

Universidad de Sonora

Departamento de Investigación en Física

Frustración de la descomposición espinodal en dos
dimensiones debido al arresto dinámico

Tesis presentada al

Posgrado en Ciencias (Física)

como requisito parcial para la obtención del grado de

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

por

Jesús Benigno Zepeda López

Director de tesis

Magdaleno Medina Noyola

Co-director

Efraín Urrutia Bañuelos

Hermosillo Sonora.

Agosto 2016

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Universidad de Sonora

Departamento de Investigación en Física

Frustración de la descomposición espinodal en dos
dimensiones debido al arresto dinámico

Tesis presentada al

Posgrado en Ciencias (Física)

como requisito parcial para la obtención del grado de

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

por

Jesús Benigno Zepeda López

Director de tesis

Magdaleno Medina Noyola

Co-director

Efraín Urrutia Bañuelos

Hermosillo Sonora

Agosto 2016

Índice general

Agradecimientos	VII
Introducción	IX
1. Estados de equilibrio termodinámico	1
1.1. Termodinámica	1
1.2. Termodinámica estadística	2
1.2.1. Teoría de fluctuaciones	3
1.3. Diagrama de estados de equilibrio	4
1.4. Fase fluida, teoría de líquidos	6
1.4.1. Propiedades estructurales	7
1.4.2. Propiedades dinámicas	11
2. Estados fuera del equilibrio termodinámico	15
2.1. Transición vítrea y arresto dinámico	15
2.2. De los geles y la espinodal	17
2.2.1. Ejemplo: la espinodal en un sistema descrito por la ecuación de estado de Van der Waals	21
2.3. Ideas y conceptos claves del capítulo	23
3. Teoría de NE-SCGLE	25
3.1. Sistemas coloidales	25
3.1.1. Ecuación de Langevin	26
3.2. SCGLE	28
3.3. NE-SCGLE	29
3.3.1. Procesos estocásticos y estacionaridad	29
3.3.2. Procesos de enfriamiento instantáneos	30
3.3.3. Ejemplo: sistema de Yukawa atractivo en tres dimensiones	32
4. Sistema de HD-AY en dos dimensiones	35
4.1. Teoría NE-SCGLE para sistemas bidimensionales	35
4.2. Potencial de HD-AY	36
4.3. Propiedades estructurales de equilibrio	37
4.4. Teoría SCGLE: propiedades dinámicas de equilibrio	40
4.5. Propiedades estructurales y dinámicas de no-equilibrio: Teoría NE-SCGLE para enfriamientos instantáneos	44
4.5.1. Estados arrestados, región predicha por la teoría NE-SCGLE	46
4.5.2. Vidrios y geles: diferentes tipos de arrestos dinámicos	47

4.5.3.	Comportamiento a vectores de onda pequeños en el factor de estructura . .	49
4.5.4.	De la formación de geles a la descomposición espinodal plena	52
4.5.5.	Diagrama final de arresto dinámico	53
4.5.6.	Discusión	54
5.	Perspectivas y conclusiones	55
	Apéndice	57
A.	Método de solución numérica para las ecuaciones de la SCGLE	58

Índice de figuras

1.1.	Diagramas de fases termodinámicos de sustancias puras en tres dimensiones. La imagen de la figura (a) es de la referencia [6], mientras que la imagen de la figura (b) es de la referencia [15].	5
1.2.	Diagramas de fases esquemático de un sistema bidimensional de la referencia [3].	5
2.1.	Diagrama de un plano transversal de un arreglo estructural de cuarzo (izquierda) y un vidrio de óxido de silicio (derecha) tomado de la referencia [22].	17
2.2.	Figuras de sistemas reales en los cuales se pueden observar las estructuras de los geles. La figura a) es tomada de la referencia [26], mientras que la figura b) es tomada de la referencia [27].	19
2.3.	Diagrama de estados de solución acuosa de lisozimas obtenido de la figura 1 a) de la referencia [37].	21
2.4.	Isotermas de la ecuación de estado de Van der Waals con $P^* = \frac{Pb^2}{a}$, $T^* = \frac{bk_B T}{a}$ y $\eta = \frac{Nb}{V}$. El punto crítico del sistema se encuentra en $T_c^* = \frac{8}{27}$, $P_c^* = \frac{1}{27}$ y $\eta_c = \frac{1}{3}$, correspondiente al punto de inflexión de la isoterma $T = T_c$	22
2.5.	Diagrama de la regla de Maxwell de áreas iguales. Las curvas $\bar{a}d$ y $\bar{e}c$ corresponden a la isoterma de los estados metaestables del sistema. La curva segmentada $\bar{a}c$ corresponde a la isoterma de coexistencia, donde se muestra que tanto la presión como la temperatura son constantes (vease el diagrama $P - T$ de la figura 1.1). En este diagrama las dos áreas encerradas entre la isoterma de Van der Waals y la isoterma de coexistencia son iguales, de aquí el nombre de la regla.	23
3.1.	Diagrama de fases del sistema de Yukawa atractivo en tres dimensiones y la correspondiente curva de arresto dinámico encontrada con la teoría de SCGLE, tomada de la referencia [1].	33
3.2.	Diagrama de arresto dinámico del sistema de Yukawa atractivo en tres dimensiones encontrado con la teoría de NE-SCGLE, tras hacer enfriamientos instantáneos dentro de la curva espinodal y fuera de la curva espinodal. Imagen tomada de la referencia [1].	33
4.1.	Potencial de yukawa para $z = 2$	37
4.2.	Inverso de la compresibilidad contra la fracción de área. La compresibilidad en función de la fracción de área para diferentes temperaturas del sistema de Yukawa (ecuación 4.9) y la compresibilidad para el sistema de discos duros (ecuación 1.42).	38
4.3.	Diagrama de fases para el sistema HD-AY. La región estados en equilibrio corresponde a estados fluidos del sistema en los cuales no existe el arresto dinámico. La línea de arresto dinámico es obtenida a través de la teoría SCGLE. Por último, la curva espinodal es obtenida a través de la divergencia en la compresibilidad utilizando la ecuación 4.10.	39

4.4. Factores de estructura a diferentes fracciones de área y temperatura.	40
4.5. Localización de los diferentes estados para los cuales se presentan sus propiedades dinámicas.	42
4.6. Propiedades dinámicas. El valor del vector de onda de prueba es $k_{test} = 5/\sigma$, mientras que τ está en unidades de tiempo de σ^2/D_0	43
4.7. Evolución del factor de estructura bajo diferentes procesos de enfriamientos instantáneos.	46
4.8. Primer diagrama de arresto encontrado tras hacer una secuencia de enfriamientos desde una temperatura inicial de $T_i^* = 1$. Los puntos morados son los puntos de arresto encontrados con la teoría de NE-SCGLE.	47
4.9. Gráficas de $\gamma^{-1}(u_a; T_f)$ para enfriamientos a una temperatura inicial de $T_i^* = 1$ a distintos valores de temperatura final T_f . T_s es la temperatura de la espinodal correspondiente a la fracción de área y T_c es la temperatura de transición de arresto dinámico.	48
4.10. Diagrama de arresto dinámico en el cual se muestran las temperaturas de transición T_c	49
4.11. Gráficas de la evolución de factor de estructura para diferentes procesos de enfriamiento.	50
4.12. Factores de estructura evaluados en $u = u_a$ para diferentes valores de temperatura finales T_f . Los picos más altos en los vectores de onda más chicos corresponden a las temperaturas finales más altas.	51
4.13. Diagrama de arresto dinámico completo para fracciones de área mayores a la de la bifurcación.	51
4.14. Ajuste de γ para $\eta = 0.20$ a temperaturas mayores que T_c	53
4.15. Diagrama final de arresto dinámico. Se marcan las diferentes regiones según los diversos criterios utilizados para el arresto dinámico.	54

Agradecimientos

Empiezo agradeciendo primero que nadie a mi director de Tesis Magdaleno Medina Noyola, por la gran cantidad de apoyo y tiempo que me ha dedicado para sacar adelante este trabajo. Quiero agradecer también al resto del grupo de trabajo que de una u otra forma me han ayudado en la realización de trabajo. Principalmente quisiera agradecer a Leticia López Flores por haberme instruido en todo lo fundamental para la aplicación de la teoría y quien ha sido una de mis mentoras más importantes en la realización de este trabajo. Quisiera agradecer también a José Manuel Olais Govea, Patricia Mendoza Méndez, Edilio Lázaro Lázaro y a Ernesto Cortes Morales, quienes al igual que Leticia y Magdaleno siempre me han dado de su tiempo para ayudarme con las diferentes problemáticas que fueron apareciendo durante la elaboración de esta tesis.

Quiero agradecer a CONACyT, por su apoyo económico sin el cual la elaboración de este trabajo no hubiera sido posible. A su vez, quisiera también agradecer al posgrado en Ciencias (Física) del Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora por su apoyo económico y las facilidades de movilidad que me han otorgado.

Por último quisiera agradecer a mi familia. A mi padre José Zepeda Martínez, a mi madre Concepción López Rosas, a mi hermano José Eduardo Zepeda López y a mi compañera de vida Eva Jessenia Wong Chan por haberme acompañado y apoyado durante esta etapa de mi vida.

Introducción

Esta tesis tiene como objetivo principal la aplicación de la teoría autoconsistente de la ecuación generalizada de Langevin de no-equilibrio a sistemas de fluidos bidimensionales tipo Lennard-Jones para la predicción de los procesos de solidificación amorfa por descomposición espinodal arrestada. Este objetivo se logra aplicando dicha teoría en un sistema coloidal, el cual es sometido a procesos de enfriamientos instantáneos e isocóricos y cuyas partículas interactúan con un potencial de discos duros y una parte de Yukawa atractiva. La teoría NE-SCGLE (por sus siglas en inglés), en la referencia [1], nos presenta como antecedente la predicción de estos sólidos amorfos para la versión tridimensional de este mismo sistema. El principal interés en el estudio de esta teoría es que es una de las pocas, si no es que la única, capaz de dar un marco teórico de primeros principios a los procesos de solidificación amorfa que se llevan a cabo para obtener estados tipo geles y vídrios. Por otro lado, se tiene como una motivación adicional la aparente diferencia en los diagramas de estados de equilibrio termodinámico ocasionada por la dimensionalidad de los sistemas [2], [3]. Esto hace plantear como un objetivo secundario la determinación de los efectos que trae consigo la dimensionalidad del sistema para la teoría NE-SCGLE.

Este trabajo se divide en una introducción, cuatro capítulos principales y conclusiones. El primer capítulo tiene el objetivo de dar un panorama general sobre las teorías utilizadas para el estudio de sistemas termodinámicos en equilibrio [4],[5]. En este se presta importante atención al estudio de sistemas fluidos con el fin de familiarizar algunos de los conceptos y propiedades utilizadas en la teoría de NE-SCGLE [6]. El segundo capítulo tiene la finalidad de convencer al lector de la importancia del estudio de sistemas fuera del equilibrio termodinámico. A su vez, en este capítulo los conceptos como transición vítrea, gelificación, arresto dinámico y descomposición espinodal son abordados de manera general para entender los procesos que son de interés en este trabajo. En el tercer capítulo se realiza una revisión teórica sobre los sistemas coloidales y se estudia el marco teórico específico que nos brinda la teoría Autoconsistente de la Ecuación Generalizada de Langevin (SCGLE por sus siglas en inglés) y su extensión para sistemas fuera del equilibrio (NE-SCGLE). El cuarto capítulo consiste en hacer uso de esta teoría para un sistema bidimensional con un potencial de interacción entre partículas de disco duro y un potencial Yukawa atractivo.

Vidrios y transición vítrea:

Los vidrios han sido utilizados por la humanidad desde hace aproximadamente 4,000 años, no obstante es sorprendente el pobre entendimiento teórico de estos materiales al compararse con su vasta cantidad de conocimiento empírico. Es de sorprenderse que las personas que trabajan día a día con este tipo de materiales conozcan tanto y a la vez tan poco. Personas como los sopladores de vidrio de porcelana, prácticamente dependen de la experiencia personal y de la información transmitida a través de generaciones, con las cuales son capaces de moldear y crear vidrios de distintos colores [7], [8]. Si bien todavía queda en tela de duda que tanto puede ayudar a estas personas un entendimiento teórico de los procesos de vitrificación, dentro de la comunidad científica el estudio de estos procesos sigue siendo de gran interés. Han pasado ya dos décadas desde que P. W. Anderson dijo que: “El problema más profundo e interesante que aún sigue sin resolver en la

teoría del estado sólido es probablemente la teoría de la naturaleza del vidrio y la transición vítrea. Este podría ser el próximo gran avance en la siguiente década.” [9], no obstante, la transición vítrea sigue siendo un tema polémico en el ámbito científico. Si bien, la termodinámica de equilibrio se encarga de estudiar las diferentes formas en las cuales se puede encontrar la materia, los vidrios no forman parte de esta descripción. En la actualidad existen pocas teorías de primeros principios que ataquen el problema de la transición vítrea, siendo la teoría de NE-SCGLE una de estas [10],[11],[1].

Geles y procesos de gelificación:

Aunados a los vidrios, existen otros tipos de materiales “misteriosos” comúnmente denominados como geles. Los geles y los vidrios comparten características que nos hacen pensar que quizá estos no sean tan diferentes entre sí. Una de estas características es que, al igual que los vidrios, estos también quedan fuera del alcance de la termodinámica de equilibrio. Los geles son básicamente redes de partículas interconectadas a lo largo de un sistema, y al igual que los vidrios, son considerados como sólidos amorfos. Algunos ejemplos de gel El estudio de estos tipos de sistemas ha sido de gran controversia en el ámbito científico. En particular, Emanuela Zaccarelli dice que “...no existe todavía un marco teórico unificado capaz de describir y a grandes rasgos localizar la transición de geles coloidales.” [12].

Zaccarelli en este mismo trabajo clasifica diferentes tipos de geles y los diferentes procesos por los cuales estos son obtenidos. Los geles que se estudian en este trabajo son geles físicos creados por sistemas que consisten de partículas suspendidas en un medio fluido. En general, se tiene que sistemas que interactúan con potenciales atractivos son buenos precursores de geles. En cuanto a los procesos por los cuales estos materiales son formados, son procesos en los cuales las aglomeraciones de las partículas del sistema son promovidas. Grandes formaciones de cúmulos usualmente preceden a la formación de geles. En la etapa final de la formación de geles, estos cúmulos finalmente se agregan entre sí para formar las estructuras de redes características de los geles. Una de las maneras más comunes que se tiene para promover la gelificación es mediante la separación de fases, también conocida como descomposición espinodal. En esta fenomenología, la separación de fases implica el crecimiento de heterogeneidades en el sistema, las cuales llevan a las partículas de la fase más concentradas a estar muy juntas entre sí. Un método por el cual uno es capaz de obtener geles es mediante la interrupción de este proceso de separación de fases. Dicha interrupción se logra cuando ocurre un arresto dinámico del sistema en este proceso [12].

Arresto dinámico y la teoría NE-SCGLE

En esta tesis se estudiará el arresto dinámico y cómo es que a través de este podemos llegar a entender los procesos de solidificación amorfa previamente mencionados. El arresto dinámico consiste básicamente en el confinamiento de las partículas del sistema en una región del espacio. Estas se impiden el movimiento las unas a las otras a través del espacio. Para estudiar el arresto dinámico, se hace uso del marco teórico que nos brinda la teoría auto consistente de la ecuación generalizada de Langevin de no-equilibrio. La teoría NE-SCGLE es una teoría que describe la evolución de las propiedades estructurales y dinámicas de un sistema coloidal que es sometido a procesos de enfriamientos que llevan a un sistema a estados fuera de equilibrio. En dicha teoría, el arresto dinámico es encontrado cuando el desplazamiento cuadrático medio de las partículas de un sistema en fase fluida converge a un valor finito para tiempos de correlaciones muy grandes. Mediante este simple criterio, se estudia entonces las propiedades estáticas y dinámicas de los estados arrestados, las cuales, de forma general, culminan en la creación de un diagrama de arresto dinámico en donde se muestran las diferentes fenomenologías predichas por la teoría para el sistema de estudio.

