}] \\ - \boldsymbol{\iota}^{-1} \sum_{i=2}^{n_2} [(\Delta\zeta_{n-i+1}^* - \Delta\zeta_{n-1}^*)d\mathbf{W}_i + (\mathbf{W}_{n-i+1} - \mathbf{W}_{n-i})d\Delta\zeta_i^*] \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

con la matriz  $\boldsymbol{\iota} = [1/h + d\Delta\zeta_1^*]^{-1}$ .

# Apéndice D

## Transformación de las matrices de las funciones de dispersión colectiva $\mathbf{F}(k, z)$ y auto $\mathbf{F}^{self}(k, z)$ del espacio de Laplace al espacio temporal

Para simplificar su expresión, las funciones de dispersión intermedia, tanto la auto como la colectiva, se presentan en el espacio de Laplace. Sin embargo, para su implementación computacional, es esencial llevar a cabo la transformación al espacio temporal. En este apéndice, se detallan los cálculos analíticos para realizar esta conversión.

De acuerdo a la Ec. (E.1), la función de dispersión intermedia  $\mathbf{F}(k, z)$ , se puede expresar de la siguiente manera:

$$\mathbf{F}(k, z) = \left\{ z\mathbb{I} + \left[ \mathbb{I} + \boldsymbol{\lambda}(k) \cdot \Delta\boldsymbol{\zeta}^*(z) \right]^{-1} k^2 \mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{S}^{-1}(k) \right\}^{-1} \cdot \mathbf{S}(k) \quad (\text{D.1})$$

1. Multiplicando a la izquierda por la matriz  $\left\{ z\mathbb{I} + \left( \mathbb{I} + \boldsymbol{\lambda}(k) \cdot \Delta\boldsymbol{\zeta}^*(z) \right)^{-1} k^2 \mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{S}^{-1}(k) \right\}^{-1}$ , es decir:

$$\left\{ z\mathbb{I} + \left[ \mathbb{I} + \boldsymbol{\lambda}(k) \cdot \Delta\boldsymbol{\zeta}^*(z) \right]^{-1} k^2 \mathbf{D}_0 \mathbf{S}^{-1}(k) \right\}^{-1} \cdot \mathbf{F}(k, z) = \mathbf{S}(k) \quad (\text{D.2})$$

2. Hacemos uso de las propiedades de las matrices y distribuimos en el lado izquierdo de la siguiente manera:

$$z\mathbf{F}(k, z) + \left[ \mathbb{I} + \boldsymbol{\lambda} \cdot \Delta\boldsymbol{\zeta}^*(k) \right]^{-1} \cdot k^2 \mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{S}^{-1}(k) \cdot \mathbf{F}(k, z) = \mathbf{S}(k) \quad (\text{D.3})$$

3. Multiplicando ambos lados por la matriz  $\left[ \mathbb{I} + \boldsymbol{\lambda}(k) \cdot \Delta\boldsymbol{\zeta}^*(k) \right]$ , la ecuación se puede expresar de la siguiente manera:

$$\left[\mathbb{I} + \boldsymbol{\lambda}(k) \cdot \Delta\zeta^*(k)\right] \cdot z\mathbf{F}(k, z) + k^2 z^{-1} \mathbf{D}_0 \mathbf{S}^{-1}(k) \cdot \mathbf{F}(k, z) = \left[\mathbb{I} + \boldsymbol{\lambda}(k) \cdot \Delta\zeta^*(k)\right] \cdot \mathbf{S}(k) \quad (\text{D.4})$$

4. Multiplicando ambos lados por  $z^{-1}$ , obtenemos:

$$\left[\mathbb{I} + \boldsymbol{\lambda}(k) \cdot \Delta\zeta^*(k)\right] \cdot \mathbf{F}(k, z) + k^2 \mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{S}^{-1}(k) \cdot \mathbf{F}(k, z) = z^{-1} \left[\mathbb{I} + \boldsymbol{\lambda}(k) \cdot \Delta\zeta^*(k)\right] \cdot \mathbf{S}(k) \quad (\text{D.5})$$

5. Distribuyendo, tenemos,

$$\mathbf{F}(k, z) + \boldsymbol{\lambda}(k) \cdot \Delta\zeta^*(k) \cdot \mathbf{F}(k, z) + k^2 z^{-1} \mathbf{D}_0 \mathbf{S}^{-1}(k) \cdot \mathbf{F}(k, z) = z^{-1} \mathbf{S}(k) + z^{-1} \boldsymbol{\lambda}(k) \cdot \Delta\zeta^* \cdot \mathbf{S}(k) \quad (\text{D.6})$$

6. Aplicando la transformada inversa de Laplace  $\mathcal{L}^{-1}$  a ambos lados de la igualdad:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1}\{\mathbf{F}(k, z)\} + \boldsymbol{\lambda}(k) \cdot \mathcal{L}^{-1}\{\Delta\zeta^*(z) \cdot \mathbf{F}(k, z)\} + k^2 \mathbf{D}_0 \mathbf{S}^{-1}(k) \cdot \mathcal{L}^{-1}\{z^{-1} \mathbf{F}(k, z)\} = \\ \mathcal{L}^{-1}\{z^{-1}\} \mathbf{S}(k) + \boldsymbol{\lambda}(k) \cdot \mathcal{L}^{-1}\{z^{-1} \Delta\zeta^*(z)\} \cdot \mathbf{S}(k) \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

Empleando el teorema de convolución:

$$\mathcal{L}^{-1}[G(z)F(z)] = f \otimes g = \int_0^\tau f(t-z)g(z)dz \quad (\text{D.8})$$

y la propiedad,

$$\mathcal{L}^{-1}\{z^{-1}F(z)\} = \int_0^t f(z)dz \quad (\text{D.9})$$

7. De esta manera, encontramos que:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}(k, \tau) + \boldsymbol{\lambda}(k) \cdot \int_0^\tau \Delta\zeta^*(\tau - \tau') \mathbf{F}(k, \tau') d\tau' + k^2 \mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{S}^{-1}(k) \cdot \int_0^\tau \mathbf{F}(\tau') d\tau' \\ = \mathbf{S}(k) + \boldsymbol{\lambda}(k) \cdot \int_0^\tau \Delta\zeta^*(\tau') \cdot \mathbf{S}(k) d\tau' \end{aligned} \quad (\text{D.10})$$

8. Por último, al resolver la ecuación anterior para  $\mathbf{F}(k, \tau)$ , obtenemos:

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}(k, \tau) &= \mathbf{S}(k) + \lambda(k) \cdot \int_0^\tau d\tau' \Delta\zeta^*(\tau') \cdot \mathbf{S}(k) \\
&\quad - \lambda(k) \cdot \int_0^\tau d\tau' \Delta\zeta^*(\tau - \tau') \cdot \mathbf{F}(k, \tau') - k^2 \mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{S}^{-1}(k) \int_0^\tau \mathbf{F}(\tau') d\tau'
\end{aligned} \tag{D.11}$$

Para la función de dispersión auto  $\mathbf{F}^{self}(k, \tau)$ , seguimos el mismo procedimiento que para la función de dispersión colectiva, resultando en una ecuación de manera idéntica, con la diferencia de que en este caso  $\mathbf{S}(k) = \mathbb{I}$ . Es importante destacar que en  $\tau = 0$ ,  $\mathbf{F}^{self}(k, 0) = \mathbb{I}$  y  $\mathbf{F}(k, 0) = \mathbf{S}(k)$ . En otras palabras, se cumple que:

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}^{self}(k, \tau) &= \mathbb{I} + \lambda(k) \cdot \int_0^\tau d\tau' \Delta\zeta^*(\tau') \\
&\quad - \lambda(k) \cdot \int_0^\tau d\tau' \Delta\zeta^*(\tau - \tau') \cdot \mathbf{F}(k, \tau') - k^2 \mathbf{D}_0 \int_0^\tau f(\tau') d\tau'
\end{aligned} \tag{D.12}$$

Si derivamos las ecuaciones D.13 y D.14 con respecto al tiempo de correlación  $\tau$ , obtenemos lo siguiente:

$$\begin{aligned}
\frac{d\mathbf{F}(k, \tau)}{d\tau} &= \lambda \cdot \frac{d}{d\tau} \int_0^\tau d\tau' \Delta\zeta^*(\tau') \cdot \mathbf{S}(k) - \lambda(k) \cdot \frac{d}{d\tau} \int_0^\tau d\tau' \Delta\zeta^*(\tau - \tau') \cdot \mathbf{F}(k, \tau') \\
&\quad - k^2 \mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{S}^{-1}(k) \cdot \frac{d}{d\tau} \int_0^\tau \mathbf{F}(k, \tau') d\tau' \\
&= \lambda(k) \cdot \Delta\zeta^*(\tau) \cdot \mathbf{S}(k) - k^2 \mathbf{D}_0 \mathbf{S}^{-1}(k) \cdot \mathbf{F}(k, \tau) \\
&\quad - \lambda(k) \frac{d}{d\tau} \int_0^\tau d\tau' \Delta\zeta^*(\tau - \tau') \cdot \mathbf{F}(k, \tau')
\end{aligned} \tag{D.13}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}(k, \tau) &= \mathbb{I} + \lambda(k) \cdot \int_0^\tau d\tau' \Delta\zeta^*(\tau') \\
&\quad - \lambda(k) \cdot \int_0^\tau d\tau' \Delta\zeta^*(\tau - \tau') \cdot \mathbf{f}(k, \tau') - k^2 \mathbf{D}_0 \int_0^\tau f(\tau') d\tau'
\end{aligned} \tag{D.14}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mathbf{F}(k, \tau)}{d\tau} &= \lambda(k) \cdot \Delta\zeta^*(\tau) \cdot \mathbf{S}(k) - k^2 \mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{S}^{-1}(k) \cdot \mathbf{F}(\tau) \\
&\quad - \lambda(k) \frac{d}{d\tau} \int_0^\tau d\tau' \Delta\zeta^*(\tau - \tau') \cdot \mathbf{F}(k, \tau')
\end{aligned} \tag{D.15}$$

Para el caso de la función de dispersión auto se obtiene el mismo resultado, pero con la diferencia de que  $\mathbf{S}(k) = \mathbb{I}$ . Es decir,

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{F}^{self}(k, \tau)}{d\tau} &= \lambda(k) \cdot \Delta\zeta^*(\tau) \cdot \mathbf{S}(k) - k^2 \mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{F}^{self}(\tau) \\ &\quad - \lambda(k) \frac{d}{d\tau} \int_0^\tau d\tau' \Delta\zeta^*(\tau - \tau') \cdot \mathbf{F}^{self}(k, \tau') \end{aligned} \quad (\text{D.16})$$

# Apéndice E

## Teoría SCGLE para mezclas coloidales

En este apéndice se presentan las ecuaciones que componen a la teoría autoconsistente de la ecuación generalizada de Langevin para sistemas multicomponentes (SCGLE). La revisión se realizó de los artículos de Chávez *et al.* [54], Juárez y Medida [45], a los que se pueden recurrir si el lector requiere de más detalles en cuanto a la obtención de dichas ecuaciones.

La teoría *autoconsistente de la ecuación generalizada de Langevin* (SCGLE) es un marco teórico que describe las propiedades de difusión colectiva y de la trazadora de dispersiones coloidales en los regímenes de tiempos cortos e intermedios [31]. Esta teoría ha sido extendida a mezclas coloidales para la caracterización de sus propiedades dinámicas [54]. También, dicha teoría basada en primeros principios, ha sido diseñada para analizar fenómenos de arresto dinámico por Juárez y Medina [45]. Al igual que el caso monocomponente, son 4 elementos los que componen a la teoría SCGLE en su versión multicomponente, con la diferencia de que las expresiones son funciones de matrices cuadradas de dimensión  $s \times s$ , donde  $s$  es el número de especies de la mezcla.

La metodología para la obtención de las ecuaciones se parte de considerar un sistema coloidal formado por  $N$  partículas suspendidas con posiciones  $\vec{r}_i(\tau)$  y velocidades  $\vec{v}_i(\tau)$  al tiempo  $\tau$  con  $i = 1, 2, \dots, N$ . Donde se asume que las  $N$  partículas pertenecen a  $\nu$  especies (etiquetadas como  $\alpha = 1, 2, \dots, \nu$ ), con un número  $N_\alpha$  de ellas perteneciendo a especie  $\alpha$ , tal que su concentración de número es  $n_\alpha = N_\alpha/V$ , donde  $V$  es el volumen y con  $N_1 + N_2 + \dots + N_\nu = N$ . Para este sistema, los elementos que componen a la teoría se enumeran a continuación:

1. El primer elemento que compone a la teoría SCGLE se obtiene a partir de la definición de los términos parciales de la función de dispersión, es decir,  $F_{\alpha\beta}(k, \tau) = \langle \delta n_\alpha(\vec{k}, \tau) \delta n_\beta(-\vec{k}, 0) \rangle$  donde  $\delta n_\alpha(\vec{k}, \tau) = (1/\sqrt{N_\alpha}) \sum_{i=1}^N \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_i^{(\alpha)}(\tau)]$  es la transformada de Fourier de las fluctuaciones  $\delta n_\alpha(\vec{r}, t) = n_\alpha(\vec{r}, t) - n_\alpha$  de la concentración local instantánea de partículas coloidales de especie  $\alpha$ ,  $n_\alpha(\vec{r}, \tau)$  en la posición  $\vec{r}$  y tiempo  $\tau$  alrededor de su valor de equilibrio de bulto  $n_\alpha$ . Mientras que las componentes de la matriz de la función de dispersión auto  $\mathbf{F}^s(k, \tau)$  son definidas como  $F_{\alpha\beta}^{self}(k, \tau) = \delta_{\alpha\beta} \langle \delta n_\alpha^a(\vec{k}, \tau) \delta n_\beta^s(-\vec{k}, 0) \rangle$  con la función de

correlación dependiente del tiempo de la variable auto  $\delta n_\alpha^s(\vec{k}, \tau) = \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}_T^{(\alpha)}(\tau)]$ , donde  $\vec{r}_T^{(\alpha)}(\tau)$  es la posición instantánea de la partícula trazadora de especie  $\alpha$ . Si consideramos la definición de  $\delta n_\alpha^s(\vec{k}, \tau)$ , se encuentra una relación con el desplazamiento cuadrático medio de la partícula trazadora  $\Delta \vec{r}_T^{(\alpha)}(\tau)$ , i.e:  $F_{\alpha\beta}^{self}(k, \tau) = \delta_{\alpha\beta} \langle \exp[-i\vec{k} \cdot \Delta \vec{r}_T^{(\alpha)}(\tau)] \rangle$ , con  $\Delta \vec{r}_T^{(\alpha)}(\tau) = \vec{r}_T^{(\alpha)}(\tau) - \vec{r}_T^{(\alpha)}(0)$ , see Ref. [55].

