



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

---

REOLOGÍA DE SISTEMAS COLOIDALES EN  
EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

Tesis presentada al

**Colegio de Física**

como requisito parcial para la obtención del grado de

**LICENCIADO EN FÍSICA**

por

Alberto Rivera Enriquez

Asesorado por

Dr. Ricardo Peredo Ortiz y Dr. Juan Nieto Frausto

Puebla Pue.  
Noviembre 2023





Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

---

REOLOGÍA DE SISTEMAS COLOIDALES EN  
EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

Tesis presentada al

**Colegio de Física**

como requisito parcial para la obtención del grado de

**LICENCIADO EN FÍSICA**

por

Alberto Rivera Enriquez

Asesorado por

Dr. Ricardo Peredo Ortiz y Dr. Juan Nieto Frausto

Puebla Pue.  
Noviembre 2023



**Título:** REOLOGÍA DE SISTEMAS COLOIDALES EN  
EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

**Estudiante:** ALBERTO RIVERA ENRIQUEZ

COMITÉ

---

Dra. Patricia Mendoza Méndez  
Presidente

---

Dra. Honorina Ruiz Estrada  
Secretario

---

Dr. Roberto Ramírez Sánchez  
Vocal

---

Dr. Juan Nieto Frausto  
Asesor Interno

---

Dr. Ricardo Peredo Ortiz  
Asesor Externo



# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Introducción</b>	<b>3</b>
<b>1. Antecedentes</b>	<b>5</b>
1.1. La computación en la física . . . . .	5
1.2. Teoría de líquidos simples . . . . .	6
1.3. Propiedades estáticas de los líquidos . . . . .	8
1.4. Propiedades dinámicas de los líquidos . . . . .	8
1.5. Reología de sistemas en equilibrio termodinámico . . . . .	9
1.5.1. Modelo de Maxwell . . . . .	9
1.5.2. Modelo de Kelvin-Voigt . . . . .	10
1.6. Enfoques teóricos de la reología . . . . .	11
<b>2. Sistemas coloidales</b>	<b>13</b>
2.1. Movimiento Browniano . . . . .	13
2.2. Función de distribución par y Factor de estructura estático . . . . .	14
2.3. Teoría generalizada de Langevin autoconsistente (SCGLE) . . . . .	15
2.4. Repositorio para resolver las ecuaciones de la SCGLE . . . . .	17
<b>3. Sistema físico prototipo</b>	<b>19</b>
3.1. Sistema de esferas duras . . . . .	19
3.2. Diagramas de arresto . . . . .	20
3.3. Propiedades dinámicas de sistemas coloidales . . . . .	22
3.4. Relación de Stokes . . . . .	24
<b>4. Reología de un sistema coloidal</b>	<b>29</b>
4.1. Viscosidad de un sistema coloidal . . . . .	29
4.2. Límite diluido . . . . .	29
4.3. Obtención del módulo visco-elástico $G$ . . . . .	33
4.3.1. Comparación con resultados experimentales . . . . .	37
<b>5. Conclusiones</b>	<b>41</b>
<b>A. Instalación de Julia en Windows</b>	<b>43</b>
<b>B. Manual de usuario del repositorio <i>NESCGLE.jl</i></b>	<b>45</b>
B.1. Obtención del repositorio . . . . .	45
B.2. Primeros acercamientos al repositorio . . . . .	45
B.3. Propiedades de transporte . . . . .	46
B.4. Más allá del equilibrio . . . . .	47

C. Principio de Superposición de Boltzmann (BSP)	49
D. Automatización para la recolección de datos de la dinámica de un sistema coloidal con la corrección de Verlet-Weis en distintas fracciones de volumen	51
E. Cálculo de derivadas: método numérico.	55
F. Cálculo numérico-computacional de la parte real e imaginaria de $\Delta\eta^*(\omega)$	57
G. Cálculo numérico-computacional de la transformada de Fourier de $\Delta\eta(\tau)$	59
H. Correcciones de $\Delta\eta(\omega)$	61
Bibliografía	63

# Resumen

En el presente trabajo de tesis se estudia y analiza la reología de un sistema coloidal de esferas duras en equilibrio termodinámico en el régimen lineal de deformación. Este proyecto utilizó principalmente herramientas computacionales y adoptó un enfoque teórico de primeros principios conocido como la Teoría Generalizada de Langevin Autoconsistente (10.1103/PhysRevE.64.066114). Para ello, empleamos una colección de códigos de programación generados por miembros del Laboratorio Nacional de la Ingeniería de la Materia Fuera del Equilibrio para obtener las propiedades de transporte y reológicas de nuestro sistema. En particular, la función de respuesta viscosa del material fue de suma importancia para obtener el módulo visco-elástico del mismo. Los datos obtenidos de este módulo fueron contrastados con algunos resultados experimentales.



# Introducción

La reología es la rama de la física que se encarga de estudiar y caracterizar a los materiales que pueden fluir, dicho de otra forma, estudia la relación que hay entre la deformación de los objetos respecto a fuerzas externas (estrés o tensión). Esta rama de la ciencia surge en el siglo **XVII** gracias a los trabajos de Robert Hooke sobre elasticidad e Isaac Newton sobre viscosidad. La reología se preocupa por entender y explicar el comportamiento visco-elástico de los materiales que se pueden encontrar en estado líquido o sólido en función del esfuerzo aplicado. Ejemplos de estos materiales pueden ser polímeros, coloides o incluso algunas fibras, pastas o cremas. En consecuencia, la reología es de mucho interés en el sector industrial, dado que puede utilizarse dentro de procesos de control de calidad o tiempo de vida en estante.

Existen diferentes formas de estudiar las propiedades viscosas y elásticas de los materiales; estas pueden ser tanto experimentales, simulaciones computacionales o teóricos. En este trabajo nos enfocamos en este último y dentro del amplio mundo de la reología nos centramos en el régimen lineal de deformación. Existen varios modelos fenomenológicos que nos ayudan a entender el comportamiento viscoso y elástico de un material, siendo los de *Maxwell* y *Kelvin-Voigt* los más simples [2]. Conforme los sistemas a estudiar se vuelven más complejos, estas descripciones fenomenológicas resultan sumamente limitadas. Es por eso que es necesaria una formulación de primeros principios que tenga en cuenta la interacción más fundamental de los componentes del sistema.

En este proyecto utilizamos un enfoque conocido como la Teoría de la Ecuación Generalizada de Langevin Autoconsistente (SCGLE por sus siglas en inglés) [15]. Esta teoría nos permite desentrañar los misterios de la relajación estructural en sistemas de partículas coloidales. Además, la teoría SCGLE ha demostrado tener capacidad para extenderse más allá del equilibrio termodinámico, permitiéndonos adentrarnos en el fascinante mundo de los vidrios y geles.

Los vidrios y geles son materiales de suma importancia, presentes en una amplia gama de aplicaciones, desde envases farmacéuticos hasta componentes electrónicos. Caracterizar su comportamiento es esencial para su diseño y optimización. Sin embargo, estos materiales desafían nuestra comprensión convencional, ya que a menudo se encuentran en estados lejos del equilibrio termodinámico. Aquí es donde la SCGLE brilla con luz propia, ya que es capaz de abordar estos estados no convencionales y proporcionar valiosa información sobre la estructura y el comportamiento de los vidrios y geles.

A pesar de la sofisticación teórica subyacente, es crucial que esta riqueza de conocimientos sea accesible para una audiencia amplia y diversa. En este proyecto, nos esforzamos por traducir enfoques teóricos sumamente complicados en un lenguaje más accesible y comprensible, al tiempo que brindamos herramientas prácticas para la implementación de la teoría SCGLE.

El aspecto innovador de esta tesis radica en su enfoque, al utilizar herramientas computacionales desarrolladas por miembros del Laboratorio Nacional de la Ingeniería de la Materia Fuera del Equilibrio. Estas herramientas permiten la implementación práctica de la teoría SCGLE y la obtención de valiosos datos reológicos. Esta tesis se concibe como la primera versión de un manual de usuario, destinado a guiar a estudiantes, investigadores y profesionales en el uso efectivo de estos códigos de programación.

Este proyecto de tesis se puede dividir en dos partes fundamentales: en la primera, que abarca

los dos primeros capítulos, nos enfocamos en abordar los antecedentes, introducir los conceptos y la teoría en la que se basará nuestra investigación; en la segunda parte, compuesta por los dos últimos capítulos, mostraremos una descripción acerca del funcionamiento del repositorio y obtendremos las propiedades de transporte de nuestro sistema, además de analizar su reología.

La estructura de este trabajo se organiza de la siguiente manera: en la primera parte, el capítulo 1, se enfoca en la revisión de antecedentes, destacando la importancia de los enfoques computacionales en la física, e introduce de manera superficial la teoría de líquidos, explorando en particular propiedades estáticas y dinámicas, con una breve introducción a la reología. En el capítulo 2, nos introducimos en el mundo de los sistemas coloidales y sus propiedades, presentando la Teoría Generalizada de Langevin Autoconsistente (SCGLE) y el repositorio (NESCGL.jl) utilizado para resolver las ecuaciones relacionadas. En la segunda parte, el capítulo 3, detalla la descripción del sistema analizado y discute las propiedades de transporte obtenidas con el repositorio, destacando la importancia de la relación de Stokes. Finalmente, en el capítulo 4, se presentan las propiedades reológicas del sistema, con un enfoque particular en el módulo viscoelástico y se lleva a cabo una comparación entre nuestros resultados numérico-computacionales y los datos experimentales disponibles en la literatura científica. Esta estructura proporciona una guía coherente a lo largo del trabajo para abordar cada aspecto de la investigación en reología en el límite lineal de deformación y la aplicación de la teoría SCGLE.

# Capítulo 1

## Antecedentes

### 1.1. La computación en la física

El avance tecnológico ha posibilitado el surgimiento y desarrollo de una nueva rama de la física denominada “física computacional”, esta ha permitido, entre varias cosas, la elaboración de modelos por computadora de sistemas de varios grados de libertad, con los cuales se ha podido estudiar y entender diversos fenómenos de la naturaleza de forma muy acertada.

Actualmente, gracias a la capacidad de las computadoras para realizar un elevado número de operaciones simultáneamente y realizar cálculos con gran exactitud, se han obtenido varios resultados en un periodo de tiempo mucho más corto que de haberlos realizado de otra forma, por ejemplo, manualmente. Estas ventajas las podemos observar cuando se necesita analizar el comportamiento de algún objeto o fenómeno natural, por ejemplo, el movimiento de una partícula en una emulsión, aún si no se tiene acceso a un laboratorio o equipo adecuado para realizar un experimento que nos dé datos del suceso, o simplemente porque se quiere tener una idea más detallada sobre él, se pueden emplear simulaciones por computadora que nos muestren detalles igual de precisos.

Otra gran ventaja es cuando se requiere resolver un sistema de ecuaciones diferenciales (lineales, no lineales y de cualquier orden) pues ya sea que tengan, o no, solución analítica, hay diversos métodos computacionales que nos permiten observar su comportamiento en el espacio fase o nos proveen de aproximaciones muy buenas.

Existe una gran variedad de lenguajes de programación que nos permiten realizar estas tareas, por ello es que es muy importante seleccionar un lenguaje que se ajuste a nuestras necesidades o actividades.

Pese a existir varios lenguajes de programación, estos pueden ser englobados en dos tipos: interpretados y compilados. Una de las principales diferencias entre estos tipos de lenguajes es que los compilados son convertidos directamente a código máquina (órdenes que puede entender la computadora), mientras que, en el caso de los interpretados, estos se van convirtiendo mientras se ejecutan las líneas de código, como consecuencia, estos últimos suelen ser más cómodos para el usuario ya que su sintaxis es más amigable. Por otro lado, el lenguaje compilado, como lo indica su nombre, necesita compilarse para que pueda ser ejecutado, esto puede ser una desventaja al momento de realizar cambios en el código, ya que se debe de recompilar para volver a ejecutarse, por otro lado los lenguajes interpretados pueden modificarse sin mucho problema. Antes los lenguajes compilados eran mucho más rápidos que los lenguajes interpretados, ya que al ser convertidos directamente en código máquina, la computadora tarda menos en interpretar los comandos, sin embargo, en la actualidad, esa brecha de la velocidad de ejecución entre lenguajes se ha acortado gracias a las mejoras generales en el proceso de traducción a código máquina<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>En la actualidad los lenguajes compilados siguen siendo más rápidos y para programas complejos es notoria la

Este proyecto ocupó el lenguaje de programación ‘‘Julia’’ para realizar la parte computacional. *Julia* es un lenguaje de programación gratuito y de código abierto diseñado por investigadores del MIT y distribuido bajo la licencia MIT (core), cabe señalar que es un lenguaje de programación interpretado (como lo son Python, JavaScript, etc.).

Este lenguaje fue creado especialmente para entornos de programación en áreas como la física, biología, ingeniería, matemáticas, economía, entre otras. Entre las ventajas que tenemos al trabajar con este lenguaje tenemos:

- Julia es un lenguaje de programación de alto rendimiento.
- Es un lenguaje de tipo dinámico, lo que le permite al usuario (principiante o avanzado) usarlo de forma interactiva.
- Su sintaxis es muy amigable para el usuario.
- Julia permite el uso de caracteres especiales, haciendo que el código sea más claro y robusto.

En esta tesis se utilizó el repositorio [21] ‘‘<https://github.com/Riperedo/NESCGLE.jl>’’, escrito en el lenguaje de programación Julia. Dentro del repositorio encontramos distintas herramientas que sirven, entre otras cosas, como una paquetería para realizar análisis en teoría de líquidos y materia fuera de equilibrio.

## 1.2. Teoría de líquidos simples

El estado líquido se puede entender como el punto medio entre el estado gaseoso y el estado sólido, esta es una idea intuitiva, sin embargo, para poder entender más acerca de este y comprender sus propiedades empezamos por revisar las relaciones entre sus variables a partir de las ecuaciones de estado  $f(P, V, T) = 0$ , donde  $P$  es la presión,  $V$  el volumen y  $T$  la temperatura del sistema. La relación entre estas variables termodinámicas puede estudiarse con diferentes ecuaciones (Virial, Van der Waals, Dieterice, Berthelot y Callendar, por mencionar algunas) que modelan gases en intervalos limitados de presión, volumen y temperatura. En este trabajo se decidió utilizar la ecuación de van der Waals [10].

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(v - nb) - nRT = 0, \quad (1.1)$$

donde  $a$  es un parámetro de la atracción entre partículas,  $b$  es una medida del volumen excluido,  $n$  el número de moles del gas y  $R$  la constante de los gases ideales. En este proyecto se utilizaron los siguientes parámetros:

$$P(V, T) = \frac{8T}{3V - 1} - \frac{3}{V^2}, \quad (1.2)$$

escribimos la ecuación de van der Waals de la forma  $PV^3 - V^2(Pb + RT) + aV - ab = 0$ , esta ecuación, para temperatura constante, tiene 3 raíces (reales o imaginarias); a temperaturas bajas las tres raíces son reales, a medida que  $T$  aumenta, las tres raíces se aproximan unas a otras hasta llegar a una temperatura que se denomina temperatura crítica ( $T_{crit}$ ), para las cuales las tres raíces son iguales.

La diferencia esencial entre la isoterma de un gas real y la de Van der Waals, es que a temperaturas por debajo de la temperatura crítica, la primera tiene una porción horizontal, mientras que la de Van der Waals, en esa región, exhibe un máximo y mínimo. Al continuar con el análisis de esta región, encontramos un conjunto de curvas que nos dicen el comportamiento de nuestro sistema termodinámico. Estas curvas se pueden observar en las figuras 1.1 y 1.2.

---

diferencia entre las velocidades de ejecución, sin embargo, hace unos años esta diferencia era aún mayor.

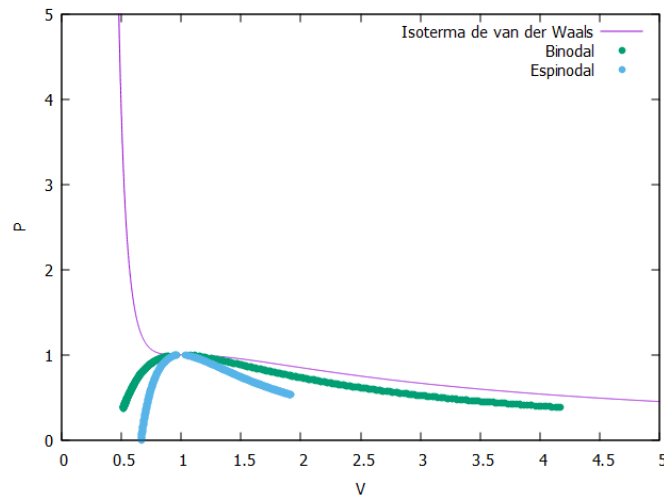


Figura 1.1: Se presentan las curvas binodal y espinodal (punteadas) junto a su isoterma de van der Waals con  $T = T_{crit}$ .

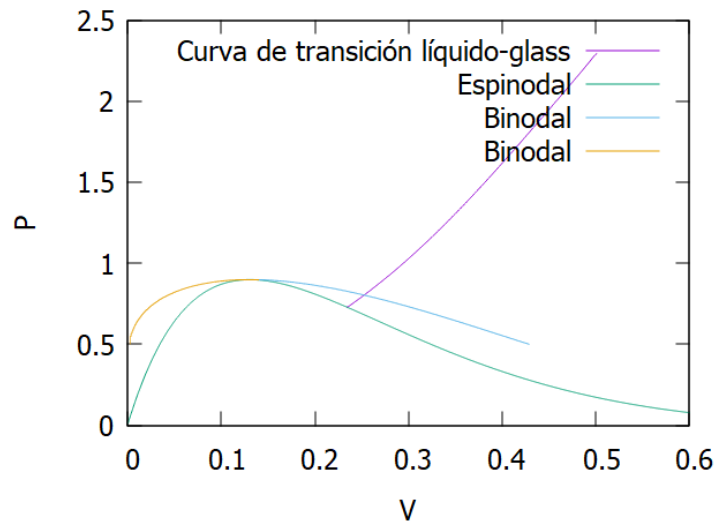


Figura 1.2: Para el análisis de un líquido podemos obtener, además de la curva binodal y espinodal, la curva de transición vítrea descrita por la teoría clásica. Todas estas curvas que describen el comportamiento del sistema se pueden encontrar con ayuda del factor de estructura estático el cual se describirá en la siguiente sección.

Como se puede apreciar las ecuaciones de estado pueden describir por completo la termodinámica de un sistema, sin embargo, no siempre es posible contar con una, por lo cual se debe recurrir a otras alternativas para poder describir a nuestro sistema. Estas alternativas se mostrarán en los capítulos posteriores.