Capítulo 1

Estados de equilibrio termodinámico

Este capítulo tiene por objetivo el introducir el concepto de equilibrio termodinámico y las teorías que se encargan de estudiar los estados de la materia. Se establecen conceptos generales de la termodinámica y termodinámica estadística. Se hará una pequeña revisión acerca de las diferentes fases termodinámicas en las cuales la materia se encuentra para abordar concretamente el estudio teórico de las fases fluidas.

1.1. Termodinámica

La termodinámica tiene como objetivo principal determinar los cambios en las propiedades de bulto de la materia tras la ocurrencia de procesos capaces de modificarlas. Propiedades como la presión y el volumen de un gas son ejemplos clásicos del tipo de propiedades que la termodinámica estudia. La termodinámica, así como la mecánica clásica se construye a través de una serie de leyes empíricas. Dentro del margen de estas leyes, Callen en su libro “Thermodynamics and an introduction to thermostatistics” [4] construye los principios de la termodinámica planteados través de una serie de postulados. Los primeros tres postulados establecen las reglas para los estados de equilibrio termodinámico estables. El primer postulado establece la existencia de los estados de equilibrio termodinámico estables, caracterizados macroscópicamente por la energía interna y las variables extensivas asociadas al sistema (U, X_1, \dots, X_n) , como por ejemplo: el volumen, área, longitud, y número de partículas de cada especie química. El segundo postulado establece la existencia de una función S llamada entropía, dependiente de todas las variables extensivas del sistema $S = S(U, X_1, \dots, X_n)$, definida para todos los estados de equilibrio termodinámico estables, o de forma corta estados de equilibrio. Esta función tiene la propiedad de que es máxima cuando el sistema está en un estado de equilibrio. El tercer postulado establece otras propiedades de la entropía, tales como su aditividad para un sistema compuesto, la continuidad y la diferenciabilidad de la función, y su dependencia monotónicamente creciente con la energía interna. Callen establece que “si la relación fundamental $(S(U, X_1, \dots, X_n))$ de un sistema particular se conoce, toda la información termodinámica concebida del sistema es determinable de ésta...”, por lo que el conocimiento de la entropía equivale a tener completamente determinada la termodinámica del sistema.

Como consecuencia matemática de los anteriores postulados, la entropía para un estado de equilibrio debe de cumplir con las dos condiciones:

$$dS = 0 \tag{1.1}$$

$$d^2S < 0 \tag{1.2}$$

CAPÍTULO 1. ESTADOS DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO
1.2. TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

Estas condiciones se cumplen para todos los estados de equilibrio del sistema. Bajo la segunda condición, un estado de equilibrio es entonces un estado en el cual la entropía es cóncava en términos de sus variables extensivas dependientes. Las condiciones para un sistema hidrostático ($S = S(U, V, N)$) son las siguientes:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} \leq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} \leq 0, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 \geq 0. \quad (1.3)$$

Estas condiciones tienen que cumplirse simultáneamente para que el estado sea de equilibrio. Este principio extremal básico es extensible a los otros potenciales termodinámicos como la energía, entalpía y la energía libre de Helmholtz. Como consecuencia de esto es posible encontrar un conjunto de ecuaciones que describen la estabilidad del estado las cuales complementan a las condiciones anteriores:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{P,N} &\geq 0, & \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} &\leq 0, & \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} &\geq 0 \\ , \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,\mu} &\geq 0, & \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,\mu} &\leq 0, & \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{S,P} &\geq 0, \end{aligned}$$

la derivación de estas condiciones y otras implicaciones pueden ser consultadas en las referencias [13][5],[4].

1.2. Termodinámica estadística

Otro enfoque al estudio de las propiedades de la materia diferente al dado por la termodinámica es el visto por la termodinámica estadística. La principal característica de los sistemas que estudia la termodinámica es que son sistemas macroscópicos, sistemas normalmente conformados por más de 10^{23} partículas. Si uno deseara explicar de primeros principios las observables termodinámicas de estos sistemas, como por ejemplo la energía interna a través de la dinámica de estos cuerpos utilizando las leyes de Newton, el problema es prácticamente imposible de resolver. El problema de la dinámica de tres cuerpos es ya de por sí un problema complicado, ¿tratar de resolver la dinámica de 10^{23} es total y completamente irracional! Aquí es donde la termodinámica estadística entra en juego con la visión de poder dar una explicación de primeros principios a las observables macroscópicas del sistema considerando sus variables microscópicas.

La idea fundamental con la cual la termodinámica estadística se formula es que las propiedades de bulto son una consecuencia de los estados en los cuales las partículas constituyentes se encuentran. A estos estados se les conoce como microestados y no son más que puntos en el espacio fase del sistema (momentos y posiciones de las partículas). Mediante la descripción de estos microestados, la termodinámica estadística describe a las propiedades de bulto como una consecuencia de una descripción contraída. La manera en que la termodinámica estadística asocia a los microestados con las observables macroscópicas fue postulada inicialmente por Boltzmann. Boltzmann enunció como principio que la entropía del sistema dependiente de las variables extensivas es directamente proporcional al logaritmo de la cantidad de microestados que den lugar a estas variables:

$$S[\mathbf{X}] = k_B \ln(\Omega[\mathbf{X}]), \quad (1.4)$$

donde S es la entropía del sistema, $\mathbf{X} = (U, X_1, \dots, X_n)$ las variables extensivas del sistema, k_B es la constante de Boltzmann y Ω corresponde al número de microestados que describen al estado termodinámico \mathbf{X} . Sabemos que la termodinámica del sistema queda completamente determinada al conocer la entropía del sistema, esto hace que el problema fundamental de la termodinámica estadística sea contar. Lo que uno desea a través de esta descripción es obtener funciones de distribución de probabilidad para los microestados, por lo que saber qué y cómo contar es crucial para determinar estas funciones [16].

1.2.1. Teoría de fluctuaciones

El principio de Boltzmann no está limitado a la descripción de sistemas en equilibrio, sin embargo, los estados de equilibrio juegan un gran rol en el estudio de esta teoría. Un ejemplo de las consecuencias de considerar estados de equilibrio se tiene al tratar con la probabilidad de encontrar al sistema en un estado cualquiera dado que el sistema se encuentra en un estado de equilibrio. De forma general, un sistema termodinámico siempre presenta fluctuaciones en sus propiedades termodinámicas alrededor de sus valores de equilibrio. Si se desean medir dichas fluctuaciones sólo se ocupan instrumentos lo suficientemente sensibles para detectarlas. A través del principio de Boltzmann se puede obtener la probabilidad de que el sistema fluctue a un estado termodinámico $\mathbf{X} = (U, X_1, \dots, X_n)$ dado que el sistema se encuentra en un estado de equilibrio \mathbf{X}_{eq} como:

$$P^{eq}(\mathbf{X}) \equiv \frac{\Omega[\mathbf{X}]}{\sum_{i=0}^N \Omega[\mathbf{X}_i]} \approx \frac{\Omega[\mathbf{X}]}{\Omega[\mathbf{X}_{eq}]}, \quad (1.5)$$

donde $P^{eq}(\mathbf{X})$ es la probabilidad de encontrar al sistema en el macroestado \mathbf{X} , $\sum_{i=1}^N \Omega[\mathbf{X}_i]$ es la cantidad total de microestados del sistema, N es el número total de estados termodinámicos del sistema y en donde se ha considerado una equiprobabilidad entre todos los microestados. Esta aproximación se hace debido a que el sistema se encuentra en un estado de equilibrio y se considera que la probabilidad de que el sistema se encuentre en un microestado asociado al estado de equilibrio es mucho mayor que la del resto de los microestados.

La ecuación anterior puede reescribirse en términos de la entropía de los estados. Despejando $\Omega[\mathbf{X}]$ de la ecuación 1.4 y sustituyendo en la aproximación de la ecuación 1.5 uno obtiene la expresión para $P^{eq}(\mathbf{X})$ en términos de la entropía:

$$P^{eq}(\mathbf{X}) = e^{(S[\mathbf{X}] - S[\mathbf{X}_{eq}])/k_B}. \quad (1.6)$$

Utilizando esta probabilidad, se puede definir la matriz de covarianza de las fluctuaciones como:

$$\boldsymbol{\sigma} \equiv \langle (\delta \mathbf{X})(\delta \mathbf{X})^T \rangle, \quad (1.7)$$

donde los elementos de $\boldsymbol{\sigma}$ se definen como:

$$\langle (\delta X_i)(\delta X_j) \rangle \equiv \sum_{\mathbf{X}} P^{eq}(\mathbf{X})(X_i - X_i^{eq})(X_j - X_j^{eq}), \quad (1.8)$$

y en donde $\delta \mathbf{X} = \mathbf{X} - \mathbf{X}_{eq}$, la T indica la matriz transpuesta, $\langle \rangle$ indican el promedio, X_i la i -ésima variable macroscópica extensiva y la sumatoria indica la suma sobre todos los valores de \mathbf{X} . Definiendo la matriz de estabilidad de equilibrio $\boldsymbol{\varepsilon}^{eq}$ con elementos de matriz:

$$\varepsilon_{ij}^{eq} = -\frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial^2 S[\mathbf{X}]}{\partial X_i \partial X_j} \right)_{\mathbf{X}=\mathbf{X}_{eq}}, \quad (1.9)$$

con la cual, Greene y Callen en la referencia [14] obtienen que:

$$\langle (\delta \mathbf{X})(\delta \mathbf{X})^T \rangle \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^{eq} = \mathbf{I}, \quad (1.10)$$

donde \mathbf{I} es la matriz identidad. Esta última expresión deja en claro la relación entre las fluctuaciones de un sistema termodinámico con las segundas derivadas de la entropía.

En esencia, lo que se desea plasmar en esta sección es que existen dos vertientes principales con las cuales se estudian los estados de equilibrio de la materia. Cuál vertiente utilizar depende más del problema a tratar. Actualmente los métodos experimentales permiten el estudio tanto de

propiedades microscópicas como macroscópicas, con lo que el uso de una teoría microscópica para estudiar sistemas macroscópicos no es una idea descabellada. Dentro de las ventajas que tienen cada una de estas vertientes se tiene que para experimentos usualmente las cantidades macroscópicas tienen menos margen de error, esto permite decir que tan cuantitativa puede llegar a ser la teoría, mientras que las aproximaciones y consideraciones hechas en una teoría microscópica tienen un gran impacto sobre los cálculos realizados. Sea de la forma que sea, las vertientes no están peleadas entre sí y bien pueden complementarse la una a la otra [6]. Así, si se tiene la capacidad de medir las fluctuaciones de una variable macroscópica, la teoría proporcionada por la termodinámica estadística bien puede ser utilizada.

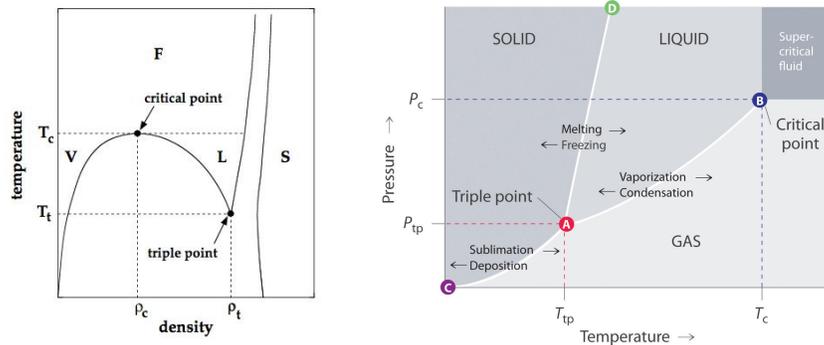
1.3. Diagrama de estados de equilibrio

En general se tienen dos maneras de estudiar los estados de equilibrio, no obstante, las formas específicas en las cuales se estudian dichos estados usualmente dependen del estado de agregación en el cual se encuentre la materia (sólido, líquido o gas). A través de un diagrama de estados de equilibrio termodinámico, uno puede ubicar concretamente los diferentes estados de agregación de algún material si conoce sus propiedades termodinámicas. Este diagrama es comúnmente conocido como diagrama de fases. Conocido el diagrama de estados de equilibrio y los estados termodinámicos de un sistema en algún problema en concreto, entonces uno puede hacer uso de teorías apropiadas para atacar dicho problema.

En la termodinámica, a los diferentes estados en los cuales puede estar la materia (gas, sólido o líquido) se les conoce como fases (fase sólida, fase líquida, fase gaseosa). Un material puede ser llevado de una fase a otra, el proceso por el cual este cambio ocurre se le conoce como transición de fase. Un ejemplo típico de una transición de fase es cuando uno mete agua (líquida) al congelador para obtener eventualmente hielo (agua en una fase sólida). Las transiciones de fases son estudiadas por la termodinámica y se caracterizan por exhibir discontinuidades en las propiedades termodinámicas de los sistemas, como por ejemplo en la compresibilidad isotérmica. Un estudio detallado de esta clase de fenomenologías se encuentra en la referencia [4]. Para el presente trabajo los diagramas de fases de equilibrio son utilizados como herramienta para ubicar de manera general que clase de sistemas se pretende estudiar y recalcar el escenario estudiado con las teorías de equilibrio termodinámico. Como antecedente y justificación, se mencionan los efectos que la dimensionalidad de un sistema trae consigo en los diagramas de los estados de equilibrio.

A grandes rasgos, uno puede describir las diferentes características que diferencian una fase de otra. Por ejemplo, las características de los gases es que normalmente se encuentran a muy bajas densidades, altas temperaturas y presiones bajas, mientras que los sólidos se encuentran en el otro extremo y los líquidos quedan en medio. Una de las principales características de las fases gaseosa y líquida es su capacidad de fluir, es decir, las partículas que conforman a dichos sistemas pueden moverse a través de todo el espacio accesible por este, mientras que las partículas en fase sólida están localizadas en un arreglo periódico de largo alcance. Entre las principales diferencias entre un líquido y un gas es notable la característica de que un líquido tiene un volumen definido por sí mismo, mientras que los gases tienen el volumen del recipiente que los contenga.

CAPÍTULO 1. ESTADOS DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO
1.3. DIAGRAMA DE ESTADOS DE EQUILIBRIO



(a) Diagrama de fases termodinámico de un sistema tridimensional $T - \rho$. (b) Diagrama de fases termodinámico de un sistema tridimensional $P - T$.

Figura 1.1: Diagramas de fases termodinámicos de sustancias puras en tres dimensiones. La imagen de la figura (a) es de la referencia [6], mientras que la imagen de la figura (b) es de la referencia [15].

En la figura 1.1 podemos observar donde quedan localizadas las diferentes fases en los diagramas $P - \rho$ y $P - T$ del espacio fase termodinámico. Una de las principales observables de estos diagramas es la existencia de regiones de coexistencia en el diagrama $P - \rho$ y las líneas de coexistencia en el diagrama $P - T$. Estas regiones y líneas señalan los límites en los cuales dos fases diferentes de un sistema puede existir en el equilibrio termodinámico, y se caracterizan por mantener las mismas propiedades intensivas de presión, temperatura y potencial químico. La región de coexistencia delimita entonces a los estados de equilibrio termodinámico correspondientes a una transición de fase. Otros puntos que normalmente se hacen notar en estos diagramas son el punto crítico y el punto triple. En el caso del punto triple, este punto señala la coexistencia de tres fases, sólida, líquida y vapor. El punto crítico, por otra parte, es utilizado para indicar la existencia de una fase fluida indiferenciable entre la líquida y gaseosa [15].