La ecuación para las fluctuación de la densidad puede ser obtenida mediante dos caminos la primera es a través de la *hipótesis regresión de Onsager* y la segunda es directamente al aplicar la ecuación generalizada de Langevin (GLE). El método más óptimo es el método usando GLE, el cual contiene más información que el resultado obtenido con la hipótesis de regresión de Onsager. Entonces, usando la aproximación de GLE y el concepto de la contracción de la descripción es de donde se desprende la expresión para  $\delta n(\vec{r}, \tau)$ . Tomando el límite amortiguado (difusivo), i.e.  $\tau \gg \tau^\alpha = M_\alpha / \zeta_\alpha^0$ , en el que la velocidad inicial de la partícula de especie  $\alpha$  de la mezcla es amortiguada por lo efectos de fricción, y, además,  $\delta n(\vec{r}, \tau)$  se relaja únicamente en éste régimen, entonces la expresión de  $\delta n(\vec{r}, \tau)$  obtenida es sustituida en la definición de los elementos parciales de  $F_{\alpha\beta}(k, \tau)$ . Dando como resultado las matrices de la función de dispersión intermedia  $\mathbf{F}(k, z)$  y la función de dispersión auto  $\mathbf{F}^s(k, z)$  en el espacio de Laplace:

$$\mathbf{F}(k, z) = \{z + \{\mathbb{I} + \mathbf{C}(k, z)\}^{-1} k^2 \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}^{-1}(k)\}^{-1} \cdot \mathbf{S}(k) \quad (\text{E.1})$$

y

$$\mathbf{F}^{self}(k, z) = \{z + \{\mathbb{I} + \mathbf{C}^s(k, z)\}^{-1} k^2 \mathbf{D}\}^{-1} \quad (\text{E.2})$$

con  $\mathbf{C}(k, z)$  y  $\mathbf{C}^s(k, z)$  siendo la matriz de memoria y auto, respectivamente. Por otro lado,  $\mathbf{D}$  la matriz diagonal con elementos  $D_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} D_\alpha^0$ , donde  $D_\alpha^0$  es el coeficiente de difusión de especie  $\alpha$  en la ausencia de interacciones y  $\mathbb{I}$  la matriz identidad con componetes  $\mathbb{I}_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$ . Finalmente, la matriz  $\mathbf{S}(k)$  es el factor de estructura estático.

2. El segundo elemento corresponde a la propuesta de una aproximación de tipo Vineyard para la matriz  $\mathbf{F}(k, z)$ , la cual surge de asumir que la dinámica colectiva está asociada a la auto-dinámica. De tal manera que el problema de la descripción de la dinámica coloidal se reduce a calcular únicamente a la matriz  $\mathbf{F}^{self}(k, z)$  o la matriz de su función de memoria  $\mathbf{C}^{self}(k, z)$ :

*Aproximación multiplicativa tipo Vineyard*

$$\mathbf{C}(k, z) \cdot [\mathbf{C}^{SEXP}(k, z)]^{-1} = \mathbf{C}^{self}(k, z) \cdot [\mathbf{C}^{SEXP}(k, z)]^{-1} \quad (\text{E.3})$$

*Aproximación aditiva tipo Vineyard*

$$\mathbf{C}(k, z) = \mathbf{C}^{self}(k, z) + [\mathbf{C}^{SEXP}(k, z) - \mathbf{C}^{selfSEXP}(k, z)], \quad (\text{E.4})$$

siendo  $\mathbf{C}^{self\,SEXP}(k, z)$  el límite de  $k$  grande de la matriz de la función de memoria  $\mathbf{C}^{self}(k, z)$ . Qué, para estudiar el arresto dinámico, se toma la aproximación de Vineyard de primer orden, i.e:

$$\mathbf{C}(k, z) = \mathbf{C}^{self}(k, z) \quad (\text{E.5})$$

3. El tercer elemento es la relación de cerradura  $\mathbf{C}^s(k, z)$ , que se obtiene a partir de buscar una guía física en la que se asume que las matrices  $\mathbf{F}^{self}(k, z)$  o  $\mathbf{C}^{self}(k, z)$ , deberían estar relacionadas de manera simple a las propiedades independientes de  $k$  que describen el movimiento browniano de las partículas trazadoras. La cual está dada como:

$$\mathbf{C}_\alpha^{self}(k, z) = \mathbf{C}_\alpha^{self\,EXP}(k, z) + [\lambda_{\zeta_\alpha^*}(z) - \mathbf{C}_\alpha^{self\,SEXP}(k, z)]\lambda_\alpha(k) \quad (\text{E.6})$$

donde  $\lambda_\alpha(k)$  es una función de interpolación fenomenológica tal que  $\lambda_\alpha(k) \rightarrow 1$  para  $k \rightarrow 0$  y  $\lambda_\alpha(k) \rightarrow 0$  para  $k \rightarrow \infty$ , definida como:

$$\lambda_\alpha(k) = \frac{1}{1 + \left(\frac{k}{k_{min}^{(\alpha)}}\right)^2}, \quad (\text{E.7})$$

donde  $k_{min}^{(\alpha)}$  es la posición del primer mínimo del factor estructura estático parcial  $S_{\alpha\alpha}(k)$ . El superíndice 2 y  $k_{min}$  de la Ecuación E.7 son obtenidos al comparar las predicciones teóricas para varios valores de ambos parámetros con los datos de simulación de un sistema modelo particular en un estado y tiempo dados. También, para estudiar el arresto dinámico se aproxima la ecuación para la matriz  $\mathbf{C}_\alpha^{self}(k, z)$  se simplifica a:

$$\mathbf{C}^{(s)}(k, t) = [\Delta\zeta^*(t)] \cdot \boldsymbol{\lambda}(k, t) \quad (\text{E.8})$$

4. Finalmente, el cuarto elemento de la teoría SCGLE es la expresión para la función de fricción dependiente del tiempo  $\Delta\zeta(\tau)$ , que contiene los efectos de las interacciones entre partículas sobre el movimiento Browniano de partículas trazadoras individuales escrita en términos de  $\mathbf{F}(k, t)$  y  $\mathbf{F}^s(k, t)$ , i.e:

$$\Delta\zeta_\alpha^*(\tau) = \Delta\zeta_\alpha/\zeta_\alpha^0 = \frac{D_\alpha^0}{3(2\pi)^3} \int d^3k k^2 [\mathbf{F}^{(self)}(\tau)]_{\alpha\alpha} [\mathbf{c}(\mathbf{k}) \cdot \sqrt{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{F}(\tau) \cdot \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{k}) \cdot \sqrt{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{h}(\mathbf{k})]_{\alpha\alpha} \quad (\text{E.9})$$

El resultado del presente elemento es reportadao en la Ref. [56] a patir de aplicar la GLE a una partícula trazadora a fin de describir su movimiento Browniano translacional al interactuar con otras partículas del sistema.

# Apéndice F

## Teoría NE-SCGLE para mezclas coloidales

En este apéndice se presentan las ecuaciones que componen a la teoría autoconsistente de la ecuación generalizada de Langevin de no equilibrio para sistemas multicomponentes (NE-SCGLE). Dichas ecuaciones se tomaron del artículo de Sánchez *et al.* [36], al que se puede recurrir si el lector requiere de más detalles.

Recordemos que los sistemas fuera de equilibrio son aquellos en los que, al ser perturbados por un agente externo o interno, experimentan un cambio en su estado físico a lo largo del tiempo. Por lo que presentan flujos de densidad (difusión), cambios de ímpetu en las partículas (viscosidad) y flujos de calor. En estos sistemas, los procesos son dependientes del tiempo y conllevan efectos de fricción, lo que los convierte en procesos irreversibles. La teoría NE-SCGLE ha sido derivada para describir fenómenos de relajación de no-equilibrio y procesos de envejecimiento irreversible asociados con la transición vítrea y el proceso de formación de gel [21]. Además, ha sido desarrollada para describir la evolución irreversible de las propiedades dinámicas y estáticas de sistemas brownianos multicomponentes. Estos fenómenos se describen mediante las propiedades estadísticas de los perfiles instantáneos de concentración local  $n_\alpha(\vec{r}, t)$  de especies  $\alpha$  en términos de las ecuaciones de evolución temporal acoplada para el valor medio  $\bar{n}_\alpha$  y para la covarianza  $\sigma_{\alpha\beta}(\bar{r}, \bar{r}'; t) = \langle \delta n_\alpha(\bar{r}, t) \delta n_\beta(\bar{r}', t) \rangle$ . Esto a través de la función de movilidad  $b(\bar{r}, t)$  y con la función de correlación a dos tiempos (“función de memoria”)  $C(\bar{r}, \bar{r}'; t, t') = \langle \delta n(\bar{r}, t) \delta n(\bar{r}', t') \rangle$  de las fluctuaciones de  $n_\alpha(\vec{r}, t)$  de su valor medio  $\bar{n}_\alpha(\bar{r}, t)$ , i.e.  $\delta n_\alpha(\vec{r}, t) = n_\alpha(\vec{r}, t) - \bar{n}_\alpha(\bar{r}, t)$ .

Lo que lleva a la extensión de no-equilibrio de la teoría NE-SCGLE son las aproximaciones en la función de memoria. Para el cálculo de la función de memoria se usa la teoría de Onsager extendida a condiciones no-estacionarias de no-equilibrio (referida como “teoría de Onsager-Machlup”). La extensión consiste en asumir que la evolución del sistema de un estado de equilibrio estable a otro de no-equilibrio es en forma escalonada donde cada escalón es considerado estacionario momentáneamente.

Aplicando la teoría de Onsager-Machlup se considera la *hipótesis de equilibrio local*, en la que se considera que el volumen  $V$  es dividido por un número  $c$  de celdas, entonces se identifica al vector

estocástico  $\vec{a}(t)$  como el vector  $\vec{N}_\alpha^r(t)$ , cuyos elementos son el número instantáneo de partículas de especie  $\alpha$  en la celda  $r$  de volumen  $\Delta V = V/c$  y  $t$  el tiempo de evolución. O bien, en términos de la densidad,  $n_r(t) = N_\alpha^r(t)/\Delta V$ . Si el número de celdas es muy grande, i.e,  $c \rightarrow \infty$  entonces  $\Delta V \rightarrow 0$  por lo que la densidad por celda llega a ser la concentración local de partículas  $\bar{n}_\alpha(\vec{r}, t)$  en la celda  $c$  en la posición espacial  $\vec{r}$  que describe los cambios de celda a celda y  $\vec{x}$  describe los cambios dentro de las celdas. Con esta identificación, y a través de la Ley de Fick se obtiene una ecuación para el valor medio de la concentración local  $\bar{n}_\alpha(\vec{r}, t)$ :

$$\frac{\partial \bar{n}_\alpha(\vec{r}, t)}{\partial t} = D_\alpha^0 \nabla b_\alpha(\vec{r}, t) \bar{n}_\alpha(\vec{r}, t) \nabla \beta \mu_\alpha[\vec{r}, \bar{n}(t)] \quad (\text{F.1})$$

Por otro lado, asumiendo que dentro de cada celda el sistema es considerado espacialmente uniforme e isotrópico, la ecuación para la covarianza en el espacio de Fourier está dada de la siguiente manera,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}(k; \vec{r}, t)}{\partial t} &= -k^2 D_\alpha^0 \bar{n}_\alpha(\vec{r}, t) b_\alpha(\vec{r}, t) \sum_j \mathcal{E}_{\alpha j}(k; \bar{n}(\vec{r}, t)) \sigma_{j\beta}(k; \vec{r}, t) \\ &\quad - k^2 D_\alpha^0 \bar{n}_\beta(\vec{r}, t) b_\alpha(\vec{r}, t) \sum_j \mathcal{E}_{\beta j}(k; \bar{n}(\vec{r}, t)) \sigma_{j\alpha}(k; \vec{r}, t) \\ &\quad + 2k^2 \delta_{\alpha\beta} D_\alpha^0 \bar{n}_\alpha(\vec{r}, t) b_\alpha(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (\text{F.2})$$

donde la función de movilidad está definida como:

$$b_\alpha(\vec{r}, t) = \left[ 1 + \int_0^\infty \Delta \zeta_\alpha^\infty(\tau, \vec{r}, t) d\tau \right]^{-1} \quad (\text{F.3})$$

Siendo  $\mathcal{E}_{\alpha\beta}(k, n(\vec{r}, t))$  es la transformada de Fourier de la matriz termodinámica  $\mathcal{E}_{\alpha\beta}(x, n(\vec{r}, t))$ , con  $x = |\vec{x} - \vec{x}'|$  y  $\Delta \zeta_\alpha^*(\tau, \vec{r}, t)$  la función de fricción dependiente de  $\tau$  para el tiempo de evolución  $t$ .

Las componentes de la matriz  $\mathcal{E}_{\alpha\beta}(x, n(\vec{r}, t))$  están definidas como la derivada funcional del potencial químico  $\beta \mu_\alpha(\vec{r}, n)$  de la especie  $\alpha$  en proporción a la energía térmica  $\beta$ , leído como,

$$\mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}', \bar{n}(\vec{r}, t), T(\vec{r}, t)) = \frac{\partial \beta \mu_\alpha[\vec{r}, \bar{n}(\vec{r}, t), T(\vec{r}, t)]}{\delta \bar{n}_\beta(\vec{r})} \quad (\text{F.4})$$

Despreciando campos externos, el potencial químico  $\beta \mu_\alpha(\vec{r}, \bar{n}(\vec{r}, t), T(\vec{r}, t)) = \beta \mu_\alpha^{id}(\vec{r}, n(\vec{r}, t)) - c_\alpha(\vec{r}, n(\vec{r}, t), T(\vec{r}, t))$ . En esta ecuación, el primer término es la contribución de gas ideal definida como  $\beta \mu_\alpha^{id}(\vec{r}, \bar{n}(\vec{r}, t)) = \beta \mu_\alpha^*(\beta) + \ln \bar{n}_\alpha(\vec{r})$ , y el segundo término  $c_\alpha(\vec{r}, \bar{n}(\vec{r}, t))$  proporciona la información acerca de las desviaciones del comportamiento de gas ideal causadas por las interacciones entre partículas.