### 1.3. Propiedades estáticas de los líquidos

Una complicación en la teoría de líquidos es que muchas veces no se cuenta con una ecuación de estado, además, una formulación microscópica de la misma requiere conocer las posiciones o velocidades de las partículas que la componen; esta información puede obtenerse mediante técnicas de dispersión de luz o simulaciones numéricas.

Para iniciar con nuestro modelo, podemos pensar en un líquido como una colección desordenada de muchas partículas libres que interactúan entre sí por medio de fuerzas intermoleculares y choques. El modelo más sencillo que podemos pensar es el conocido como sistema de esferas duras, donde se define un potencial por pares de la siguiente forma:

$$u_{HS}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} \quad (1.3)$$

donde  $\sigma$  es el diámetro de las esferas.

Partiendo de esta idea, si el sistema es homogéneo, podemos escoger una partícula de referencia y, a partir de ella, contar el número de partículas tales que su centro se encuentre un rango de distancia  $r$  y  $r + dr$ ; esto se repite para las demás partículas y después se normaliza con respecto a la densidad de partículas para obtener una distribución uniforme.

Con lo anterior podemos definir la función de distribución par (PDF) de la siguiente forma:

$$g(r) = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (1.4)$$

donde  $\langle \dots \rangle$  es el promedio sobre el ensamble.

Conociendo la  $g(r)$  podemos obtener diferentes propiedades termodinámicas calculando las relaciones para la energía interna del sistema (1.5) y la presión (1.6).

$$\frac{E}{NK_B T} = \frac{3}{2} + \frac{n}{2K_B T} \int_0^\infty u(r)g(r; n, T)4\pi r^2 dr \quad (1.5)$$

$$\frac{P}{K_B T} = n - \frac{n^2}{6K_B T} \int_0^\infty r \frac{du}{dr} g(r; n, T)4\pi r^2 dr \quad (1.6)$$

Otra función de suma importancia para entender el comportamiento de este tipo de sistemas es el “factor de estructura estático” que se puede entender como la correlación <sup>2</sup> entre las fluctuaciones de la densidad respecto a la densidad total en el vector de onda  $k$ . Esta función se puede obtener a través de experimentos de dispersión de luz, por medio de la transformada de Fourier de la PDF o a partir de la ecuación de Ornstein y Zernike y se define como:

$$S(k) = \langle \delta n(k) \delta n(-k) \rangle, \quad (1.7)$$

o,

$$S(k) = 1 + n \int d^3 r e^{-ik \cdot r} [g(r) - 1]. \quad (1.8)$$

### 1.4. Propiedades dinámicas de los líquidos

Las propiedades dinámicas de un líquido, desde el punto de vista microscópico, se pueden entender como el cambio en las propiedades de transporte de materia y energía. Para entender

<sup>2</sup>La correlación estadística nos dice la relación que existe entre dos variables. De manera general se puede decir que si una variable crece, la otra también (correlación positiva) o viceversa (correlación negativa).

estos cambios, definimos la "Función de dispersión intermedia" (ISF) que mide la correlación en las fluctuaciones de la densidad en un tiempo de correlación; matemáticamente se expresa como:

$$F(k, \tau; t) = \langle \delta n(k, t) \delta n(-k, t + \tau) \rangle, \quad (1.9)$$

donde  $\tau$  es el tiempo de correlación. Si no existe una dependencia explícita del tiempo, se dice que es estacionario.

Notemos que en el límite cuando  $\tau \rightarrow 0$  la ISF coincide con el factor de estructura estático ( $F(k, \tau = 0) = S(K)$ ), por lo cual el factor de estructura estático es la condición inicial de la ISF.

## 1.5. Reología de sistemas en equilibrio termodinámico

El término "reología" fue acuñado en 1929 por Eugene Cook Bingham para definir la rama de la física que estudia las características de los materiales que pueden fluir (o deformarse en caso de algunos sólidos), en concreto, la relación que tiene su flujo bajo fuerzas externas. Particularmente, se encarga de estudiar la deformación de estos materiales bajo estrés o tensión.

Sin embargo, pese a que esta ciencia se consolida en 1929, su origen se remonta a la segunda mitad del siglo *XVII* con los trabajos de Robert Hooke e Isaac Newton sobre elasticidad (sólidos deformables como muelles o resortes) y viscosidad (fluidos viscosos ideales o newtonianos), respectivamente[6]. Por lo anterior, se puede entender que la reología observa el comportamiento visco-elástico de los materiales, como por ejemplo, polímeros, fibras, pastas, cremas, etc. Así como las propiedades de estos (por mencionar algunas: tiempo de relajación, resistencia a fluir, tensión de fluencia).

Los materiales de este tipo muestran una respuesta dual: elástica y viscosa. Por un lado, ofrecen una deformación inmediata, al ser aplicada una fuerza, y, por otro, una deformación dependiente del tiempo como consecuencia de una carga constante en el tiempo.

Si el material muestra una deformación inmediata, pero esta no depende del tiempo, se dirá que el material es completamente elástico y se podrá representar como un resorte, de forma que describiremos su comportamiento a través de la ley de Hooke:

$$\sigma = \xi \epsilon, \quad (1.10)$$

donde  $\xi$  es la constante elástica y  $\epsilon$  la elongación del resorte (o deformación del material).

Por otro lado, si la deformación del material no es instantánea, es decir, depende del tiempo (como un fluido newtoniano), se dice que es un material puramente viscoso y se puede expresar de la siguiente forma:

$$\sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt}, \quad (1.11)$$

en este caso  $\eta$  es la constante viscosa.

Partiendo de estas dos ideas, surgen distintos modelos para los sistemas visco-elásticos, siendo los más simples el modelo de Maxwell y de Kelvin-Voigt. Para simplificar el análisis de estos modelos, revisamos el caso unidimensional.

### 1.5.1. Modelo de Maxwell

El modelo de Maxwell considera que el comportamiento del material está definido por el acoplamiento de un elemento elástico y otro viscoso en serie. Al aplicar una fuerza sobre el sistema, veremos una deformación inmediata (dada por la parte elástica) que irá aumentando con el tiempo (siendo la respuesta de la parte viscosa), por lo cual la deformación total del material será la suma de la deformación puramente elástica más la deformación viscosa:

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2, \quad (1.12)$$

$\epsilon_1$  es independiente del tiempo, mientras que  $\epsilon_2$  es creciente con el tiempo. Por otro lado, la tensión,  $\sigma$ , es igual para ambas partes ya que al estar dispuestos en serie ambas partes sentirán la misma fuerza.

Reescribiendo la ecuación 1.11 y derivando la ecuación 1.10 con respecto al tiempo, obtendremos las siguientes dos expresiones:

$$\frac{d\epsilon_1}{dt} = \frac{1}{\xi} \frac{d\sigma}{dt}, \quad (1.13)$$

$$\frac{d\epsilon_2}{dt} = \frac{1}{\eta} \sigma. \quad (1.14)$$

Si derivamos la expresión 1.12 y sustituimos las ecuaciones que obtuvimos previamente, tendremos la expresión general para el modelo de Maxwell:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{d\epsilon_1}{dt} + \frac{d\epsilon_2}{dt} = \frac{1}{\xi} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta} \sigma. \quad (1.15)$$

Nótese que esta última expresión nos describe un comportamiento lineal por parte del sistema, ya que se parte de la idea que al momento de aplicar tensión, el sistema tendrá una deformación instantánea y, posteriormente, aumentará conforme el tiempo.

El modelo de Maxwell es muy útil ya que gracias a él podemos encontrar la deformación inicial al momento de aplicar una fuerza, sin embargo, al pasar el tiempo, no se ajusta correctamente con los datos de la fluencia en la realidad, es decir, falla al modelar la respuesta viscosa.

### 1.5.2. Modelo de Kelvin-Voigt

En este modelo se considera que el acoplamiento de las dos partes (elástica y viscosa) es en paralelo. El cambio más significativo con respecto al modelo de Maxwell es que en esta configuración, al aplicar tensión, parte de la energía será almacenada en la parte elástica y el resto se disipará gracias a la parte viscosa.

En este caso, la deformación de ambas partes será igual ( $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon$ ) por la manera en como están dispuestas, sin embargo, la tensión que sentirá el sistema será la suma de las tensiones de cada una:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (1.16)$$

Sustituyendo las expresiones 1.10 y 1.11, se obtiene la expresión general del modelo de Kelvin-Voigt

$$\sigma = \xi\epsilon_1 + \eta \frac{d\epsilon_2}{dt} = \xi\epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt}. \quad (1.17)$$

Vemos que la ecuación 1.17, al resolverse, nos muestra un comportamiento exponencial, gracias a esto, observamos un mayor acierto en la afluencia del material, por lo cual se ajusta a casos reales. No obstante, una de las limitaciones de este modelo es que no puede explicar la deformación instantánea.

Una descripción fundamental de la respuesta viscosa y elástica de un líquido coloidal requiere un análisis en dos etapas: en la primera de ellas se necesita establecer una conexión entre los potenciales de interacción entre las partículas que componen al sistema y las propiedades definidas previamente como el SF y la ISF; y la segunda, una conexión entre dichas propiedades y propiedades macroscópicas del sistema como la respuesta viscosa.

Para la primera de estas conexiones, es decir, de potenciales de interacción a propiedades de transporte, utilizaremos la Teoría Generalizada de Langevin Autoconsistente (SCGLE por sus siglas en inglés) [27].

Para la segunda conexión utilizaremos ciertas propiedades de transporte calculadas en la etapa anterior para obtener los módulos dinámicos que se miden a partir de instrumentos como los reómetros.

## 1.6. Enfoques teóricos de la reología

En la descripción teórica de la reología de un sistema coloidal podemos encontrar principalmente dos tipos de enfoques, uno realizado por una teoría de primeros principios como la Teoría de Acoplamiento de Modos (MCT) desarrollada por Götze [[9],[10]], y modelos fenomenológicos como la Reología Suave Vítrea (SGR) desarrollada por Sollich [24]. MCT han hecho esfuerzos para describir la reología de suspensiones coloidales; en el límite lineal de deformación. Nägele ha desarrollado un importante trabajo basado en condiciones de equilibrio [[20],[19]], mientras que en la reología no lineal (donde el papel de un campo externo es más importante), podemos encontrar trabajos realizados por Fuchs y colaboradores [[5],[8],[7]].

Una extensión de No-Equilibrio de MCT fue propuesta por Latz hace unas dos décadas [16]. Sin embargo, hasta ahora no se han presentado predicciones cuantitativas que puedan contrastarse con resultados experimentales o de simulación. Por otro lado, los modelos fenomenológicos para describir el envejecimiento como el SGR, que obtiene una ecuación constitutiva que relaciona la tensión con la historia de la velocidad de deformación, son capaces de predecir aparentes inconsistencias entre las observaciones experimentales y la teoría de respuesta lineal [25]. Se han utilizado para describir de forma satisfactoria sistemas como el acrilato-ácido metacrílico [4] y Laponita [3].

Por su parte, la extensión fuera del equilibrio de la SCGLE ha demostrado ser sumamente competente en la descripción de vidrios y geles; recientemente, en un trabajo de maestría en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, se ha logrado construir un puente entre esta teoría y la descripción reológica de sistemas fuera del equilibrio termodinámico [12].



## Capítulo 2

# Sistemas coloidales

El presente trabajo de tesis pretende hacer una descripción de las propiedades viscosas y elásticas de un sistema coloidal, y como tal, es necesario introducir algunos conceptos que nos ayuden a llevar de mejor manera la discusión. Iniciaremos describiendo a grosso modo el movimiento Browniano, se definirá a los sistemas coloidales y finalizaremos con la descripción de las herramientas teóricas y computacionales para obtener los principales resultados de la tesis.

### 2.1. Movimiento Browniano

El movimiento Browniano fue descrito por primera vez por el botánico escocés Robert Brown cuando en 1827, mientras estudiaba el núcleo celular y el proceso de fertilización en plantas, logró observar con un microscopio simple de una sola lente que los granos de polen (de la planta *Clerkia Pulchella*) sumergidos en agua realizaban un movimiento zigzagueante. En un principio, Brown, supuso que el movimiento se debía a pequeños organismos, sin embargo, al observar que este movimiento parecía perpetuo<sup>1</sup> dudó sobre la existencia de los mismos. Nuevos experimentos con materiales inorgánicos (silicio, arcilla, granos de arena) le permitieron a Brown encontrar que, para cantidades suficientemente pequeñas de estas muestras, exhibían un movimiento errático cuando se suspendían en agua.

Brown, después de todas sus observaciones, concluyó que, si las partículas de la muestra de cualquier material son suficientemente pequeñas, estas tendrán un movimiento espontáneo en un líquido. Este fenómeno causó mucha controversia entre la comunidad científica de la época y no fue hasta años después que se pudo explicar con la idea de la existencia de las moléculas y partículas; partiendo de esta idea, los líquidos al estar conformados por miles de partículas, que al chocar de modo aleatorio contra los objetos que se encuentran suspendidos en él, le transfieren energía cinética a su ambiente, lo que provoca que las partículas de mayor tamaño se muevan de forma errática. Nótese que este fenómeno está íntimamente ligado con la temperatura, ya que estos pequeños bombardeos entre las partículas del líquido les comunican su agitación térmica a las partículas en suspensión, más aún el hecho de que el movimiento Browniano no cese es una manifestación de la temperatura del sistema [22].

El movimiento Browniano es catalogado como un proceso estocástico y forma parte de los fenómenos de transporte, su análisis nos permite obtener expresiones generales para la función de dispersión intermedia.

El coeficiente de difusión cuantifica la capacidad de una partícula para moverse en un medio, es decir, la facilidad con la que el soluto se desplaza en el solvente. En principio, al encontrarse en un medio viscoso, la partícula experimenta una fuerza de fricción proporcional a la velocidad,

---

<sup>1</sup>Hoy en día se sabe que el movimiento Browniano es muy persistente y, en condiciones correctas, podría durar años.

dicha constante la representamos como  $\zeta^0$ , la cual, de acuerdo a la relación de Stokes se relaciona con la viscosidad del medio,  $\eta^0$ , como  $\zeta^0 = 6\pi\eta^0\sigma$ , con  $\sigma$  el diámetro de la partícula. Con estos términos, podemos calcular el coeficiente de difusión a tiempos largos para una partícula,  $D^0$ , a partir de la relación de Stokes-Einstein

$$D^0 = \frac{k_B T}{\zeta^0}, \quad (2.1)$$

donde  $k_B$  corresponde a la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura del fluido (el producto entre estas dos cantidades nos da como resultado la energía térmica del sistema). A su vez, el desplazamiento cuadrático medio está relacionado con esta cantidad a través de la expresión

$$D^0 = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{t}.$$

En condiciones de altas temperaturas y bajas densidades estas relaciones pueden describir de manera satisfactoria el comportamiento de los sistemas coloidales. Sin embargo, conforme la interacción entre las partículas que componen al sistema son más relevantes (condiciones de bajas temperaturas y/o altas densidades) estas relaciones resultan menos precisas.

## 2.2. Función de distribución par y Factor de estructura estático

La física estadística proporciona herramientas de suma utilidad para el estudio de sistemas termodinámicos [10]. Algunos gases y sólidos nos permiten proponer ciertas aproximaciones analíticas para describir ecuaciones de estado [13]. En teoría de líquidos esto suele ser un tanto complicado y se necesitan herramientas computacionales para poder obtener información termodinámica pertinente.

Una cantidad de suma utilidad es la función de distribución par ( $g(r)$ ) la cual es, en esencia, una colección de histogramas que cuenta el número de partículas que rodean a una partícula de referencia. Por definición

$$g(r) = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (2.2)$$

Una vez que tenemos acceso a las posiciones de las partículas del sistema, como en la figura 2.1, basta con realizar un análisis estadístico estándar, es decir, histogramas y promedios.

De manera esquemática, en la Figura 2.2 se muestra el conteo que se debe realizar para generar la  $g(r)$ . Para un sistema homogéneo, nos colocamos en cualquiera de las partículas y contamos el número de partículas cuyos centros geométricos se encuentran entre  $r$  y  $r+dr$ , una vez generado este histograma nos colocamos en la siguiente partícula y realizamos un histograma similar. Luego de generar tantos histogramas como nos fuese posible, los promediamos y normalizamos con respecto a la densidad de partículas para una distribución uniforme.

A pesar de lo aparentemente complicado del procedimiento es posible obtener soluciones analíticas a la  $g(r)$  para casos muy específicos. Estos son los de principal interés para el presente trabajo debido a que la obtención de las propiedades estáticas de un líquido son un problema complicado por sí mismo.

Es conveniente introducir otra cantidad que nos será muy útil, esta es el factor de estructura estático  $S(k)$  el cual es una función que depende del vector de onda  $\mathbf{k}$  y se suele obtener a partir de experimentos de dispersión de luz o dispersión de neutrones. Esta cantidad mide la correlación en las fluctuaciones en la densidad  $\delta n(k)$  de un líquido

$$S(k) = \langle \delta n(k) \delta n(-k) \rangle \quad (2.3)$$

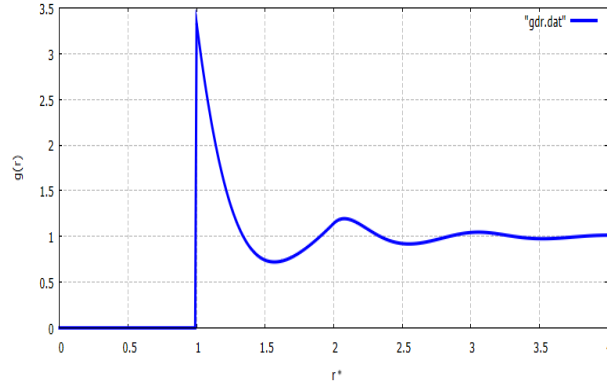


Figura 2.1: Ejemplo de la función de distribución par para un sistema de esferas duras con una fracción de volumen igual a 0.4.  $r^* = r/\sigma$ , es decir, normalizamos la distancia ( $r$ ) con respecto al diámetro de las partículas ( $\sigma$ ).

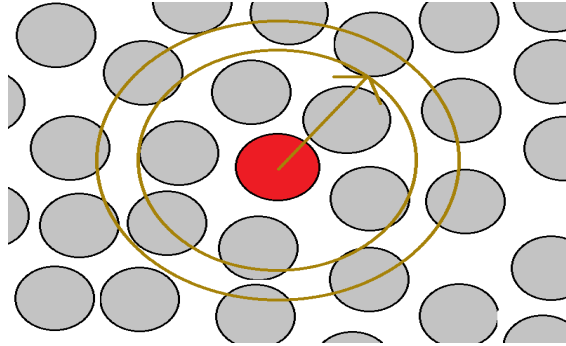


Figura 2.2: Representación esquemática de cómo se calcula una función de distribución par.