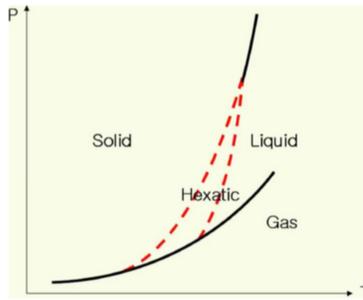


Figura 1.2: Diagramas de fases esquemático de un sistema bidimensional de la referencia [3].

Como dato adicional, se presenta en esta sección una comparación entre diagramas de fases esquemáticos en dos y tres dimensiones (figura 1.2). En el de dos dimensiones se observa la existencia de una fase denominada como fase hexática del sistema. Esta fase ha sido de gran controversia debido a que presenta características entre sólido y líquido. “Kosterlitz, Thouless, Halperin, Nelson y Young (KTHNY) han sugerido que la transición de sólido a líquido puede ser fundamentalmente diferente a la observada en sistemas tridimensionales” [2].

1.4. Fase fluida, teoría de líquidos

En la sección anterior se estableció la existencia de diferentes enfoques teóricos dependientes del estado de agregación de la materia. En esta sección se abordarán específicamente los conceptos y propiedades de interés para el estudio de las fases líquida y gaseosa. La dificultad de estudiar sistemas en fase líquida, es que es una fase que queda en medio de la gaseosa y sólida, las cuales tienen mucho más marcadas sus diferencias. Una dificultad particular de estos sistemas es que los efectos de interacción entre partículas no son despreciables y deben de estar presentes en una teoría de primeros principios.

Hansen y Mc Donald en la referencia [6] presentan un enfoque bastante general sobre el tratamiento de sistemas líquidos. Este enfoque tiene sus raíces en la termodinámica estadística y nos plantea cómo estudiar sistemas de muchas partículas cuyas interacciones son descritas mediante la mecánica clásica. Se plantea que la forma de encontrar la probabilidad de los microestados es a través de funciones de distribución de probabilidad del espacio fase de momentos y posiciones de las partículas. La función de distribución de probabilidad del espacio fase $f^{[N]}$ cumple que:

$$\iint f^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 1, \quad (1.11)$$

donde N es el número de partículas y en donde \mathbf{r}^N y \mathbf{p}^N son las coordenadas de posiciones y momentos de las N partículas [6].

El punto medular tratado por Hansen y Mc Donald es obtener información microscópica y macroscópica relevante a través de estas funciones de distribución del espacio fase. Esto se hace a través de promedios de funciones en el espacio fase del sistema, las cuales dependen de las variables del espacio fase $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$:

$$\langle A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \rangle = \iint A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) f^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N, \quad (1.12)$$

en donde $\langle \rangle$ indica que se está promediando la función en el espacio fase. Específicamente son promedios para sistemas en equilibrio termodinámico donde la función de distribución del espacio fase es una función de distribución del espacio fase en equilibrio $f_0^{[N]}$. El cálculo de las funciones de distribución dependen de las características específicas del sistema con el cual se esté tratando [6]. Como ejemplo, si se trata con colectivos microcanónicos (N, V, E) , canónicos (N, V, T) , gran canónicos (V, μ, T) , etcétera. Un colectivo es un conjunto de sistemas termodinámicos réplica de un sistema en el cual se tiene una cantidad de replicas igual al número de microestados del sistema y el cual es utilizado para realizar un análisis estadístico. Todos los sistemas réplica están caracterizado por las mismas propiedades y sirven para dar reglas específicas en la manera de contar microestados.

Muchas veces la información de la función de distribución del espacio fase es excesiva. En la descripción de líquidos se utilizan descripciones contraídas en las cuales sólo importa la distribución de posiciones de las partículas. Una distribución de la configuración de partículas contraídas que se obtiene simplemente al integrar sobre todas las coordenadas del espacio fase que no son de interés:

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \iint f_0^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{r}^{N-n} d\mathbf{p}^N, \quad (1.13)$$

donde $\rho^{(n)}$ es la función de distribución de la densidad de n partículas. Otra forma útil de realizar esta contracción de la descripción es a través de promedios sobre la función de distribución microscópica de las partículas:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (1.14)$$

donde \mathbf{r}_i es la posición de la i -ésima partícula. La función de distribución de densidad de n partículas se puede expresar en términos de la función anterior como:

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \left\langle \prod_{i=1}^n \rho(\mathbf{r}_i) \right\rangle, \quad (1.15)$$

con lo que al final se reduce al mismo planteamiento inicial, estudiar promedios de funciones [6].

1.4.1. Propiedades estructurales

Dentro de las distribuciones de partículas las más relevantes para el presente trabajo son las de una y dos partículas $n = 1, 2$. La función de distribución de una partícula $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ es interpretada como la probabilidad de encontrarse una partícula en una posición \mathbf{r} en un elemento de volumen $d\mathbf{r}$. Si el sistema es homogéneo es de esperarse que esta función sea constante e igual a la densidad macroscópica del sistema ρ :

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \rho. \quad (1.16)$$

Por otra parte, la función de distribución de la densidad de dos partículas nos dice la probabilidad que tiene el sistema de que se encuentren dos partículas, cada una en una posición \mathbf{r} y \mathbf{r}' en un elemento de volumen $d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \rangle. \quad (1.17)$$

Una gran parte de la teoría de líquidos es formulada a través de estas dos funciones de distribución, de las cuales se puede obtener una gran cantidad de información del sistema [6].

En ocasiones las funciones de distribución renormalizadas son preferentes al uso de las funciones de distribución de las densidades de partículas. De forma general para un sistema de N partículas, la función de distribución de densidad de n partículas cumple que:

$$\int \rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n = \frac{N!}{(N-n)!}. \quad (1.18)$$

por lo que a medida de una renormalización se definen las funciones de distribución de n partículas como sigue:

$$g^{(n)}(\mathbf{r}^n) \equiv \frac{\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n)}{\prod_{i=1}^n \rho^{(1)}(\mathbf{r}_i)}, \quad (1.19)$$

que para un sistema homogéneo se puede escribir como:

$$g^{(n)}(\mathbf{r}^n) \equiv \frac{\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n)}{\rho^n}. \quad (1.20)$$

En general $n \ll N$, la normalización va como N^n . Para $n = 2$, y si el fluido es homogéneo e isotrópico, esta función sólo depende de la distancia entre las dos partículas, facilitando por completo la descripción. Así, podemos eliminar una variable de esta función como sigue:

$$\int \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \rho \rho^{(2)}(r), \quad (1.21)$$

$$g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g^{(2)}(r) = \frac{\rho^{(2)}(r)}{\rho}. \quad (1.22)$$

La $g^{(2)}(r)$, o simplemente $g(r)$, es usualmente denominada como función de distribución radial. Esta función nos dice el factor por el cual difiere la densidad macroscópica de la función de distribución de la densidad de dos partículas dado que se encuentran alejadas una distancia r entre sí. En

CAPÍTULO 1. ESTADOS DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO
1.4. FASE FLUIDA, TEORÍA DE LÍQUIDOS

ocasiones, resulta de utilidad la definición de otra función a partir de la función de distribución de 2 partículas. Llamamos a esta otra función como la función de correlación total y se define como:

$$h^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1 \quad (1.23)$$

[6].

Una propiedad estructural de especial interés en el presente trabajo es el factor de estructura. Éste, como se verá a continuación, se relaciona con la transformada de Fourier de la función de distribución de dos partículas. El factor de estructura para un sistema de N partículas se define como:

$$S(\mathbf{k}) \equiv \left\langle \frac{1}{N} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right\rangle, \quad (1.24)$$

donde $\rho_{\mathbf{k}}$ es la transformada de Fourier de $\rho(\mathbf{r})$:

$$\rho_{\mathbf{k}} \equiv \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}. \quad (1.25)$$

En la referencia [6], se demuestra que el factor de estructura y la función de distribución radial guardan la siguiente relación:

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \hat{g}(\mathbf{k}), \quad (1.26)$$

donde $\hat{g}(\mathbf{k})$ es la transformada de Fourier de la función de distribución radial. En términos de la función de correlación total, este también se puede escribir como:

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \hat{h}(\mathbf{k}), \quad (1.27)$$

donde se ha ignorado el término de la delta de Dirac proveniente de la transformada de Fourier de la constante. Así, el factor de estructura guarda la información de la función de distribución de la densidad de dos partículas en el espacio de Fourier.

El factor de estructura no sólo es importante por decirnos algo sobre la distribución de las partículas en el espacio de Fourier, también es importante, ya que como se demuestra en la referencia [6] para un colectivo gran canónico (sistema conformado por muchos subsistemas donde todos estos tienen como parámetros constantes e iguales al potencial químico, la temperatura y el volumen), en el límite:

$$\lim_{k \rightarrow 0} S(k) = \chi_{sistema}^*, \quad (1.28)$$

donde $\chi_{sistema}^* = \frac{\chi_{sistema}}{k_B T \rho}$ es la razón entre la compresibilidad isotérmica del sistema y la de un gas ideal. Este límite es entonces capaz de revelar información macroscópica del sistema.

Debido al valor que el factor de estructura presenta para la teoría utilizada, es necesario hablar un poco más de esta función. En particular se centrará una discusión en los métodos de obtención de esta función. Existen tres formas generales para obtener el factor de estructura: mediante experimentos como dispersión de luz o videomicroscopía, simulaciones numéricas de dinámica Browniana, molecular o Monte Carlo y modelos teóricos que usualmente consisten en resolver la ecuación de Ornstein-Zernike mediante alguna aproximación que permita cerrar el sistema de ecuaciones [17]-[20].

En el presente trabajo los factores de estructura se obtendrán mediante un modelo teórico. Se ha decidido utilizar un modelo teórico principalmente por dos razones, tiempo de aprendizaje y tiempo de cómputo, pero la teoría no prohíbe de ninguna manera el uso de los otros dos métodos para obtener esta cantidad. Antes de introducir a la ecuación de Ornstein-Zernike, es conveniente definir la función de correlación directa de una y dos partículas. La función de correlación directa de una partícula está relacionada con las desviaciones al potencial químico de un gas ideal debido a las interacciones entre partículas. De acuerdo a la referencia [29], el potencial químico de un sistema puede escribirse de manera general como:

$$\beta\mu[\mathbf{r}, n(\mathbf{r})] = \beta\mu^*(\beta) + \ln(n(\mathbf{r})) + \beta\psi(\mathbf{r}) - c^{(1)}[\mathbf{r}; n(\mathbf{r})], \quad (1.29)$$

CAPÍTULO 1. ESTADOS DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO
1.4. FASE FLUIDA, TEORÍA DE LÍQUIDOS

donde μ es el potencial químico en función del perfil de densidad de las partículas $n(\mathbf{r})$, el cual en equilibrio es igual la función de distribución de densidad de una partícula ($n(\mathbf{r}) = \rho^{(1)}(\mathbf{r})$), los primeros dos términos de la derecha corresponden a la parte de un gas ideal, el tercer término corresponde a la desviación hecha por un potencial externo y el cuarto es la función de correlación de una partícula $c^{(1)}$ correspondiente a la desviación ideal debido a las interacciones presentes entre las partículas del sistema.

La función de correlación de dos partículas $c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es definida como:

$$c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \frac{\delta c^{(1)}[\mathbf{r}; \rho^{(1)}]}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}')}, \quad (1.30)$$

donde \mathbf{r} y \mathbf{r}' son las posiciones de las partículas, y en donde la función de correlación directa queda definida como una derivada funcional de la $c^{(1)}$ con respecto a la función $\rho^{(1)}$ [6]. Esta función conecta directamente con las funciones de distribución de probabilidad. Haciendo uso de la ecuación 1.10 para un sistema cuya entropía dependa del número de partículas N , descrito por la función $N(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$, podemos escribir la segunda derivada funcional de la entropía con respecto a $\rho(\mathbf{r})$ como:

$$-\frac{1}{k_B} \frac{\delta^2 S[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} = \left\langle (\rho(\mathbf{r}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}))(\rho(\mathbf{r}') - \rho^{(1)}(\mathbf{r}')) \right\rangle^{-1}, \quad (1.31)$$

donde la primera derivada funcional es equivalente al potencial químico $\beta\mu$. Expandiendo el promedio de la derecha:

$$\left\langle (\rho(\mathbf{r}) - \rho^{eq})(\rho(\mathbf{r}') - \rho^{eq}) \right\rangle = \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \rho^{(1)}(\mathbf{r})\rho^{(1)}(\mathbf{r}'), \quad (1.32)$$

$$\left\langle (\rho(\mathbf{r}) - \rho^{eq})(\rho(\mathbf{r}') - \rho^{eq}) \right\rangle = h^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1.33)$$

finalmente, haciendo uso de la propiedad de las funcionales inversas descrita por Hansen y McDonald [6]:

$$\int F(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') F^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1.34)$$

donde usamos como función inversa a la derivada funcional del potencial químico, obtenemos la forma general de la ecuación de Ornstein-Zernike:

$$h^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') h^{(2)}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \rho^{(1)}(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}'', \quad (1.35)$$

la cual se puede reescribir para un sistema isotrópico y homogéneo como:

$$h^{(2)}(r) = c^{(2)}(r) + \rho \int c^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (1.36)$$

A partir de aquí se adoptará como notación equivalente para la función de correlación directa de dos partículas $c^{(2)}(r) = c(r)$ al igual que para la total. De la definición de la función de correlación total y de la ecuación de Ornstein-Zernike es posible encontrar la relación entre el factor de estructura y las funciones de correlación. Tomando la transformada de Fourier espacial en la ecuación 1.36, y utilizando la relación entre el factor de estructura y la función de correlación total (ec. 1.27) el factor de estructura puede escribirse como:

$$S(k) = \frac{1}{1 - \rho \hat{c}(k)}, \quad (1.37)$$

en donde se ha hecho uso del teorema de convolución para la transformada de Fourier. Estas ecuaciones nos dicen entonces como obtener el factor de estructura a partir de las funciones de correlación, por lo que al encontrar la solución a la ecuación de Ornstein-Zernike o al proponer

CAPÍTULO 1. ESTADOS DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO
1.4. FASE FLUIDA, TEORÍA DE LÍQUIDOS

una función para alguna de estas funciones de correlación simultáneamente se encuentra el factor de estructura del sistema.

La ecuación de Ornstein-Zernike sufre de una gran falla. Esta es imposible de resolverse por sí sola, ya que es una ecuación anidada. Uno rodea este problema haciendo uso de relaciones que resuelven o cierran al conjunto de ecuaciones necesarias para poder encontrar las funciones de correlación. A estas relaciones se les denomina como relaciones de cerradura y algunos ejemplos de estas relaciones son las dadas por: la “aproximación esférica media”, la aproximación de “Percus-Yevick” y la relación de la “ecuación de la cadena hipertejida” [6].