Aplicando la definición de  $\beta \mu_\alpha(\vec{r}, n)$  en la ecuación F.4, las componentes de la matriz termodinámica se reescriben de la siguiente manera:

$$\mathcal{E}_{\alpha\beta}(x, n(\vec{r}, t), T(\vec{r}, t)) = \frac{\delta(\vec{x} - \vec{x}')}{n_\alpha} + c_{\alpha\beta}(x, n(\vec{r}, t)) \quad (\text{F.5})$$

Considerando un proceso espacialmente uniforme, es posible hacer más fácil la solución numérica de la jerarquía de ecuaciones que comprenden a la teoría NE-SCGLE, ver [36]. Éste proceso consiste en asumir que el valor medio del perfil de concentración instantáneo no depende de  $\vec{r}$ , i.e,  $\bar{n}_\alpha(\vec{r}, t) = \bar{n}_\alpha(t)$ , también, de que la temperatura dependa únicamente del tiempo, i.e,  $T(\vec{r}, t) = T(t)$ . Bajo estas restricciones, la dependencia en  $\vec{r}$  desaparece en la jerarquía de ecuaciones. Entonces, de acuerdo a la definición de los elementos de la matriz del factor de estructura de no-equilibrio  $\mathbf{S}(k, t)$  calculados a partir de las parciales de la ecuación F.2, obtenemos la ecuación de la matriz:

$$\frac{\partial \mathbf{S}(k, t)}{\partial t} = -k^2 \mathbf{D}^0 \cdot \mathbf{b}(t) \cdot [\sqrt{\bar{\mathbf{n}}(t)} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(k, t) \cdot \sqrt{\bar{\mathbf{n}}(t)}] \cdot \mathbf{S}(k, t) - \mathbf{S}(k, t) \cdot [\sqrt{\bar{\mathbf{n}}(t)} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(k, t) \cdot \sqrt{\bar{\mathbf{n}}(t)}] \cdot \mathbf{b}(t) \cdot \mathbf{D}^0 k^2 + 2k^2 \mathbf{D}^0 \cdot \mathbf{b}(t) \quad (\text{F.6})$$

con  $\xi_{\alpha\beta}(k, t) = \xi_{\alpha\beta}(k, \bar{n}(t), T(t))$  y los elementos de la matriz  $\sqrt{\bar{\mathbf{n}}(t)}$  son  $[\sqrt{\bar{\mathbf{n}}(t)}]_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \sqrt{\bar{n}_\alpha(t)}$ . Por otro lado, la matriz de la función de fricción en función de las matrices de las funciones de dispersión  $\mathbf{F}(k, t)$  y auto  $\mathbf{F}^{sself}(k, t)$ :

$$\Delta \zeta_\alpha^*(\tau, t) = \frac{D_\alpha^0}{3(2\pi)^3} \int d^3k \ k^2 [\mathbf{F}^{(sself)}(k, \tau; t)]_{\alpha\alpha} \times [\sqrt{\bar{\mathbf{n}}(t)}^{-1} \cdot \mathbf{C}(k; t) \cdot \mathbf{F}(k, \tau; t) \cdot \mathbf{S}^{-1}(k; t) \cdot \mathbf{H}(k; t) \sqrt{\bar{\mathbf{n}}(t)}]_{\alpha\alpha} \quad (\text{F.7})$$

con  $\mathbf{C}(k; t) = \mathbb{I} - \sqrt{\bar{\mathbf{n}}(t)} \cdot \mathbf{c}(k; t) \cdot \sqrt{\bar{\mathbf{n}}(t)}$  y  $\mathbf{H}(k; t) = \mathbf{S}(k; t) + \mathbb{I}$ . Cuyas matrices de las funciones de dispersión  $\mathbf{F}(k, t)$  y  $\mathbf{F}^s(k, t)$  en el espacio de Laplace están definidas como:

$$\mathbf{F}(k, z, t) = \{z\mathbb{I} + k^2[\mathbb{I} + \boldsymbol{\lambda}(k, t) \cdot \Delta \zeta^*(z, t)]^{-1} \cdot \mathbf{D}^0 \cdot \mathbf{S}^{-1}(k, t)\}^{-1} \cdot \mathbf{S}(k, t) \quad (\text{F.8})$$

$$\mathbf{F}^s(k, z, t) = \{z\mathbb{I} + k^2[\mathbb{I} + \boldsymbol{\lambda}(k, t) \cdot \Delta \zeta^*(z, t)] \cdot \mathbf{D}^0\}^{-1} \quad (\text{F.9})$$

siendo  $\boldsymbol{\lambda}(k, t)$  es la matriz diagonal definida en la Sección E con elementos:

$$\lambda_\alpha(k, t) = \frac{1}{1 + \left(\frac{k}{k_\alpha^c(t)}\right)^2}, \quad (\text{F.10})$$






El procedimiento para el cambio del espacio de Laplace al espacio temporal de las ecuaciones F.8 y F.9 se muestra a detalle en el Apéndice D.

# Apéndice G

## Publicaciones

RESEARCH ARTICLE | JULY 28 2023

## Arrested spinodal decomposition of the screened *symmetric* restricted primitive model

Nohely Benitez-Camacho  ; José Manuel Olais-Govea   ; Leticia López-Flores  ;  
Honorina Ruiz-Estrada 



*J. Chem. Phys.* 159, 044906 (2023)

<https://doi.org/10.1063/5.0147983>



View  
Online



Export  
Citation

CrossMark

28 July 2023 12:33:56



The Journal of Chemical Physics

Special Topic: Adhesion and Friction

Submit Today!

 AIP  
Publishing

 AIP  
Publishing

# Arrested spinodal decomposition of the screened *symmetric* restricted primitive model

Cite as: J. Chem. Phys. 159, 044906 (2023); doi: 10.1063/5.0147983

Submitted: 27 February 2023 • Accepted: 7 July 2023 •

Published Online: 28 July 2023






View Online



Export Citation



CrossMark

Nohely Benitez-Camacho,<sup>1</sup>  José Manuel Olais-Govea,<sup>2,3,a)</sup>  Leticia López-Flores,<sup>4</sup>   
and Honorina Ruiz-Estrada<sup>1</sup> 

## AFFILIATIONS

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apartado Postal 1152, 72000, Puebla, PUE, Mexico

<sup>2</sup> Tecnológico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, 78211 San Luis Potosí, San Luis Potosí, México

<sup>3</sup> Tecnológico de Monterrey, Writing Lab, TecLab, Vicerrectoría de Investigación y Transferencia de Tecnología, 64849 Monterrey, Nuevo León, Mexico

<sup>4</sup> Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University, Evanston, Illinois 60208, USA

<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed: [olais@tec.mx](mailto:olais@tec.mx)

## ABSTRACT

Amorphous solids, such as glasses and gels, arise as the asymptotic limit of non-equilibrium and irreversible relaxation aging processes. These amorphous solids form when the system is suddenly and deeply quenched in the dynamic arrest region. We use the non-equilibrium self-consistent generalized Langevin equation (NE-SCGLE) theory to investigate the formation of such structures via arrested spinodal decomposition in the screened *symmetric* restricted primitive model. We propose a direct correlation function that allows us to derive an expression for the functional derivative of the chemical potential, which serves as the necessary input in the NE-SCGLE theory. By analyzing the asymptotic localization length and the asymptotic characteristic length, we identify different classes of dynamic arrest states as a function of the density and the final quench temperature. The system features simultaneously attractive and repulsive interactions, resulting in different arrested regions in the non-equilibrium phase diagram for a given screened parameter: (i) ionic glasses, (ii) electrostatic gels, and (iii) attractive glasses. Finally, by collapsing the asymptotic effective structure factors at a typical fractal dimension of  $d_f = 3$ , we confirm the formation of gels slightly above the glass-gel transition in the arrested phase diagram.

© 2023 Author(s). All article content, except where otherwise noted, is licensed under a Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>). <https://doi.org/10.1063/5.0147983>

## I. INTRODUCTION

In recent years, there has been a significant increase in interest in the study of cluster and gel formation in binary mixtures of oppositely charged particles.<sup>1,2</sup> This is mainly due to the aggregation of particles and modification of their properties<sup>3–6</sup> in response to external influences on the system, such as changes in pH,<sup>7</sup> ionic strength,<sup>8</sup> temperature,<sup>9,10</sup> or the application of an external field.<sup>11</sup> The understanding of the competition between attractive and repulsive forces present in these systems has significant implications for various applied fields, including additive manufacturing,<sup>12</sup> the food industry,<sup>13</sup> and personal care products.<sup>14</sup> However, most cluster and gel formation processes

are out-of-equilibrium phenomena,<sup>15–23</sup> making them challenging to study.

The non-equilibrium self-consistent generalized Langevin equation (NE-SCGLE) theory<sup>24</sup> was developed to describe non-equilibrium relaxation phenomena and irreversible aging processes. This theory has predicted the formation of arrested states associated with the glass transition and gel formation in different models<sup>25–31</sup> and has also been recently extended to describe the irreversible evolution of static and dynamic properties of multi-component colloidal systems.<sup>32–34</sup> However, to date, the study of charged particle mixtures inside the spinodal region under an instantaneous and deep quench has not been carried out due to the challenge of obtaining the functional derivative of the chemical potential,

which is a necessary input in the NE-SCGLE theory. Therefore, the first goal of this study is to overcome this obstacle and obtain the non-equilibrium phase diagram of the screened *symmetric* restricted primitive model (SSRPM).

In this paper, we have derived an expression of the functional derivative of the chemical potential using the random phase approximation (RPA) and compared it with the generalized mean spherical approximation (GMSA) to ensure its accuracy. Our second objective is to investigate the formation of colloidal gels in binary mixtures of oppositely charged particles within the spinodal region. This analysis is carried out by subjecting the system to an instantaneous quench at  $t = 0$ , where the initial temperature  $T_i$  is rapidly reduced to a final temperature  $T_f$ . The total volume fraction  $\phi$  is maintained at a fixed value throughout this process. We used the SSRPM to achieve this goal and determined its non-equilibrium phase diagram. Additionally, we examined the effect of the final temperature of the quench on the formation and structure of clusters and gels. We propose that the asymptotic characteristic length  $\xi_{eff}^a(\phi, T_f)$  and the asymptotic squared localization length  $\gamma_a^a(\phi, T_f)$  can be used to examine the morphology of structures formed in the system. Based on the volume fraction and screened parameters, we also identified various gel-arrested states using an *asymptotic* scaling law of the form  $S_{eff}^a(k)k_{max}^{d_f}$  vs  $k/k_{max}$ . Our results show that the asymptotic effective structure factors  $S_{eff}^a(k) = S_{eff}(k; t \rightarrow \infty)$  collapsed at a typical fractal dimension value of  $d_f = 3$ , confirming the formation of gels slightly above the glass-gel transition in the arrest phase diagram.

Overall, this study sheds light on the fundamental mechanisms underlying the cluster and gel formation processes in binary mixtures of oppositely charged particles. It provides valuable insights into the interpretation of simulation and experimental results obtained using this system and enhances our understanding of the underlying principles governing these processes.<sup>35–39</sup>

This manuscript is structured as follows: In Sec. II, we describe the direct correlation function proposed for the SSRPM. In Sec. III, we describe the effect of the screening parameter  $z$  in the non-equilibrium phase diagram of the SSRPM; similar to that, we present the specific case of  $z = 2$  with the *glass-gel* line drawn inside the spinodal region. In Sec. IV, we describe the morphology of the system when it is suddenly and deeply quenched inside the spinodal region. This description is conducted by analyzing two parameters: the asymptotic characteristic length  $\xi_{eff}^a(\phi, T_f)$  and the asymptotic square localization length  $\gamma_a^a(\phi, T_f)$ . Furthermore, by applying the asymptotic scaling of the asymptotic effective structure factors, we confirm the formation of a gel-like structure slightly above the glass-gel line with a typical fractal dimension of  $d_f = 3$ . Finally, the summary and conclusions are presented in Sec. V.

## II. THE DIRECT CORRELATION FUNCTION FOR THE SCREENED SYMMETRIC RESTRICTED PRIMITIVE MODEL

Arrested spinodal decomposition is a common mechanism for forming physical gels in colloidal systems with short-range attractive interactions. One of the central objectives of this work is to determine the region in the phase diagram in which gel formation occurs in the screened *symmetric* restricted primitive model (for the sake of simplicity, we use YRPM instead of SSRPM to refer to our

specific system). In this case, we consider a binary fluid formed by an equal number  $n_1 = n_2 = \frac{1}{2}n$  of positively and negatively charged hard spheres  $q_1 = -q_2$  and diameter  $\sigma$  so that charge electroneutrality holds. The total number density,  $n = n_1 + n_2$ , is related to the total volume fraction defined as  $\phi = \pi n \sigma^3 / 6$ . The particles are immersed in a uniform medium of dielectric constant  $\epsilon$  and temperature  $T$ . These particles interact through the pair potential,

$$\beta u_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ \beta \frac{q_\alpha q_\beta}{\epsilon} \frac{\exp[-\kappa(r-\sigma)]}{r}, & r > \sigma \end{cases} \quad (2.1)$$

where  $r$  is the distance between two particles,  $\beta^{-1} = k_B T$  is the thermal energy (we use  $\beta$  to avoid possible confusion with the subscript  $\beta$ ),  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $q_\alpha = eZ_\alpha$  is the particle's charge of species  $\alpha$ , with  $Z_\alpha$  being the valence and  $e$  being the elementary charge with  $\alpha, \beta = 1, 2$ , and  $\kappa$  is the screening parameter. The control parameters that define the thermodynamic state space of our system are the reduced temperature  $T^* = T/T_0$  with  $T_0 = e^2/\epsilon k_B \sigma$  for  $Z_1 = -1, Z_2 = 1$ , and the total volume fraction  $\phi$  in a fixed reduced screening parameter  $z = \kappa \sigma$ . The scale units for length and temperature are the diameter of the particles  $\sigma$  and  $T_0$ , respectively. For practical purposes, from now on, we will refer to  $T^*$  as  $T$ .

First of all, we provide the direct correlation function  $c_{\alpha\beta}(r)$  to get the phase diagram, particularly the spinodal line. Different approximations and theoretical models have been developed to obtain  $c_{\alpha\beta}(r)$  in the YRPM. The mean spherical approximation (MSA) is the simplest approximation whose solution provides an analytical expression for  $c_{\alpha\beta}(r)$ . However, one of its main drawbacks is its poor thermodynamic consistency. One consequence of this limitation is that the MSA approach does not predict a gas–liquid phase transition calculated through the compressibility route.<sup>33</sup> To surmount this drawback, the generalized mean spherical approximation (GMSA) was proposed for the YRPM.<sup>40</sup> This approximation establishes a connection between the thermodynamic properties calculated through the compressibility and energy routes to predict gas–liquid phase separation.<sup>41</sup> Based on this analysis, it is *imposed* that the direct correlation function  $c_{\alpha\beta}(r)$  of the GMSA approximation outside the hardcore is given as the  $c_{\alpha\beta}(r)$  proposed by the MSA approximation except for an additional term. This term is a Yukawa tail with a screening parameter  $\bar{z}$  and amplitude  $\bar{K}$ . The expressions for  $\bar{z}$  and  $\bar{K}$  are determined by imposing thermodynamic self-consistency in the theoretical description [see Eqs. (13) and (15) in Ref. 41]. Although the GMSA approximation provides a gas–liquid phase transition, the solution for the parameter  $\bar{z}$  is a complex number inside the spinodal region. This drawback prevents us from getting a real value of  $c_{\alpha\beta}(r)$  within the thermodynamic instability region. However, the expressions of the parameters  $\bar{K}$  and  $\bar{z}$  permit us to analyze the Yukawa tail's behavior when we decrease the temperature. In particular, the  $\bar{z}$  value increases as we reduce the temperature along a specific isochore. This leads us to conclude that the Yukawa tail seems to be a short-range contribution to the GMSA approximation. Because of that, we propose an additional term in the direct correlation function  $c_{\alpha\beta}(r)$  within the MSA approximation<sup>42</sup> by adding a short-range attractive square-well type term; thus, we obtain a gas–liquid phase transition and a real solution inside the spinodal region.