Esta cantidad está relacionada con la función de distribución par a través de una transformada de Fourier

$$S(k) = 1 + n \int d^3r e^{-ik \cdot r} [g(r) - 1] \quad (2.4)$$

Así mismo, esta función puede obtenerse de resolver la ecuación de Ornstein y Zernike[10] sin embargo, esto se encuentra más allá de los alcances de este trabajo.

## 2.3. Teoría generalizada de Langevin autoconsistente (SCGLE)

En el contexto de la teoría de líquidos, una formulación de primeros principios toma en cuenta la interacción y movimiento de las partículas que componen al sistema. Para un sistema de  $N$  partículas, cada una con masa  $m$ , que se encuentra en un medio continuo de volumen  $V$ , la ecuación de movimiento de cada partícula será

$$m \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = -\zeta^0 \mathbf{v}_i - \nabla U(\mathbf{r}_i) + \mathbf{f} \quad (2.5)$$

donde  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{v}_i$  son la posición y la velocidad de la  $i$ -ésima partícula,  $\zeta^0$  el coeficiente de fricción con el medio,  $U(\mathbf{r}_i)$  es el potencial de interacción entre la  $i$ -ésima partícula y el resto de las partículas

coloidales y  $\mathbf{f}$  es una fuerza estocástica de perfil Gaussiano tal que

$$\langle \mathbf{f}(t) \rangle = \mathbf{0}, \quad \langle \mathbf{f}(t) \cdot \mathbf{f}(t') \rangle = 2k_B T \zeta^0 \delta(t - t'). \quad (2.6)$$

De este modo, el sistema de ecuaciones queda determinado una vez que fijemos la densidad  $n = N/V$  y la temperatura  $T$ . La ecuación 2.5 se conoce como ecuación de Langevin[15]. Esta es la forma más general de describir a un sistema coloidal, sin embargo, en este trabajo de tesis vamos a realizar algunas simplificaciones. La dinámica del medio portador involucra resolver las ecuaciones de Navier-Stokes para cada paso de tiempo y esa es una dificultad adicional; cada vez que una partícula cambia de posición, perturba al medio, causando flujos que alteran a las demás y se produce una respuesta de vuelta a una escala de tiempo muy corta comparada con el tiempo en que una partícula se desplaza su propio diámetro. A este tipo de interacciones se le conocen como *interacciones hidrodinámicas* y suelen representarse dentro del coeficiente de fricción  $\zeta^0$ , el cual suele ser un tensor dependiente de la velocidad de la partícula [10], en este trabajo lo consideraremos como una constante.

El enfoque que se utilizó en el presente trabajo de tesis es el de la Teoría Generalizada de Langevin Autoconsistente (SCGLE por sus siglas en inglés). El marco teórico de la SCGLE modela el sistema de ecuaciones planteado, 2.5, separándolo en dos conjuntos, para el primero se selecciona de manera arbitraria una partícula que se etiqueta como *partícula trazadora* y el resto de las partículas se tratan como un medio efectivo el cual obedecerá una ecuación de difusión de Fick [27]. Luego de esto, se realiza un proceso de contracción en la descripción [18], la ecuación generalizada de Langevin resultante es

$$m \frac{d\mathbf{v}_T}{dt} = -\zeta^0 \mathbf{v}_T(t) + \mathbf{f}(t) - \int_0^t dt' \Delta\zeta(t-t') \mathbf{v}_T(t') + \mathbf{F}(t). \quad (2.7)$$

donde a diferencia con (2.5) el término que involucra al potencial de interacción entre la trazadora con el resto de las partículas coloidales ahora se expresa en términos de una ecuación integral que involucra a la función de memoria  $\Delta\zeta$  y una fuerza estocástica adicional  $\mathbf{F}$  de media cero y que cumple con la relación

$$\langle \mathbf{F}(t) \cdot \mathbf{F}(t') \rangle = 2k_B T \Delta\zeta(t-t'). \quad (2.8)$$

La memoria juega un rol de *fricción efectiva* y depende funcionalmente de la evolución dinámica de las funciones de dispersión intermedias

$$\begin{aligned} F_s(k, \tau; t) &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \langle \exp[-ik \cdot (r_i(t+\tau) - r_i(t))] \rangle \\ F(k, \tau; t) &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \exp[-ik \cdot (r_i(t+\tau) - r_j(t))] \rangle, \end{aligned} \quad (2.9)$$

donde  $F_s$  modela la correlación de la densidad con respecto a la propia partícula (partícula trazadora), mientras que la segunda lo hace respecto a todas las demás partículas; para sistemas estacionarios, cantidades como la función de dispersión intermedia es independiente del tiempo ( $F(\tau; t) = F(\tau)$ ). De esta forma, la SCGLE se constituye de la solución simultanea del siguiente sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} F_s(k, z) &= \frac{1}{z + \frac{k^2 D_0}{1 + \lambda(k) \Delta\zeta(z)}} \\ F(k, z) &= \frac{S(k)}{z + \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k)}{1 + \lambda(k) \Delta\zeta(z)}} \\ \Delta\zeta(\tau) &= \frac{D_0}{24\pi^2 n} \int d^3 k k^2 \left[ \frac{S(k) - 1}{S(k)} \right]^2 F(k, \tau) F_s(k, \tau) \end{aligned} \quad (2.10)$$

en este caso  $F(z)$  es la transformada de Laplace de  $F(\tau)$  y la función de interpolación es definida como  $\lambda(k) = (1 + (k/k_c)^2)^{-1}$  y  $k_c$  es un parámetro ajustable<sup>2</sup>.

## 2.4. Repositorio para resolver las ecuaciones de la SCGLE

La solución del sistema de ecuaciones 2.10 implica la implementación de métodos numéricos, los cuales ya se encuentran encapsulados en el repositorio de Github <https://github.com/Riperedo/NESCGLE.jl>; uno de los propósitos del presente trabajo de tesis es servir como manual de usuario para el mismo.

Dicho repositorio se encuentra escrito en el lenguaje de programación *Julia*, el cual fue desarrollado específicamente para cómputo científico [1].

Esencialmente, el código trabaja leyendo una serie de instrucciones enlistadas en un archivo que denominaremos como *script*. A manera de ejemplo, en el script escribimos

```
println("¡Hola Mundo!")
```

y lo salvamos con algún nombre con terminación *.jl*. Para ejecutar el código escribimos simplemente en nuestra terminal

```
user> julia nombre_de_tu_script.jl
¡Hola Mundo!
```

En el apéndice A y B se describe como instalar este software y el repositorio.

El repositorio trabaja solucionando las ecuaciones de la teoría generalizada de Langevin auto-consistente (SCGLE), para ello, empieza obteniendo el factor de estructura estático, el que será nuestro insumo inicial, posteriormente con esta información, se soluciona el sistema de ecuaciones de la SCGLE para obtener las propiedades de transporte de nuestro sistema físico. En el siguiente capítulo utilizaremos estos métodos para hacer una descripción de la dinámica de un sistema coloidal prototipo. Los parámetros que variaremos en el código serán, principalmente, la fracción de volumen ( $\phi$ ) y la frecuencia ( $\omega$ , este será de suma utilidad cuando analicemos el espectro visco-elástico), de igual manera, pero en menor medida, podremos variar el mallado del vector de onda ( $k$ ) y el número de partículas ( $N$ ).

Por último, con los datos que nos regresa la paquetería podremos obtener más información acerca del espectro viscoso (esto se aborda con mayor detalle en el capítulo 4).

---

<sup>2</sup>En el caso de esferas duras se tiene que  $k_c = 1,302 \times 2\pi$ .



## Capítulo 3

# Sistema físico prototipo

En este capítulo evaluaremos el sistema de ecuaciones de la SCGLE (2.10) para el sistema coloidal más simple: *el sistema de esferas duras*. Así mismo, haremos un análisis sistemático de los datos producidos por el repositorio mencionado en el capítulo anterior y finalizaremos realizando una discusión acerca del comportamiento de nuestro sistema conforme cambiamos sus variables termodinámicas.

### 3.1. Sistema de esferas duras

Consideremos un sistema de  $N$  partículas esféricas de diámetro  $\sigma$  inmersas en un líquido portador con coeficiente de viscosidad  $\eta'_\infty$  dentro de un volumen  $V$ . De este modo, el parámetro termodinámico de interés es la fracción de volumen  $\phi = (\pi/6)(N/V)\sigma^3$ , el cual representa la razón del volumen ocupado por las esferas y el volumen total del sistema. Para el modelo de esferas duras, el potencial de interacción par está definido como

$$U_{HS}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} \quad (3.1)$$

donde  $r$  es la distancia de separación entre el centro de masas de cada par de partículas.

Dentro del contexto del marco teórico de la SCGLE se requiere como insumo información del factor de estructura estático. Como se mencionó en el capítulo anterior y en el apéndice D, en el repositorio “*NESCGLE.jl*”, están definidas algunas funciones que nos permiten obtener esta información estructural.

Para la obtención del factor de estructura estático ( $S(k)$ ) usando dicha librería preparamos el siguiente script, en el cual definimos un objeto que funcionará como insumo a nuestro sistema de ecuaciones. Hemos añadido algunos comentarios para facilitar la lectura de las secciones de código e inician con el símbolo #

```
# Importamos la paquetería
using NESCGLE
# Definimos el mallado del vector de onda.
k_min = 0.0
k_max = 15*pi
N= 1000
# Indicamos la fracción de volumen
phi = 0.5
# Y definimos nuestro insumo
I = Input_HS(k_min, k_min, N, phi, VW = true)
```

# Donde VW añade una corrección experimental al insumo

Todas las propiedades de interés se obtendrán como operaciones sobre el objeto *Input I*. Como ejemplo de esto calculamos el vector de onda  $k$  y el respectivo factor de estructura estático  $S(k)$  escribiendo

```
k = vector_de_onda(I)
S = estructura(I)
```

con esto, simplemente guardamos el par de arreglos en un archivo de datos.

La figura 3.1 nos muestra el factor de estructura estático para diferentes fracciones de volumen. El comportamiento del factor de estructura estático para valores de  $\phi$  muy pequeños (0.05-0.3) muestra que los picos apenas varían con respecto a la unidad y decaen rápidamente a 1, esto se debe a que las partículas coloidales ocupan muy poco volumen y, por lo tanto, hay mayor distancia entre ellas. Esto se puede entender de forma equivalente a partir de un experimento de dispersión de luz, lo que obtendríamos es que los haces lograrían pasar por la muestra sin dificultad, evitando ser dispersada; por el contrario, para  $\phi$  muy altas (0.4-0.64) las partículas coloidales tienen un espacio menor entre ellas provocando una mayor dispersión de luz y en consecuencia picos más pronunciados.

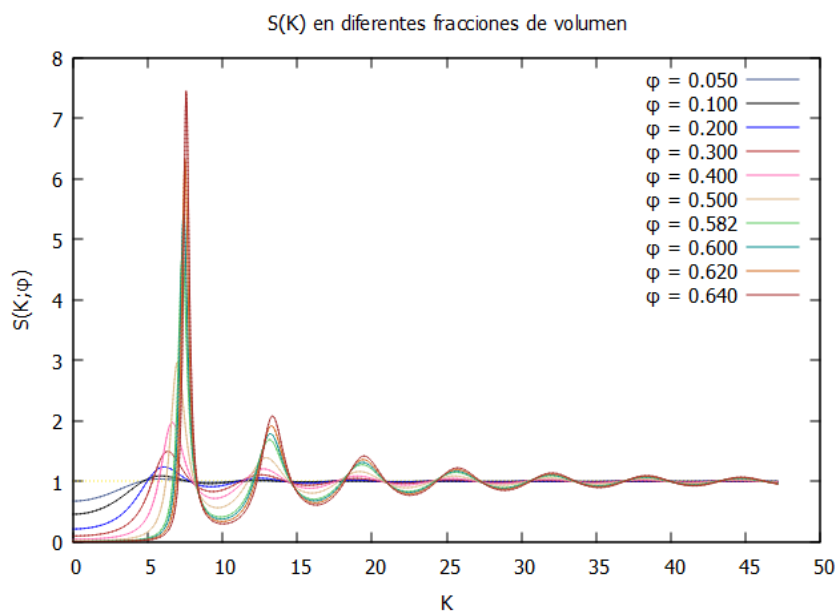


Figura 3.1: Factor de estructura estático para diferentes fracciones de volumen. Estas curvas muestran lo que se obtendría al evaluar el factor de estructura analítico que se obtiene de resolver la ecuación de Ornstein-Zernike bajo la cerradura de Percus-Yevick [11].

## 3.2. Diagramas de arresto

En el contexto de la SCGLE podemos obtener varias propiedades termodinámicas de nuestro sistema coloidal, los primeros que revisaremos son los *diagramas de arresto dinámico*. Metodológicamente, este diagrama nos ayudará a identificar si el sistema de interés se encuentra en un estado fluido o arrestado, es decir, podremos determinar las condiciones para las que el sistema atraviesa la transición vítrea.

Para obtener estos diagramas, iniciamos calculando los límites asintóticos a tiempos largos para el sistema de ecuaciones 2.10, y obtenemos una ecuación autoconsistente que nos proporciona la longitud de localización del sistema como función del factor de estructura estático

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{6\pi^2 n} \int_0^\infty dk k^4 \frac{[S(k) - 1]^2 \lambda^2(k)}{[\lambda(k)S(k) + k^2\gamma][\lambda(k) + k^2\gamma]}, \quad (3.2)$$

donde  $\gamma$  es el cuadrado de la longitud de localización. Este parámetro nos ayuda a determinar si el sistema que estudiamos es fluido o, por el contrario, se encuentra arrestado. Para determinar esto último, se tiene la siguiente condición

$$\gamma = \begin{cases} \text{Valor infinito} & \rightarrow \text{ fluido,} \\ \text{Valor finito} & \rightarrow \text{ arrestado.} \end{cases} \quad (3.3)$$

En otras palabras, los valores de  $\gamma$  nos dicen si el sistema es un fluido o un vidrio, cabe mencionar que la presente formulación es una teoría de equilibrio y por lo tanto no tiene la capacidad de hacer una descripción adecuada de la fenomenología de un vidrio, pues al tratarse de un sistema fuera del equilibrio termodinámico, este cambia continuamente; sin embargo, el primer vistazo que nos proporciona la SCGLE es de suma utilidad para posteriormente estudiar estos sistemas desde su extensión fuera del equilibrio termodinámico, el cual está fuera del alcance de esta tesis.

Dentro del script que preparemos para obtener la longitud de localización, debemos de añadir la siguiente operación sobre el input  $I$

```
gamma = longitud_de_localizacion(I)
```

Para un sistema de esferas duras, si los valores de la fracción de volumen son menores a 0,582 se desplegó en el REPL<sup>1</sup> de Julia

```
|-----|-----| <- 100%
|Fluid | ¡Listo!
```

por otro lado, para valores de  $\phi$  iguales o mayores a 0.582 se desplegaba la siguiente información

```
|-----|-----| <- 100%
|#####Glass | ¡Listo!
```

no solo esto, sino que la variable  $\gamma$  se pudo almacenar como función de la fracción de volumen.

En la figura 3.2 se graficó el inverso del cuadrado de la longitud de localización ( $1/\gamma(\phi)$ ) en función de la fracción de volumen, esto con la finalidad de tener una mejor imagen sobre lo que sucede con nuestro sistema. Nótese que conforme la fracción de volumen tiende a valores muy grandes, la longitud de localización es menor al diez por ciento del tamaño de la partícula.

Considerando la ecuación 3.3, si tomamos su inversa, vemos que para un sistema fluido el valor de  $\frac{1}{\gamma}$  es 0, mientras que para un sistema arrestado la función será muy grande ( $1/\gamma \rightarrow \infty$ ). En términos generales, la longitud de localización es una medida que nos indica cuanto se desplazó la partícula trazadora respecto a su posición inicial en el medio;  $\gamma$  depende implícitamente de la fracción de volumen, a través del factor de estructura estático, por lo cual para valores pequeños ( $\phi < 0,582$ ) la función tiende a infinito, por otro lado, para valores grandes ( $\phi \geq 0,582$ ) tenemos que  $\gamma$  es muy pequeña, de forma que su inversa crece.

La longitud de localización está relacionada con otra variable muy importante que nos permite entender el comportamiento de los sistemas coloidales, hablamos del *desplazamiento cuadrático medio*  $W(\tau)$ . Se puede pensar en  $W(\tau)$  como el recorrido promedio que puede tener una partícula en su medio, esta idea quedará más clara con ayuda de la figura 3.4, en donde se presentan distintas

---

<sup>1</sup>Read-eval-print loop, el cual es un entorno de interacción que suele estar instalado en lenguajes interpretados como Python o Javascript.

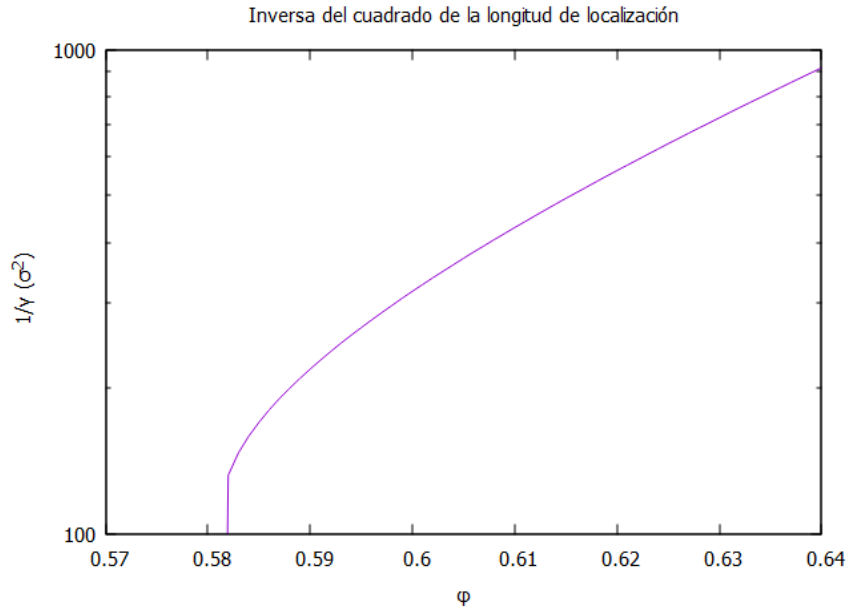


Figura 3.2: Inverso de la longitud de localización para valores de  $\phi$  a partir de 0.58 a 0.64, ya que para fracciones de volumen menores la función es cero y para el caso contrario la función diverge. La longitud de localización se encuentra escalada en términos del diámetro de las partículas, por lo que el valor más bajo mostrado de 100 representa el 10% de la longitud del diámetro de las partículas coloidales. Se ocupó la escala logarítmica para el eje vertical.

curvas que corresponden al desplazamiento cuadrático medio en diferentes fracciones de volumen a través del tiempo de correlación ( $W = W(\tau; \phi)$ ).