En el presente trabajo no se hará uso de ninguna de las relaciones de cerradura anteriormente mencionadas, en su lugar se utilizará una aproximación propuesta en la referencia [30] a la cual nos referiremos como aproximación Sharma-Sharma. La aproximación de Sharma-Sharma consiste básicamente en considerar dos potenciales distintos entre pares de partículas, un potencial perteneciente a una parte dura y un potencial atractivo de relativamente corto alcance $u(r)$. La aproximación se escribe como:

$$c(r) \approx c_{HN} - \beta u(r), \quad (1.38)$$

donde c_{HN} es la función de correlación directa del potencial de núcleo duro. Esta aproximación es muy parecida a la aproximación de “Debye-Hückel” [31]:

$$c(r) \approx -\beta u(r), \quad (1.39)$$

la cual es famosa por describir mezclas de iones. La única diferencia entre estas dos aproximaciones radica en el uso de alguna otra relación para encontrar la correlación de la parte dura. Para tres dimensiones es posible obtener la función de correlación directa de esferas duras de forma analítica mediante la relación de cerradura de Percus-Yevick junto con la corrección de Verlet-Weiss [32], [33]. Para el caso particular del presente trabajo, en dos dimensiones se utilizan los resultados de Rosenfeld [20] donde la función de correlación directa para discos duros es:

$$c(k)_{HD} = -\frac{4\eta}{\rho} \left\{ A \left[\frac{J_1(k\sigma)}{k\sigma} \right]^2 + \frac{BJ_0(k\sigma)J_1(k\sigma)}{k\sigma} + \frac{GJ_1(2k\sigma)}{k\sigma} \right\}, \quad (1.40)$$

con σ como el diámetro de los discos duros,

$$\begin{aligned} A &= \frac{1+(2\eta-1)\chi+2\eta G}{\eta}, \\ B &= \frac{(1-\eta)\chi-1-3\eta G}{\eta}, \\ G &= (Z'/2)^{1/2}, \\ Z &= \frac{1+0.128\eta^2+0.027\eta^3+0.06\eta^4}{(1-\eta)^2}, \end{aligned} \quad (1.41)$$

y en donde $Z = PV/NK_B T$, $Z' = \frac{dZ}{d\eta}$. η es la fracción de área del sistema, definida como el área de las partículas entre el área total del sistema, J_1 es la función de Bessel de primer tipo de primer orden y J_2 la función de Bessel de primer tipo de segundo orden. χ es el inverso de la compresibilidad isotérmica para este sistema, adimensionada con la de un gas ideal:

$$\chi = \frac{\chi_{id}}{\chi_{HD}} = Z + \eta Z', \quad (1.42)$$

El acuerdo obtenido con esta expresión y la relación de cerradura de Percus-Yevick para el factor de estructura de discos duros es bueno sólo para fracciones de área menores a $\eta = 0.6$ como explica Rosenfeld[20].

1.4.2. Propiedades dinámicas

En ocasiones el interés en los promedios es temporal. Describir cómo cambia la posición de una partícula o las distribuciones de las partículas en el tiempo puede ser de especial interés. En estas ocasiones entran en juego las denominadas correlaciones temporales. Hansen y Mc Donald describen todo un marco teórico con el cual tratar correlaciones temporales y espacio-temporales entre dos funciones cualesquiera dentro del margen de sistemas en equilibrio termodinámico:

$$\langle A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t))B(\mathbf{r}^N(t'), \mathbf{p}^N(t')) \rangle, \quad (1.43)$$

donde sólo importa la diferencia entre los tiempos t y t' . El tratamiento y propiedades de estas funciones de correlación así como ejemplos específicos pueden ser revisados con mayor detalle en la referencia [6]. De momento nos limitaremos a presentar y describir los promedios que son de interés para el marco teórico presentando en el tercer capítulo.

Debido a las implicaciones que tiene la función de Van Hove en la teoría que se utilizará para estudiar posteriormente los diagramas de arresto se abre un gran paréntesis en esta sección para la comprensión de esta función y sus derivados. Esta función es una piedra angular en la cual reside la teoría SCGLE y su extensión a sistemas fuera de equilibrio NE-SCGLE. Su relación con estas teorías será discutida en el tercer capítulo.

La función de Van Hove $G(\mathbf{r}, \tau)$ tiene un significado físico sencillo. Esta es una función que describe la distribución promedio de dos partículas dado que se conoce una distribución microscópica de las partículas (conocimiento de la posición de todas las partículas) en un tiempo $\tau = 0$, y en donde una de las dos partículas es utilizada como origen en el sistema de coordenadas a este tiempo. Su definición para un fluido uniforme es:

$$G(\mathbf{r}, \tau) = \frac{1}{\rho} \langle \rho(\mathbf{r}, \tau)\rho(\mathbf{0}, 0) \rangle, \quad (1.44)$$

por lo que podemos entender a esta como una función de correlación entre densidades. La expresión:

$$G(\mathbf{r}, \tau)d\mathbf{r}, \quad (1.45)$$

nos dice el número de partículas j que se encuentran en una región $d\mathbf{r}$ en una posición \mathbf{r} a un tiempo τ dado que existe una partícula i en $\mathbf{r} = 0$ y $\tau = 0$ [6]. El promedio espacial de G se entiende como la ponderación hecha tras agarrar cada una de las N partículas como la i -ésima partícula central y calcular la probabilidad de encontrar otra partícula alejada una distancia \mathbf{r} en términos de que tantas partículas se encuentran a esa distancia y del valor esperado por la densidad macroscópica. Por otro lado, el promedio temporal es una ponderación entre las diferentes realizaciones que pueda llegar a tener la distribución a un tiempo τ dado que el sistema tenía una configuración inicial fija a un tiempo $\tau = 0$. Se entiende por realización a un experimento o secuencia de medidas de una variable estocástica, que en el presente caso se traduce en una secuencia de distribuciones de partículas.

Un caso de importante mención para la función de Van Hove es cuando el tiempo de correlación es igual a cero. En dicho caso tenemos solamente el promedio espacial de todas las realizaciones que el sistema pudiera tener para un par de partículas. Esta función entonces nos dice en promedio que tan probable es encontrar una partícula a una distancia \mathbf{r} . Si uno se queda sólo con la distribución de pares de partículas distintas entre sí, G_D , es decir la distribución de las j -ésimas partículas con $j \neq i$ diferente a la partícula central, entonces $G_D(\mathbf{r}, 0) = \rho g(r)$ donde $g(r)$ es la función de distribución radial.

Al igual que la función de distribución radial, en ocasiones es preferible utilizar la transformada de Fourier de la función de Van Hove. La función de dispersión intermedia colectiva:

$$F_C(\mathbf{k}, \tau) = \int G(\mathbf{r}, \tau)e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{r}, \quad (1.46)$$

CAPÍTULO 1. ESTADOS DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO
1.4. FASE FLUIDA, TEORÍA DE LÍQUIDOS

comúnmente denominada como “f colectiva”, es la transformada de Fourier espacial de la función de Van Hove. Esta función, al igual que $G(\mathbf{r}, 0)$ al evaluarse en $\tau = 0$ se relaciona con una propiedad estructural importante, el factor de estructura. El factor de estructura, $S(\mathbf{k})$ es simple y sencillamente la función de dispersión intermedia evaluada a un tiempo de correlación $\tau = 0$, $F_C(\mathbf{k}, 0) = S(\mathbf{k})$.

La función de Van Hove también es útil para describir la distribución espacio-temporal de una partícula. Si en vez de fijar nuestra atención en la parte distinta de la función de Van Hove, nos concentramos en la parte propia, es decir, en la distribución de la i -ésima partícula que se coloca al tiempo $\tau = 0$ en el origen tenemos la función de distribución de una partícula $G_s(\mathbf{r}, \tau)$. Al transformar sólo la parte espacial al espacio de Fourier de esta función se obtiene la función de correlación intermedia propia:

$$F_s(\mathbf{k}, \tau) = \int G_s(\mathbf{r}, \tau) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (1.47)$$

denominada comúnmente como “f self”. Esta contiene información de la distribución de una partícula trazadora, en el sentido de que solo se está siguiendo la distribución de la “i”-ésima partícula, colocada inicialmente en el origen de un sistema de coordenadas [6].

Aparte de las funciones derivables de la función de Van Hove existen cantidades límites de importante mención. Para sistemas fluidos en equilibrio termodinámico la función de Van Hove es constante para tiempos y distancias muy grandes. En el límite para tiempos muy grandes se tiene que [6]:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} G(\mathbf{r}, \tau) = \rho, \quad (1.48)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} G_s(\mathbf{r}, \tau) = \frac{1}{V}, \quad (1.49)$$

donde V es el volumen del sistema. El mismo valor límite es obtenido cuando ahora se tienen distancias muy grandes:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} G(\mathbf{r}, \tau) = \rho, \quad (1.50)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} G_s(\mathbf{r}, \tau) = \frac{1}{V}. \quad (1.51)$$

El desplazamiento cuadrático medio, o MSD por sus siglas en inglés, es otra propiedad de interés que se obtiene a través de la correlación temporal de las posiciones de una partícula. Esta nos dice en promedio que tan alejada puede encontrarse una partícula de su posición inicial (\mathbf{r}_0 a $t = 0$) a un tiempo t . El MSD se definido como:

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0)^2 \rangle. \quad (1.52)$$

Puesto que en los sistemas fluidos, las partículas son capaces de moverse en todo el volumen del sistema, se espera que esta propiedad aumente conforme pase el tiempo de correlación hasta que las partículas sienten alguna clase de confinamiento.

El desplazamiento cuadrático medio mantiene una relación importante con la función de auto-correlación de las partículas. Para evidenciar dicha relación primero pensemos en que podemos escribir la posición de una partícula a un tiempo t como la integral de su velocidad $\mathbf{v}(t')$ hasta ese tiempo:

$$\mathbf{r}(t) = \int_0^t \mathbf{v}(t') dt'. \quad (1.53)$$

De la misma forma la distancia cuadrada puede escribirse como:

$$\mathbf{r}^2(t) = \iint_0^t \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(t'') dt' dt'', \quad (1.54)$$

CAPÍTULO 1. ESTADOS DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO
1.4. FASE FLUIDA, TEORÍA DE LÍQUIDOS

definiendo $t'' = t' + u$, integrando sobre t' y tomando el promedio finalmente obtenemos que:

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = 2 \int_0^t (t - u) \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(u) \rangle du. \quad (1.55)$$

Muchas veces la razón en la cual el MSD varía con el tiempo es de igual o mayor importancia que el mismo MSD. El coeficiente de difusión es una propiedad que está intrínsecamente relacionada con el MSD en términos de esta variación, la cual nos dice la rapidez con la cual una partícula se difunde o, dicho de otra forma, la rapidez con la cual ésta puede muestrear más espacio. El coeficiente de difusión D se expresa entonces como:

$$D = \frac{1}{2n} \frac{d \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0)^2 \rangle}{dt}, \quad (1.56)$$

donde n es la dimensionalidad del sistema (1 para una dimensión, 2 para dos dimensiones, etcétera). Esta expresión, al igual que el MSD, puede expresarse en términos de la función de autocorrelación de velocidades como:

$$D = \frac{1}{n} \int_0^t \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(u) \rangle du. \quad (1.57)$$

La descripción de las propiedades dinámicas termina con la descripción del coeficiente de difusión. El conjunto de propiedades dinámicas tratadas en esta sección revelan información importante del sistema a quienes saben como interpretarlas. Un estudio detallado de estas propiedades se realiza en el cuarto capítulo para un sistema coloidal conformado por partículas que interactúan a través de un potencial de Yukawa. En dicho capítulo pretendo explicar la dinámica del sistema a través de estas propiedades en situaciones específicas del sistema.

Capítulo 2

Estados fuera del equilibrio termodinámico

En el capítulo anterior se sentaron las bases para la descripción de sistemas en equilibrio termodinámico. En este capítulo se describirá la importancia de los estados fuera de equilibrio justificando así la búsqueda de una teoría que pueda estudiar sistemas fuera del equilibrio termodinámico. En específico se tratarán los procesos de transición vítrea y gelificación, los conceptos de arresto dinámico y espinodal y la relación entre estos procesos y conceptos.

2.1. Transición vítrea y arresto dinámico

Los vidrios han sido utilizados por la humanidad desde hace 4,000 años. Siendo el contacto de estos materiales con la humanidad tan antiguo como lo es, es increíble que mucha de la información utilizada para manipular estos materiales se obtiene simplemente a manera de prueba y error. Esta forma de obtener información, aunque indudablemente ineficiente, ha marcado un camino claro para la manipulación tanto de formas y colores entre otras propiedades. Tratar de dar un marco teórico para los vidrios es una forma sensata de tratar de atacar el problema de eficiencia en su manufactura. No obstante, la elaboración de dicho marco aún hoy en día presenta sus dificultades. La dificultad de estudiar a los vidrios desde el punto de vista de la termodinámica y termodinámica estadística empieza desde la definición del estado en el que se encuentran. Dicho de forma concreta, estos materiales no existen en equilibrio termodinámico, mucho menos en un diagrama de estados de equilibrio. En el equilibrio termodinámico las fases claras en los cuales un material puede existir son la fase gaseosa, líquida y sólida. Las fases sólidas descritas por la termodinámica son en general arreglos cristalinos del material. Los vidrios son usualmente llamados como sólidos amorfos debido a que sus estructuras son más parecidas a la de los líquidos que a la de los cristales, como se puede ver en la figura 2.1. Por ejemplo, uno pudiese pensar en el óxido de sílica, material del cual comunmente están hechas las ventanas de vidrio. Si uno revisa el diagrama de fases del óxido de sílica, el estado vítreo de este material no aparece por ningún lado. Las estructuras de los vidrios al nivel de correlaciones de dos partículas no muestra ninguna diferencia cualitativa a la de sus correspondientes líquido a muy bajas temperaturas. Esto no quiere decir que los vidrios sean líquidos, uno definitivamente no ve fluir las ventanas de su casa como ve fluir el agua.

En esta sección se tratará de dar a entender la diferencia entre materiales en y fuera de equilibrio en términos de los tiempos de relajación estructural y la fenomenología del arresto dinámico. Para entender el contexto en el cual se dice que estos materiales están fuera del equilibrio termodinámico, se hará una pequeña revisión de los métodos utilizados para formarlos. Previa a la revisión de estos métodos, entender cómo es que la termodinámica de equilibrio trata el proceso de llevar

CAPÍTULO 2. ESTADOS FUERA DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

2.1. TRANSICIÓN VÍTREA Y ARRESTO DINÁMICO

un sistema de un estado de equilibrio a otro estado de equilibrio sirve como punto de referencia. Cuando uno tiene un sistema termodinámico en un estado de equilibrio, la principal característica es que el promedio de las propiedades termodinámicas es constante en el tiempo. Por ejemplo, en un sistema hidrostático monocomponente en un estado termodinámico de equilibrio inicial $\mathbf{X}_0 = (V_0, N_0, U_0)$ se mide en promedio el mismo número de partículas y energía en una fracción del volumen. Si el sistema cambia del estado \mathbf{X}_0 a un estado final de equilibrio $\mathbf{X}_f = (X_f, N_f, U_f)$, una manera de asegurar por completo de que llegue a ese estado es si el sistema nunca deja de estar en equilibrio. Cuando el proceso por el cual se llega a un estado final está completamente descrito por una cantidad infinita de estados de equilibrio intermedios, el proceso se dice ser cuasiestático. Esto quiere decir que en un proceso cuasiestático, el sistema se mueve de un punto a otro punto del espacio fase de equilibrio a través de una infinidad de estados de equilibrio y si te paras en uno de estos estados intermedios, el sistema queda perfectamente descrito en este estado. En la práctica estos tipos de procesos no son más que una idealización, en los procesos reales siempre están involucrados estados intermedios fuera del equilibrio, estados en los que el tiempo entra en juego para su descripción. Tan sólo pensemos en la expansión libre de un gas ideal en el cual una pared impermeable a las partículas es instantáneamente rota. En este caso, las partículas del sistema no saben de inmediato cuál es su nuevo volumen. La descripción de los estados intermedios entre el estado inicial y el estado final es un problema que no se puede resolver mediante la termodinámica, no obstante, ésta te dice el estado final al cual eventualmente el sistema llegará simple y sencillamente porque es en este estado en el cual la entropía se maximiza. Una forma de acercarse a los procesos ideales cuasiestáticos es haciendo muchos procesos intermedios entre estados más cercanos que eventualmente llevan al sistema al estado final y esperando un tiempo razonable para que el sistema equilibre entre proceso y proceso (que las variables del sistema fluctúen alrededor de un valor promedio constante) [4].