In this way, the expression of the  $c_{\alpha\beta}(r)$  for the YRPM by random phase approximation (RPA) is given as

$$c_{\alpha\beta}^{RPA}(r) \approx c_{\alpha\beta}^{MSA}(r) + c_{\alpha\beta}^a(r). \quad (2.2)$$

The contribution  $c_{\alpha\beta}^{MSA}(r)$  for  $r < \sigma$  is extracted from Ref. 42, where the Ornstein–Zernike equation is solved using the MSA closure. On the other hand, the contribution  $c_{\alpha\beta}^a(r)$  is split into two regions: (i) for  $r < \sigma$ ,  $c_{\alpha\beta}^a(r) = 2\beta\epsilon$  and<sup>43</sup> (ii) for  $\sigma < r < \lambda\sigma$ ,  $c_{\alpha\beta}^a(r) = \beta\epsilon$ . Nevertheless, since we have two free parameters,  $\beta\epsilon$  and  $\lambda$ , we need to employ a method for fitting them. Here, we determined the values of  $\beta\epsilon$  and  $\lambda$  by taking an isochore and comparing the partial static structure factor  $S_{\alpha\beta}(k)$  between our approximation and the GMSA approximation. The details are provided in the Appendix.

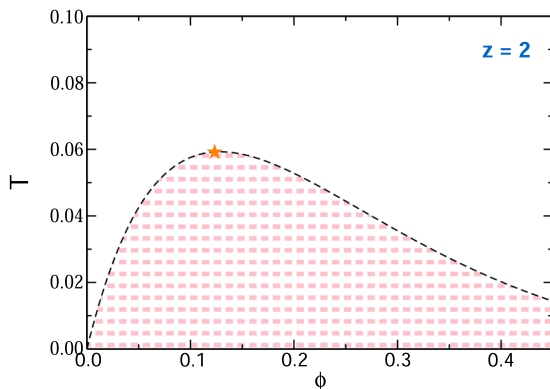
This work addresses qualitative results by proposing an analytical expression for  $c_{\alpha\beta}(r)$  in the YRPM. This approach lets us explore more interesting phenomena, such as arrested spinodal decomposition. Such a phenomenon can be studied using the NE-SCGLE theory. This method requires the functional derivative of the chemical potential, denoted as  $\mathcal{E}_{\alpha\beta}(\bar{r}, \bar{r}'; n) = \delta(\bar{r} - \bar{r}')/n_{\alpha}(\bar{r}) + c_{\alpha\beta}^{(2)}(\bar{r}, \bar{r}'; n)$ , which is an input in this theory. Let us note that its value depends on  $c_{\alpha\beta}^{RPA}(r)$ , which allows us to obtain the results discussed later.

The spinodal line, calculated using Eq. (2.2), defined as the locus of parameters  $(\phi, T)$  where  $d\beta p/dn = 0$ , is depicted in Fig. 1 as a black dashed line. This criterion is derived from the thermodynamic instability requirement when the isothermal compressibility is negative (i.e.,  $d\beta p/dn < 0$ ). The equation for the isothermal compressibility of a colloidal mixture with  $s$  species is given as

$$\left(\frac{d\beta p}{dn}\right) = 1 - \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{n_{\alpha}n_{\beta}}{n}\right) c_{\alpha\beta}(k \rightarrow 0) \quad (2.3)$$

with  $c_{\alpha\beta}(k \rightarrow 0)$ , the Fourier transform of the direct correlation function of Eq. (2.2) is evaluated in the limit of the wave-vector  $k \rightarrow 0$ .

For  $z = 2$ , fixed, we observe in Fig. 1 the spinodal line for the YRPM with a critical point at  $(\phi_c, T_c) = (0.128, 0.059)$ , represented by the orange star.



**FIG. 1.** Spinodal line of the YRPM with  $z = 2$  is displayed as a black dashed line. The orange star is the critical point at  $(\phi_c, T_c) = (0.124, 0.059)$ .

### III. NON-EQUILIBRIUM PHASE DIAGRAM

In this section, we determine the non-equilibrium arrest phase diagram<sup>28</sup> to elucidate the glass and gel regions of the YRPM using the same methodology described in Ref. 26. We provide the non-equilibrium arrest phase diagram as follows: First, we use the SCGLE theory to locate the glass region outside the spinodal line and the NE-SCGLE approach to describe the gel region inside it. After this, we can appraise the non-equilibrium arrest phase diagram.

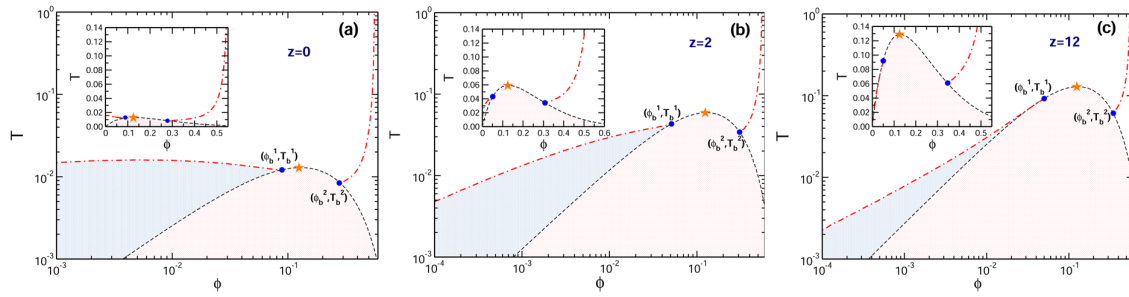
#### A. The glass region

In the glassy state of a colloidal system, the particles are trapped within the cage formed by their neighbors, restricting their diffusion. The SCGLE theory provides the asymptotic mean square displacement of particles of species  $\alpha$ ,  $\gamma_{\alpha} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle (\bar{r}^{(\alpha)}(0) - \bar{r}^{(\alpha)}(\tau))^2 \rangle$ , a parameter associated with the radius of the cage where the particles are confined. As indicated in Ref. 32, the arrested states of the system are given from the finite solutions of the following equation:

$$\frac{1}{\gamma_{\alpha}} = \frac{1}{3(2\pi)^3} \int d^3k \ k^2 \{ \mathbb{I} + k^2 \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{v}^{-1}(k) \}_{\alpha\alpha} \times \{ \mathbf{c}(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}} \cdot [\mathbf{v}(k) + k^2 \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{v}^{-1}(k) \cdot \mathbf{S}^{-1}(k)]^{-1} \cdot \sqrt{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{h}(k) \}_{\alpha\alpha}, \quad (3.1)$$

being  $\gamma_{\alpha}$  the elements of the diagonal matrix  $\boldsymbol{\gamma}$  of dimension  $s \times s$ ,  $\mathbb{I}$  the identity matrix with elements  $\mathbb{I}_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$  and  $\mathbf{S}(k)$ , the matrix of the static structure factor. The matrices  $\mathbf{c}(k)$  and  $\mathbf{h}(k)$  are the direct and total correlation functions in Fourier space, respectively, which are related to  $\mathbf{S}(k)$  as  $\mathbf{S}(k) = \mathbb{I} + \sqrt{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{h}(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}} = [\mathbb{I} - \sqrt{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{c}(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}}]^{-1}$ , with the elements of the matrix  $\sqrt{\mathbf{n}}$  defined as  $[\sqrt{\mathbf{n}}]_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \sqrt{n_{\alpha}}$ . Finally, the elements of the diagonal matrix  $\mathbf{v}(k)$  are given as  $v_{\alpha\beta}(k) = \delta_{\alpha\beta} [1 + (k/k_c^{(\alpha)})^2]^{-1}$ , where  $k_c^{(\alpha)} = 2\pi \times 1.305/\sigma_{\alpha}$  is a parameter of calibration described in Ref. 44.

In summary, a state on the state space is considered either arrested or non-ergodic if  $\gamma_{\alpha}$  takes finite values, whereas a state is fluid or ergodic if  $\gamma_{\alpha} \rightarrow \infty$ . Since our binary system consists of charge- and size-symmetric particles, the parameter  $\gamma_{\alpha}$  inherits that symmetry, i.e.,  $\gamma_1 = \gamma_2$ . The dynamic arrest phase diagrams of the binary restricted primitive model (RPM) with charge asymmetries can be found in Ref. 33, where the authors employed the GMSA closure to derive them. Although the RPM system studied using the GMSA approximation is thermodynamically self-consistent, it does not provide a solution within the thermodynamic instability region. As a result, no solutions can be obtained for  $\mathcal{E}_{\alpha\beta}(\bar{r}, \bar{r}'; n)$  inside the spinodal region. However, while the authors in Ref. 33 obtained the arrested line inside the spinodal region employing the linear asymptotic behavior for the long-time self-diffusion coefficient, we propose a  $c_{\alpha\beta}^{RPA}(r)$  function for the YRPM that enables us to determine the arrest line within the spinodal region predicted by the NE-SCGLE theory, which we will discuss in detail below. For now, we present the dynamic arrest phase diagram in Fig. 2 for three different values of the parameter  $z$ , namely: (a)  $z = 0$ , (b)  $z = 2$ , and (c)  $z = 12$ , where each panel displays the arrest line calculated according to Ref. 32. Similarly, in Fig. 2, we locate the critical point with an orange star for each of these diagrams: (a)  $(\phi_c, T_c) = (0.124, 0.013)$ ,



**FIG. 2.** Dynamic arrest phase diagram of the YRPM for three different values of the screening parameter, namely: (a)  $z = 0$ , (b)  $z = 2$ , and (c)  $z = 12$ . The spinodal line (black dashed line), its corresponding critical point (orange star), and the arrest line (red dashed–dotted line) are displayed on each panel. The intersection between the arrest and spinodal lines on each main panel corresponds to (a)  $(\phi_b^1, T_b^1) = (0.089, 0.012)$  and  $(\phi_b^2, T_b^2) = (0.28, 0.008)$ ; (b)  $(\phi_b^1, T_b^1) = (0.051, 0.043)$  and  $(\phi_b^2, T_b^2) = (0.31, 0.034)$ ; and (c)  $(\phi_b^1, T_b^1) = (0.05, 0.092)$  and  $(\phi_b^2, T_b^2) = (0.35, 0.061)$ .

(b)  $(\phi_c, T_c) = (0.124, 0.059)$ , and (c)  $(\phi_c, T_c) = (0.124, 0.130)$ . In the insets, we observe an increase in the critical temperature  $T_c$  as the screening parameter  $z$  increases. This behavior agrees with the lysozyme state diagram of Ref. 21, where  $T_c$  also rises with increasing ionic strength. Additionally, we highlight the arrested region (blue region) on the same figure at densities  $\phi < \phi_b^1$  for the three different values of  $z$ . We observe that as  $z$  increases, the blue region decreases. This means that the  $z$  value plays a vital role in the shape of the arrested phase diagram: when  $z \rightarrow \infty$ , the system is dominated by short-range attraction interactions, whereas when  $z \rightarrow 0$ , the long-range repulsion interactions dominate. This phenomenology reveals the possibility of considering different types of arrested states since the morphology of the structures formed at low and high densities exhibits discernible differences. In Fig. 2(c), for  $z = 12$ , we observe that practically the arrest and spinodal lines at low densities are merging. As we can see in the inset of panel (c), we recover the dynamic arrest phase diagram of the purely attractive system reported in Fig. 3(b) of Ref. 26. As we will discuss later, when  $z \rightarrow 0$ , we observe the well-known phenomenology of repulsive glasses or Wigner glasses.<sup>16</sup>

## B. The gel region

Let us apply the NE-SCGLE approach to locate the glass-gel crossover<sup>26</sup> inside the spinodal region of the dynamic arrest phase diagram in Fig. 2(b). The input of the NE-SCGLE approach is the thermodynamic matrix  $\mathcal{E}(\vec{r}, \vec{r}'; n)$ <sup>34</sup> with elements given as

$$\mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}'; n) = \frac{\delta\beta\mu_\alpha[\vec{r}, n]}{\delta n_\beta(\vec{r}')}, \quad (3.2)$$

being  $\beta\mu_\alpha(\vec{r}; n)$  is the chemical potential per species  $\alpha$ , which, neglected external fields, is equal to  $\beta\mu_\alpha(\vec{r}; n) = \beta\mu_\alpha^{id}(\vec{r}; n) - c_\alpha(\vec{r}; n)$ . In this equation, the first term is the ideal gas contribution defined as  $\beta\mu_\alpha^{id}(\vec{r}; n) = \beta\mu_\alpha^*(\beta) + \ln n_\alpha(\vec{r})$ ; and its second term  $c_\alpha(\vec{r}; n)$  provides information about the deviations from the ideal behavior caused by the interactions among particles.

Using the definition of  $\beta\mu_\alpha(\vec{r}; n)$  in Eq. (3.2), the thermodynamic matrix is rewritten as

$$\mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}'; n) = \frac{\delta(\vec{r} - \vec{r}')}{n_\alpha(\vec{r})} + c_{\alpha\beta}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}'; n), \quad (3.3)$$

where the first term corresponds to the functional derivative of the chemical potential of an ideal gas and  $c_{\alpha\beta}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}'; n)$  is the direct correlation function between pair particles. In our case,  $c_{\alpha\beta}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}'; n)$  refers to Eq. (2.2).