Esta función depende también de la fracción de volumen (implícitamente) pues cuando  $\phi$  toma valores pequeños (menores a 0,5) el desplazamiento cuadrático medio es mucho mayor que si  $\phi \geq 0,5$ , pues para estos intervalos la función tiende a valores proporcionales a la longitud de localización. Este comportamiento se debe a que cuando  $\phi$  es pequeño se tiene más espacio por donde se pueden trasladar las partículas antes de chocar con otras, contrario a que si  $\phi$  es muy grande. Esto se representa más adelante.

### 3.3. Propiedades dinámicas de sistemas coloidales

Para obtener propiedades que describen la dinámica coloidal a resolución temporal, añadimos al script la siguiente operación sobre el input  $I$

```
# SCGLE(I::Input_SCGLE, k_cut::Real)
tau, Fs, F, Delta_zeta, Delta_eta, D, W = SCGLE(I, 2*pi)
```

donde el  $2\pi$  es un corte en el vector de onda para monitorear con facilidad el comportamiento de las funciones de dispersión intermedias. Como resultado, esta función nos regresa la evolución dinámica de las siguientes variables:

$\tau$  : Tiempo de correlación.  
 $F_S$  : Auto-Función de dispersión Intermedia.  
 $F$  : Función de dispersión Intermedia.  
 $\Delta\zeta$  : Función de memoria asociada a la fricción del sistema.  
 $\Delta\eta$  : Función de respuesta viscosa.  
 $D$  : Coeficiente de difusión a tiempos largos.  
 $W$  : Desplazamiento cuadrático medio.

Hasta ahora, los fragmentos de código mostrados corresponden a una sola fracción de volumen, sin embargo, los resultados que se presentan en este trabajo muestran curvas para varios valores. Si se desea revisar el código que se implementó para automatizar el proceso de obtención de datos se puede revisar el apéndice correspondiente a este capítulo.

En la figura 3.3 se compara la auto-función de dispersión intermedia ( $F_S(\tau; \phi)$ ) y la función de dispersión intermedia ( $F(\tau; \phi)$ ) en distintas fracciones de volumen. Aunque las gráficas parecen distintas, podemos observar que tienen un comportamiento bastante similar, pues para  $\phi < 0,500$ , el tiempo de correlación de nuestro sistema es menor que 1. Por otro lado, para  $\phi \geq 0,500$  los tiempos de correlación aumentan considerablemente. En ambas figuras se puede observar el mismo comportamiento para  $\phi = 0,580$ , esto nos da una idea de lo que sucede antes de a transición vítrea, pues el tiempo de correlación toma valores muy grandes ( $\tau > 10^3$ ). Para valores iguales o mayores a 0.582 vemos que el tiempo de correlación tiende a infinito, es decir  $\tau \rightarrow \infty$ .

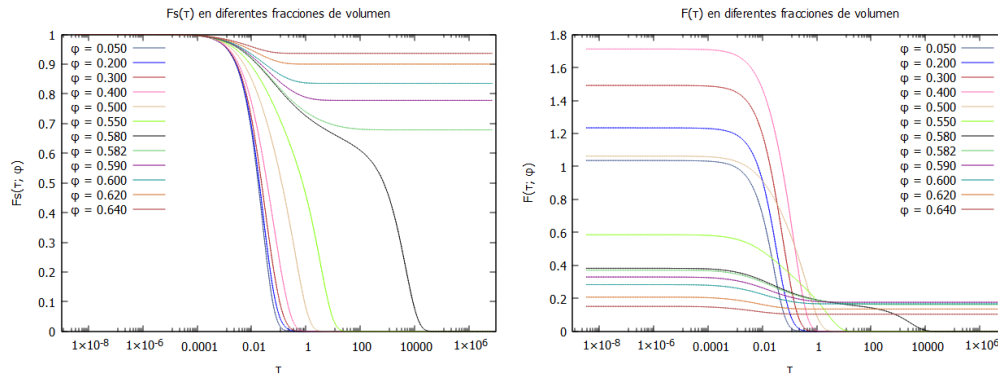


Figura 3.3: La auto-función de dispersión intermedia (izquierda) mide las fluctuaciones que tiene la partícula trazadora con su medio durante el tiempo de correlación del sistema, por ello las curvas tienen un máximo en 1; contrario a la segunda gráfica (derecha) que muestra las fluctuaciones de la partícula trazadora con respecto a las demás partículas coloidales en el tiempo de correlación, de esta apreciamos que para fracciones de volumen muy cercanas a 0 y 0.500 el valor de  $F(\tau; \phi) \approx 1$ , por otro lado, para fracciones de volumen mayores a 0.500 las curvas son cada vez más pequeñas hasta  $\phi = 0,64$  que se encuentra por debajo de  $F(\tau; \phi) = 0,2$ .

En la figura 3.4 mostramos el desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo de correlación para diferentes fracciones de volumen. Observamos consistencia entre el comportamiento de estas curvas con la longitud de localización. Para valores finitos de la longitud de localización ( $\phi < 0,582$ ), el desplazamiento cuadrático medio crece en el tiempo; por otro lado, para fracciones de volumen grandes el desplazamiento cuadrático medio desarrolla un plateau a tiempos largos, el cual decrece si la fracción de volumen aumenta. La altura de este segmento y la longitud de localización es la misma, pero obtenida por dos métodos diferentes.

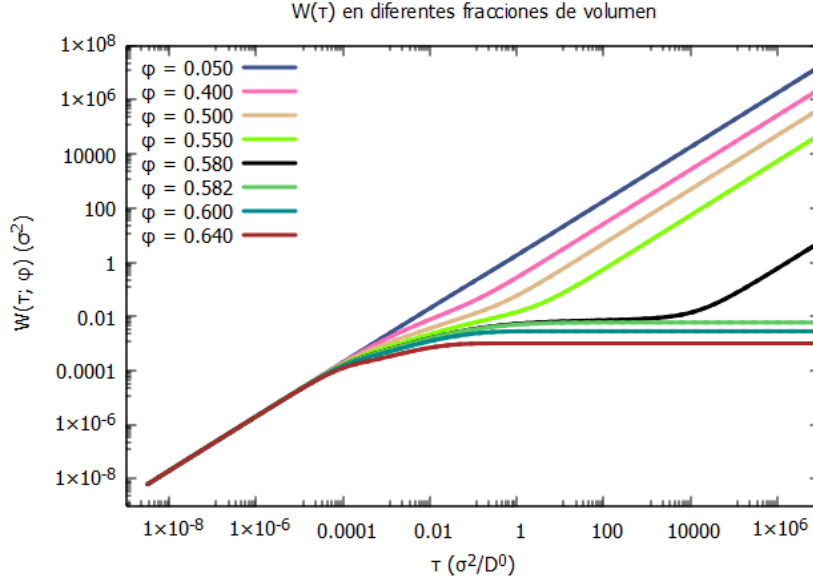


Figura 3.4: En la siguiente imagen se muestra el *desplazamiento cuadrático medio* como función del tiempo de correlación  $\tau$  en escala logarítmica.

### 3.4. Relación de Stokes

Las propiedades que más nos interesan estudiar en este proyecto son la función de memoria  $\Delta\zeta$  y la respuesta viscosa  $\Delta\eta$  la cual, a diferencia de la primera, no es un elemento intrínseco del sistema de ecuaciones 2.10, sino que surge del estudio de la correlación de una propiedad conocida como tensor de estrés, también se conoce a este tipo de relaciones como de Green-Kubo [14]. En términos de las propiedades obtenidas de la SCGLE se tiene [20]

$$\Delta\eta(\tau) = \frac{k_B T}{60\pi^2} \int_0^\infty dk k^4 \left[ \frac{d}{dk} \ln S(k) \right]^2 \left[ \frac{F(k, \tau)}{S(k)} \right]^2. \quad (3.4)$$

El coeficiente de fricción y la viscosidad total del sistema suelen estar asociadas a través de la fórmula de Stokes; para una partícula esférica de diámetro  $\sigma$  inmersa en un medio con viscosidad de corte  $\eta^0$ , se escribe como

$$\zeta^0 = 3\pi\sigma\eta^0 \quad (3.5)$$

donde  $\zeta^0$  es el coeficiente de fricción del medio con la partícula y es la misma que aparece en la ecuación generalizada de Langevin(2.7).

En la figura 3.5 podemos ver y comparar el comportamiento de  $\Delta\eta$  y  $\Delta\zeta$  en función del tiempo de correlación en diferentes fracciones de volumen. Para un sistema que no se encuentra arrestado, ambas funciones, decaen a cero en un tiempo finito, mientras que para valores mayores a 0,582 ambas cantidades se saturan y generan un plateau.

Propiedades como la movilidad y la viscosidad de bulto se relacionan con estas cantidades a través de relaciones como

$$\eta = \eta^0 + \int_0^\infty d\tau \Delta\eta(\tau) \quad (3.6)$$

para la viscosidad y para el inverso de la movilidad tenemos

$$b^{-1} = \zeta = \zeta^0 + \int_0^\infty d\tau \Delta\zeta(\tau), \quad (3.7)$$

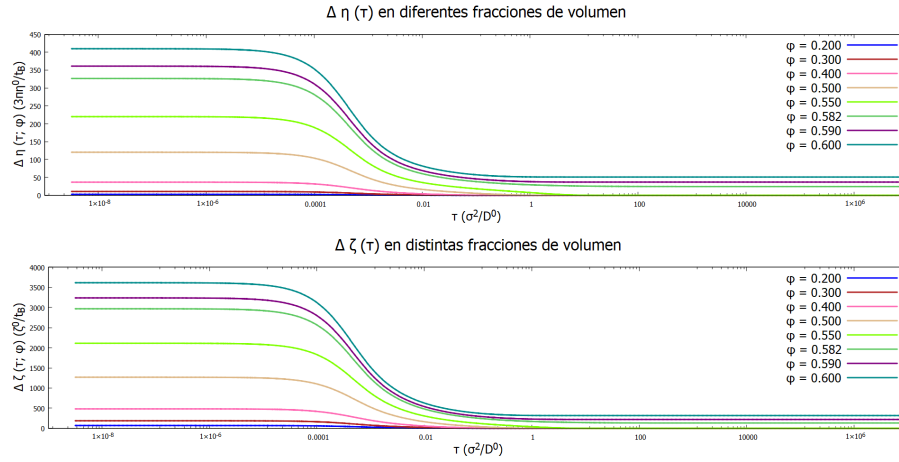


Figura 3.5: Respuesta viscosa  $\Delta\eta$  (arriba) y función de memoria  $\Delta\zeta$  (abajo). Para valores de  $\phi < 0,500$  se observa que las curvas tienden muy rápido a 0, mientras que para  $0,500 \leq \phi < 0,582$  ambas funciones exhiben una mayor respuesta y, por lo tanto, necesitan un mayor tiempo de correlación para decaer a 0; por otro lado, para  $0,582 \leq \phi \leq 0,600$  la respuesta viscosa y la función de memoria aumentan notablemente y el tiempo de correlación que necesitan para relejarse tiende a valores muy altos ( $\tau \rightarrow \infty$ ), lo cual se esperaría observar cuando el sistema se vuelve arrestado, es decir, pasa a la fase vítrea.

que es la razón entre los coeficientes de difusión a tiempos largos y tiempos cortos ( $b = D^L/D^0$ ). Para obtener estas funciones se realizó una integral numérica aproximando el resultado en cada fracción de volumen. El método que se utilizó para obtener estas aproximaciones parte de la idea de las sumas de Riemann, siendo  $\tau$  nuestra variable independiente y  $\Delta\eta(\tau)$  (o  $\Delta\zeta(\tau)$ , según sea el caso) la variable dependiente, podemos encontrar el área debajo de las curvas pensando en nuestra colección de datos como los puntos que conforman una partición del intervalo de integración para segmentar estas funciones. Partiendo de esta idea la resta  $\tau_{i+1} - \tau_i$  (con  $i = 1, 2, \dots, N$ , siendo  $N$  el número de datos que se tienen) se puede entender como la base de un rectángulo y al término  $\frac{\Delta\eta(\tau_i) + \Delta\eta(\tau_{i+1})}{2}$  como la altura (se hace un promedio entre el valor que corresponde a  $\Delta\eta(\tau_i)$  y  $\Delta\eta(\tau_{i+1})$ , ya que de esta manera se toma un valor medio entre el máximo y mínimo local de nuestras funciones), de esta forma el área que buscamos será la multiplicación entre ambas cantidades. Este proceso se muestra con más detalle en el apéndice D.

En la figura 3.6 se graficó el resultado que se obtuvo después de integrar a  $\Delta\eta$  y  $\Delta\zeta$ .

Ambas cantidades nos muestran la respuesta que tiene el sistema ante fuerzas externas; se observa que a mayor fracción de volumen tendremos una mayor respuesta viscosa y de fricción, ya que en esos estados existe una mayor cantidad de partículas suspendidas, por lo tanto, hay mayor interacción dentro del sistema. Para fracciones de volumen muy pequeñas la fricción toma un papel fundamental debido a la interacción de las partículas con el medio.

Si nos situamos en el extremo de altas fracciones de volumen, cerca de  $\phi = 0,6$ , observamos un comportamiento asintótico debido a que nos encontramos en un estado arrestado, pues la transición vítrea sucede en  $\phi = 0,582$ , además de que el sistema está llegando al máximo RCP<sup>2</sup>.

Realizando el cociente entre estas dos variables, podemos observar el comportamiento de  $\zeta$  con respecto a  $\eta$ .

<sup>2</sup>Random Close Packing (RCP) es un parámetro muy utilizado para caracterizar la máxima fracción de volumen que pueden ocupar las partículas de un sistema. Este puede variar dependiendo del sistema que se estudie, un aspecto muy importante a considerar es si el sistema está, o no, ordenado y de qué forma. Experimental y computacionalmente (por medio de simulaciones) se ha obtenido que para sistemas desordenados de esfera dura el RCP es alrededor del 64%.

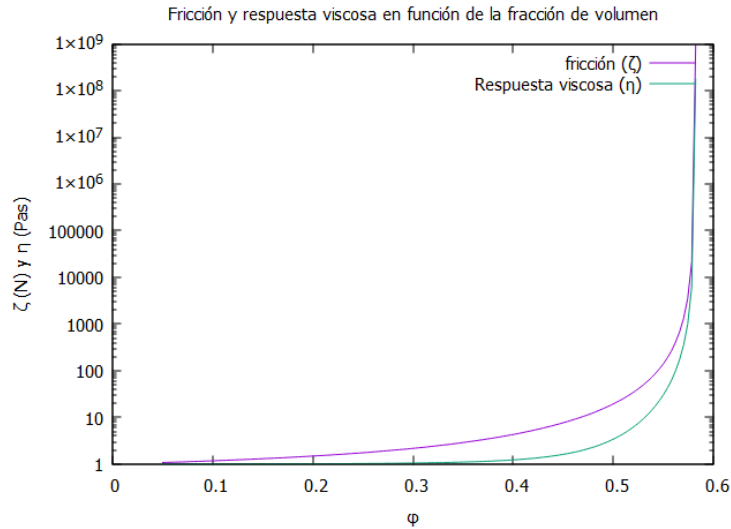


Figura 3.6: Estas curvas son válidas para un sistema de esferas duras y en ausencia de interacciones hidrodinámicas.  $\eta(\phi)$  y  $\zeta(\phi)$  dependen explícitamente de la fracción de volumen.

Creando una nueva función dentro de nuestro código (en esta caso se le asignó el nombre de  $Co(\zeta, \eta)$ ) durante el ciclo se obtuvieron los valores necesarios correspondientes a cada fracción de volumen. La figura 3.7 nos muestra cómo se relacionan estas dos variables después de obtener su cociente.

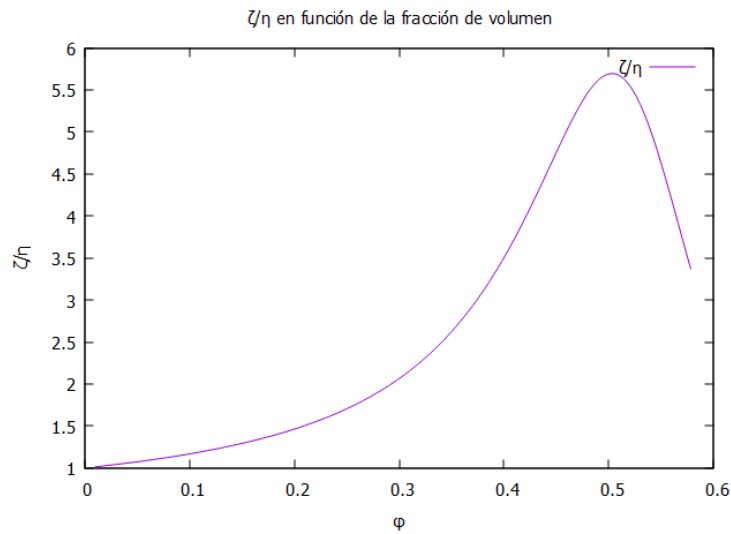


Figura 3.7: El cociente de la fricción entre la respuesta viscosa del sistema nos da una idea de cómo están relacionadas estas dos propiedades en función de la fracción de volumen. A bajas fracciones de volumen vemos una respuesta lineal, en la región intermedia la curva se acerca a una función exponencial y a altas fracciones de volumen tiene un máximo y después decae.

Lo primero que podemos notar del cociente entre la fricción y la viscosidad total del sistema es que, en general, la curva muestra un comportamiento exponencial para valores intermedios de la

fracción de volumen (entre 0.1 y 0.4); sin embargo, para valores extremos esta tendencia se pierde.

En el extremo de bajas fracciones de volumen ( $\phi < 0,1$ ), la función se empieza a comportar de manera lineal; en esta zona es válida la ecuación de *Stokes-Einstein* para la difusión (2.1), esto se debe a que las funciones de fricción y la respuesta viscosa son muy parecidas, mientras que a mayor fracción de volumen las funciones se van diferenciando.