Volviendo al tema de los vidrios, los procesos por los cuales estos materiales son obtenidos difieren por mucho a los procesos cuasiestáticos ideales. Los procesos involucrados en la formación de vidrios son procesos complejos que han sido refinados a lo largo de los años y que varían según las características de los vidrios deseados [7]. Sin embargo, todos estos procesos tienen algo en común. Como característica principal, la mayoría de los procesos de formación de vidrios, si no es que todos, involucran rápidos procesos de enfriamiento o compresión de un líquido a estados dentro de la región de la fase sólida del sistema. Estos procesos en definitiva no son procesos cuasiestáticos, por lo que es difícil de esperar que el sistema se encuentre en estados de equilibrio intermedio entre los estados inicial y final, y mucho menos aún, que el estado final sea un estado de equilibrio. Los procesos más estudiados y utilizados en la industria involucran rápidos enfriamientos dentro de los protocolos de preparación. Otros procesos recientemente estudiados involucran la rápida compresión de líquidos [21]. El punto central de estos procesos, es que ocurran tan rápido como sea necesario para colocar al sistema en un estado tal que evite la equilibración de todas sus propiedades. Estos procesos son entonces procesos que inhiben la cristalización dejando al sistema en un estado fuera de equilibrio, donde el estado de equilibrio es el cristal, pero tiene una configuración más parecida a un líquido que la de un cristal y en donde es el propio sistema el cual inhibe la equilibración. En la figura 2.1 podemos observar esquemáticamente la diferencia estructural entre un estado cristalino y un estado vítreo del óxido de silicio.

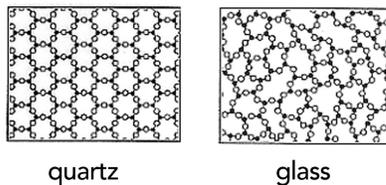


Figura 2.1: Diagrama de un plano transversal de un arreglo estructural de cuarzo (izquierda) y un vidrio de óxido de silicio (derecha) tomado de la referencia [22].

La principal fenomenología de la transición vítrea se describe a través de los tiempos de relajación estructural. El tiempo de relajación estructural, denotado comúnmente como τ_α , se refiere a una medida temporal, que indica el comportamiento característico de las propiedades de un fluido. Éste normalmente es relacionado con el tiempo promedio que le toma a una partícula del sistema desplazarse fuera de la región delimitada por sus primeros vecinos. Las definiciones de este tiempo pueden variar de referencia en referencia [6]. En la referencia [23] se definen estos tiempos concretamente con la condición de que:

$$F_S(k, \tau_\alpha) = e^{-1}. \quad (2.1)$$

De acuerdo a esta definición, el tiempo de relajación estructural establece que cuando la “f self” decae a un valor de e^{-1} . El tiempo de relajación estructural es utilizado para distinguir entre la fenomenología de los vidrios y líquidos. Los sistemas moleculares son considerados vidrios cuando los tiempos de relajación estructurales exceden los 100 s. Este valor se diferencia por 14 órdenes de magnitud de los tiempos de relajación de un líquido a altas temperaturas. Sin embargo, este valor no es más que un criterio operacional, de utilidad sólo para comparar debido a las limitaciones experimentales, donde tiempos de relajación muy grandes son difíciles de estudiar. Elegir valores de 10s o 1000s como criterio lo único que hace es esperar menos o más para decidir si el sistema es vidrio o no [10].

El arresto dinámico de un sistema es un concepto usualmente utilizado para la descripción de la transición vítrea. Las raíces de este concepto provienen del tiempo de relajación estructural del sistema. Si el sistema tiene tiempos de relajación que exceden el límite para la transición vítrea, estos difícilmente llegan a ocurrir en las escalas temporales experimentales. Esta lenta relajación estructural es acompañada por el arresto dinámico del sistema. En el arresto dinámico, las características que trae consigo el desplazamiento de las partículas fuera de la región delimitada por sus vecinas, son difícilmente observables [10]. Se entiende entonces como arresto dinámico a la frustración de la relajación estructural a causa del propio sistema, en donde las partículas de éste se bloquean entre sí, haciendo prácticamente imposible para las partículas escaparse de una región delimitada por sus vecinas (le toma un tiempo demasiado grande, si es que puede salir). Una forma de estudiar el arresto dinámico es mediante el desplazamiento cuadrático medio. El confinamiento causado por el arresto dinámico es típicamente cuantificado por el desplazamiento cuadrático medio [24], por lo que hace de esta propiedad una propiedad de especial interés para el presente trabajo.

2.2. De los geles y la espinodal

En esta sección se tratará de dar una visión general de los geles, y de uno de los métodos utilizados para la formación de estos es a través de una fenomenología de separación de fases. Se discute el concepto de geles, el arresto dinámico dentro de los mismos y la principal diferencia entre los vidrios y los geles. Por otra parte, se discute la metodología de la obtención de geles cuando el sistema se somete a una separación de fases comúnmente conocida como descomposición espinodal. Para

CAPÍTULO 2. ESTADOS FUERA DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

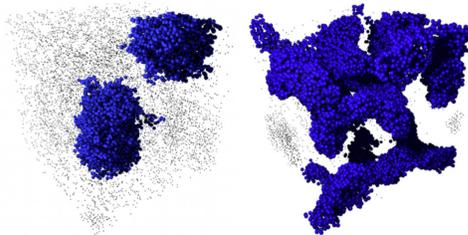
2.2. DE LOS GELES Y LA ESPINODAL

entender esta fenomenología se revisan los conceptos de estabilidad, metaestabilidad e inestabilidad de un sistema termodinámico, para después aterrizar el concepto de espinodal. Por último se ejemplifica el concepto de la espinodal a través de un gas descrito por la ecuación de estado de Van der Waals.

La primera pregunta que uno se hace cuando estudian los geles es: “¿qué es un gel?”. La definición dada por la Encyclopædia Britannica: “Masa coherente de un líquido en el cual partículas muy pequeñas para ser vistas en un microscopio óptico ordinario, están, ya sea dispersas o acomodadas, sobre una fina red en la masa. Un gel puede ser notablemente elástico y gelatinoso (como la gelatina o mermelada de fruta), o bastante sólido y rígido (como el gel de sílica)” [25]. Emanuela Zaccarelli interpreta de la fenomenología de los geles, que estos son estados arrestados (arresto dinámico) de sistemas a bajas densidades [12]. A su vez, Zaccarelli utiliza la terminología de sol-gel al definir el tipo de gelificación a la cual se refiere en su revisión. En el presente trabajo es precisamente este tipo de transiciones a los cuales nos referimos. Una transición sol-gel es una transición que ocurre en un sistema líquido, en donde existen partículas suspendidas (soluto). Comúnmente los geles coloidales se conforman de este tipo de sistemas de partículas dispersas en un solvente líquido. El tema de los sistemas coloidales será profundizado en el siguiente capítulo. Por ahora sólo basta en pensar que al igual que Zaccarelli, los geles a los cuales se refieren en este trabajo son este tipo de geles productos de una transición sol-gel. Por último cabe contrastar que existen geles como los formados por polímeros y los geles de sílica en los cuales el solvente no es líquido, siendo estos sistemas diferentes a los presentados en la transición sol-gel.

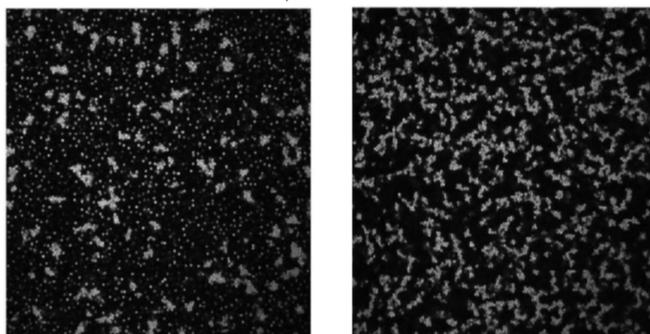
Hacer una clara diferencia entre los procesos de gelación y la transición vítrea es complicado. Ambos fenomenologías llevan al sistema a una fase sólida amorfa, con la principal diferencia estructural en que en los vídrios la forma en que están distribuidas las partículas del sistema es en general homogénea, mientras que en los geles las partículas forman una red en el volumen generando a su vez heterogeneidades que son relevantes en su descripción estructural. Una forma de entender la diferencia entre estas dos fenomenologías a través de distancias características como por ejemplo las presentadas por las heterogeneidades o los tamaños de las celdas medidas a través del MSD. En general se entiende el proceso de gelación como el proceso en el cual las partículas se agrupan entre sí para formar una gran red en el volumen del sistema. En este proceso, al igual que en el proceso de vitrificación se presenta la fenomenología del arresto dinámico. La diferencia entre el arresto dinámico en el proceso de gelificación y el proceso de vitrificación, es que se espera que en este último el arresto dinámico ocurra con longitudes de localización pequeñas y relativamente homogéneas. Para el sistema de esferas duras, las longitudes de localización de las partículas obtenidas de su MSD en estados arrestados correspondientes a un estado vítreo, están alrededor del 10 % de su diámetro para la fracción de volumen de transición ϕ_g [12]. En los procesos de gelificación, estas longitudes de localización son mayores que el diámetro de las partículas, permitiéndoles a estas tener una gran cantidad de espacio por el cual moverse. Una analogía a este fenómeno sería comparar el encarcelamiento de una persona en una celda de $4x4m^2$ con el encarcelamiento de la misma en una casa de $400m^2$. Como ejemplo del tipo de estructuras de los geles, se muestra en la figura 2.2 las estructuras típicas de los geles. En esta figura se puede observar las redes estructurales formadas por los geles y la existencia de grandes heterogeneidades por las cuales las redes pueden moverse.

0.4



(a) Reconstrucción en 3D de imágenes de cúmulos (izquierda) y gel (derecha) hechos de esferas de PMMA con polímeros agregados con una razón de tamaño de 0.11.

$\phi=0.086$



low c_p

high c_p

(b) Imágenes de microscopía confocal de un sistema de partículas de PMMA cargadas en una suspensión con polímeros no adsorbentes.

Figura 2.2: Figuras de sistemas reales en los cuales se pueden observar las estructuras de los geles. La figura a) es tomada de la referencia [26], mientras que la figura b) es tomada de la referencia [27]

Existe una amplia variedad de formas de obtener geles coloidales. Zaccarelli en su revisión [12] clasifica y relaciona a los diferentes escenarios en los cuales se da la transición sol-gel a través de los tipos de interacciones presentes entre las partículas del sistema. Dentro de estas clasificaciones son de especial interés las transiciones que se dan en sistemas con interacciones físicas atractivas. El término físico en la interacción viene dado por los tiempos normalmente finitos en los cuales las partículas están adheridas las unas a las otras, que en contraste con las interacciones químicas, las adherencias son prácticamente permanentes. Hay dos razones por las cuales las interacciones atractivas son apropiadas para la formación de geles. La primera razón es que si los geles son el resultado de la formación de una red entre partículas, es fácil de imaginar que las interacciones atractivas promueven la aglomeración de las partículas, las cuales eventualmente pueden formar las redes de partículas características de estos sistemas. La otra razón, un poco menos obvia, tiene que ver con los procesos de separación de fases presentes en este tipo de sistemas. Una de las características de los sistemas atractivos es que existen procesos de separación de fases. Estos procesos ocurren dentro de las regiones de coexistencia, delimitados por la curva espinodal, y traen consigo la formación de grandes heterogeneidades en el sistema. Es posible pensar que las heterogeneidades en estos procesos promueven la formación de geles simple y sencillamente porque promueven grandes aglomeraciones entre las partículas del estado más denso. Hacer enfriamientos rápidos dentro de la región en la cual se encuentra la separación de fases es entonces una de las formas con las cuales los materiales tipo geles pueden obtenerse. Muy poco ha sido documentado

CAPÍTULO 2. ESTADOS FUERA DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

2.2. DE LOS GELES Y LA ESPINODAL

con respecto a cómo es que la curva que delimita a la transición vítrea entra dentro de esta región de separación de fases, por lo que el estudio del arresto dinámico dentro de esta región es un problema abierto. Existen varios experimentos y simulaciones que reportan esta fenomenología en distintos sistemas coloidales, no obstante, las referencias teóricas son escasas [12]. La referencia [1] es de importante mención, debido a que se describe la fenomenología anteriormente descrita a través de la teoría de NE-SCGLE con resultados compatibles a los experimental.

Para entender más acerca de este proceso de separación de fases, el concepto de espinodal debe de ser abordado. Como se mencionó en el párrafo anterior, la región en la cual el proceso de separación de fases está delimitada por la espinodal del sistema. Ésta se encuentra dentro de la región de coexistencia y aunque no necesariamente esté presente en todos los sistemas, es característica de sistemas cuyas partículas interactúan de forma atractiva. La forma más general en la cual uno puede definir a la espinodal es que es la región que delimita el equilibrio termodinámico de los estados metaestables de un sistema. A su vez, la fenomenología característica de los estados metaestables que son llevados a esta región es la separación de fases del sistema. Para entender entonces qué es la curva espinodal es necesario repasar los conceptos termodinámicos de equilibrio, metaestabilidad e inestabilidad.

El concepto de equilibrio termodinámico fue previamente discutido en el primer capítulo. Un sistema se dice estar en un estado de equilibrio termodinámico estable cuando el principio extremal básico de la termodinámica se cumple (véase condiciones de estabilidad, ecuaciones 1.1 y 1.2). Si el sistema llega a estar en un estado inestable, un estado en el cual el principio extremal no se cumple, la termodinámica nos dice que este sistema tratará de evolucionar hasta encontrar un estado de equilibrio estable y es aquí donde normalmente la historia termina. Una historia totalmente distinta aparece cuando en el paisaje entrópico existen más de un máximo (se entiende por paisaje entrópico a la hiper superficie del espacio fase termodinámico creada por la entropía y las demás variables extensibles asociadas al sistema). El estado final al que el sistema llegue dependerá del punto en el cual el sistema haya empezado a explorar el paisaje entrópico. Las fluctuaciones termodinámicas del sistema eventualmente llevan a éste al máximo más cercano, y a menos de que estas perturbaciones sean lo suficientemente grandes como para brincar de un máximo a otro, el sistema permanecerá por un tiempo indeterminado en el primer máximo que encuentre. De esta manera, a los máximos locales que se puedan presentar en algún paisaje entrópico determinado se les denomina estados metaestables. Los estados metaestables al igual que el estado correspondiente al máximo absoluto de la entropía son estados de equilibrio termodinámico estables. Entre los ejemplos más famosos de los estados metaestables se encuentra el diamante, el cual es un estado metaestable del grafito. En este ejemplo, ambos sistemas están conformados únicamente por carbono y existen bajo las mismas condiciones de presión y temperatura.

Para entender los límites de la estabilidad en un estado metaestable y sus efectos en la separación de fases se comenta el ejemplo conocido como el agua súper calentada. Es bien sabido que el agua a condiciones normales de presión se transforma en vapor a una temperatura de 373 K . A esta temperatura el agua normalmente está en una región de coexistencia entre vapor y líquido, sin embargo, existe la posibilidad de sobrepasar esta temperatura sin que el sistema pase por el proceso de transición de fases, obteniendo agua en fase líquida en temperaturas de hasta 603 K . De la misma manera podemos encontrar estados gaseosos del agua súper enfriados. Estos estados son estados metaestables debido a que solamente pasan al estado correspondiente a la coexistencia mediante una perturbación externa. Las fluctuaciones intrínsecas del sistema no son lo suficientemente grandes como para que este alcance el estado de coexistencia. Si el estado metaestable se lleva a un límite en el cual este deja de ser estable, acto seguido el sistema tratará de evolucionar al estado de equilibrio más cercano. El estado que la termodinámica dice ser el más estable en esta región es un estado de coexistencia entre dos fases. En este estado de coexistencia del sistema, las fluctuaciones termodinámicas locales inducen al sistema que antes se encontraba en una sola fase, a separarse de forma instantánea en dos fases, creando heterogeneidades por todo el sistema y llevando a cabo el proceso de separación de fases. En el agua súper calentada este proceso de separación de fases es tan rápido que en cuanto el vapor se forma, este rápidamente es

expulsado del líquido sólo por su diferencia de densidades, ocasionando así los incidentes del agua calentada en microondas [34].