The NE-SCGLE theory can predict the irreversible structural relaxation of the non-equilibrium partial structure factor  $S_{\alpha\beta}(k; t)$  during the spinodal decomposition process, which occurs when we apply an instantaneous isochoric quench inside the thermodynamic instability region; that is, the mean local densities and temperature remain uniform and constant at any position  $\vec{r}$  in volume  $V$  and at any time  $t > 0$ , i.e.,  $\bar{n}_\alpha(\vec{r}, t) = n_\alpha$  and  $T(\vec{r}, t) = T_f$ . Under this protocol preparation, Eq. (3.3) in the Fourier space  $\mathcal{E}(k; n, T)$  immediately takes its value at the final temperature where the system is quenched, i.e.,  $\mathcal{E}^f(k) = \mathcal{E}(k, n, T_f)$ . The time evolution equation of the matrix  $\mathbf{S}(k; t)$ , which components are the non-equilibrium partial static structure factor  $S_{\alpha\beta}(k; t)$  in a multi-component system,<sup>34</sup> is written as

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{S}(k; t)}{\partial t} &= \mathbf{H}(t) \cdot \left[ \mathbf{S}(k; t) - \left[ \sqrt{\mathbf{n}} \cdot \mathcal{E}^f(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}} \right]^{-1} \right] \\ &+ \left[ \mathbf{S}(k; t) - \left[ \sqrt{\mathbf{n}} \cdot \mathcal{E}^f(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}} \right]^{-1} \right] \cdot \mathbf{H}^\dagger(t) \end{aligned} \quad (3.4)$$

with the  $s \times s$  matrix  $\mathbf{H}(t) = -k^2 \mathbf{D}^0 \cdot \mathbf{b}(t) \cdot \left[ \sqrt{\mathbf{n}} \cdot \mathcal{E}^f(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}} \right]$ , where the diagonal matrices  $\mathbf{D}^0$  and  $\mathbf{b}(t)$  correspond to the short-time diffusion coefficient and the mobility of the particles, respectively. The elements of the matrix  $\mathbf{b}(t)$  are defined as  $b_\alpha(t) = \left[ 1 + \int_0^\infty dt \Delta\zeta_\alpha^*(\tau; t) \right]^{-1}$ , where  $\Delta\zeta_\alpha^*(\tau; t)$  is the  $\tau$ -dependent friction function for each evolution time  $t$ , described in detail in Ref. 34. For the YRPM, we assume that the short-time diffusion coefficient and the mobility are equaled by species, i.e.,  $D_1^0 = D_2^0 = D^0$  and  $b_1(t) = b_2(t) = b(t)$ . Furthermore, there is a relation between the mobility function  $b(t)$  and the “material” time  $u(t)$ ,<sup>34</sup> given by

$$u(t) = \int_0^t b(t') dt' \quad (3.5)$$

with  $u(t) = u_1(t) = u_2(t)$  the material time by species  $\alpha$ . Using Eq. (3.5) as a change of variable and under the initial condition

$\mathbf{S}(k, T_f; t = 0) = \mathbf{S}(k, T_f; u = 0) = \mathbf{S}_i(k) = \mathbb{I} - \sqrt{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{c}(k; T_i) \cdot \sqrt{\mathbf{n}}$ , the solution  $\mathbf{S}(k; t) = \mathbf{S}^*(k; u)$  as a function of the parameter  $u$  is given as

$$\mathbf{S}^*(k; u) = \sqrt{\mathbf{n}} \cdot \mathcal{E}_f(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}} + \exp[-\chi(k; u)]u \cdot \left[ \mathbf{S}_i(k) - [\sqrt{\mathbf{n}} \cdot \mathcal{E}_f(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}}]^{-1} \right] \cdot \exp[-\chi^\dagger(k; u)u] \quad (3.6)$$

in which the matrix  $\chi(k; u)$  has the form  $\chi(k; u) = k^2 \mathbf{D}^0 \cdot [\sqrt{\mathbf{n}} \cdot \mathcal{E}_f(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}}]^{-1}$ . To compute  $\exp[-\chi(k; u)]$  in Eq. (3.6), we employ that  $\exp[-\chi(k; u)] = \mathbf{Q} \cdot \exp[-\mathbf{J}(k; u)] \cdot \mathbf{Q}^{-1}$ , being  $\mathbf{Q}$  a matrix whose columns are the eigenvectors of  $\chi(k; u)$  and  $\mathbf{J}(k; u)$ , the Jordan's canonical form of the matrix  $\chi(k; u)$ .

Detecting whether the system reaches equilibrium or an arrested state once the sudden quench is performed depends on whether the condition  $\gamma^*(u) = \gamma(t)$  is fulfilled, given in Eq. (3.1). When the system does not reach equilibrium, then the non-equilibrium static structure factor matrix is defined as

$$\mathbf{S}_a(k) = \mathbf{S}^*(k; u_a) = \sqrt{\mathbf{n}} \cdot \mathcal{E}_f(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}} + \exp[-\chi(k; u_a)]u_a \cdot \left[ \mathbf{S}_i(k) - [\sqrt{\mathbf{n}} \cdot \mathcal{E}_f(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}}]^{-1} \right] \cdot \exp[-\chi^\dagger(k; u_a)u_a] \quad (3.7)$$

in which  $u_a$  is an asymptotic finite value when  $t \rightarrow \infty$  of the parameter  $u$ , where  $\gamma^*(u)$  becomes finite.

A common feature in panels (b) and (c) shown in Fig. 3 corresponding to volume fractions greater or equal to  $\phi = 0.175$  is that  $1/\gamma_\alpha^a(T_f)$  presents a discontinuity at the temperature  $T_c$  in agreement with what was reported in the purely attractive case.<sup>26</sup> In general, this discontinuity in  $T_c$  indicates a change in the cage size of the arrested particles and, consequently, implies a change in the possible morphology of the formed arrested structure. This discontinuity is characterized by the fact that approximately  $1/\gamma_\alpha^a(T_f)$  grows an order of magnitude larger at high densities, concerning the more or less constant size observed at  $T_f < T_c$ . As the quenches are carried out at temperatures closer to  $T_s$ , the  $1/\gamma_\alpha^a(T_f)$  diverges, which means that the system will manage to separate into the liquid-gas phase. However, in the YRPM we are discussing, such a jump is not

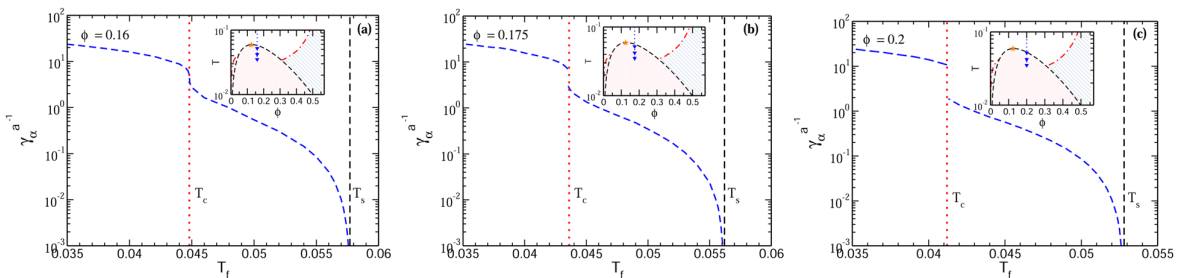
always well defined. For example, in the case of panel (a) in Fig. 3, for  $\phi = 0.16$ , we do not see such a discontinuity but rather a slight crossover in  $T_c$ , where the localization length  $l_\alpha$  gradually changes from  $l_\alpha(T_c^+) = 0.6$  to  $l_\alpha(T_c^-) = 0.4$ . According to Ref. 28, at temperatures  $T_f < T_c$ , the system will form porous glasses, and the system will form a gel-like structure above  $T_c$ . Thus, it is clear that the NE-SCGLE theory can predict different types of arrested states inside the spinodal region, characterized by the size of the localization length  $l_\alpha$ . As we observe in Fig. 3, when we do a quench for different values of  $T_f$  at a fixed volume fraction  $\phi$ , the value of  $1/\gamma_\alpha^a(T_f)$  changes as a function of the final temperature. Therefore, it is essential in this work to localize the point  $[\phi(T_c), T_c]$  in each isochore between the values  $[\phi_b^1, \phi_b^2]$  to get the arrested phase diagram of the YRPM. The region delimited by the points  $[\phi_b^1, \phi_b^2]$  (blue points in Fig. 4) is an important reference to determine the different types of arrested states by doing isochoric quenches inside the spinodal region, as we can see in the insets in Fig. 3. This phenomenology is according to experimental studies and computational simulations in systems that present repulsive and attractive interactions.<sup>8,20</sup> The following discussion concerns the possible classification of arrested states in our system.

### 1. Arrested states in the interval $\phi < \phi_b^1$

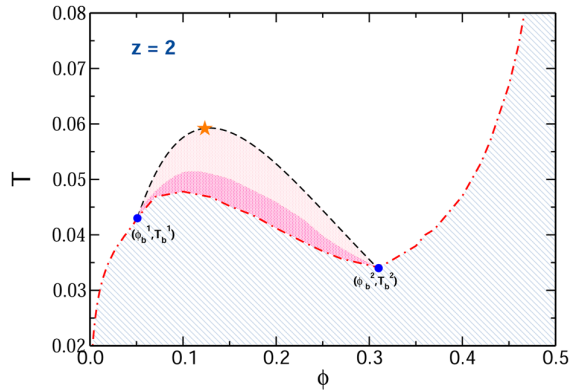
In the range of  $\phi < \phi_b^1$  shown in Fig. 4, the SCGLE theory predicts the formation of glasses at low densities due to the dominance of repulsive electrostatic interactions. This indicates that the screening parameter  $z$  is sufficiently high to attract the particles despite being separated by several  $\sigma$  diameters. Compared with typical solids, this kind of glass, known as "Wigner glasses," is characterized by its low density and was reported previously in Ref. 16.

### 2. Arrested states in the interval $\phi_b^1 < \phi < \phi_b^2$

The NE-SCGLE theory predicts the formation of two phases inside the spinodal region in the range  $\phi_b^1 < \phi < \phi_b^2$  for the YRPM. This conclusion is based on the results obtained for the inverse of  $\gamma_\alpha^a(T_f)$ . If we observe Fig. 3, the decay of  $1/\gamma_\alpha^a(T_f)$  in shallow quenches has a rapid increase due to gas-liquid phase separation. This means the cage of the particle is big enough that it can move over all the space. We assume gel formation and determine whether  $1/\gamma_\alpha^a(T_f)$  decreases linearly as a function of the final temperature  $T_f$  because of the interrupted phase separation induced by the dynamic



**FIG. 3.** Plots show the inverse of the long-time asymptotic value of the mean squared displacement of particles of species  $\alpha$ ,  $\gamma_\alpha^a(\phi, T_f)$ , as a function of the final temperature  $T_f$  of the isochoric sudden quench from an initial temperature  $T_i = 1.0$ , along the isochores: (a)  $\phi = 0.16$ , (b)  $\phi = 0.175$ , and (c)  $\phi = 0.2$ . The red dotted and black dashed vertical lines in the main panels are the temperature  $T_c$ , where  $1/\gamma_\alpha^a(\phi, T_f)$  exhibits a discontinuity and the temperature  $T_s$  of the spinodal line, respectively. In the insets, we show the sequence of quenches inside the spinodal region with a blue arrow.



**FIG. 4.** Non-equilibrium phase diagram of the YRPM with  $z = 2$ . At  $\phi < \phi_b^1$ , the arrest line meets and intersects with the spinodal line at  $(\phi_b^1, T_b^1)$ . Then, it continues as a kind of *glass-gel* transition inside the spinodal regions intersecting with the spinodal line again at  $(\phi_b^2, T_b^2)$ . At  $\phi > \phi_b^2$ , the arrest line increases to high-temperature limits as it approaches the hard-sphere glass transition at  $\phi = 0.558$ . The blue region corresponds to the formation of glasses. The light pink region indicates gas–liquid phase separation, and the dark pink region shows the formation of gels.

arrest process.<sup>9,28,31</sup> These results agree with the experimental and simulation work reported in Ref. 20 on the gel formation in suspensions of oppositely charged colloids by an interrupted gas–liquid spinodal decomposition. The gel region is bordered by the arrest line, identified as a kind of *glass-gel* transition. Below this transition, in deep quenches, the blue region in Fig. 4 corresponds to a span-space bicontinuous porous structure.

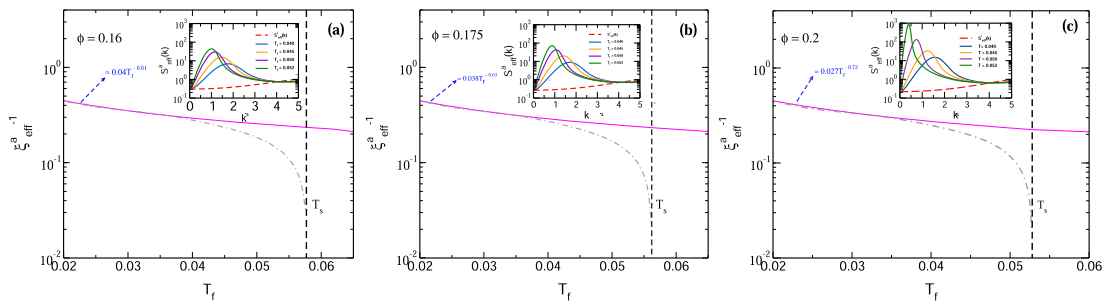
### 3. Arrested states in the interval $\phi > \phi_b^2$

The region in Fig. 4 where  $\phi > \phi_b^2$  corresponds to high-density attractive glasses.<sup>8</sup> In this regime, particles become more tightly packed due to the decreased mean distance between them and the dominance of attractive interactions. The arrest line separating this fluid phase meets the limit of the hard-sphere glass transition at  $\phi = 0.558$  and high temperatures.