Por otro lado, para la región de altas fracciones de volumen, la función crece más lentamente alrededor de  $\phi = 0,5$ , hasta tener un máximo local y posteriormente decaer debido a que la viscosidad comienza a crecer notablemente entre los valores de 0.4 y 0.5 de  $\phi$ .



## Capítulo 4

# Reología de un sistema coloidal

Hasta este momento hemos obtenido las propiedades de transporte y algunas propiedades reológicas, como la viscosidad y la fricción, del sistema. Para lograrlo, partimos de ideas básicas sobre la estructura y la estadística de este tipo de sistemas (capítulo 1 y 2). En el capítulo anterior mostramos estas propiedades y analizamos los datos recopilados por el repositorio. En este capítulo, se realizará la descripción reológica de un sistema coloidal de esferas duras a partir de los datos recopilados en el capítulo 3, principalmente, con los obtenidos para la función de respuesta viscosa. Para finalizar, se obtendrá el módulo visco-elástico para, posteriormente, compararlo con los resultados experimentales del equipo de Yu Ho Wen [26] y el de Siebenbürger [23].

### 4.1. Viscosidad de un sistema coloidal

Para obtener la viscosidad de un sistema coloidal se usará la definición que se mostró en el capítulo 3, la ecuación 3.4, esta definición fue dada por Banchio, Nägele y Bergenholtz [20] y se encuentra en términos de la función de dispersión intermedia y el factor de estructura estático. Con el fin de hacer una descripción normalizada con respecto a la viscosidad del solvente  $\eta^0$  y el tiempo de difusión Browniano  $t_B = \sigma^2/D^0$  reescribimos como

$$\Delta\eta^*(\tau) = \frac{\Delta\eta(\tau)t_B}{\eta^0} = \frac{k_B T \sigma^2}{60\pi^2 \eta^0 D^0} \int_0^\infty dk k^4 \left[ \frac{d}{dk} \ln S(k) \right]^2 \left[ \frac{F(k, \tau)}{S(k)} \right]^2, \quad (4.1)$$

y al tomar en consideración la relación de Stokes-Einstein (2.1),  $D^0 = \frac{K_B T}{3\pi\eta^0\sigma}$ , obtenemos finalmente

$$\Delta\eta^*(\tau) = \frac{1}{20\pi} \int_0^\infty dk^* k^{*4} \left[ \frac{d}{dk^*} \ln S^*(k^*) \right]^2 \left[ \frac{F^*(k^*, \tau^*)}{S^*(k^*)} \right]^2. \quad (4.2)$$

donde  $k^* = k\sigma$ ,  $S^*(k^*) = S(k^*/\sigma)$  y  $S^*(k^*, \tau^*) = F(k^*/\sigma, \tau^*t_B)$ . En adelante, y por simplicidad usaremos una notación sin asterisco  $X^* \rightarrow X$ .

### 4.2. Límite diluido

Como primer paso, haremos una aproximación a bajas densidades donde las interacciones entre partículas coloidales son despreciables y en consecuencia la ecuación 2.10 se reduce a

$$\begin{aligned} \Delta\zeta(\tau) &= 0 \\ F_s(k, z) &= \frac{S(k)}{z + k^2 D^0} \\ F(k, z) &= \frac{S(k)}{z + k^2 D^0 S^{-1}(k)} \end{aligned}$$

y para evaluar la ecuación 4.2, realizamos la transformada inversa de Laplace para obtener

$$\Delta\eta(\tau) = \frac{1}{20\pi} \int_0^\infty dk k^4 \left[ \frac{d}{dk} \ln S(k) \right]^2 e^{-2k^2 S^{-1}(k)\tau}. \quad (4.3)$$

Este último resultado es, en un principio, la ecuación que buscamos, ya que nos proporciona mucha información sobre el sistema; sin embargo, esta forma resulta ser muy poco práctica ya que es difícil de interpretar, por ello es que nos valdremos de una herramienta matemática que nos permita visualizar nuestro sistema en otro dominio.

De manera experimental, la forma de medir esta cantidad es a partir de deformaciones de muy baja amplitud de una muestra de material y se hace en un rango de frecuencias. El análisis de este tipo de relación estrés-deformación se escribe en el espacio de Fourier-Laplace

$$\begin{aligned} \mathcal{F}\{\Delta\eta\} &= \Delta\eta(\omega) = \frac{1}{20\pi} \int_0^\infty dk k^4 \left[ \frac{d}{dk} \ln S(k) \right]^2 \left[ \int_0^\infty e^{-(2k^2 S^{-1}(k)+i\omega)\tau} d\tau \right] = \\ &= \Delta\eta(\omega) = \frac{1}{10\pi} \int_0^\infty dk k^4 \left[ \frac{d}{dk} \ln S(k) \right]^2 \left[ \frac{1}{-(2k^2 S^{-1}(k) + i\omega)} e^{-(2k^2 S^{-1}(k)+i\omega)\tau} \right]_{\tau=0}^{\tau=\epsilon \rightarrow \infty} = \\ &= \frac{1}{20\pi} \int_0^\infty dk k^4 \left[ \frac{d}{dk} \ln S(k) \right]^2 \frac{1}{2k^2 S^{-1}(k) + i\omega}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Por propiedades de los números complejos, podemos escribir la ecuación 4.4 como:

$$\Delta\eta(\omega) = \frac{1}{20\pi} \int_0^\infty dk \left[ \frac{d}{dk} \ln S(k) \right]^2 \frac{k^4}{4k^4 S^{-1}(k) + \omega^2} (2k^2 S^{-1}(k) - i\omega). \quad (4.5)$$

De esta forma, es más sencillo separar la ecuación 4.5 en su parte real y su parte imaginaria

$$Re\{\Delta\eta(\omega)\} = \frac{1}{10\pi} \int_0^\infty dk \left[ \frac{d \ln S(k)}{dk} \right]^2 \frac{k^6 S^{-1}(k)}{4k^4 S^{-1}(k) + \omega^2}, \quad (4.6a)$$

$$Im\{\Delta\eta(\omega)\} = -\frac{1}{20\pi} \int_0^\infty dk \left[ \frac{d \ln S(k)}{dk} \right]^2 \frac{k^4 \omega}{4k^4 S^{-1}(k) + \omega^2}. \quad (4.6b)$$

Con estos resultados podemos comenzar con el análisis de la viscosidad. Para empezar, haremos el tratamiento a bajas densidades, donde nuestro sistema es bien comportado, para comprobar los resultados que obtuvimos al solucionar las ecuaciones 4.6 de manera numérica. Computacionalmente hablando, se implementó un código que utiliza los datos obtenidos previamente de  $\Delta\eta$  (mencionados en el capítulo anterior) para solucionar las ecuaciones; para obtener los resultados se consideró a la integral como si fuese una suma discreta de rectángulos con base igual a la diferencial de  $k$  y una altura de  $\frac{a_{i+1} \frac{d \ln S(k_{i+1})}{dk} + a_i \frac{d \ln S(k_i)}{dk}}{2}$  (donde  $a$ , en este caso, expresa los demás términos dentro de la integral, ya sea de la parte real o imaginaria). Además, las derivadas se trataron a partir de su definición de límite para posteriormente solucionarlas con un método numérico (si se desea saber más acerca del método utilizado se puede consultar el apéndice E). El código que se implementó para obtener los valores reales e imaginarios de  $\Delta\eta * (\omega)$  se encuentra en el apéndice F. En la figura 4.1 se muestran los resultados obtenidos al solucionar las ecuaciones 4.6a (línea sólida) y 4.6b (puntos).

La parte imaginaria y real de la viscosidad del sistema (figura 4.1) fueron modeladas por separado (como lo indica las ecuaciones 4.6) en función de la frecuencia, cuyas unidades son  $rad/s$ . Sin embargo, este proceso se puede facilitar y simplificar gracias al repositorio para resolver las ecuaciones de la teoría SCGLE[21] que hemos ocupado desde el inicio. Como se mencionó en el

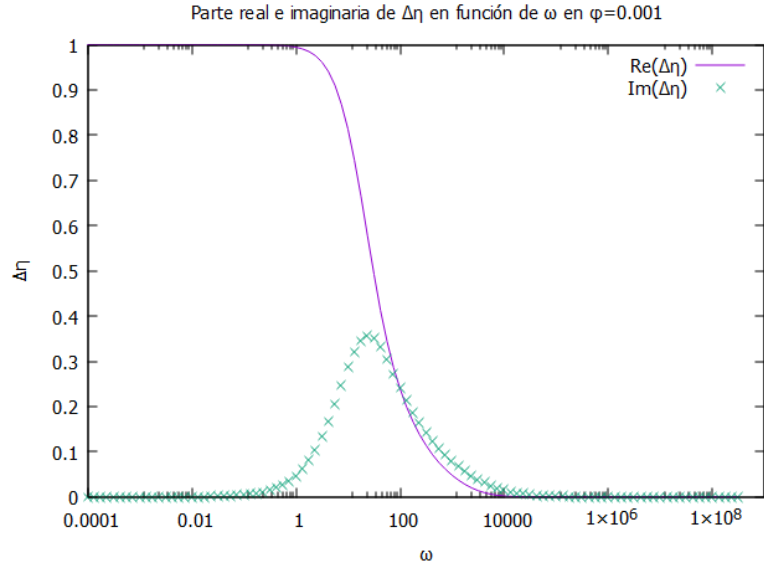


Figura 4.1:  $\Delta\eta$  en función de  $\omega$  ( $rad/s$ ), se usó una fracción de volumen de 0.001, ya que para estos casos nuestro sistema es un gas, por lo cual obtenemos curvas bien comportadas. Se graficó en escala logarítmica.

capítulo 3, una de las variables de la evolución dinámica que nos regresa el repositorio es la función de respuesta viscosa o  $\Delta\eta$  en función del tiempo de correlación y de la fracción de volumen, por lo cual podemos obtener los mismos resultados mostrados en la figura 4.1 realizando la transformada de Fourier-Laplace a los datos que ya nos arrojó el propio programa.

Recordando que la transformada de Fourier-Laplace de una función  $f(x)$  está dada por la expresión

$$\mathcal{F}(f(x)) = \hat{f}(\omega) := \int_0^{\infty} f(x)e^{-i\omega x} dx, \quad (4.7)$$

de forma que basta con sustituir  $f(x)$  por  $\Delta\eta(\tau)$ ,

$$\Delta\hat{\eta}(\omega) = \Delta\eta(\omega) = \int_0^{\infty} \Delta\eta(\tau)e^{-i\omega\tau} d\tau. \quad (4.8)$$

Solucionar esta ecuación nos dará los mismos resultados que las ecuaciones 4.6. La solución numérica de la ecuación 4.8 se puede ver en el anexo G. En la figura 4.2 podemos apreciar una comparación entre los resultados obtenidos de las ecuaciones 4.6 y 4.8.

Lo primero que podemos observar es que los dos métodos nos entregan resultados muy similares; en frecuencias bajas los datos son idénticos, sin embargo, para frecuencias relativamente altas, después del máximo de la función, la solución numérica (dada por la ecuación 4.8) presenta una gran cantidad de ruido.

Este resultado funciona como una primera aproximación de lo que necesitamos, por lo cual se optó por emplear este método para obtener los resultados en las siguientes fracciones de volumen. En la figura 4.3 se compilan las gráficas de  $\Delta\eta$  vs  $\omega$  en diferentes fracciones de volumen ( $\phi = 0, 1, 0, 2, 0, 3, 0, 4, 0, 5, 0, 55, 0, 58$ ). Los resultados fueron normalizados, ya que para cada valor de  $\phi$  las gráficas se encontraban a distintas alturas, lo que dificultaba observar y comparar sus conductas.

El ruido que aparece en las gráficas no es deseable, pues interfiere con lo predicho en la teoría. Gracias a la primera prueba que se realizó con el límite diluido y la fracción de volumen más baja ( $\phi = 0,001$ ), se tiene una idea clara acerca del comportamiento de  $Re(\Delta\eta(\omega))$  y  $Im(\Delta\eta(\omega))$ . Para

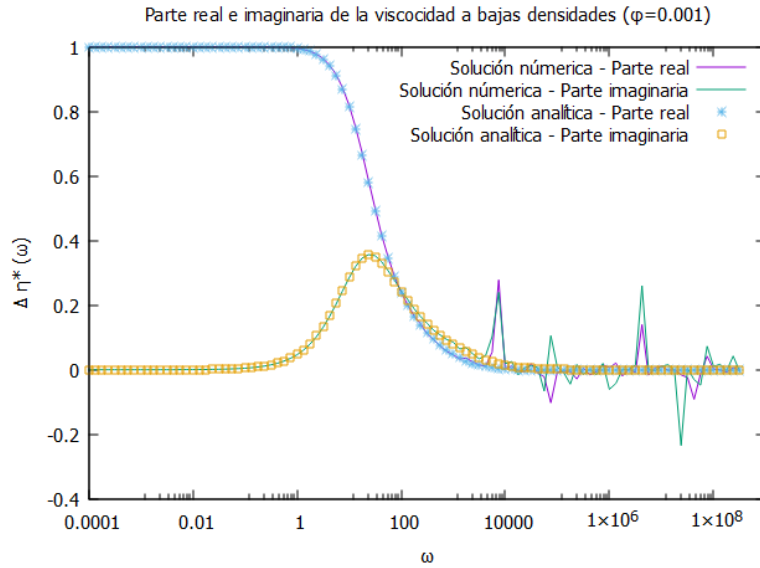


Figura 4.2: Comparación de la solución numérica y la solución analítica de la parte real e imaginaria de  $\Delta\eta(\omega)$  en una fracción de volumen de 0.001.

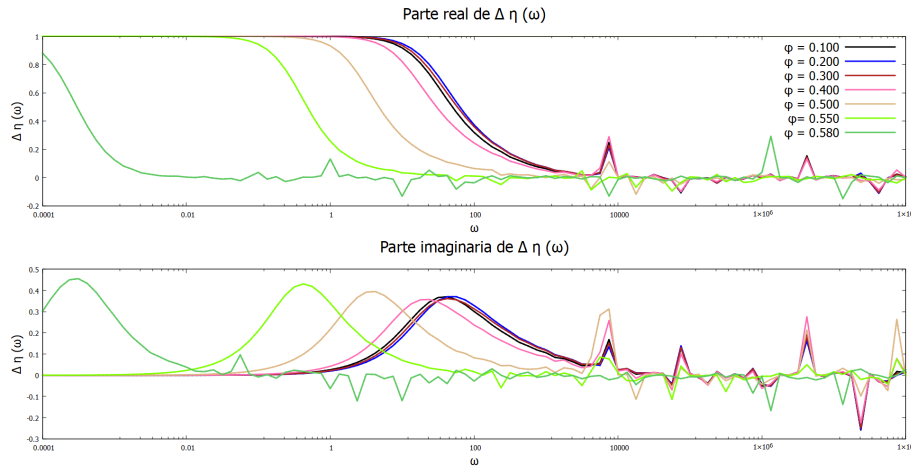


Figura 4.3: Se separó la parte real (arriba) y la parte imaginaria (abajo) de  $\Delta\eta$  en función de  $\omega$  ( $rad/s$ ). Para valores de  $\phi$  entre 0.1 y 0.4 las curvas son muy parecidas y se encuentran cerca unas de las otras, por otro lado, a partir de  $\phi = 0,5$  las curvas se separan y recorren al lado derecho, este comportamiento es mayor conforme nos acercamos a la transición vítrea ( $\phi = 0,582$ ).

eliminar estas fluctuaciones indeseables se realizaron correcciones una a una de cada  $\Delta\eta(\omega)$  en las distintas fracciones de volumen (para saber más acerca de este proceso se puede revisar el apéndice H). En la figura 4.4 observamos las correcciones impuestas a las gráficas de la figura 4.3.

Aunque las correcciones hechas aún muestran ciertos bordes indeseables, estos resultados son suficientemente buenos como aproximaciones, además, podemos continuar con el análisis para obtener el módulo  $G$ .

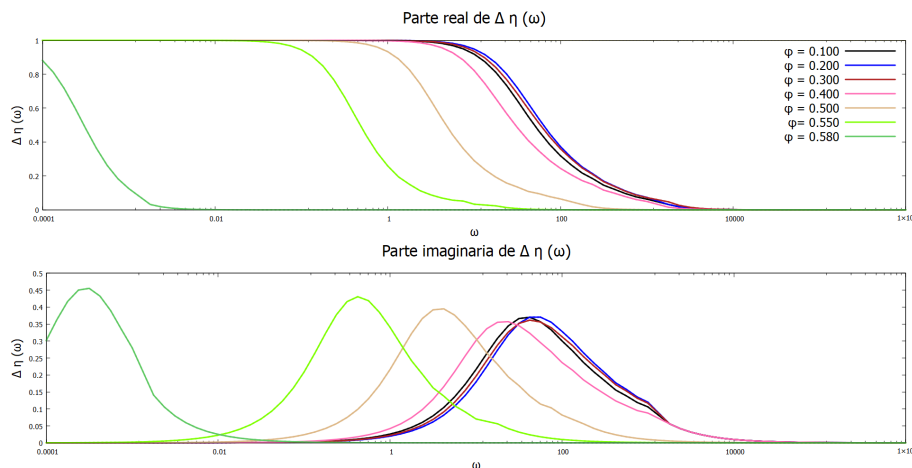


Figura 4.4: Corrección realizada a la parte real e imaginaria de  $\Delta\eta(\omega)$ .

### 4.3. Obtención del módulo visco-elástico $G$

Retomemos el modelo de Maxwell (visto en el primer capítulo) para obtener una expresión del módulo visco-elástico. La ecuación 1.15 puede escribirse como:

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\xi}{\eta}\sigma = \xi \frac{d\epsilon}{dt}. \quad (4.9)$$

Ocupando el factor integrante  $\rho = e^{\int \frac{\xi}{\eta} dt}$  y haciendo un par de consideraciones sobre su valor inicial, podemos reescribir la ecuación de forma integral.

$$\sigma(t) = \xi\epsilon + \int_0^t \xi e^{\frac{\xi}{\eta}(t-t')} \frac{d\epsilon}{dt'} dt'. \quad (4.10)$$

De esta forma podemos definir al módulo  $G$  como

$$G(t' - t) = \xi e^{\frac{\xi}{\eta}(t'-t)} \quad (4.11)$$

por lo tanto, la ecuación 4.10 quedaría como:

$$\sigma(t) = \xi\epsilon + \int_0^t G(t' - t) \frac{d\epsilon}{dt'} dt'. \quad (4.12)$$

Reescribiendo esta función de memoria en términos del tiempo característico del material ( $\tau = \frac{\xi}{\eta}$ ) y la frecuencia de deformación ( $\omega$ ), se tiene que es una cantidad compleja,  $G(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ , donde

$$G'(\omega) = \frac{(\tau\omega)^2}{(\tau\omega)^2 + 1} \xi, \quad (4.13a)$$

$$G''(\omega) = \frac{\tau\omega}{(\tau\omega)^2 + 1} \xi. \quad (4.13b)$$

En la figura 4.5 podemos apreciar la representación gráfica de la parte real e imaginaria del módulo visco-elástico ( $G$ ).