La dinámica del proceso de separación de fases ha sido estudiada desde hace muchos años. Cahn, Hilliard y Cook desarrollaron una teoría con la cual explican la dinámica inicial de estos procesos de separación de fases en las referencias [35] y [36]. La descripción de esta teoría va más allá del alcance de este trabajo, por lo que se invita al lector a visitar estas referencias en caso de interesarle. Para este trabajo lo esencial de este tema desde el punto de vista termodinámico es solo la obtención de la curva espinodal.

Como ejemplo de resultados experimentales, se presenta en la figura 2.3 un diagrama de estados con las diferentes fenomenologías discutidas en este capítulo para un sistema de lisozimas. Los sistemas de lisozimas son conocidos por tener un diagrama de fases bastante compatibles con los predichos para sistemas coloidales con interacciones atractivas de corto alcance [38]. En esta figura se observan diferentes regiones marcadas con números romanos en las cuales se aplicaron protocolos de rápidos enfriamientos al sistema dentro de la región de coexistencia (binodal) y la espinodal. En estos experimentos, en la región I para enfriamientos a temperaturas poco profundas (enfriamientos por debajo y cercanos de la temperatura de la espinodal), se reporta la fenomenología de la descomposición espinodal. En la región II se reporta la formación de geles a través del arresto de la descomposición espinodal. Por último, en la región III se reporta la existencia de vidrios homogéneos.

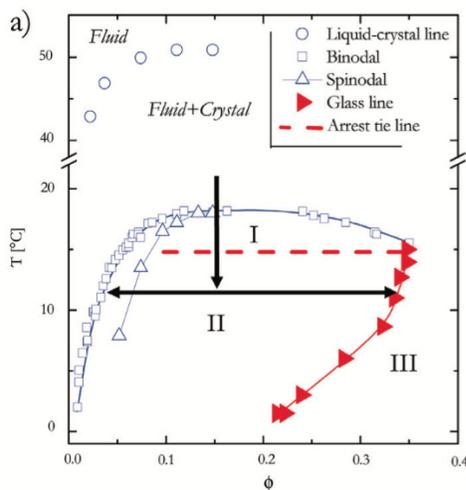


Figura 2.3: Diagrama de estados de solución acuosa de lisozimas obtenido de la figura 1 a) de la referencia [37].

2.2.1. Ejemplo: la espinodal en un sistema descrito por la ecuación de estado de Van der Waals

Para concretar la idea teórica de cómo obtener la curva espinodal, en este apartado será ejemplificada su obtención con un gas real. Consideremos un sistema descrito por la ecuación de Van der Waals:

$$P = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (2.2)$$

donde P es la presión, k_B la constante de Boltzmann, $v = V/N$ es el inverso de la densidad de partículas, a es una constante del sistema que cuantifica la atracción promedio entre partículas y b es el volumen excluido por las partículas. En base a esta ecuación se grafican las isothermas que se muestra en la figura 2.4 y se observa que a partir de cierta temperatura T_c existe una región en las

CAPÍTULO 2. ESTADOS FUERA DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO
2.2. DE LOS GELES Y LA ESPINODAL

isotermas que viola las condiciones de estabilidad. Dicha región está delimitada entre un máximo y un mínimo local en los diagramas $P - \rho$. Todos los puntos en esta región de las isotermas corresponden a estados inestables del sistema debido a que son estados con compresibilidades isotérmicas negativas.

La espinodal se dice ser una región que delimita la estabilidad de los estados metaestables y hasta ahora la ecuación de Van der Waals solo proporciona un estado estable al sistema. La construcción de otros estados estables, correspondientes al máximo más grande de la entropía, es posible mediante el uso de la ecuación de estado de Van der Waals en conjunto a la regla de Maxwell o mediante el equilibrio en el potencial químico de los estados asociados a las dos diferentes fases. Dicha construcción puede ser revisada en las referencias [4] y [5]. En este trabajo no se discutirá más que la esquemática empleada por la regla de Maxwell para la construcción de dichos estados. Tomando en cuenta la existencia de los estados de coexistencia, los estados encontrados con la pura ecuación de Van der Waals que se encuentran en equilibrio son estados metaestables. La espinodal entonces es trazada cuando estos estados metaestables dejan de ser sostenibles y violan las condiciones de equilibrio termodinámico. Operacionalmente, encontrar la espinodal se traduce en encontrar los máximos y mínimos locales de las isotermas en el diagrama $P - \rho$.

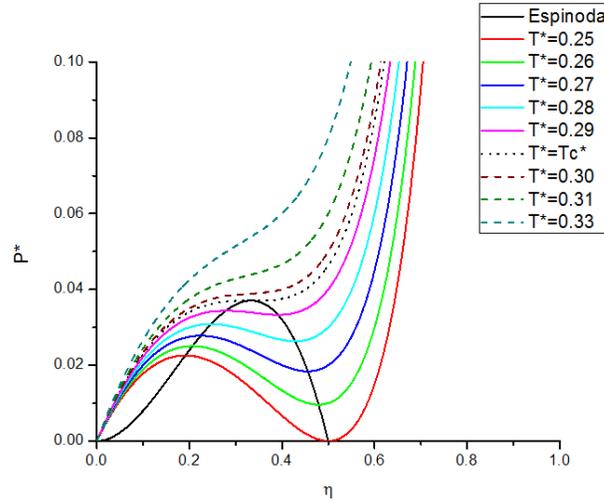


Figura 2.4: Isothermas de la ecuación de estado de Van der Waals con $P^* = \frac{Pb^2}{a}$, $T^* = \frac{bk_B T}{a}$ y $\eta = \frac{Nb}{V}$. El punto crítico del sistema se encuentra en $T_c^* = \frac{8}{27}$, $P_c^* = \frac{1}{27}$ y $\eta_c = \frac{1}{3}$, correspondiente al punto de inflexión de la isoterma $T = T_c$.

Es posible entonces a partir de la ecuación de estado encontrar una forma analítica para la curva espinodal. Derivando la presión con respecto al volumen e igualando a cero encontramos todos los puntos correspondientes a los máximos, mínimos y al punto de inflexión que conforman a la curva espinodal:

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{Nk_B T}{(V - Nb)^2} + \frac{2N^2 a}{V^3} = 0. \quad (2.3)$$

Sustituyendo $Nk_B T$ por el lado izquierdo de la ecuación de estado, se encuentra la curva de la presión para la espinodal:

$$P = \frac{2aN^2}{V^3}(V - Nb) - \frac{aN^2}{V^2}. \quad (2.4)$$

Esta ecuación es la ecuación utilizada para encontrar la curva espinodal en la figura 2.4.

Como complemento a la curva espinodal, uno puede encontrar las isotermas asociadas a la región de coexistencia del sistema a través de la regla de Maxwell de áreas iguales. Esta regla consiste

básicamente en igualar las áreas obtenidas al trazar una presión constante entre dos puntos termodinámicamente estables (de equilibrio termodinámico) y un punto termodinámicamente inestable. La aplicación de esta regla se plasma en la figura 2.5.

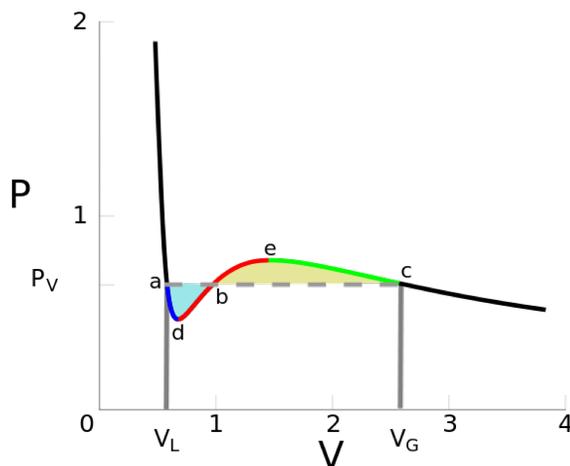


Figura 2.5: Diagrama de la regla de Maxwell de áreas iguales. Las curvas $\bar{a}d$ y $\bar{e}c$ corresponden a la isoterma de los estados metaestables del sistema. La curva segmentada $\bar{a}c$ corresponde a la isoterma de coexistencia, donde se muestra que tanto la presión como la temperatura son constantes (vease el diagrama $P - T$ de la figura 1.1). En este diagrama las dos áreas encerradas entre la isoterma de Van der Waals y la isoterma de coexistencia son iguales, de aquí el nombre de la regla.

2.3. Ideas y conceptos claves del capítulo

En general, en este capítulo se introducen muchos conceptos e ideas que son claves en este trabajo. A medida de tener un resumen claro de lo más importante de este capítulo se hace el esfuerzo de abstraer las ideas principales de este capítulo, enumeradas en el orden en el cual estas se presentan.

1. La termodinámica describe los procesos de cambios entre estados termodinámicos de equilibrio a través de procesos cuasiestáticos.
2. Materiales como los vidrios, son obtenidos a través de procesos de enfriamiento o compresiones rápidas que llevan a un líquido a un estado sólido amorfo fuera del equilibrio. Estos procesos difieren por mucho a los procesos cuasiestáticos.
3. Para la descripción de procesos reales, es necesario un marco teórico que tome en cuenta la dependencia temporal de estos. Esto a su vez conlleva a la descripción de estados fuera del equilibrio termodinámico.
4. La fenomenología de la transición vítrea tiene como principal característica una ralentización en las propiedades dinámicas de un fluido. Esta ralentización se estudia a través de los tiempos de relajación estructural τ_α .
5. Los geles (sol-gel) son formados por sistemas coloidales, en los cuales se tienen partículas dispersas en un líquido. En los geles, estas partículas se agregan para formar una gran red que se extiende en el volumen del sistema.
6. Los geles, al igual que los vidrios, presentan la fenomenología del arresto dinámico.

CAPÍTULO 2. ESTADOS FUERA DEL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO
2.3. IDEAS Y CONCEPTOS CLAVES DEL CAPÍTULO

7. El arresto dinámico es el atrapamiento propio de las partículas del sistema, el cual viene de la mano con la ralentización de las propiedades dinámicas de un fluido.
8. En el presente trabajo, la diferencia entre el arresto dinámico de los geles y los vidrios se trata en términos de las longitudes de localización características de ambos tipos de sistemas. La longitud de localización es la raíz cuadrada del valor límite del MSD a tiempos muy grandes.
9. Uno de los procesos más importantes para la obtención de geles es el de enfriamientos rápidos dentro de la curva espinodal, en la cual procesos de separación de fases se llevan a cabo.
10. La curva espinodal delimita la inestabilidad de los estados metaestables.
11. Un estado metaestable es un estado correspondiente a un máximo local en la entropía.
12. Un estado inestable es un estado que viola las condiciones de equilibrio termodinámico estable.

Capítulo 3

Teoría de NE-SCGLE

En el capítulo anterior se plantea la necesidad de una teoría capaz de describir sistemas fuera del equilibrio termodinámico para el estudio de geles y vidrios. En la actualidad existen teorías que intentan describir el fenómeno de la transición vítrea y el arresto dinámico. Algunas de estas teorías son: la “Teoría de Acoplamiento de Modos” (MCT por sus siglas en inglés), el “paisaje energético”, la “teoría de Adam-Gibbs” y la “teoría de transición aleatoria de primer orden”. Estas y otras teorías son ligeramente examinadas en el artículo de revisión [10]. En el presente trabajo se hará uso de la teoría “Autoconsistente de No Equilibrio de la Ecuación Generalizada de Langevin (NE-SGLE)”.

La teoría autoconsistente de no equilibrio de la ecuación generalizada de Langevin es utilizada para la descripción de procesos de enfriamientos en sistemas coloidales en fase fluida. Esta teoría recibe dicho nombre debido a que se trabaja con una generalización de la ecuación de Langevin que da lugar a un conjunto de ecuaciones acopladas entre sí, las cuales pueden ser aplicadas a sistemas que se encuentren fuera del equilibrio termodinámico. Los sistemas que se pueden estudiar mediante esta teoría son sistemas coloidales concentrados partículas, con lo cual cumplen con las características principales de los sistemas de las transiciones sol-gel.

En este capítulo se revisará la importancia de los sistemas coloidales, así como la fenomenología del movimiento Browniano característico de este tipo de sistemas. A su vez se indagará sobre los resultados teóricos que las teorías de SCGLE y NE-SCGLE presentan para el estudio de estos sistemas, tomando importante atención a los procesos de enfriamientos instantáneos a densidades constantes en la teoría de no equilibrio. La derivación completa del conjunto de ecuaciones acopladas va más allá del alcance del presente trabajo y se remitirá al lector a ver la derivación hecha para sistemas en equilibrio (SCGLE) por Laura Yeomans en la referencia [28] y su extensión a sistemas estacionarios fuera del equilibrio realizada por Pedro Ramírez en la referencia [8]. Como antecedente de este trabajo, la teoría de NE-SCGLE ha sido previamente utilizada para la descripción del arresto dinámico dentro y fuera de la región espinodal de un sistema coloidal monocomponente en tres dimensiones con partículas que interactúan entre sí a través de un potencial atractivo de Yukawa. Este antecedente fue reportado por José Manuel Olais Govea, Leticia López Flores y Magdaleno Medina Noyola y se puede revisar con mayor detalle en la referencia [1].

3.1. Sistemas coloidales

En esta sección se hará una revisión de los sistemas coloidales y de su fenomenología característica. En particular, se dará una descripción de estos sistemas, su importancia en la vida cotidiana y se revisaran los aspectos importantes de las propiedades dinámicas de estos sistemas. Al igual que cuando se revisó el concepto de gel, la primera pregunta que se hace cuando se estudian a los sistemas coloidales es: “¿qué es un sistema coloidal?” Un sistema coloidal es un sistema compuesto

por partículas que tienen un intervalo de tamaños característicos de entre $10nm$ hasta $1\mu m$ y se encuentran en un solvente fluido. La diferencia entre los tamaños de las partículas dispersas y las del fluido de fondo es de al menos dos órdenes de magnitud diferentes. Algunos ejemplos comunes de estos sistemas son la tinta, leche, mayonesa, pintura y el humo [40].

Los sistemas coloidales son de especial interés en la ciencia debido sus características. A causa de los tamaños de las partículas dispersas, la dinámica de estas se rige por la energía térmica $k_B T$, pueden ser estudiadas por técnicas de videomicroscopía y dispersión de luz y las interacciones entre partículas son relativamente fáciles de estudiar e incluso en algunos casos modificadas [24]. En los sistemas coloidales, la fase dispersa es la que normalmente se estudia. En el contexto de este trabajo decir sistema coloidal equivaldrá a referirnos a las partículas dispersas.

Una de las principales diferencias entre un líquido coloidal y un líquido atómico está en los tiempos de relajación de estos. Anteriormente se mencionó que la diferencia entre tiempos de relajación estructural de un líquido atómico a altas temperaturas y sus correspondientes vidrios es de 14 órdenes de magnitud, lo que significa que los tiempos de relajación estructurales de estos líquidos son del orden de $1ps$. Para los sistemas coloidales en fase líquida, los tiempos típicos de relajación estructural son del orden de segundos, esto quiere decir que si aplicamos el mismo criterio aplicado para los líquidos atómicos, ¡el tiempo que tendrías que esperar para decidir si es vidrio es de 10^8 años! Sin duda alguna esta es una limitación experimental debido a que para hacer dichos experimentos debieron de haber empezado desde la era jurásica... Obviamente, los experimentales tienen ciertas limitaciones temporales por las cuales clasifican como vidrios coloidales a sustancias que tienen tiempos de relajación muy parecidos a los líquidos moderadamente súper enfriados [10].