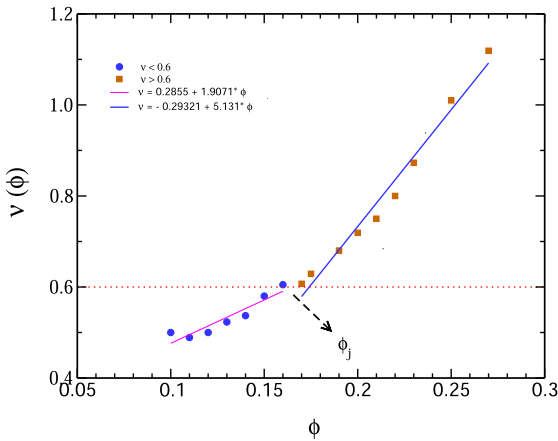
## IV. ASYMPTOTIC EFFECTIVE STRUCTURE FACTORS

Spinodal decomposition is the process that occurs when the system is quenched from a homogeneous state to a state inside the thermodynamic instability region, causing a diffusion process that forces the system to separate into a gas–liquid phase. The divergence of density fluctuations, reflected in small wave vectors, characterizes this process. Even though this process is highly heterogeneous, whose description is outside of the scope of this work, it is possible to monitor, at different densities, the spinodal decomposition through the evolution of the main peak of the long-time asymptotic value of the non-equilibrium effective static structure factor,  $S_{eff}^a(k) = S_{eff}(k; t \rightarrow \infty) = \sum_{\alpha, \beta=1}^s (x_\alpha x_\beta)^{1/2} S_{\alpha\beta}(k; t \rightarrow \infty)$ , where  $x_\alpha = n_\alpha/n$  is the molar fraction of the species  $\alpha$ .<sup>45</sup> The main goal of this section is to analyze the kinetic information contained in  $S_{eff}^a(k)$  of the YRPM. For this, in the inset in Fig. 5, we show  $S_{eff}^a(k)$  for the isochores  $\phi = 0.16, 0.175, 0.2$  corresponding to quenches from an initial temperature  $T_i = 1.0$  to different final temperatures pointed out there. Furthermore, we show in the main panel of the same figure the asymptotic characteristic length  $\xi_{eff}^a(\phi, T_f) = 2\pi/k_{max}(\phi, T_f)$ , which tells us about the morphology of the interconnected network formed after quenching the system.<sup>17</sup> Additionally,  $1/\gamma_\alpha^a(T_f)$  discussed in Sec. III B, which is strictly associated with the asymptotic times of dynamic arrest, fitting the inverse of the asymptotic characteristic length  $\xi_{eff}^a(T_f)$  as a power law of the form  $\approx T_f^{-\nu}$ , could provide us with information about the different topologies<sup>35</sup> in the arrested structures formed after the quench. The function  $1/\xi_{eff}^a(T_f)$  could be considered a topological parameter that allows us to identify the onset of gelation. Analyzing the exponent  $\nu$  of  $1/\xi_{eff}^a(T_f)$  in the power law adjustment, we can find a packing fraction value of reference  $\phi_j$  to establish that the gel-like structures predicted by the NE-SCGLE theory are topologically different. For such purposes, we propose a criterion to locate a volume fraction  $\phi_j$  in which the discontinuity of  $1/\gamma_\alpha^a(T_f)$  at  $T_c$  begins to be observed.

The fitting to the asymptotic characteristic length provides information about phase transitions, as illustrated in Ref. 36, to distinguish the dynamic arrest in the liquid–liquid phase separation in protein solutions. However, it is known that the *glass-gel*



**FIG. 5.** Inverse of the asymptotic characteristic length  $\xi_{eff}^a(\phi, T_f) = 2\pi/k_{max}(\phi, T_f)$  as a function of the final temperature  $T_f$  of a sudden quench from an initial temperature  $T_i = 1.0$ , along the isochores: (a)  $\phi = 0.16$ , (b)  $\phi = 0.175$ , and (c)  $\phi = 0.2$ . By each plot of  $1/\xi_{eff}^a(\phi, T_f)$ , a power law of the form  $\approx T_f^{-\nu}$  (pink solid line) is fitted before its exponential decay as  $T_f$  approaches  $T_g$ . The insets show the  $S_{eff}^a(k)$  (solid lines) as a function of wave-vector  $k$  for each  $T_f$  indicated there, where  $S_{eff}^a(k) = S_{eff}(k; \phi, T_f)$  (red dashed line).

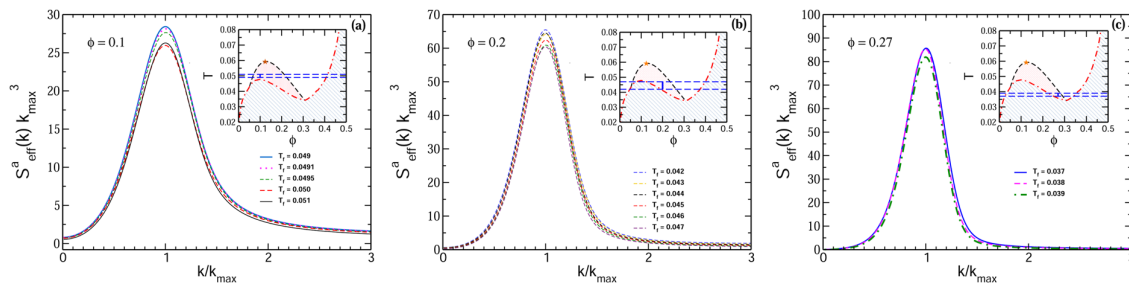


**FIG. 6.** Exponent  $\nu$  as a function of  $\phi$  of the fit in  $1/\xi_{\text{eff}}^a(\phi, T_f)$  shown in the main panels in Fig. 5. At  $\nu = 0.6$ , we notice a slope change in the volume fraction  $\phi_j$ , from which a discontinuity is observed in the  $1/\gamma_a^a(\phi, T_f)$  graph. The blue circles and orange squares represent the value of  $\nu$  in  $1/\xi_{\text{eff}}^a(\phi, T_f)$  for a specific quench  $T_f$ .

transition does not have a critical exponent associated with it. In the case we are dealing with, we identify the discontinuity in  $1/\gamma_a^a(T_f)$  as a glass-gel crossover type; when  $T_f < T_c$ , the structure corresponds to a porous glass, while in the region  $T_c \lesssim T_f < T_s$ , it could correspond to a gel-like bicontinuous network. Therefore, it is possible to locate a temperature of  $T_0$ <sup>28</sup> at which the system will no longer adopt an arrested gel-like structure. Instead, the system will go toward gas-liquid phase separation due to the influence of the temperature  $T_s$  of the spinodal. Stated this way, we assume that the function  $1/\xi_{\text{eff}}^a(T_f)$  fits to the power law form  $\approx T_f^{-\nu}$  before its exponential decay. In Ref. 26,  $\nu$  takes the fixed value of  $\nu = 0.5$  because the gels declared there only refer to region II of their phase diagram (see Fig. 10 in Ref. 26), which must have the same morphological characteristics (see Ref. 17). In other words, we can say that the value of the exponent  $\nu$  in the case of the purely attractive one-component

system only referred to a type of gel-like structure because the spinodal line and the arrest line for  $\phi < \phi_b$  in that system are the same. In the YRPM, there are two values for  $\phi_b$ , which, as a function of the volume fraction, give rise to the different types of arrested structures described in Sec. III B. The topological difference we refer to is the value that  $1/\xi_{\text{eff}}^a(T_f)$  takes in a specific volume fraction  $\phi_j$ . In other words, it relates to the size of the characteristic hole of the hollow bicontinuous structure described by the main peak of the asymptotic value  $S_{\text{eff}}^a(k)$ . In this way, two regions can be clearly distinguished in the  $\nu(\phi)$  plotted in Fig. 6, characterized by the value of the slope of the fitting line. Thus, the parameter  $\nu$ , for  $\nu < 0.15$ , has a slope of  $\approx 2$ , while the slope at  $\phi > 0.175$  is  $\approx 5$ . That change in slope between the lines occurs at a volume fraction  $\phi_j$  where we distinguish a discontinuity in the inverse of  $\gamma_a^a(T_f)$ .

Finally, assuming that the structures of the gels formed in the regions mentioned in Sec. III B have similar morphological characteristics, they should have common behaviors in the asymptotic effective structure factor  $S_{\text{eff}}^a(k)$ . In Brownian dynamics simulations, it is known that the behavior of  $S_{\text{eff}}^a(k)$  has a certain universality through the fractal dimension  $d_f$ , associated with the gel formation process in a Lennard-Jones fluid when it is suddenly quenched within the thermodynamic instability region.<sup>15</sup> The fractal dimension  $d_f$  has been used to describe the geometry of colloidal particle aggregates during gelation.<sup>8,15</sup> However, the studies that have been carried out in this direction are made through the time-dependent structure factor  $S(k; t)$  using the *dynamic* scaling of the form  $S(k; t) * k_{\text{max}}^{d_f}(t)$  vs  $k/k_{\text{max}}(t)$ , where  $k_{\text{max}}(t)$  is the peak position of the lowest  $k$  peaks of  $S(k; t)$ , and  $d_f$  is the fractal dimension.<sup>15,37</sup> In our case, the proposed scaling is carried out with the asymptotic effective structure factor  $S_{\text{eff}}^a(k)$  in the system's evolution toward the formation of a gel, i.e.,  $S_{\text{eff}}^a(k)k_{\text{max}}^{d_f}$  vs  $k/k_{\text{max}}$ . Here, we want to know if there is scaling between arrested structure factors for different final temperatures  $T_f$  in quenches over the same isochores since we have observed that gel formation occurs only in a small strip above the glass-gel line drawn in the region  $\phi_b^1 < \phi < \phi_b^2$  of the non-equilibrium phase diagram. We assume that the gel-like arrested structures formed there are morphologically equivalent; in other words, the types of structures formed do not exhibit significant topological differences. We mark this small fringe in the inset in Fig. 7



**FIG. 7.** Asymptotic scaling  $S_{\text{eff}}^a(k)k_{\text{max}}^{d_f}$  vs  $k/k_{\text{max}}$ , where  $k_{\text{max}}$  and  $d_f = 3$  are the wave-vector of the main peak of  $S_{\text{eff}}^a(k)$  and the fractal dimension, respectively. We scale a set of  $S_{\text{eff}}^a(k)$  calculated for the YRPM ( $z = 2$ ) subjected to a sudden quench from  $T_i = 1.0$  to different final temperatures  $T_f$  along the isochores: (a)  $\phi = 0.1$ , (b)  $\phi = 0.2$ , and (c)  $\phi = 0.27$ . The insets show the non-equilibrium phase diagram with a blue stripe added to highlight the set of  $T_f$  in the range  $T_c \lesssim T_f < T_{\text{gel}}$ .

with two parallel blue dashed lines. Theoretically, this strip should contain quenches whose final temperature satisfies  $T_c \lesssim T_f < T_{gel}$ , with  $T_{gel}$  being a temperature slightly above  $T_c$ , which we think starts the gel phase since the system presents an arrested gas–liquid phase separation at temperatures higher than this limit. In the main panel in Fig. 7, we show the scaling for the volume fractions  $\phi = 0.1, 0.2, 0.27$ . As we can see, in each case, the scaling almost superimposes the structure factors due to the final temperatures indicated in Fig. 7. This is achieved in each volume fraction analyzed by adjusting  $d_f = 3$ . The simulations are shown in Ref. 15 for a Lennard–Jones fluid quenched in the spinodal region;  $d_f = 3$  implies the formation of compact clusters in the system. Note that the fit is acceptable even at densities as low as  $\phi = 0.1$  but is significantly refined in the densest cases we have scaled, namely  $\phi = 0.20, 0.27$ . This analysis helps us to confirm that the type of gel we find bears morphological similarity in the region  $\phi_1^b < \phi < \phi_2^b$ . Possibly, this scaling is lost in much more diluted cases in which dynamic arrest occurs due to the electrostatic interactions present in the system. At progressively lower densities,  $\phi < 0.1$ , the type of clusters formed could correspond to gel precursors<sup>38</sup> and not necessarily to the hollow and bicontinuous structure we discussed in developing gels inside the spinodal region at intermediate or concentrated densities. After the analysis presented, the NE-SCGLE theory proves to be a theoretical framework capable of not only detecting glassy or gel transitions but also giving evidence that in this type of amorphous solid structure, the theory can distinguish between different types of morphologies that the system can adopt during the deep quenches that we show in this article.

## V. CONCLUSIONS AND SUMMARY

This work presents the non-equilibrium phase diagram of the screened *symmetric* restricted primitive model (SSRPM) based on the non-equilibrium self-consistent generalized Langevin equation (NE-SCGLE) theory of colloidal mixtures. The NE-SCGLE theory predicts the asymptotic characteristic length  $\xi_{eff}^a(\phi, T_f)$  and the asymptotic squared localization length  $\gamma_a^a(\phi, T_f)$  resulting from an instantaneous quench protocol inside the system's spinodal region. We obtained the spinodal line and the dynamic arrest diagram through the thermodynamic matrix related to the direct correlation function proposed in Eq. (2.2). The competition between attractive and repulsive interactions among particles results in the formation of distinct arrested structures. By screening the system at  $z = 2$ , we found the formation of three types of structures: (i) ionic glasses in densities  $\phi < \phi_1^b$  due to the dominance of repulsive interactions, resulting in the formation of Wigner glasses;<sup>8,16</sup> (ii) electrostatic gels in densities  $\phi_1^b < \phi < \phi_2^b$  due to the dominance of attractive interactions above the arrest line identified as a glass-gel type transition; and (iii) attractive glasses in the region below the glass-gel line and up to the dynamic arrest limit of the hard-sphere in densities  $\phi > \phi_2^b$ .

Experimental and simulation performed by Sanz *et al.*<sup>20</sup> have already observed gel formation, as in region (ii) for the SSRPM, which supports the idea that the mechanism leading to gel formation is via the arrested spinodal decomposition, as predicted by the NE-SCGLE theory in this work and as shown in our prior results in Ref. 26. Understanding the non-equilibrium phase diagram, i.e.,

one that shows the regions where glasses and gels form, allows for controlling the mechano-elastic properties of these arrested structures.<sup>44</sup> The structures formed in regions (ii) and (iii) can be distinguished by analyzing the asymptotic squared localization length and the asymptotic characteristic length. These functions suggest different morphologies between such structures. On the one hand, the inverse of  $\gamma_a^a(\phi, T_f)$  exhibits a discontinuity at high densities in the region (ii) that is not observed before a specific jump volume fraction  $\phi_j$  inside the region (iii). On the other hand, the inverse of  $\xi_{eff}^a(\phi, T_f)$  in these regions is adjusted by a power law of the form  $\approx T_f^{-\nu}$  before its exponential decay, whose linear fit to the exponent  $\nu$  as a function of  $\phi$  has a remarkable change in its slope at  $\phi_j$ .

Finally, following an *asymptotic* scaling law of the form  $S_{eff}^a(k)k_{max}^{d_f}$  vs  $k/k_{max}$ , we show that the asymptotic effective structure factors collapse at a typical fractal dimension value  $d_f = 3$ , which is associated with the formation of gels slightly above the *glass-gel* transition. In Ref. 21, the authors showed the usual value  $d_f = 3$  of the fractal dimension in which the gel formation is expected. These topological differences, which are a direct consequence of the preparation protocol and the system's initial conditions, lead to the formation of out-of-equilibrium amorphous structures captured by the predictions of the NE-SCGLE theory.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, México) through Grant Nos. 320983, CB A1-S-22362, and LANIMFE 314881. N.B.-C. acknowledges CONACYT for the graduate fellowship funding. The authors gratefully acknowledge Professor Magdaleno Medina-Noyola for discussing some results in the early version of this work. Similarly, the authors acknowledge Professor Sonja Marie Dohse for her help in editing the manuscript.