El comportamiento de las componentes del módulo  $G$  nos dicen mucho acerca del comportamiento del material, por lo cual son de gran interés en distintos experimentos, como la caracterización de materiales o el control de calidad.

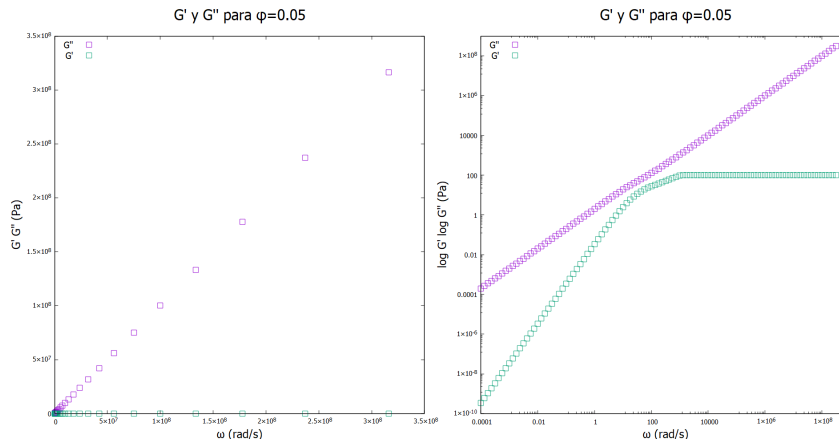


Figura 4.5: Se obtuvo el módulo de visco-elasticidad para una fracción de volumen de 0.05. Ambas curvas pertenecen al mismo resultado, la figura del lado derecho está en escala lineal, mientras que en la del lado izquierdo fue graficada en escala logarítmica. Esto es lo que se espera obtener para valores mayores de  $\phi$ .

Por un lado, una de las componentes muestra un comportamiento de tipo sólido y está relacionado con el resorte en el modelo de Maxwell, a esta se le denomina “módulo de almacenamiento” ( $G'$ ); por otro lado, el “módulo de pérdida” ( $G''$ ) describe el comportamiento de tipo líquido y se relaciona con el disipador de energía dentro del modelo.

Algo interesante a señalar sobre el módulo visco-elástico es que se puede apreciar un comportamiento cualitativo general independientemente de la fracción de empaquetamiento siempre y cuando se tenga un rango de frecuencias lo suficientemente amplio [2]. Por supuesto, los valores exactos de  $G'$  y  $G''$ , así como su correspondencia con  $\omega$ , serán diferentes dependiendo del experimento o el análisis que se realice.

En la figura 4.6 podemos apreciar dicho comportamiento general.

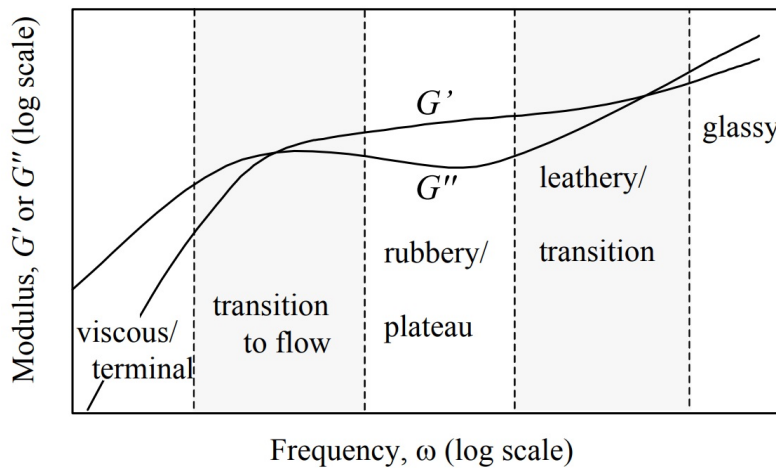


Figura 4.6: Comportamiento general de  $G'$  y  $G''$  dividido en diferentes zonas del espectro visco-elástico. Imagen recuperada del libro “A HANDBOOK OF ELEMENTARY RHEOLOGY” de Howard A. Barnes[2]

Notemos que las componentes del módulo  $G$  se encuentran en cinco zonas diferentes del espectro

viscoso. Cada una de estas zonas nos dicen la fase en la que se encuentra el sistema que estudiemos, así como las características y propiedades que podríamos esperar. A continuación, se hará una breve mención de las zonas.

- **Región viscosa o terminal.** En esta región predomina la componente  $G'$  y prevalece el comportamiento viscoso. Todos los materiales cuentan con esta región, sin embargo, en el caso de los sólidos, la fluencia es tan baja que solo puede ser captada a frecuencias muy pequeñas, provocando que sea muy difícil de detectar. A frecuencias muy bajas se puede apreciar que  $G''$  tiene un comportamiento lineal, mientras que  $G'$  es cuadrática.
- **Transición a flujo.** En esta región apreciamos el primer cruce que existe entre ambas componentes del módulo  $G$ . Se le conoce como transición a flujo ya que, en altas frecuencias (después del cruce entre componentes cuando  $G' > G''$ ) domina el comportamiento elástico, mientras que la componente de pérdida, que describe el comportamiento viscoso, se vuelve insignificante.
- **Región gomosa o *plateau*.** En esta región predomina el comportamiento elástico.
- **Región de transición o *leathery*.** En esta región observamos nuevamente otro cruce entre las componentes del módulo. Aquí,  $G''$  crece más rápido que  $G'$  hasta lograr sobrepasarlo.
- **Región vítrea.** A frecuencias muy altas podemos encontrar la región vítrea. En esta sección vemos que la componente  $G''$  continúa creciendo mucho más rápido que  $G'$ .

En este trabajo observaremos las primeras cuatro regiones, ya que es lo único que nos permite obtener la teoría dentro del equilibrio termodinámico, para poder explorar la región vítrea debemos de ocupar una teoría fuera del equilibrio<sup>1</sup>.

Al hablar de la viscoelasticidad de un sistema coloidal, tenemos propiedades que caracterizan al sistema, siendo la parte real e imaginaria de la viscosidad total, también llamada viscosidad dinámica,  $\eta(\omega)$  (que es la transformada de Fourier-Laplace de  $\eta(\tau)$ ) una de las más importantes. Esta propiedad está relacionada con el módulo visco-elástico de manera directa, por lo cual en lugar de ocupar las ecuaciones 4.13, podemos aplicar la siguiente:

$$G(\omega) = i\omega\eta(\omega). \quad (4.14)$$

Esta es de suma utilidad si ya contamos con dicha información. Por su parte,  $\eta(\omega)$  puede escribirse como:

$$\eta(\omega) = \int_0^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} \eta(\tau), \quad (4.15)$$

con

$$\eta(\tau) = 2\eta'_{\infty}\delta(\tau) + \Delta\eta(\tau). \quad (4.16)$$

Esta forma de escribir a  $\eta(\tau)$  se basa en descomponer dicha función en su parte de interacción hidrodinámica instantánea  $2\eta'_{\infty}\delta(\tau)$  (donde  $\eta'_{\infty}$  es la viscosidad a frecuencias altas o tiempos cortos) y en su componente de interacción más lenta o función de respuesta viscosa  $\Delta\eta(\tau)$ . Sustituyendo la ecuación 4.16 en la ecuación 4.15 y realizando la transformada, obtenemos el siguiente resultado:

$$\eta(\omega) = \eta'_{\infty} + \Delta\eta(\omega), \quad (4.17)$$

$\Delta\eta(\omega)$  viene dada por la ecuación 4.8.

Por todo lo anterior, podemos obtener una aproximación del módulo  $G(\omega)$  para interacciones lentas:

---

<sup>1</sup>Podemos ocupar la extensión de la teoría SCGLE la cual recibe el nombre de Non-Equilibrium Self Consistent Generalized Langevin Equation Theory (o NESCGLE por sus siglas).

$$G \approx i\omega\eta(\omega). \quad (4.18)$$

A partir de la ecuación 4.18 podemos obtener la parte real ( $G'$ ) e imaginaria ( $G''$ ) del módulo visco-elástico en términos más sencillos:

$$G'(\omega) = \omega \text{Im}(\Delta\eta(\omega)), \quad (4.19a)$$

$$G''(\omega) = \omega \text{Re}(\Delta\eta(\omega)). \quad (4.19b)$$

Para obtener los componentes reales e imaginarios de  $G(\omega)$  en distintas fracciones de volumen, se emplearon las ecuaciones 4.19.

En las figuras 4.7 y 4.8 observamos los resultados obtenidos al calcular  $G(\omega)$  para distintas fracciones de volumen.

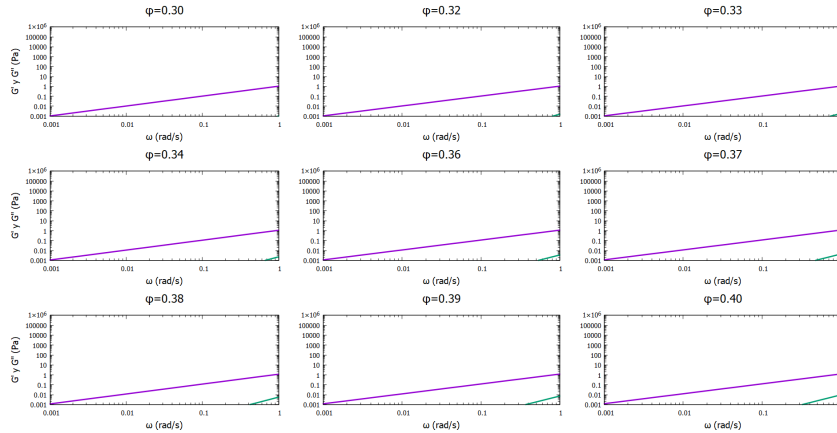


Figura 4.7: Obtención de  $G'$  (verde) y  $G''$  (rosa) para diferentes valores de  $\phi$  en un rango de 0.3 a 0.4.

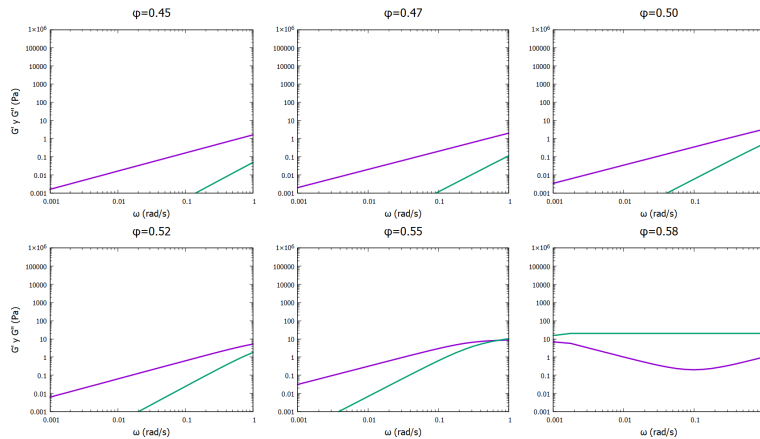


Figura 4.8: Continuación de la gráfica 4.7, tomamos valores de  $\phi$  entre 0.4 a 0.58. Notemos que  $G'$  y  $G''$  tienen un comportamiento muy diferente en este rango de fracciones de volumen.

En los paneles de la figura 4.7, observamos principalmente comportamientos que pertenecen a la región viscosa y a las bajas frecuencias de la zona fluida, en donde el módulo de pérdida

predomina. Por otro lado, en la figura 4.8 las primeras tres gráficas nos muestran la región líquida a altas frecuencias y en  $\phi = 0,55$  vemos el cruce entre las componentes de almacenamiento y perdida. En el último panel,  $\phi = 0,58$ , nos encontramos en la región gomosa y lo que parece ser inicios de la zona de transición, podemos apreciar como el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) es mayor que el de perdida ( $G''$ ) y, además, se va volviendo constante respecto a  $\omega$ .

### 4.3.1. Comparación con resultados experimentales

Para comparar los resultados obtenidos y corroborar la eficacia de la teoría, se analizaron los resultados experimentales de dos artículos distintos en los cuales obtuvieron el módulo  $G$ .

El primer trabajo con el que comparamos nuestros resultados fue realizado por Yu Ho Wen, Jennifer L. Schaefer y Lynden A. Archer en 2015 [26], investigadores del colegio de química e ingeniería biomolecular de la universidad de Cornell. En su trabajo estudiaron un sistema coloidal de esferas suaves constituido por nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  (LUDOX SM-30, Sigma-Aldrich) y recubiertos con oligómeros de polietilenglicol (PEG). El diámetro promedio de las nanopartículas de silicio sin recubrimiento es de  $10 \pm 2 \text{ nm}$ . Las partículas fueron suspendidas en un fluido newtoniano compuesto de oligómeros de mPEG no entrelazados.

En las figuras 4.9 y 4.10 observamos el comportamiento de  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$  que se reportaron en el experimento del equipo de Yu Ho Wen para fracciones de volumen entre 0,2 y 0,4.

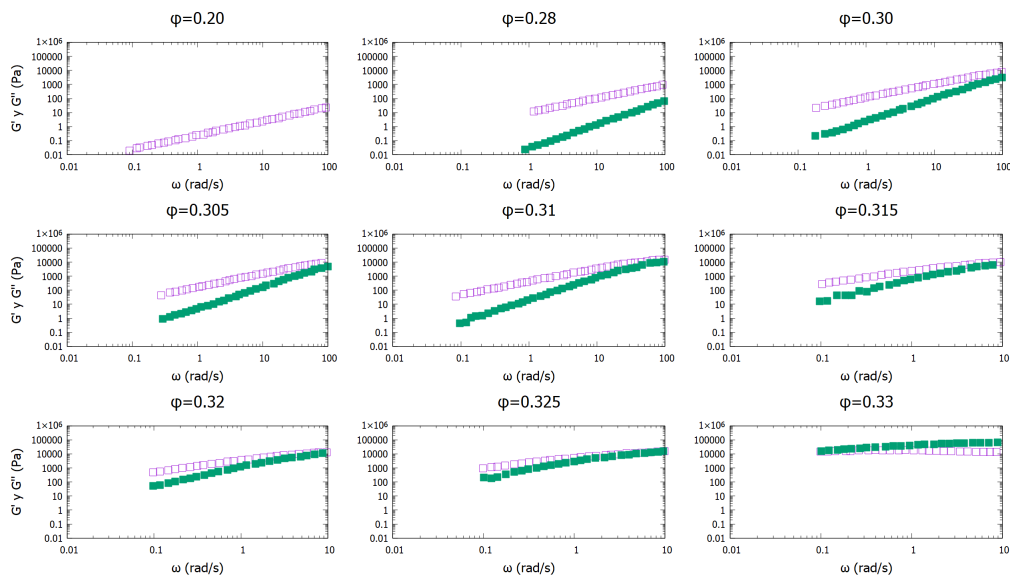


Figura 4.9: Resultados experimentales del módulo  $G'$  (verde) y  $G''$  (rosa)[26].

En ese trabajo se identificó la región fluida en los primeros paneles ( $\omega \approx 0,2$ ). Posteriormente vemos que pasa a la zona gomosa y en  $\phi = 0,31$ , se observa el cruce entre los módulos; en  $\phi = 0,33$  observamos que las partículas empiezan a restringir su movimiento y las componentes intercambian su lugar. En las últimas gráficas encontramos un comportamiento tipo vidrio cuando  $G' \sim \omega^0$  (lo que indica que se encuentran cerca de la región vítrea). Este fenómeno puede apreciarse al compararlo con la imagen 4.6.

En este caso, al tratar de un sistema de esferas blandas, vemos que la transición al estado vítreo se encuentra en una fracción de volumen menor que en el caso de esferas duras, esto coincide con lo que se explicó acerca del comportamiento del módulo  $G$ . Ya que, aunque sean diferentes modelos, el comportamiento cualitativo del módulo debería de ser similar; es por esta razón que podemos

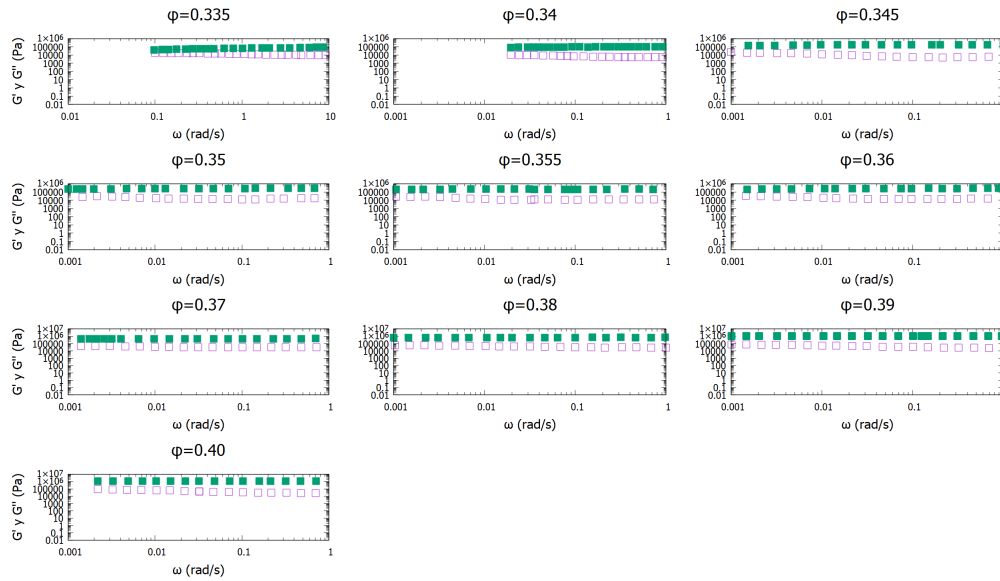


Figura 4.10: Continuación de los resultados obtenidos por el equipo de Yu Ho Wen[26].

comparar los resultados que obtuvimos (esferas duras) con los que reportó el equipo de Yu Ho Wen (esferas blandas).

Si comparamos las gráficas de las figuras 4.7 y 4.8 con las gráficas de la imagen 4.9, podemos apreciar cierta similitud para distintos valores de  $\phi$ ; por ejemplo, para el caso de  $\phi = 0,2$  (blandas) y  $\phi = 0,3$  (duras), donde se exhibe un comportamiento de la región líquida.