3.1.1. Ecuación de Langevin

Dentro de los diferentes fenómenos que los sistemas coloidales presentan, el movimiento Browniano es de especial interés para la dinámica de las partículas dispersas. El movimiento Browniano es un fenómeno presente en los sistemas coloidales, en el cual las partículas dispersas en el medio exhiben un movimiento aparentemente azaroso que es últimamente ocasionado por la colisión entre las partículas del medio y las partículas dispersas. La ecuación de Langevin, es una ecuación que describe el movimiento Browniano de una partícula coloidal. Esta ecuación modela a una partícula dispersa que está sujeta a una fuerza estocástica $\mathbf{f}(t)$ y una de fricción proporcional a la velocidad $-\xi\mathbf{v}$:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\xi\mathbf{v} + \mathbf{f}(t), \quad (3.1)$$

donde la fuerza estocástica es gaussiana y temporalmente delta correlacionada. Esta ecuación tiene como solución formal:

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}(0)e^{-t/\tau_r} + e^{-t/\tau_r} \int_0^t e^{t'/\tau_r} \mathbf{f}^* dt', \quad (3.2)$$

donde $\tau_r^{-1} = \xi/m$, $\mathbf{f}^* = \mathbf{f}/m$.

La solución formal a la ecuación de Langevin nos dice poco de la dinámica del sistema. Asumiendo el teorema de equipartición es posible relacionar la fuerza fluctuante con la fuerza de fricción y la temperatura del sistema. Una de sus últimas consecuencias de esta relación es la expresión para el desplazamiento cuadrático de la partícula. Al multiplicar la ecuación de Langevin (ecuación 3.1) por la velocidad inicial y tomar el promedio temporal se tiene que:

$$m \left\langle \frac{d\mathbf{v}}{dt} \cdot \mathbf{v}_0 \right\rangle = -\xi \langle \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}_0 \rangle, \quad (3.3)$$

donde el término de la fuerza se elimina al tomar el promedio. Definiendo:

$$\hat{\mathbf{v}}(t) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}_0 \rangle, \quad (3.4)$$

podemos reescribir la ecuación 3.3 como:

$$m \frac{d\hat{\mathbf{v}}(t)}{dt} = -\xi \hat{\mathbf{v}}. \quad (3.5)$$

Esta ecuación es resuelta en el espacio de Laplace. Tomando la transformada de Laplace de la ecuación anterior obtenemos:

$$m(z\hat{\mathbf{v}}(z) - \hat{\mathbf{v}}(0)) = -\xi \hat{\mathbf{v}}(z), \quad (3.6)$$

de donde podemos expresar a $\hat{\mathbf{v}}(z)$ como:

$$\hat{\mathbf{v}}(z) = \frac{\hat{\mathbf{v}}(0)}{z + \tau_r}, \quad (3.7)$$

y en donde podemos utilizar la relación entre el desplazamiento cuadrático medio y la función de autocorrelación de velocidades que en el espacio de Laplace se escribe como:

$$2\hat{\mathbf{v}}(z) = z^2 \langle \mathbf{r}^2(z) \rangle, \quad (3.8)$$

obteniendo que:

$$\langle \mathbf{r}^2(z) \rangle = \frac{2\hat{\mathbf{v}}(0)}{z^2(z + \tau_r^{-1})}, \quad (3.9)$$

la cual finalmente en el espacio real queda como:

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = 2\hat{\mathbf{v}}(0)\tau_r^2 \left(e^{-t/\tau_r} - 1 + \frac{t}{\tau_r} \right). \quad (3.10)$$

Los tiempos normalmente accesibles en los laboratorios son tiempos de correlación normalmente mayores a $\tau_r \approx 10^{-9}s$. En el presente trabajo nos enfocaremos a hacer una descripción de los sistemas a tiempos mucho mayores que τ_r , un límite de tiempos al cual comúnmente se le llama límite sobre amortiguado que pasa al desprestigiar el término de la aceleración en la ecuación de Langevin. Utilizando el teorema de equipartición tenemos que:

$$\hat{\mathbf{v}}(0) = 3 \frac{k_B T}{m}, \quad (3.11)$$

con lo que en el límite sobre amortiguado, equivalente a considerar tiempos mucho mayores a m/ξ , $t \gg \tau_r$ se tiene que:

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = \frac{6k_B T \tau_r}{m} t. \quad (3.12)$$

La ecuación de Langevin tal y como está escrita en esta sección describe el movimiento de una sola partícula trazadora sin tomar en cuenta las posibles interacciones que pueda tener con otras partículas del sistema. La teoría “autoconsistente de la ecuación generalizada de Langevin” propone una forma de tomar en cuenta estas interacciones, que modifican a la ecuación de movimiento de la trazadora como sigue:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\zeta^0 \mathbf{v} + \mathbf{f}^0(t) - \int_0^t \Delta\zeta(t-t') \mathbf{v}(t') dt' + \mathbf{F}(t). \quad (3.13)$$

En esta ecuación, $\xi = \zeta^0$ y $\mathbf{f}(t) = \mathbf{f}^0(t)$, por lo que los términos de las interacciones corresponden al tercer y cuarto término del lado derecho de la ecuación. La fricción $\Delta\zeta(t)$ es una fricción dependiente del tiempo que describe los efectos de fricción de las interacciones directas sobre el movimiento Browniano de la partícula trazadora. Así como existe un término de fricción relacionado con la interacción entre las otras partículas, también existe un término de una fuerza fluctuante $\mathbf{F}(t)$ relacionado con esta interacción [42].

3.2. SCGLE

En esta sección se revisarán los resultados más importantes de la teoría de equilibrio de “SCGLE”. El objetivo principal de esta teoría es la descripción de la dinámica de sistemas coloidales. Esto es posible tomando en cuenta las interacciones entre las partículas del sistema. Las principales diferencias con la teoría desarrollada por la ecuación de Langevin son tres: la existencia de más de una partícula en el sistema, la fuerza de fricción ahora tiene “memoria”, es decir, que ahora depende de sus valores anteriores y las propiedades de una nueva fuerza fluctuante. Estas características fueron previamente mencionadas en la sección anterior.

La teoría de SCGLE es una extensión a la teoría de la ecuación de Langevin. La teoría de SCGLE tiene como resultado principal la descripción dinámica de un sistema de muchas partículas interactuantes entre sí. Esta dinámica del sistema se establece a través de un conjunto de ecuaciones acopladas que en el caso de sistemas tridimensionales y monocomponentes en un estado de equilibrio son:

$$\Delta\zeta(\tau) = \frac{D_0}{3(2\pi)^3\rho} \int \left[\frac{k[S(k) - 1]}{S(k)} \right]^2 F(k, \tau) F_s(k, \tau) d^3k, \quad (3.14)$$

en donde $\Delta\zeta(\tau)$ es la fricción dependiente del tiempo,

$$F(k, z) = \frac{S(k)}{z + \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k)}{1 + \lambda(k) \Delta\zeta(z)}}, \quad (3.15)$$

en donde $F(k, z)$ es la transformada temporal de Laplace de la f colectiva, y en donde de la misma manera,

$$F_s(k, z) = \frac{1}{z + \frac{k^2 D_0}{1 + \lambda(k) \Delta\zeta(z)}}, \quad (3.16)$$

es la transformada temporal de Laplace de la f self. La función

$$\lambda(k) = \frac{1}{1 + (k/k_{min})^2}, \quad (3.17)$$

es para esta teoría el único parámetro de ajuste, donde $k_{min} = 1.305 * 2 * \pi / \sigma$, utilizado para ajustar los valores de la fracción de volumen de arresto de esferas duras de la teoría con los resultados experimentales. Por último, D_0 es el coeficiente de difusión a tiempos cortos en el límite sobre amortiguado. Haciendo el mismo procedimiento que se hizo encontrar $\hat{v}(s)$ de la ecuación de Langevin (ecuación 3.1), pero ahora para la ecuación de movimiento de la trazadora obtenida de la SCGLE (ecuación 3.13) tenemos que:

$$\hat{v}(z) = \frac{\hat{v}(0)}{z + \tau_r + \Delta\zeta(z) \hat{v}(z)}, \quad (3.18)$$

que en el límite sobreamortiguado (despreciando el término de la aceleración) se escribe como:

$$\hat{v}(z) = \frac{\hat{v}(0)}{\tau_r + \Delta\zeta(z) \hat{v}(z)}. \quad (3.19)$$

Utilizando la relación entre el coeficiente de difusión y la función de autocorrelación de velocidades (ec. 1.57) tenemos que:

$$D(s) = \frac{\hat{v}(0)}{z(\tau_r + \Delta\zeta(z) \hat{v}(z))}, \quad (3.20)$$

con lo que tenemos que:

$$D(\tau) = D_0 - \int_0^\tau D(\tau') \Delta\zeta(\tau - \tau') d\tau', \quad (3.21)$$

en donde $D_0 = \frac{6k_B T}{\zeta_0}$.

El desplazamiento cuadrático medio puede entonces obtenerse al integrar la ecuación anterior. El MSD se escribe entonces como:

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0)^2 \rangle = \frac{1}{2n} \int_0^t D(\tau') d\tau', \quad (3.22)$$

donde $n = 1, 2, \dots$ se refiera a la dimensionalidad del sistema. Un resultado importante de la teoría es la obtención de una expresión para detectar el arresto dinámico de los sistemas a través del MSD. En esta expresión se toma el límite cuando el tiempo de correlación tiende a infinito en el desplazamiento cuadrático medio. La ecuación resultante tras tomar las aproximaciones en el MSD a tiempos infinitos para sistemas monocomponentes tridimensionales es:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{6\pi^2 \rho} \int_0^\infty dk k^4 \frac{[S(k) - 1]^2 \lambda^2(k)}{[\lambda(k)S(k) + k^2\gamma][\lambda(k) + k^2\gamma]}, \quad (3.23)$$

donde $\gamma = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle (\Delta \mathbf{r}(\tau) - \Delta \mathbf{r}_0)^2 \rangle$. El límite temporal tiene dos implicaciones importantes. La primer implicación es que a la partícula se le da la posibilidad de explorar todo el espacio accesible a esta, que en general, es infinito a menos de que presente arresto dinámico, y en cuyo caso el valor de γ es finito. La otra implicación es que el arresto dinámico no presenta la ambigüedad planteada por los experimentales de si el tiempo de relajación estructural es mayor a un tiempo dado. En este trabajo se tiene como criterio de arresto dinámico el valor límite del MSD para tiempos de correlación que tienden a infinito. Así, se considera que la fenomenología del arresto dinámico se da cuando el MSD converge a un valor finito en este límite temporal. Es importante mencionar que, aunque se está calculando una propiedad dinámica (MSD), esta sólo depende de una propiedad estructural del sistema ($S(k)$).

Como se puede observar de las ecuaciones 3.14-3.16 y 3.23, la dinámica completa tiene como principal ingrediente al factor de estructura. La teoría de SCGLE es capaz entonces de describir la dinámica de Langevin siempre y cuando se utilice un factor de estructura apropiado. Dentro del factor de estructura se encuentra implícitamente tanto el estado termodinámico como las interacciones del sistema. Una analogía clara para todo físico a estos resultados es por ejemplo la formulación Lagrangiana de la mecánica clásica. En esta formulación lo único que se ocupa para resolver la dinámica de los cuerpos son las restricciones de las partículas, sus interacciones y condiciones iniciales. El factor de estructura cumple con el objetivo de proporcionar esta clase de información en la teoría de SCGLE y es como si la teoría simplemente fuera la formulación de las ecuaciones de Lagrange para describir el movimiento de las partículas.

3.3. NE-SCGLE

En la sección anterior se discutieron los principales resultados de la teoría de equilibrio (SCGLE). En esta sección, se plasmarán las ideas centrales en la extensión de la teoría de SCGLE para sistemas fuera de equilibrio y se revisarán los resultados principales de esta nueva teoría. Concretamente, se revisará el concepto de estacionaridad y sus implicaciones dentro de la teoría NE-SCGLE y la aplicación de esta teoría a procesos de enfriamientos instantáneos. Como antecedentes a este trabajo, se revisará la aplicación de esta teoría a procesos de enfriamientos instantáneos en un sistema coloidal con potencial de interacción de esfera dura y Yukawa atractivo (HSAY por sus siglas en ingles).

3.3.1. Procesos estocásticos y estacionaridad

Hasta ahora, todas las propiedades han sido discutidas tomando en cuenta el equilibrio termodinámico y la estacionaridad que este conlleva. La estacionaridad de una variable estocástica

(variable aleatoria dependiente del tiempo) tiene como principal consecuencia la invarianza temporal de sus promedios. Así, todos los estados de equilibrio son estados en los cuales las propiedades discutidas en el presente trabajo son estacionarias. En el capítulo anterior se mencionaron las diferencias entre los procesos cuasiestáticos y los procesos de formación de vidrios y geles. Si bien, los procesos cuasiestáticos son perfectamente estudiados mediante las teorías de equilibrio, el estudio de procesos reales, como los utilizados la formación de vidrios y geles, requiere fundamentalmente una teoría capaz de describir procesos no estacionarios.

Retomando el ejemplo de la expansión libre de un gas ideal. Imagínense un sistema cerrado de un gas ideal confinado en la mitad del volumen de un contenedor por una pared impermeable, este gas está entonces en un estado de equilibrio bien definido por sus propiedades termodinámicas (ρ_1, P_1, T_1) . El proceso consiste en que la pared impermeable se rompe de alguna forma y entonces el gas se expande libremente para ocupar el espacio de todo el contenedor. El estado final del sistema es entonces (ρ_2, P_2, T_1) y aunque la medición de las variables termodinámicas tanto en el estado inicial como en el final son procesos estocásticos estacionarios, durante el proceso la estacionaridad de estas variables es perdida. En este ejemplo, el estudio del proceso en si pasa a segundo plano, debido a que sabemos que más temprano que tarde el sistema equilibra, llegando entonces al estado descrito por la termodinámica. La principal diferencia entre este ejemplo y los procesos de transición vítrea y gelificación es que, en el caso de estos últimos procesos, el sistema tarda demasiado tiempo o simplemente nunca llega al estado de equilibrio termodinámico. En estos dos casos se tiene entonces que la descripción del proceso es fundamental.

3.3.2. Procesos de enfriamiento instantáneos

Suficiente se ha dicho acerca de cómo tratar a los estados de equilibrio del sistema, ahora se discutirá acerca de cómo estudiar la transición en procesos de enfriamientos instantáneos para sistemas coloidales en el marco teórico que nos brinda la teoría de NE-SCGLE. La idea básica de la extensión de la teoría a sistemas fuera de equilibrio es tratar a los procesos como si fueran localmente estacionarios. La suposición básica en la estacionaridad local es que debe de existir un tiempo lo suficientemente largo en el proceso para que las propiedades dinámicas del sistema queden bien definidas del sistema (las funciones de correlación). La condición de estacionaridad local sobre el proceso de expansión libre de un gas ideal, ejemplo previamente mencionado, implica que las propiedades de este sistema varían sobre un valor promedio fijo en una cantidad suficiente de tiempo como para que sus propiedades tanto estructurales como dinámicas queden perfectamente definidas. No obstante, si uno observa todo el proceso, el sistema es no estacionario y los valores promedio de estas propiedades varían con el tiempo. El desarrollo teórico de esta idea, como se ha mencionado antes, es realizado por Pedro Ramirez [8]. Este trabajo converge concretamente con la descripción teórica de un proceso de enfriamiento instantáneo (enfriamiento con una razón de cambio de temperatura infinita), en la cual se ha supuesto una densidad instantánea homogénea durante todo el proceso.

La ecuación más relevante obtenida a través de esta teoría describe la evolución temporal del factor de estructura en un proceso de enfriamiento instantáneo. Esta ecuación se escribe como sigue:

$$\frac{\partial S(k; t)}{\partial t} = -2k^2 D_0 b(t) \bar{\rho} \varepsilon_f(k) [S(k; t) - \frac{1}{\bar{\rho} \varepsilon_f(k)}], \quad (3.24)$$

donde $S(k; t)$ es el factor de estructura de no equilibrio, t es el tiempo de evolución del sistema (el tiempo real medido en el laboratorio y diferente al tiempo de correlación), D_0 es el coeficiente de difusión a tiempos cortos del sistema, $b(t)$ es la movilidad del sistema, $\bar{\rho}$ es la densidad macroscópica de partículas del sistema y $\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \rho, T) \equiv [\partial \beta \mu[\mathbf{r}, \rho, T] / \partial \rho(\mathbf{r}')] [1]$.