## AUTHOR DECLARATIONS

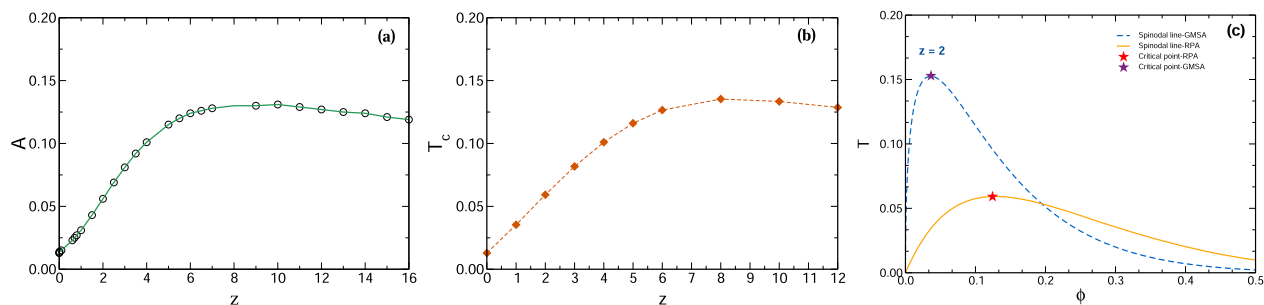
### Conflict of Interest

The authors have no conflicts to disclose.

### Author Contributions

All authors contributed equally to this work.

**Nohely Benitez-Camacho:** Formal analysis (equal); Investigation (equal); Methodology (equal); Software (equal); Validation (equal); Writing – original draft (equal). **José Manuel Olais-Govea:** Conceptualization (equal); Formal analysis (equal); Investigation (equal); Methodology (equal); Supervision (equal); Writing – review & editing (equal). **Leticia López-Flores:** Conceptualization (equal); Formal analysis (equal); Investigation (equal); Methodology (equal); Software (equal); Writing – review & editing (equal). **Honorina Ruiz-Estrada:** Conceptualization (equal); Formal analysis (equal); Funding acquisition (equal); Project administration (equal); Resources (equal); Supervision (equal); Writing – review & editing (equal).



**FIG. 8.** (a) Fitting of a  $3^{\text{rd}}$  polynomial (green solid line) to the  $A$  (empty dots) variation as a function of the screening parameter  $z$ . (b) Variation of the critical temperature  $T_c$  of the spinodal lines calculated by Eq. (2.2) as a function of  $z$ . (c) Spinodal lines obtained with the GMSA approximation (blue dashed line) and the approximation emanating from Eq. (2.2) (yellow solid line); the star on each curve corresponds to the critical point, namely: purple star  $(\phi, T) = (0.0361, 0.153)$  and red star  $(\phi, T) = (0.124, 0.059)$ .

#### DATA AVAILABILITY

Data sharing is not applicable to this article as no new data were created or analyzed in this study.

#### APPENDIX: METHOD TO FIT THE PARAMETERS $\lambda$ AND $\beta\epsilon$

This appendix concerns the methodology to adjust the free parameters,  $\lambda$ , and  $\beta\epsilon$  in Eq. (2.2). Determining these parameters involves comparing the partial static structure factors  $S_{\alpha\beta}(k)$  obtained by the GMSA approximation with those calculated through the Fourier transform of Eq. (2.2). From the first route, we get the  $S_{\alpha\beta}(k)$  using the GMSA approximation as it was solved in Ref. 41. On the other route, we employ the fact that  $\mathbf{S}(k) = [\mathbb{I} - \sqrt{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{c}(k) \cdot \sqrt{\mathbf{n}}]^{-1}$  with  $\mathbf{c}(k)$ , the Fourier transform of the matrix of the direct correlation function  $\mathbf{c}(r)$ , whose components  $c_{\alpha\beta}(r)$  are defined from Eq. (2.2).

The value of  $\lambda$  is adjusted once we superimpose the height of the second peaks of  $S_{\alpha\alpha}(k)$  obtained by each route, which is achieved with  $\lambda = 1.2$ . On the other hand, the parameter  $\beta\epsilon$ , as a function of  $(z, T)$  for a fixed  $\phi$ , is chosen so that the compressibility, when  $k \rightarrow 0$  of the  $S_{\alpha\beta}(k)$ , obtained by each method acquires similar values. The parameter  $\beta\epsilon$  is written as a function of the reduced temperature  $T^* = T$ , that is,  $\beta\epsilon = A/T$ , where  $A = \epsilon/k_B T_0$  and  $T_0$  are defined in Sec. II. Then, we vary the  $A$  values until we achieve the best overlay of the  $S_{\alpha\beta}(k)$  with both routes. Figure 8(a) shows the resulting  $A$  data (empty dots) as a function of the screening parameter  $z$  and a polynomial of  $3^{\text{rd}}$  as a fitting curve (green solid line), given as

$$A = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3, \quad (\text{A1})$$

where  $a_0 = 0.0126$ ,  $a_1 = 0.02$ ,  $a_2 = 0.0026$ , and  $a_3 = -0.0007$ .

Thereby, for a particular value of  $z$ , Eq. (A1) provides us the  $\beta\epsilon$  value found, which leads to similar behavior between the  $S_{\alpha\beta}(k)$  obtained by the GMSA and the approximation treated here.

Using Eq. (A1), we calculate the critical points in the phase diagram for different  $z$  values. The variation of  $T_c$  as a function of  $z$  is depicted in Fig. 8(b), where we can observe that  $T_c$  increases similarly to  $A(z)$ . Figure 8(c) illustrates the spinodal lines

at  $z = 2$  obtained with the GMSA closure (blue dashed line) and the approximation emanating from Eq. (2.2) (yellow solid line).

#### REFERENCES

- E. R. Russell, J. Sprakel, T. E. Kodger, and D. A. Weitz, "Colloidal gelation of oppositely charged particles," *Soft Matter* **8**(33), 8697–8703 (2012).
- R. Zhang, P. K. Jha, and M. Olvera de la Cruz, "Non-equilibrium ionic assemblies of oppositely charged nanoparticles," *Soft Matter* **9**(20), 5042–5051 (2013).
- P. J. Lu, J. C. Conrad, H. M. Wyss, A. B. Schofield, and D. A. Weitz, "Fluids of clusters in attractive colloids," *Phys. Rev. Lett.* **96**(2), 028306 (2006).
- M. A. Piechowiak, A. Videcoq, F. Rossignol, C. Pagnoux, C. Carrion, M. Cerbelaud, and R. Ferrando, "Oppositely charged model ceramic colloids: Numerical predictions and experimental observations by confocal laser scanning microscopy," *Langmuir* **26**(15), 12540–12547 (2010).
- K. Singh, A. Raghav, P. K. Jha, and S. Satapathi, "Effect of size and charge asymmetry on aggregation kinetics of oppositely charged nanoparticles," *Sci. Rep.* **9**(1), 3762 (2019).
- F. Soto-Bustamante, N. E. Valadez-Pérez, Y. Liu, R. Castañeda-Priego, and M. Laurati, "Clusters in colloidal dispersions with a short-range depletion attraction: Thermodynamic identification and morphology," *J. Colloid Interface Sci.* **618**, 442–450 (2022).
- T. Hueckel, G. M. Hocky, J. Palacci, and S. Sacanna, "Ionic solids from common colloids," *Nature* **580**(7804), 487–490 (2020).
- H. Tanaka, J. Meunier, and D. Bonn, "Nonergodic states of charged colloidal suspensions: Repulsive and attractive glasses and gels," *Phys. Rev. E* **69**(3), 031404 (2004).
- V. Testard, L. Berthier, and W. Kob, "Intermittent dynamics and logarithmic domain growth during the spinodal decomposition of a glass-forming liquid," *J. Chem. Phys.* **140**(16), 164502 (2014).
- A. Torres-Carbajal and P. E. Ramírez-González, "On the dynamically arrested states of equilibrium and non-equilibrium gels: A comprehensive Brownian dynamics study," *J. Phys.: Condens. Matter* **34**(22), 224002 (2022).
- T. Vissers, A. van Blaaderen, and A. Imhof, "Band formation in mixtures of oppositely charged colloids driven by an ac electric field," *Phys. Rev. Lett.* **106**(22), 228303 (2011).
- H. Takeno, "Editorial on the Special Issue 'Advances in composite gels,'" *Gels* **9**(1), 46 (2023).
- Y. Cao and R. Mezzenga, "Design principles of food gels," *Nat. Food* **1**(2), 106–118 (2020).
- S. Marullo and F. D'Anna, "How ionic liquid gels work on the removal of bisphenol A from wastewater," *ACS Mater. Au* **3**, 112 (2022).

- <sup>15</sup>J. F. M. Lodge and D. M. Heyes, "Brownian dynamics simulations of Lennard-Jones gas/liquid phase separation and its relevance to gel formation," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**(3), 437–448 (1997).
- <sup>16</sup>J. Bosse and S. D. Wilke, "Low-density ionic glass," *Phys. Rev. Lett.* **80**(6), 1260 (1998).
- <sup>17</sup>G. Foffi, C. De Michele, F. Sciortino, and P. Tartaglia, "Arrested phase separation in a short-ranged attractive colloidal system: A numerical study," *J. Chem. Phys.* **122**(22), 224903 (2005).
- <sup>18</sup>A. Fortini, A. P. Hynninen, and M. Dijkstra, "Gas-liquid phase separation in oppositely charged colloids: Stability and interfacial tension," *J. Chem. Phys.* **125**(9), 094502 (2006).
- <sup>19</sup>E. Zaccarelli, "Colloidal gels: Equilibrium and non-equilibrium routes," *J. Phys.: Condens. Matter* **19**(32), 323101 (2007).
- <sup>20</sup>E. Sanz, M. E. Leunissen, A. Fortini, A. van Blaaderen, and M. Dijkstra, "Gel formation in suspensions of oppositely charged colloids: Mechanism and relation to the equilibrium phase diagram," *J. Phys. Chem. B* **112**(35), 10861–10872 (2008).
- <sup>21</sup>T. Gibaud, F. Cardinaux, J. Bergenholtz, A. Stradner, and P. Schurtenberger, "Phase separation and dynamical arrest for particles interacting with mixed potentials—The case of globular proteins revisited," *Soft Matter* **7**(3), 857–860 (2011).
- <sup>22</sup>Y. M. Joshi, "Special topic on dynamics of out of equilibrium soft materials," *Phys. Fluids* **33**(6), 060401 (2021).
- <sup>23</sup>J. Hansen, C. J. Moll, L. López Flores, R. Castañeda-Priego, M. Medina-Noyola, S. U. Egelhaaf, and F. Platten, "Phase separation and dynamical arrest of protein solutions dominated by short-range attractions," *J. Chem. Phys.* **158**(2), 024904 (2023).
- <sup>24</sup>P. Ramírez-González and M. Medina-Noyola, "General nonequilibrium theory of colloid dynamics," *Phys. Rev. E* **82**(6), 061503 (2010).
- <sup>25</sup>L. E. Sánchez-Díaz, P. Ramírez-González, and M. Medina-Noyola, "Equilibration and aging of dense soft-sphere glass-forming liquids," *Phys. Rev. E* **87**(5), 052306 (2013).
- <sup>26</sup>J. M. Olais-Govea, L. López-Flores, and M. Medina-Noyola, "Non-equilibrium theory of arrested spinodal decomposition," *J. Chem. Phys.* **143**(17), 174505 (2015).
- <sup>27</sup>J. M. Olais-Govea, L. López-Flores, M. Chávez-Páez, and M. Medina-Noyola, "Nonequilibrium kinetics of the transformation of liquids into physical gels," *Phys. Rev. E* **98**(4), 040601(R) (2018).
- <sup>28</sup>J. M. Olais-Govea, L. López-Flores, J. B. Zepeda-López, and M. Medina-Noyola, "Interference between the glass, gel, and gas-liquid transitions," *Sci. Rep.* **9**(1), 16445 (2019).
- <sup>29</sup>J. B. Zepeda-López and M. Medina-Noyola, "Waiting-time dependent non-equilibrium phase diagram of simple glass- and gel-forming liquids," *J. Chem. Phys.* **154**(17), 174901 (2021).
- <sup>30</sup>M. E. Farias-Anguiano, L. E. Sánchez-Díaz, E. C. Cortés-Morales, and P. E. Ramírez-González, "General framework for the study of dynamical properties and arrested states of ionic liquids," *Phys. Fluids* **34**(8), 084108 (2022).
- <sup>31</sup>A. G. Carretas-Talamante, J. B. Zepeda-López, E. Lázaro-Lázaro, L. F. Elizondo-Aguilera, and M. Medina-Noyola, "Non-equilibrium view of the amorphous solidification of liquids with competing interactions," *J. Chem. Phys.* **158**(6), 064506 (2023).
- <sup>32</sup>R. Juárez-Maldonado and M. Medina-Noyola, "Theory of dynamic arrest in colloidal mixtures," *Phys. Rev. E* **77**(5), 051503 (2008).
- <sup>33</sup>L. E. Sánchez-Díaz, A. Vizcarra-Rendón, and R. Juárez-Maldonado, "Ionic and Wigner glasses, superionic conductors, and spinodal electrostatic gels: Dynamically arrested phases of the primitive model," *Phys. Rev. Lett.* **103**(3), 035701 (2009).
- <sup>34</sup>L. E. Sánchez-Díaz, E. Lázaro-Lázaro, J. M. Olais-Govea, and M. Medina-Noyola, "Non-equilibrium dynamics of glass-forming liquid mixtures," *J. Chem. Phys.* **140**(23), 234501 (2014).
- <sup>35</sup>M. A. Miller, R. Blaak, and J. P. Hansen, "Topological characteristics of model gels," *J. Phys.: Condens. Matter* **22**(10), 104109 (2010).
- <sup>36</sup>S. Da Vela, M. K. Braun, A. Dörr, A. Greco, J. Möller, Z. Fu, F. Zhang, and F. Schreiber, "Kinetics of liquid-liquid phase separation in protein solutions exhibiting LCST phase behavior studied by time-resolved USAXS and VSANS," *Soft Matter* **12**(46), 9334–9341 (2016).
- <sup>37</sup>S. Lazzari, L. Nicoud, B. Jaquet, M. Lattuada, and M. Morbidelli, "Fractal-like structures in colloid science," *Adv. Colloid Interface Sci.* **235**, 1–13 (2016).
- <sup>38</sup>P. G. Vekilov, "Crystallization tracked atom by atom," *Nature* **570**, 450 (2019).
- <sup>39</sup>M. Nabizadeh, F. Nasirian, X. Li, Y. Saraswat, R. Waheibi, L. C. Hsiao, and S. Jamali, "Network physics of attractive colloidal gels: Resilience, rigidity, and phase diagram," *arXiv:2301.13027* (2023).
- <sup>40</sup>G. Stell and S. F. Sun, "Generalized mean spherical approximation for charged hard spheres: The electrolyte regime," *J. Chem. Phys.* **63**(12), 5333–5341 (1975).
- <sup>41</sup>R. L. D. Carvalho and R. Evans, "The screened Coulomb (Yukawa) charged hard-sphere binary fluid," *Mol. Phys.* **92**(2), 211–228 (1997).
- <sup>42</sup>E. Waisman, "Solution of the mean spherical model for a mixture exhibiting phase separation," *J. Chem. Phys.* **59**(1), 495–497 (1973).
- <sup>43</sup>In the range  $r < \sigma$ , we arbitrarily chose a value of  $c_{\alpha\beta}^a(r) = 2\beta\epsilon$  because, at that value, we detected a spinodal line. However, the reader can follow the same methodology presented in the Appendix to fit the  $\lambda$  and  $\epsilon$  parameters and select a value of  $c_{\alpha\beta}^a(r) > 0$  where a spinodal line is likely to be found. Strictly greater than zero, because in a value of  $c_{\alpha\beta}^a(r) = 0$ , we assure that such a curve does not exist.
- <sup>44</sup>L. López-Flores, P. Mendoza-Méndez, L. E. Sánchez-Díaz, L. L. Yeomans-Reyna, A. Vizcarra-Rendón, G. Pérez-Ángel, M. Chávez-Páez, and M. Medina-Noyola, "Dynamic equivalence between atomic and colloidal liquids," *Europhys. Lett.* **99**(4), 46001 (2012).
- <sup>45</sup>L. E. Sánchez-Díaz, G. A. Mendez-Maldonado, M. González-Melchor, H. Ruiz-Estrada, and M. Medina-Noyola, "Equilibrium structure of the multi-component screened charged hard-sphere fluid," *J. Chem. Phys.* **135**(1), 014504 (2011).