La segunda comparación realizada fue con el experimento de Miriam Siebenbürger y colaboradores, reportado en el año de 2008 [23]. En su trabajo emplearon un modelo de esferas duras de partículas termo-sensibles; las partículas consistían en núcleos sólidos de poliestireno cubiertos de una red termo-sensible de poly(N-isopropilacrilamida) (**PNIPAM**). Dicho compuesto de partículas termo-sensibles fue disuelta en una solución acuosa de  $0,05\text{molL}^{-1}\text{KCl}$ .

En la figura 4.11 se hace una comparación entre los resultados experimentales (cubos) y lo predicho por la teoría SCGLE (líneas), el color negro corresponde al módulo de pérdida ( $G''$ ) y el rosa al módulo de almacenamiento ( $G'$ ). En este caso, a diferencia del anterior, al ser ambos sistemas de esferas duras, podemos comparar los módulos para las mismas fracciones de volumen.

Al tener un mayor rango de frecuencias, podemos apreciar con mayor detalle el espectro visco-elástico en todos los paneles. Además, observamos las primeras cuatro zonas de dicho espectro (región terminal, de flujo, gomosa y de transición) para los datos experimentales, pues justamente llegan hasta la región de transición (gráficas 2 ( $\phi = 0,578$ ), 3 ( $\phi = 0,5809$ ) y 4 ( $\phi = 0,5812$ )). Específicamente en el segundo cruce de los módulos de pérdida y almacenamiento, cuando  $G''$  crece más rápido que  $G'$  y este último empieza a comportarse de manera constante ( $G' \sim \omega^0$ ). Observamos también que conforme nos acercamos a la transición vítrea, las gráficas tienden a recorrerse a la izquierda.

El protocolo de ajuste de la SCGLE fue el siguiente: Iniciamos variando el único parámetro libre de este modelo, es decir, la fracción de volumen  $\phi$ , con esto, buscamos el módulo visco-elástico que más se pareciera a los datos experimentales; posteriormente, se ajustó la escala de la predicción teórica debido a que esta se encuentra adimensionalizada en unidades de la energía térmica sobre del diámetro de las partículas al cubo, o bien  $[G(\omega)] = k_B T / \sigma^3$ ; por otro lado, las frecuencias dependen del número de Peclet (definido como  $Pe_\omega = 6\pi\eta R_H^3 \omega / (k_B T)$ ).

En cada una de las comparaciones entre teoría y experimentos se realizó un reescalamiento en

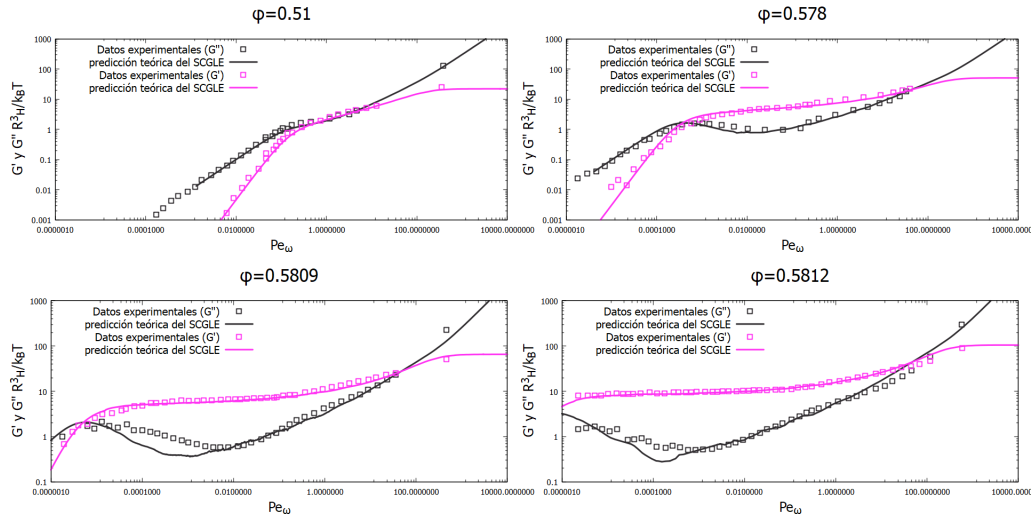


Figura 4.11: Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y de pérdida ( $G''$ ) en un amplio rango de frecuencias para distintas fracciones de volumen. Comparación entre los resultados obtenidos por el experimento realizado por Siebenbürger y colaboradores[23] y la teoría SCGLE.

el eje vertical y horizontal sobre los datos de la teoría de modo que se ajustaran a los experimentos. Observamos que los datos obtenidos por la teoría SCGLE se ajustan a los recabados en el experimento de Siebenbürger, con pequeñas discrepancias dentro de la región gomosa y principalmente por el módulo de pérdida, sin embargo, podemos decir que es una buena aproximación dentro del espectro del módulo  $G(\omega)$ .



## Capítulo 5

# Conclusiones

Durante el desarrollo de este proyecto se revisaron aspectos y conceptos básicos de la reología. Consideramos que estos fueron suficientes para tener un primer acercamiento a la teoría SCGLE y las propiedades reológicas de los sistemas coloidales.

Desde la revisión bibliográfica y los primeros acercamientos al lenguaje *Julia*, hasta el entendimiento del funcionamiento del repositorio <https://github.com/Riperedo/NESCGLE.jl> para crear scripts y obtener las propiedades reológicas para su posterior análisis; cada uno de estos pasos representó un reto, pero al mismo tiempo una oportunidad de aprendizaje.

El repositorio *NESCGLE.jl* es una herramienta muy útil tanto para usuarios inexpertos como avanzados, no solo en el campo de la computación, sino también en el de la teoría SCGLE. Gracias a esta librería podemos acercarnos y explorar de primera mano las propiedades reológicas de los sistemas coloidales. Dado que está escrito en *Julia*, un lenguaje de programación muy amigable para los usuarios, la modificación de ciertas líneas de código, parámetros o la creación de scripts se vuelve una tarea sencilla y rápida aún para usuarios principiantes. Es un esquema perfecto para cualquier usuario, profesional o estudiante, interesado en el tema.

Con todo lo expuesto en los capítulos anteriores, se espera que nuevos usuarios puedan explorar el repositorio e interpreten los resultados obtenidos, tanto en lo referente a las propiedades de transporte como a las reológicas. Así mismo, se mostró que la teoría SCGLE, junto con la librería utilizada, nos proporciona grandes similitudes entre las predicciones teóricas y resultados experimentales reales para un sistema coloidal de esferas duras.

Como se puede observar en el capítulo cuatro (en el subtema *Comparación con resultados experimentales*), durante el análisis cualitativo del espectro visco-elástico del módulo  $G$ , la teoría se logra ajustar en buena medida a los datos experimentales reportados en los artículos de Yu Ho Wen y colaboradores [26] y de Siebenbürger y colaboradores [23]; pese a que en el primer artículo ocuparon un modelo de esferas blandas, al tratarse de una comparación cualitativa de las curvas de almacenamiento ( $G'$ ) y pérdida ( $G''$ ), no hubo problema al analizar las gráficas obtenidas, la única diferencia fue que la transición vítrea, en el caso de esferas blandas sucede en una fracción de volumen mucho menor ( $\sim 0,33$ ) que en el caso de esferas duras ( $\phi = 0,582$ ), por lo cual tuvimos que observar el mismo comportamiento en diferentes valores de  $\phi$ . En el caso del segundo artículo, ambos sistemas eran de esferas duras, por lo cual su fenomenología era bastante similar.

Una de las limitaciones que tenemos al tratarse de una teoría dentro del equilibrio termodinámico es al acercarnos a la zona vítrea (última dentro del espectro visco-elástico), por lo cual se requiere del uso de una teoría fuera del equilibrio. Afortunadamente, ya se ha desarrollado una extensión de la teoría SCGLE (NE-SCGLE) que permitirá ampliar los resultados de esta tesis y estudiar dicha región. Por desgracia, ese tema va más allá de lo abarcado en este trabajo, sin embargo, el presente documento sirve como introducción para posteriormente continuar con el estudio de la teoría fuera del equilibrio.



## Apéndice A

# Instalación de Julia en Windows

Cada uno de los resultados que se exponen en este trabajo son completamente reproducibles por cualquier usuario que este interesado en analizar la teoría desde su propia computadora. Este apartado se destina para ser una guía o ayuda para los usuarios que quieran descargar el lenguaje de programación *Julia* y el repositorio *NESCGLE.jl*, con los cuales se trabajó en esta tesis.

Para obtener el lenguaje de programación *Julia* en nuestros dispositivos de computo, seguimos los siguientes pasos:

- **Descarga:** accedemos a la página oficial del lenguaje ("<https://julialang.org>"); en este sitio web encontraremos varios apartados que nos hablarán un poco más sobre Julia y las ventajas de trabajar con este software, también podremos acceder a distintos manuales, documentación, noticias y su propio repositorio de GitHub. El apartado que nos interesa será "Download". Una vez que hayamos seleccionado ese apartado, nos dirigirá a una nueva página que nos permitirá descargar la versión más reciente de Julia para plataformas como Windows (disponible para arquitecturas de 64 y 32 bits), macOS y Linux.
- **Instalación:** Una vez descargada la versión que necesitamos, nos dirigimos a la carpeta correspondiente y abriremos el instalador de Julia. Al momento de instalar el lenguaje, podremos escoger la ruta, crear accesos en el escritorio o agregar a Julia al Path de nuestro sistema.
- **Verificación:** Una vez finalizada la instalación, podremos probar el lenguaje desde la terminal escribiendo *julia* en la misma, esto solo será posible si decidimos incluir el lenguaje en el Path, en caso contrario deberemos de abrir la consola que se instala junto a Julia. En ambos casos tendremos el siguiente resultado:

```

      _          _
     (_          | Documentation: https://docs.julialang.org
    (_          | (_) (_) |
      _ _ _ _ | | _ _ _ _ | Type "?" for help, "]"? for Pkg help.
    | | | | | | | | / _ ' | |
    | | | | | | | | (_ | | | Version X.X.X (20XX-XX-XX)
    _/ | \ _ ' _ | _ | \ _ ' _ | Official https://julialang.org/ release
   |__/_ |

julia>_
```

Una vez que tengamos instalado el lenguaje Julia, podremos descargar el repositorio. Cabe mencionar que para poder editar los distintos códigos o programas que se usarán, deberemos de

descargar e instalar un editor de texto (este puede ser el propio bloc de notas que tiene Windows preinstalado, sin embargo, por comodidad, se puede conseguir algún otro). Se recomienda que tenga compatibilidad con la sintaxis de Julia como por ejemplo Jupyter, Visual Studio o Sublime por mencionar algunos.

Para descargar el repositorio, nos dirigimos a la página de GitHub[21] <https://github.com/Riperedo/NESCGLE.jl>. Podemos descargar el repositorio con todos los archivos de dos formas:

- Por medio de la terminal: Si contamos con GitHub instalado en nuestra computadora, podremos, desde la terminal, clonar el repositorio en cualquier carpeta que deseemos. Para descargarlo de esta forma, nos dirigimos al botón *Code* de la página antes mencionada y copiamos el url que nos muestra, después nos dirigimos a la terminal y escribimos *git clone* y a continuación el url.
- Descargando los archivos: De igual manera nos dirigimos al botón de *Code* y seleccionamos la opción de "Download Zip".

## Apéndice B

# Manual de usuario del repositorio *NESCGLE.jl*

El repositorio *NESCGLE* es una herramienta que nos ayuda a resolver las ecuaciones de la Teoría Generalizada de Langevin Auto-consistente. En este apartado profundizaremos un poco más en el funcionamiento de esta paquetería con la finalidad de que cualquier usuario (avanzado o básico) pueda explotar el potencial del repositorio.

### B.1. Obtención del repositorio

Para tener acceso al repositorio se puede emplear el método propuesto en el anexo A, descargando el repositorio de *GitHub* (método empleado en este trabajo), sin embargo, se pueden seguir las siguientes instrucciones para una instalación más sencilla para el usuario.

- Abrir el entorno de Julia.
- Acceder al gestor de paquetes (Package Manager) presionando la tecla "]".
- Ingresar el siguiente comando: `add "https://github.com/Riperedo/NESCGLE.jl.git"`. En este momento *Julia* iniciará con la descarga, instalación y configuración del paquete *NESCGLE*, esto puede tomar algunos minutos.

Para estar completamente seguros de que la instalación fue un éxito, podemos reiniciar la terminal (cerrándola y volviéndola a abrir) y volver a nuestro entorno de *Julia* para posteriormente escribir el siguiente comando: `using NESCGLE`. La terminal no debería de lanzar ningún mensaje. Estamos listos para empezar a resolver las ecuaciones de la teoría *NESCGLE*.

### B.2. Primeros acercamientos al repositorio

Para empezar a explorar el repositorio *NESGLE*, así como la teoría, podemos crear algo como el siguiente script:

```
using NESCGLE

# Definir los parámetros necesarios
k = collect(0.0:0.1:15*pi) # Valores del vector de onda
phi = 0.5 # Fracción de volumen ocupado
I = Input_HS(phi, k)
```

```
# Calcular el factor de estructura
S = structure_factor(I)

# Guardar los resultados en un archivo
save_data("sdk.dat", [k S])
```

Este nos devolverá el factor de estructura estático para una fracción de volumen de 0,5 en un archivo “.dat” (para este ejemplo “sdk.dat”) que posteriormente podremos graficar. Notemos que los parámetros como “K”, “phi” pueden modificarse a nuestro interés.

### B.3. Propiedades de transporte

Para conocer más a fondo sobre el sistema que estudiamos, debemos de obtener sus propiedades de transporte. Con ayuda del repositorio, podemos calcular las siguientes propiedades:

- Tiempo de correlación ( $\tau$ ).
- La auto-función de dispersión intermedia ( $F_S$ ).
- La función de dispersión intermedia ( $F$ ).
- La función de memoria ( $\Delta\zeta$ )
- La función de respuesta viscosa ( $\Delta\eta$ ).
- El desplazamiento cuadrático medio ( $W$ ).

Para ello podemos implementar el siguiente Script:

```
using NESCGLE

# Definir los parámetros necesarios para el factor de estructura
k = collect(0.0:0.1:15*pi) # Valores de vector de onda
phi = 0.5 # Fracción de volumen ocupado
I = Input_HS(phi, k)

# Calcular el factor de estructura
S = structure_factor(I)

# Guardar los resultados del factor de estructura
save_data("sdk.dat", [k S])

# Calcular propiedades de transporte
T, Fs, F, Dzeta, Deta, D, W = SCGLE(I)

# Guardar los resultados de propiedades de transporte
save_data("Eq_Dynamics.dat", [T Fs F Dzeta Deta W])
```

Los datos recopilados serán guardados en un archivo “.dat” (para este ejemplo Eq\_Dynamics.dat) que posteriormente podremos graficar.

## B.4. Más allá del equilibrio

El repositorio *NESCGLE* nos permite explorar el envejecimiento de materiales, sin embargo, ese tema va más allá de lo abarcado en este proyecto. Si el usuario desea adentrarse a procesos fuera del equilibrio termodinámico se le aconseja acceder a la página de Github del repositorio[21] donde podrá encontrar más documentación al respecto.



## Apéndice C

# Principio de Superposición de Boltzmann (BSP)

El estudio de las respuestas visco-elásticas de los materiales suele ser bastante complicado ya que requiere de modelos matemáticos complejos, sin embargo, podemos descomponer nuestro sistema de interés (en principio complejo) en estados más simples para posteriormente superponerlos.

En 1974 Boltzmann publicaría su primer trabajo sobre la elasticidad. Boltzmann parte de la idea de elasticidad y propone una barra elástica e isotrópica que puede deformarse homogéneamente; el aumento de longitud que siente la barra está dada por  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  en cada uno de los ejes respectivamente ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ). La tensión ejercida en la superficie del sólido requiere de tensiones normales en cada una de las caras de nuestra barra,  $N_1$ ,  $N_2$  y  $N_3$ , ahora, podemos escribir una de estas tensiones en termino de dos constantes elásticas, el módulo de corte ( $\mu$ ) y la constante de Lamé ( $\lambda$ ):

$$N_1 = \lambda(\alpha + \beta + \gamma) + 2\mu\alpha \quad (\text{C.1})$$

Boltzmann asumió que las tensiones en un tiempo dado,  $t'$ , no solo depende de la deformación en ese instante, sino también de las deformaciones previas, en un lapso de tiempo  $t$ ; en otras palabras, las deformaciones tienen mayor efecto cuanto mayor sea el tiempo transcurrido. Todo esto quedó plasmado en su *Principio de Superposición (BSP)* por sus siglas en inglés que enuncia lo siguiente:

*La influencia de las deformaciones impuestas en varios tiempos puede ser superpuesta, es decir, la contribución al estrés al tiempo  $t$  dada por la tensión impuesta al tiempo  $\theta$  no es afectada por otras deformaciones que ocurren en el periodo intermedio. Matemáticamente se puede expresar con la siguiente expresión[17]:*

$$N_1(t) = \lambda\theta(t) + 2\mu\alpha(t) - \int_0^\infty \phi(\omega)\theta(t - \omega)d\omega - 2 \int_0^\infty \psi(\omega)\alpha(t - \omega)d\omega \quad (\text{C.2})$$

Donde

$$\theta(t) = \alpha(t) + \beta(t) + \gamma(t), \quad (\text{C.3})$$

## Principio de Superposición de Boltzmann (BSP)

---

es la dilatación. Los primeros dos términos de la ecuación C.2 provienen de las teorías previas sobre la elasticidad y las funciones  $\phi(t)$  y  $\psi(t)$  son propiedades específicas del material que describen los efectos posteriores. En específico,  $\psi$  es  $\frac{-dG(t)}{dt}$ , donde  $G(t)$  es la función de relajación de esfuerzo cortante.

Este principio es aplicable a sistemas en donde su respuesta visco-elástica es lineal y la deformación que se sufre no es tan grande.

## Apéndice D

# Automatización para la recolección de datos de la dinámica de un sistema coloidal con la corrección de Verlet-Weis en distintas fracciones de volumen

```
include("src\\SCGLE_API.jl")

k_min = 0.0
k_max = 15*pi
N = 1000
#y serán los valores de la fracción de volumen que utilizaremos.
y = collect(0.050:0.5:0.640) #Proceso automático.
#y = [] #Para observar solo ciertos valores de la fracción de volumen.

#Creamos las listas vacías que llenaremos después.
gamma = []
phi_c = []
eta_Tphi = []
zeta_Tphi = []
Coc = [] #Cociente de zeta/eta (fricción entre respuesta viscosa)

for i in y
    #En esta primera etapa se obtienen los datos de I y la longitud de
    localización.
    I = Input_HS(k_min, k_max, N, i, VW = true)
    ll = longitud_de_localizacion(I)
    k = vector_de_onda(I)
    s = estructura(I)
    save_data("sdk_SCGLE_"*num2text(i)*".dat", [k s])
    append!(gamma, ll)
    append!(phi_c, i)
```

**Automatización para la recolección de datos de la dinámica de un sistema coloidal  
con la corrección de Verlet-Weis en distintas fracciones de volumen**

---

```
#En esta segunda etapa se obtiene la evolución del sistema con fracción
  de volumen phi=i y se salvan los datos que nos interesan.
T, Fs, F, Delta-zeta, Delta-eta, D, W = SCGLE(I, 2*pi, flag =true)
save_data("tau-Dz_SCGLE_"*num2text(i)*".dat", [T Delta-zeta]) #Nos guarda a
  Delta-zeta en función de T en la fracción de volumen phi=i.

save_data("tau-De_SCGLE_"*num2text(i)*".dat", [T Delta-eta]) #Nos guarda a
  Delta-eta en función de T en la fracción de volumen phi=i.

save_data("tau-F_SCGLE_"*num2text(i)*".dat", [T F])

save_data("tau-Fs_SCGLE_"*num2text(i)*".dat", [T Fs])

save_data("tau-W_SCGLE_"*num2text(i)*".dat", [T W])

#Creamos una función que calculará eta en cada fracción de volumen:
function eta(T,Delta-eta)
eta_s=0
for i=1:length(T)-1
  h = T[i+1]-T[i]
  l = (Delta-eta[i]+Delta-eta[i+1])/2
  eta_s = eta_s + h*l
end
return eta_s+1
end
append!(eta_Tphi, eta(T,Delta-eta))

#Creamos una función que calculará zeta en cada fracción de volumen:
function zeta(T,Delta-zeta)
zeta_s=0
for j=1:length(T)-1
  hz = T[j+1]-T[j]
  lz = (Delta-zeta[j]+Delta-zeta[j+1])/2
  zeta_s = zeta_s + hz*lz
end
return zeta_s+1
end
append!(zeta_Tphi, zeta(T,Delta-zeta))

#Hacemos una función que nos devuelva el cociente entre eta y zeta
function co(zeta,eta)
C = zeta(T,Delta-zeta)/eta(T,Delta-eta)
return C
end
append!(Coc, co(eta,zeta))
end
end

#Salvamos los datos que requerimos:

save_data("phi-gamma_SCGLE.dat", [phi_c gamma]) #Nos guarda a gamma (longitud de
```

## Automatización para la recolección de datos de la dinámica de un sistema coloidal con la corrección de Verlet-Weis en distintas fracciones de volumen

---

localización) en función de  $\phi$  (fracción de volumen).

```
save_data("eta-phi_SCGLE.dat", [phi_c eta_Tphi]) #Nos guarda a eta (respuesta viscosa en función del T) en diferentes phi (fracción de volumen).
```

```
save_data("zeta-phi_SCGLE.dat", [phi_c zeta_Tphi]) #Nos guarda a zeta (la fricción en función de T) en diferentes phi (fracción de volumen).
```

```
save_data("zetaeta_SCGLE.dat", [phi_c Coc]) #Nos guarda el cociente entre zeta/eta en función de phi (fracción de volumen).
```



## Apéndice E

# Cálculo de derivadas: método numérico.

Partimos de la definición de derivada:

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (\text{E.1})$$

Para iniciar con nuestra aproximación, es necesario tomar un valor de  $x$  de nuestra curva, es decir, sea  $x_0$  un valor de nuestro dominio, entonces  $f(x_0)$  será un valor de nuestro codominio, además, podemos apreciar de la definición que  $h$  toma valores muy pequeños por lo cual podemos realizar una aproximación numérica retirando el límite de la ecuación y aproximando a  $h$  lo más cerca de 0 que podamos o, en el caso computacional, que nos permitan nuestros datos. Sin embargo, notemos que podemos realizar esta aproximación de dos formas a priori.

Si queremos obtener el valor de la derivada en el punto  $x = x_0$ , podemos hacerlo por la izquierda (tomando valores de  $f(x_0 - h)$ ) o por la derecha ( $f(x_0 + h)$ ), de forma que la derivada numérica en el punto  $x_0$  puede obtenerse con una de las siguientes formulas:

$$f'(x) = \frac{f(x_0) - f(x_0 - h)}{h} \quad (\text{E.2a})$$

$$f'(x) = \frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h} \quad (\text{E.2b})$$

Obtener la derivada de esta manera entrega resultados bastante aceptables, sin embargo, para minimizar los errores se puede realizar una estimación con el promedio de ambas:

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} \quad (\text{E.3})$$

Aunque esta última ecuación parece ser la mejor opción, algunas veces no se podrá aplicar, ya que dependerá de la forma de los datos que se quieran evaluar.



## Apéndice F

# Cálculo numérico-computacional de la parte real e imaginaria de $\Delta\eta * (\omega)$

```
include("src\\SCGLE_API.jl")

#Grid en el vector de onda.
km = 0.0
kM = 15*pi
N= 1000
#Fracción de volumen:
phi=0.001
w=0.0001*[(10)^(n/8) for n in 0:100]
h=1 #Este valor nos servirá para realizar la derivada numérica.

I = Input_HS(km, kM, N, phi, VW = true)
K = vector_de_onda(I)
S = estructura(I)

R\Delta\eta = [] #Parte real.
I\Delta\eta = [] #Parte imaginaria.

function \eta(S,K) #Creamos una función que nos regresa
la integral de \Delta\eta en una fracción de volumen de 0.001.
\eta_s=0 #Contador.
for l=1:length(K)-1
b = K[l+1]-K[l]
ai = ((K[l])^2)*(1/S[l])^2*((S[l+h]-S[l])/(h))^2
af = ((K[l+1])^2)*(1/S[l+1])^2*((S[l+h]-S[l+1-h])/(2h))^2
\eta_s = \eta_s + b*((af+ai)/2)
end
return (1/(40*pi))*\eta_s
end

#obtenemos la parte real e imaginaria de la viscosidad:
for i=1:length(w)
function Re\Delta\eta(S,K)
r\Delta\eta_s=0 #Nuevo contador.
```

Cálculo numérico-computacional de la parte real e imaginaria de  $\Delta\eta * (\omega)$

---

```

for j=1:N-1
fi=((K[j])^6/(4*(K[j])^4+(w[i])^2))*(1/S[j])^2*((S[j+h]-S[j])/(h))^2
ff=((K[j+1])^6/(4*(K[j+1])^4+(w[i])^2))*(1/S[j+1])^2*((S[j+h]-S[j+1-h])/(2h))^2
r\Delta\eta_s=r\Delta\eta_s+((ff+fi)/2)*(K[j+1]-K[j])
end
return ((1/(5*pi))*r\Delta\eta_S)
end
append!(R\Delta\eta, Re\Delta\eta(S,K)/\eta(S,K))
function Im\Delta\eta(S,K)
i\Delta\eta_s=0 #Nuevo contador
for j=1:N-1
fii=((K[j])^4/(4*(K[j])^4+(w[i])^2))*(1/S[j])^2*((S[j+h]-S[j])/(h))^2
ffi=((K[j+1])^4/(4*(K[j+1])^4+(w[i])^2))*(1/S[j+1])^2*((S[j+h]-S[j+1-h])/(2h))^2
i\Delta\eta_s=i\Delta\eta_s+((ffi+fii)/2)*(K[j+1]-K[j])
end
return ((w[i]/(10*pi))*i\Delta\eta)
end
append!(I\Delta\eta, Im\Delta\eta(S,K)/\eta(S,K))
end

#Nótese que, al devolvernos el resultado de las funciones, le pedimos que el resultado esté normalizado.

save_data("1-pRedeltaeta.dat", [w R\Delta\eta])
save_data("1-pImdeltaeta.dat", [w I\Delta\eta])

```

## Apéndice G

# Cálculo numérico-computacional de la transformada de Fourier de $\Delta\eta(\tau)$

```
using DelimitedFiles #Paquetería que usaremos para extraer los datos de un archivo.
include("src\utils.jl")

#Rango de las fracciones de volumen en donde se hará el análisis.
\phi = collect(0.05:0.01:0.58)
w=0.0001*[(10)^(n/8) for n in 0:100]

for i in \phi
#Creamos las listas vacías en donde tendremos los valores que queremos:
RF\Delta\eta = []
IF\Delta\eta = []
#Cargamos los datos que queremos procesar.
datos = readlm("tau-De_SCGL_"*num2text(i)*".dat", '\t')
#Separamos las columnas de los datos que nos interesan.
T = datos[:,1]
\Delta\eta = datos[:,2]
#Obtenemos la integral de \Delta\eta por separado
function \eta(T,\Delta\eta)
\eta_s=0
for l=1:length(T)-1
b = T[l+1]-T[l]
a = (\Delta\eta[l]+\Delta\eta[l+1])/2
\eta_s = \eta_s + b*a
end
return \eta_s
end
#Iniciamos con la transformada:
for k=1:length(w)
\Delta\eta_s=0
for j=1:length(T)-1
\Delta\eta_s = (\Delta\eta_s + (T[j+1]-T[j])*
                *((\Delta\eta[j]+\Delta\eta[j+1])/2)*exp(-im*w[k]*T[j]))
end
append!(RF\Delta\eta, real(\Delta\eta_s))
end
```

## Cálculo numérico-computacional de la transformada de Fourier de $\Delta\eta(\tau)$

---

```
append!(IF\Delta\eta, -imag(\Delta\eta_s))
end

save_data("FDeR_"*num2text(i)*".dat", [w RF\Delta\eta])
save_data("FDeI_"*num2text(i)*".dat", [w IF\Delta\eta])
end
```

## Apéndice H

### Correcciones de $\Delta\eta(\omega)$

Las correcciones que se realizaron a los datos de  $\Delta\eta(\omega)$  se basaron en una cualidad que presentan las gráficas de esta. Si graficamos los mismos datos en escala logarítmica, como se puede apreciar en la figura H.1, observamos que se comporta de forma lineal. Se conforman de tres líneas, en particular, el ruido de nuestros datos aparece en la última de ellas (en frecuencias altas). Para corregir estos errores, se identificó a que frecuencia iniciaba el ruido para posteriormente reemplazar estos datos por unos que se ajustaran lo más posible a la curva (línea) correspondiente. Para incluir esos nuevos datos se ocupó la función  $A * \omega^{-2}$  para la parte real y  $B * \omega^{-1}$  para la imaginaria; donde  $\omega$  es la frecuencia, A y B son constantes que se modificaron para cada curva en cada fracción de volumen.

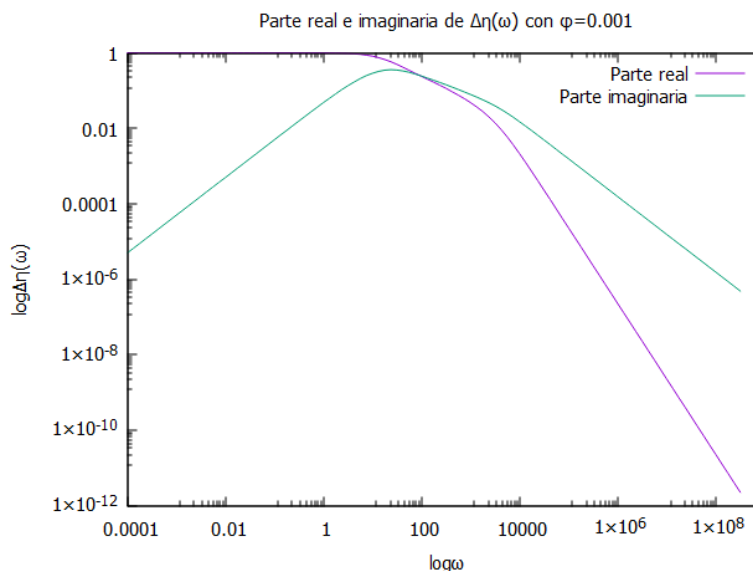


Figura H.1: Parte real e imaginaria de  $\Delta\eta(\omega)$  en el límite diluido en escala logarítmica.

A continuación, se mostrará el script que se creó para esta tarea.

```
include("src\\utils.jl")
```

```
phi = X #Fracción de volumen de los datos que deseamos corregir.
```

---

```
for i in phi
  #Datos de salida
  Correccion_parte_Real=[]
  Correccion_parte_Imaginaria = []
  w = []

  #Archivos que serán importados.
  #Parte real e imaginaria de la función de respuesta viscosa.
  datos_R = readdlm("FDeRN_"*num2text(i)*".dat", '\t')
  datos_I = readdlm("FDeIN_"*num2text(i)*".dat", '\t')

  R_Delta_eta = datos_R[:,2]
  #Solo nos importan los valores de \Delta\eta, por eso solo tomamos la segunda columna.
  I_Delta_eta =datos_I[:,2]
  #Solo nos importan los valores de \Delta\eta, por eso solo tomamos la segunda columna.
  wd = datos_R[:,1]
  #Ocuparemos los datos de la frecuencia (es indiferente ocupar datos_R o datos_I
  ya que son los mismos datos)

  #Creamos el ciclo en donde corregiremos los valores.
  for j=1:length(wd)
    if wd[j]== x #x es el valor aproximado donde empieza el ruido.
      #Este ciclo sirve para guardar los datos aceptables de nuestro primer archivo
      for k=1:j
        append!(Correccion_parte_Real, R_Delta_eta[k])
        append!(Correccion_parte_Imaginaria, I_Delta_eta[k])
        append!(w, wd[k])
      end
      for l=j+2:length(wd) #Este ciclo realiza la corrección
        append!(Correccion_parte_Real, A*wd[l]^(-2))
        append!(Correccion_parte_Imaginaria, B*wd[l]^(-1))
        append!(w, wd[l])
      end
    end
  end
end

save_data("Correccion_R_"*num2text(i)*".dat", [w Correccion_parte_Real])
save_data("Correccion_I_"*num2text(i)*".dat", [w Correccion_parte_Imaginaria])
end
```

# Bibliografía

- [1] The julia programming language: Release 1.9, May 2023.
- [2] H.A. Barnes. *A Handbook of Elementary Rheology*. Raymond F. Boyer Library Collection. University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000.
- [3] D Bonn, P Coussot, HT Huynh, F Bertrand, and G Debrégeas. Rheology of soft glassy materials. *Europhysics Letters*, 59(5):786, 2002.
- [4] Michel Cloitre, Régis Borrega, and Ludwik Leibler. Rheological aging and rejuvenation in microgel pastes. *Physical Review Letters*, 85(22):4819, 2000.
- [5] Matthias Fuchs and Matthias R Mayr. Aspects of the dynamics of colloidal suspensions: Further results of the mode-coupling theory of structural relaxation. *Physical Review E*, 60(5):5742, 1999.
- [6] J. Tejeiro G. Yáñez, J. Murillo. Estudio del comportamiento de un fluido viscoelástico utilizando el modelo de maxwell. *Revista Colombiana de Física*, 38:1014–1017, 2006.
- [7] Igor Gazuz and Matthias Fuchs. Nonlinear microrheology of dense colloidal suspensions: A mode-coupling theory. *Physical Review E*, 87(3):032304, 2013.
- [8] Igor Gazuz, Antonio Manuel Puertas, Th Voigtmann, and Matthias Fuchs. Active and non-linear microrheology in dense colloidal suspensions. *Physical review letters*, 102(24):248302, 2009.
- [9] Wolfgang Götze. *Complex dynamics of glass-forming liquids: A mode-coupling theory*, volume 143. Oxford University Press, USA, 2009.
- [10] J. P. Hansen and I. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic, London, 1990.
- [11] W. Hess and R. Klein. Generalized hydrodynamics of systems of brownian particles. *Advances in Physics*, 32(2):173–283, 1983.
- [12] Orlando Joaquín Jaime. *Microrreología pasiva para procesos fuera de equilibrio termodinámico*. Tesis de maestría en ciencias, Instituto de física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 2022.
- [13] C. Kittel. *Berkeley Physics Course: Statistical physics, by F. Reif*. Berkeley Physics Course. McGraw-Hill, 1967.
- [14] Ryogo Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *Journal of the physical society of Japan*, 12(6):570–586, 1957.
- [15] Paul Langevin. On the theory of brownian motion. *CR Acad Sci (Paris)*, 146:530, 1908.

- [16] A Latz. Non-equilibrium mode-coupling theory for supercooled liquids and glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(29):6353, 2000.
- [17] Hershel Markovitz. Boltzmann and the beginnings of linear viscoelasticity. *Journal of rheology*, 21:381–397, 1977.
- [18] Magdalena Medina-Noyola. The generalized langevin equation as a contraction of the description. an approach to tracer diffusion. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 83:21–31, 1987.
- [19] Gerhard Nägele, Jan KG Dhont, and Thomas Voigtmann. Theory of colloidal suspension structure, dynamics, and rheology. *Theory and Applications of Colloidal Suspension Rheology*, pages 44–119, 2021.
- [20] G. Nägele and J. Bergenholtz. Linear viscoelasticity of colloidal mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 108(23):9893–9904, 06 1998.
- [21] Ricardo Peredo-Ortiz. Riperedo/handsonnescgle: Release 0.01, January 2023.
- [22] Albert P. Philipse. *Brownian Motion: Elements of Colloid Dynamics*. Undergraduate Lecture Notes in Physics. Springer cham, 2018.
- [23] Miriam Siebenbürger, Matthias Fuchs, Henning Winter, and Matthias Ballauff. Viscoelasticity and shear flow of concentrated, noncrystallizing colloidal suspensions: Comparison with mode-coupling theory. *Journal of Rheology*, 53(3):707–726, 05 2009.
- [24] Peter Sollich. Rheological constitutive equation for a model of soft glassy materials. *Physical Review E*, 58(1):738, 1998.
- [25] Peter Sollich, François Lequeux, Pascal Hébraud, and Michael E Cates. Rheology of soft glassy materials. *Physical review letters*, 78(10):2020, 1997.
- [26] Yu Ho Wen, Jennifer L. Schaefer, and Lynden A. Archer. Dynamics and rheology of soft colloidal glasses. *ACS Macro Letters*, 4(1):119–123, 2015. PMID: 35596383.
- [27] Laura Yeomans-Reyna and Magdalena Medina-Noyola. Overdamped van hove function of colloidal suspensions. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, pages 3382–3399, September 2000.