# Bibliografía

- [1] Colloidal. *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) eBooks*. 9 2006.
- [2] Yiping Cao and Raffaele Mezzenga. Design principles of food gels. *Nature Food*, 1(2):106–118, 2020.
- [3] Salvatore Marullo and Francesca D’Anna. How ionic liquid gels work on the removal of bisphenol a from wastewater. *ACS Materials Au*, 2022.
- [4] Hiroyuki Takeno. Editorial on the special issue “advances in composite gels”, 2023.
- [5] J Felicity M Lodge and David M Heyes. Brownian dynamics simulations of lennard-jones gas/liquid phase separation and its relevance to gel formation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93(3):437–448, 1997.
- [6] Rui Zhang, Prateek K Jha, and Monica Olvera De La Cruz. Non-equilibrium ionic assemblies of oppositely charged nanoparticles. *Soft Matter*, 9(20):5042–5051, 2013.
- [7] Kulveer Singh, Anubhav Raghav, Prateek K Jha, and Soumitra Satapathi. Effect of size and charge asymmetry on aggregation kinetics of oppositely charged nanoparticles. *Scientific Reports*, 9(1):3762, 2019.
- [8] Fernando Soto-Bustamante, Néstor E Valadez-Pérez, Yun Liu, Ramón Castañeda-Priego, and Marco Laurati. Clusters in colloidal dispersions with a short-range depletion attraction: Thermodynamic identification and morphology. *Journal of Colloid and Interface Science*, 618:442–450, 2022.
- [9] Hajime Tanaka, Jacques Meunier, and Daniel Bonn. Nonergodic states of charged colloidal suspensions: Repulsive and attractive glasses and gels. *Physical Review E*, 69(3):031404, 2004.
- [10] Peter J Lu, Jacinta C Conrad, Hans M Wyss, Andrew B Schofield, and David A Weitz. Fluids of clusters in attractive colloids. *Physical review letters*, 96(2):028306, 2006.
- [11] F. Varrato. *Routes to novel colloidal gels*. PhD thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Novembre 2012.

- [12] Emanuela Zaccarelli. Colloidal gels: equilibrium and non-equilibrium routes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(32):323101, 2007.
- [13] Vincent Testard, Ludovic Berthier, and Walter Kob. Intermittent dynamics and logarithmic domain growth during the spinodal decomposition of a glass-forming liquid. *The Journal of chemical physics*, 140(16):164502, 2014.
- [14] Marina Carpineti and Marzio Giglio. Spinodal-type dynamics in fractal aggregation of colloidal clusters. *Physical review letters*, 68(22):3327, 1992.
- [15] G Foffi, C De Michele, Francesco Sciortino, and Piero Tartaglia. Arrested phase separation in a short-ranged attractive colloidal system: A numerical study. *The Journal of chemical physics*, 122(22):224903, 2005.
- [16] Andrea Fortini, Antti-Pekka Hynninen, and Marjolein Dijkstra. Gas-liquid phase separation in oppositely charged colloids: Stability and interfacial tension. *The Journal of chemical physics*, 125(9):094502, 2006.
- [17] Najet Mahmoudi and Anna Stradner. Making food protein gels via an arrested spinodal decomposition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(50):15522–15529, 2015.
- [18] Mark A Miller, Ronald Blaak, and Jean-Pierre Hansen. Topological characteristics of model gels. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(10):104109, 2010.
- [19] Stefano Lazzari, Lucrèce Nicoud, Baptiste Jaquet, Marco Lattuada, and Massimo Morbidelli. Fractal-like structures in colloid science. *Advances in colloid and interface science*, 235:1–13, 2016.
- [20] Nynke AM Verhaegh, Daniela Asnaghi, Henk NW Lekkerkerker, Marzio Giglio, and Luca Cipelletti. Transient gelation by spinodal decomposition in colloid-polymer mixtures. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 242(1-2):104–118, 1997.
- [21] Pedro Ramírez-González and Magdaleno Medina-Noyola. General nonequilibrium theory of colloid dynamics. *Physical Review E*, 82(6):061503, 2010.
- [22] Jesús Benigno Zepeda-López and Magdaleno Medina-Noyola. Waiting-time dependent non-equilibrium phase diagram of simple glass-and gel-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 154(17):174901, 2021.
- [23] Ana Gabriela Carretas-Talamante, Jesús Benigno Zepeda-López, Edilio Lázaro-Lázaro, Luis Fernando Elizondo-Aguilera, and Magdaleno Medina-Noyola. Non-equilibrium view of the amorphous solidification of liquids with competing interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 158(6):064506, 2023.

- [24] Thomas Gibaud, Frédéric Cardinaux, Johan Bergenholtz, Anna Stradner, and Peter Schurtenberger. Phase separation and dynamical arrest for particles interacting with mixed potentials—the case of globular proteins revisited. *Soft Matter*, 7(3):857–860, 2011.
- [25] José Manuel Olais-Govea, Leticia López-Flores, and Magdaleno Medina-Noyola. Non-equilibrium theory of arrested spinodal decomposition. *The Journal of chemical physics*, 143(17):174505, 2015.
- [26] Stefano Da Vela, Michal K Braun, Andreas Dörr, Alessandro Greco, Johannes Möller, Zhendong Fu, Fajun Zhang, and Frank Schreiber. Kinetics of liquid–liquid phase separation in protein solutions exhibiting lcst phase behavior studied by time-resolved usaxs and vsans. *Soft Matter*, 12(46):9334–9341, 2016.
- [27] José Manuel Olais-Govea, Leticia López-Flores, Martín Chávez-Páez, and Magdaleno Medina-Noyola. Nonequilibrium kinetics of the transformation of liquids into physical gels. *Physical Review E*, 98(4):040601, 2018.
- [28] Alexis Torres-Carbajal and Pedro E Ramírez-González. On the dynamically arrested states of equilibrium and non-equilibrium gels: a comprehensive brownian dynamics study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 34(22):224002, 2022.
- [29] José Manuel Olais-Govea, Leticia López-Flores, Jesús Benigno Zepeda-López, and Magdaleno Medina-Noyola. Interference between the glass, gel, and gas-liquid transitions. *Scientific reports*, 9(1):16445, 2019.
- [30] Laura Yeomans-Reyna and Magdaleno Medina-Noyola. Overdamped van hove function of colloidal suspensions. *Physical Review E*, 62(3):3382, 2000.
- [31] L Yeomans-Reyna, MA Chávez-Rojó, PE Ramírez-González, R Juárez-Maldonado, M Chávez-Páez, and M Medina-Noyola. Dynamic arrest within the self-consistent generalized langevin equation of colloid dynamics. *Physical Review E*, 76(4):041504, 2007.
- [32] LE Sánchez-Díaz, A Vizcarra-Rendón, and R Juárez-Maldonado. Ionic and wigner glasses, superionic conductors, and spinodal electrostatic gels: dynamically arrested phases of the primitive model. *Physical review letters*, 103(3):035701, 2009.
- [33] Mariana E Farias-Anguiano, Luis E Sánchez-Díaz, Ernesto C Cortés-Morales, and Pedro E Ramírez-González. General framework for the study of dynamical properties and arrested states of ionic liquids. *Physics of Fluids*, 34(8), 2022.
- [34] Emily R Russell, Joris Sprakel, Thomas E Kodger, and David A Weitz. Colloidal gelation of oppositely charged particles. *Soft Matter*, 8(33):8697–8703, 2012.
- [35] Eduardo Sanz, Mirjam E Leunissen, Andrea Fortini, Alfons van Blaaderen, and Marjolein Dijkstra. Gel formation in suspensions of oppositely charged colloids: Mechanism

- and relation to the equilibrium phase diagram. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(35):10861–10872, 2008.
- [36] Luis Enrique Sánchez-Díaz, Edilio Lázaro-Lázaro, José Manuel Olais-Govea, and Magdalena Medina-Noyola. Non-equilibrium dynamics of glass-forming liquid mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 140(23):234501, 2014.
- [37] Leopoldo García-Colín Scherer. *Introducción a la termodinámica clásica*. Trillas, 1 edition, 1970.
- [38] Herbert B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. John Wiley & Sons, Inc., 2 edition, 1985.
- [39] Jan Hansen, Carolyn J Moll, Leticia López Flores, Ramón Castañeda-Priego, Magdalena Medina-Noyola, Stefan U Egelhaaf, and Florian Platten. Phase separation and dynamical arrest of protein solutions dominated by short-range attractions. *The Journal of Chemical Physics*, 158(2):024904, 2023.
- [40] Magdalena Medina-Noyola. Long and short range correlations in an ionic fluid near its critical point. *The Journal of chemical physics*, 81(11):5059–5067, 1984.
- [41] Eduardo Waisman. Solution of the mean spherical model for a mixture exhibiting phase separation. *The Journal of Chemical Physics*, 59(1):495–497, 1973.
- [42] G Stell and SF Sun. Generalized mean spherical approximation for charged hard spheres: The electrolyte regime. *The Journal of Chemical Physics*, 63(12):5333–5341, 1975.
- [43] RJF LEOTE DE CARVALHO and R Evans. The screened coulomb (yukawa) charged hard sphere binary fluid. *Molecular Physics*, 92(2):211–228, 1997.
- [44] Hongyu Guo, S Ramakrishnan, James L Harden, and Robert L Leheny. Gel formation and aging in weakly attractive nanocolloid suspensions at intermediate concentrations. *The Journal of chemical physics*, 135(15), 2011.
- [45] R Juárez-Maldonado and M Medina-Noyola. Theory of dynamic arrest in colloidal mixtures. *Physical Review E*, 77(5):051503, 2008.
- [46] R. Juárez-Maldonado. *Arresto dinámico en mezclas coloidales*. PhD thesis, Instituto de Física Manuel Sandoval Vallarta, UASLP, Agosto 2009.
- [47] L.E. Sánchez-Díaz. *Transiciones de Arresto Dinámico de Mezclas Iónicas: Aplicaciones de Electrolitos Sólidos*. PhD thesis, Instituto de Física Manuel Sandoval Vallarta, UASLP, Octubre 2012.
- [48] J Woodhead-Galloway and T Gaskell. Structure of mixtures of simple fluids. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1(6):1472, 1968.

- [49] Hay un segundo método para ajustar el valor de  $A$ , que consiste en modificar su valor hasta que la temperatura crítica de la espinodal obtenida por RPA coincida con la temperatura crítica de la curva binodal calculada por los datos de simulación [16]. donde se considera la temperatura adimensional  $T_y = T/(1 + z/2)^2$ . a diferencia del primer método, el ajuste se realiza en cada parámetro de apantallamiento.
- [50] Luis E Sánchez-Díaz, Gloria A Mendez-Maldonado, Minerva González-Melchor, Honorina Ruiz-Estrada, and Magdaleno Medina-Noyola. Equilibrium structure of the multi-component screened charged hard-sphere fluid. *The Journal of chemical physics*, 135(1):014504, 2011.
- [51] Nohely Benitez-Camacho, José Manuel Olais-Govea, Leticia López-Flores, and Honorina Ruiz-Estrada. Arrested spinodal decomposition of the screened symmetric restricted primitive model. *The Journal of Chemical Physics*, 159(4), 2023.
- [52] J Bosse and SD Wilke. Low-density ionic glass. *Physical review letters*, 80(6):1260, 1998.
- [53] Peter G Vekilov. Crystallization tracked atom by atom. 2019.
- [54] Marco Antonio Chávez-Rojo and Magdaleno Medina-Noyola. Self-consistent generalized langevin equation for colloidal mixtures. *Physical Review E*, 72(3):031107, 2005.
- [55] M. Medina-Noyola. Non-linear onsager-machlup theory.
- [56] M Hernández-Contreras, M Medina-Noyola, and A Vizcarra-Rendón. General theory of tracer-diffusion in colloidal suspensions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 234(1-2):271–310, 1996.

# Anexos



**BUAP**


**MTRO. ALFREDO AVENDAÑO ARENAZA,  
DIRECTOR GENERAL DE BIBLIOTECAS,  
BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA  
P R E S E N T E.**

A través de este conducto me dirijo a usted para informarle que la tesis con Título: **DESCOMPOSICIÓN ESPINODAL ARRESTADA DE UNA SUSPENSIÓN DE PARTÍCULAS COLOIDALES DE CARGA OPUESTA** ha sido avalada bajo los preceptos de integridad académica; por tanto, se autoriza la impresión de tesis del alumno:

NOMBRE DEL ALUMNO:	BENÍTEZ CAMACHO NOHELY
MATRÍCULA:	218570371
FACULTAD	FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
PROGRAMA EDUCATIVO	DOCTORADO EN CIENCIAS (FÍSICA APLICADA)
NIVEL:	POSGRADO

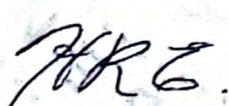
Sin otro particular y agradeciendo de antemano su atención al presente, me despido de usted.

**ATENTAMENTE**  
**"PENSAR BIEN, PARA VIVIR MEJOR"**  
H. Puebla de Z., a 23 de mayo de 2024

  
**DR. SEVERINO MUÑOZ AGUIRRE**  
**SECRETARIO DE INVESTIGACIÓN Y**  
**ESTUDIOS DE POSGRADO**

Crp. Archivo  
DR. SMA / mesa\*



  
**DR. RUIZ ESTRADA HONORINA**  
**DIRECTOR DE TESIS**