En la sección anterior se discutió acerca del sentido en el cual el factor de estructura es utilizado en la teoría de equilibrio como ingrediente principal para la dinámica. En la extensión fuera de equilibrio se replantea esta cuestión. El factor de estructura está perfectamente definido dentro

de la teoría de equilibrio, este no es el caso para los sistemas fuera de equilibrio. En esta teoría uno le saca la vuelta a este problema abogando a la relación del factor de estructura con la matriz de estabilidad termodinámica. De las ecuaciones 1.33 y 1.27 es indudable la existencia de esta relación entre las fluctuaciones de la densidad y el factor de estructura, lo que lleva a este a estar relacionado con la matriz de estabilidad termodinámica. Esta relación se muestra implícitamente con la función de correlación directa en la ecuación 1.37, donde esta es tratada como la segunda derivada funcional de la entropía. A consecuencia de esto, uno puede establecer que el verdadero ingrediente principal de tanto la teoría de equilibrio como la de no equilibrio, es un potencial termodinámico. Así, el argumento es que el potencial termodinámico no presenta problemas en sistemas fuera de equilibrio. En la teoría de NE-SCGLE la energía libre de Helmholtz F es utilizada como ingrediente principal, del cual sólo es necesario conocer su primera o segunda derivada funcional con respecto a la densidad:

$$\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \rho, T) \equiv \frac{\delta \beta \mu[\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r}), T]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} = \frac{\partial^2 \beta F[\mathbf{r}; \rho(\mathbf{r}), T]}{\delta \rho(\mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (3.25)$$

Este potencial, a diferencia del factor de estructura, puede estar completamente definido en un estado fuera de equilibrio [1].

La movilidad $b(t)$ ocupa un lugar importante en la teoría de NE-SCGLE. La movilidad del sistema no es otra cosa más que el coeficiente de difusión a tiempos largos de correlación adimensionado con el coeficiente de difusión a tiempos cortos:

$$b(t) = [1 + \int_0^\infty d\tau \Delta \zeta(\tau; t)]^{-1}. \quad (3.26)$$

Esta movilidad dependiente del tiempo es lo que hace a la teoría de NE-SCGLE en los procesos de enfriamiento instantáneo tan interesante. Gracias a la movilidad podemos encontrar soluciones estacionarias a la ecuación de evolución distintas a las de equilibrio. Esto quiere decir que cuando la movilidad es cero, como es el caso en el arresto dinámico, el factor de estructura del sistema deja de cambiar sin necesariamente haber llegado a su valor de interpolación final $1/\bar{\rho}\varepsilon_f$.

Para este proceso que puede predecir estados estacionarios fuera de equilibrio, las ecuaciones que describen la dinámica del sistema mantienen la misma forma que en la versión descrita por la teoría SCGLE. La principal diferencia que existen entre las ecuaciones de la teoría SCGLE y la teoría NE-SCGLE es que ahora sus propiedades dinámicas no sólo dependen de un tiempo de correlación, sino que también dependen de un tiempo de evolución:

$$\Delta \zeta(\tau; t) = \frac{D_0}{3(2\pi)^3 \rho} \int [\frac{k[s(k; t) - 1]}{s(k; t)}]^2 F(k, \tau; t) F_s(k, \tau; t) d^3 k, \quad (3.27)$$

$$F(k, z; t) = \frac{s(k; t)}{z + \frac{k^2 D_0 s^{-1}(k; t)}{1 + \lambda(k) \Delta \zeta(z; t)}}, \quad (3.28)$$

$$F_s(k, z; t) = \frac{1}{z + \frac{k^2 D_0(k)}{1 + \lambda(k) \Delta \zeta(z; t)}}. \quad (3.29)$$

En la práctica, este conjunto de ecuaciones no se resuelve en términos de la variable t . Una transformación en el tiempo simplifica enormemente la búsqueda para las soluciones estacionarias de la teoría NE-SCGLE. Dicha transformación consiste en considerar un tiempo u tal que:

$$u(t) \equiv \int_0^t b(t') dt'. \quad (3.30)$$

Este tiempo u es mencionado en la referencia [1] “como tiempo material”. Esta variable es utilizada en esta tesis como un tiempo que describe la evolución del sistema debido a que tiene las mismas

unidades que el tiempo de evolución y se obtiene a través del mismo. No obstante, es importante aclarar que este tiempo es fundamentalmente distinto al tiempo de evolución. Mediante esta transformación es posible reescribir la ecuación 3.24, correspondiente a la evolución del sistema como:

$$\frac{\partial S^*(k; u)}{\partial u} = -2k^2 D_0 \bar{\rho} \varepsilon_f(k) [S^*(k; u) - 1/\bar{\rho} \varepsilon_f(k)], \quad (3.31)$$

con solución:

$$S(k; t) = S^*(k; u(t)) \equiv [\bar{\rho} \varepsilon_f(k)]^{-1} + \{S_i(k) - [\bar{\rho} \varepsilon_f(k)]^{-1}\} e^{-2k^2 D_0 \bar{\rho} \varepsilon_f(k) u(t)}. \quad (3.32)$$

De la misma manera que las otras propiedades dinámicas, γ mantiene la misma forma con la única diferencia de que ahora dependerá del tiempo de evolución:

$$\frac{1}{\gamma(u)} = \frac{1}{6\pi^2 \rho} \int_0^\infty dk k^4 \frac{[S(k) - 1]\lambda^2(k)}{[\lambda(k)S(k) + k^2\gamma(t)][\lambda(k) + k^2\gamma(u)]}. \quad (3.33)$$

En la práctica uno calcula el valor de γ para cada tiempo de evolución con su correspondiente factor de estructura hasta encontrar un valor tal en que γ sea finita. De esta forma para todo tiempo $0 < u_a < \infty$, donde u_a es el tiempo u en el que el sistema se encuentra arrestado, se dice tener un estado estacionario final diferente al estado final de equilibrio.

3.3.3. Ejemplo: sistema de Yukawa atractivo en tres dimensiones

En la sección anterior se revisaron los resultados principales de la teoría aplicada a procesos de enfriamientos instantáneos. En esta sección se mostrarán los principales resultados obtenidos en la referencia [1] para un sistema coloidal monocomponente de Yukawa atractivo en tres dimensiones al utilizar la teoría de NE-SCGLE para procesos de enfriamientos instantáneos. El resultado más importante de esta referencia es sin lugar a duda la extensión del diagrama de arresto del sistema dentro de la curva espinodal. En esta extensión se proponen regiones para diferentes fenomenologías del arresto dinámico con argumentos teóricos bastante coherentes y que a su vez describe de forma cualitativa el escenario encontrado por experimentos.

El arresto dinámico dentro de la curva espinodal es un tema poco tratado, pero de gran interés para la descripción de geles y vidrios. Utilizando el marco teórico que nos brinda la teoría NE-SCGLE, José Manuel et al. reportan resultados teóricos donde encuentran arresto dinámico dentro de la región espinodal. En contraste con el diagrama de fases que brinda el marco teórico de la teoría de equilibrio (figura 3.1), el diagrama de arresto dentro de la espinodal (figura 3.2) refleja la rica fenomenología reportada experimentalmente. En este último diagrama se logra diferenciar entre varias regiones donde se propone que la región I es la región correspondiente a la fenomenología de una completa separación de fases. En la región II se muestra la propuesta de lo que pareciera ser una fase tipo gel. La división entre la región I y II no está demasiado clara, pero se proponen diferentes curvas para la separación, donde cada una depende de una propiedad distinta. La región III denota el seguimiento del mismo tipo de arresto dinámico encontrado con la teoría de equilibrio, dándole seguimiento a la transición vítrea dentro de la curva espinodal. En comparación, esta misma figura muestra una gran congruencia con el escenario experimental de la figura 2.3. Por último, otro resultado importante reportado en esta misma referencia es que se encuentra que la curva espinodal también es una curva de arresto dinámico. José Manuel et al. establecen que la teoría de NE-SCGLE en cierto límite, contiene a la teoría descrita por Cahn, Hilliard y Cook del proceso de separación de fases, la cual sólo describe las etapas tempranas de este fenómeno. La teoría de NE-SCGLE sufre de esta misma característica en la descripción del proceso de separación de fases y es que sólo describe este proceso hasta que otros efectos no contenidos en la teoría (como la tensión superficial y la convección) conducen al sistema a la completa separación de las fases. La forma concreta con la cual estos dos diagramas son obtenidos será ejemplificada en el siguiente capítulo a través del mismo sistema en dos dimensiones.

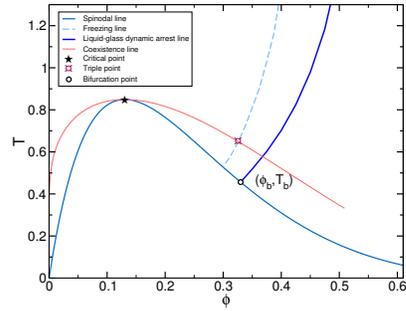


Figura 3.1: Diagrama de fases del sistema de Yukawa atractivo en tres dimensiones y la correspondiente curva de arresto dinámico encontrada con la teoría de SCGLE, tomada de la referencia [1].

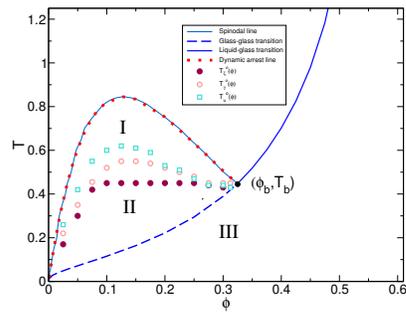


Figura 3.2: Diagrama de arresto dinámico del sistema de Yukawa atractivo en tres dimensiones encontrado con la teoría de NE-SCGLE, tras hacer enfriamientos instantáneos dentro de la curva espinodal y fuera de la curva espinodal. Imagen tomada de la referencia [1].

Capítulo 4

Sistema de HD-AY en dos dimensiones

Como se indicó desde el resumen y la introducción de esta tesis, el objetivo principal de la misma es aplicar por primera vez la teoría autoconsistente de la ecuación generalizada de Langevin de no-equilibrio en un fluido simple bidimensional tipo Lennard-Jones. Esto se hace para predecir teóricamente los procesos de solidificación amorfa por descomposición espinodal arrestada en este sistema y contrastar estas predicciones con las hechas en la versión tridimensional del mismo. En esta sección se alcanza dicho objetivo al aplicar la teoría NE-SCGLE para procesos de enfriamiento instantáneos a un sistema coloidal bidimensional, cuyas partículas interactúan con un potencial de discos duros más un potencial de Yukawa atractivo. Como resultado final, se presentará el diagrama de “fases” arrestadas predicho por la teoría para el caso de este fluido sujeto a un protocolo de enfriamiento isocórico instantáneo.

En lo que sigue se describen los pasos realizados para llegar a este diagrama. Esquemáticamente, primero se presentan las modificaciones a las ecuaciones utilizadas por la teoría NE-SCGLE para sistemas bidimensionales. Luego se introduce el potencial utilizado y sus características. A continuación, se trabaja con las propiedades estructurales del sistema, las cuales son brevemente discutidas y utilizadas para trazar la región espinodal del sistema. Una vez obtenidas estas propiedades, se aborda el arresto dinámico obtenido por la teoría SCGLE y las diferentes propiedades dinámicas de este sistema. Por último, se hace una revisión de los procesos de enfriamiento instantáneos en las diferentes regiones del sistema. En esta revisión se analizan las diversas características del factor de estructura y de los valores asintóticos del desplazamiento cuadrático medio, propiedades que ahora dependen del tiempo de evolución. En base a estas características finalmente se encuentra para este sistema un diagrama de arresto dinámico, el cual es cualitativamente similar al reportado en tres dimensiones (figura 3.2).

4.1. Teoría NE-SCGLE para sistemas bidimensionales

Hasta ahora, todas las expresiones han sido escritas para sistemas coloidales en tres dimensiones. La primera tarea que uno debe llevar a cabo es la reformulación de las expresiones finales obtenidas para los sistemas tridimensionales, pero ahora para sistemas bidimensionales. Para realizarlo, en principio uno debe involucrarse en la teoría SCGLE, revisando desde sus inicios paso a paso donde la dimensionalidad entra en juego. Bajo las mismas aproximaciones hechas para la obtención de las expresiones finales para tres dimensiones, lo que se obtiene es que realmente estas expresiones permanecen prácticamente iguales para un espacio bidimensional euclidiano. La dimensionalidad debiese de afectar a todas las expresiones dependientes del vector de onda \mathbf{k} el cuál está ahora

restringido a un plano, no obstante, las únicas modificaciones pertinentes para la teoría de SCGLE en el conjunto de ecuaciones 3.27-3.29 son hechas en el diferencial de integración. El diferencial de integración se modifica por el correspondiente diferencial de área, por lo que el conjunto de ecuaciones anteriormente mencionados se reescribe ahora como:

$$\Delta\zeta(\tau; t) = \frac{D_0}{2(2\pi)^2\rho} \int k \left[\frac{k[S(k; t) - 1]}{S(k; t)} \right]^2 F(k, \tau; t) F_s(k, \tau; t) dk, \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} F_C(k, \tau; t) = & S(k; t) - \lambda(k) \int_0^\tau d\tau' \Delta\zeta(\tau - \tau'; t) F_C(k, \tau'; t) \\ & + \lambda(k) \int_0^\tau d\tau' \Delta\zeta(\tau') S(k; t) - k^2 D_0 S^{-1}(k; t) \int_0^\tau d\tau' F_C(k, \tau'; t), \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} F_S(k, \tau; t) = & 1 - \lambda(k) \int_0^\tau d\tau' \Delta\zeta(\tau - \tau'; t) F_S(k, \tau'; t) \\ & + \lambda(k) \int_0^\tau d\tau' \Delta\zeta(\tau'; t) - k^2 D_0 \int_0^\tau d\tau' F_S(k, \tau'; t). \end{aligned} \quad (4.3)$$

En cuanto a las expresiones para la “f self” y “f colectiva”, estas no se ven afectadas directamente por la dimensionalidad. El efecto de la dimensionalidad para estas dos funciones sólo queda descrito de manera implícita en el uso de un factor de estructura y una fricción bidimensional. Estas funciones son escritas ahora en el espacio real, puesto que es así la forma en la cual estas funciones son evaluadas. El método numérico utilizado para evaluar estas funciones se encuentra brevemente descrito en el apéndice de esta tesis.

Puesto que los valores asintóticos del MSD son de especial interés, este mismo ejercicio se realiza para encontrar la nueva forma de esta función. De nuevo, se encuentra que la única modificación relevante en esta función ocurre en el diferencial de volumen en la integral. El valor asintótico del MSD queda como:

$$\frac{1}{\gamma(u)} = \frac{1}{4\pi\rho} \int_0^\infty dk k^3 \frac{[S(k) - 1]^2 \lambda^2(k)}{[\lambda(k)S(k) + k^2\gamma(t)][\lambda(k) + k^2\gamma(u)]}. \quad (4.4)$$

4.2. Potencial de HD-AY

En esta sección se hace una descripción acerca del tipo de interacciones utilizadas en el sistema de interés. Este sistema consiste en un fluido coloidal compuesto de partículas iguales que interactúan entre ellas a través de un potencial de pares de discos duros más un potencial de Yukawa atractivo. Este tipo de interacción se dice ser como un potencial tipo Lennard-Jones debido a que consta de una parte repulsiva a distancias cortas y una parte atractiva para distancias más grandes. El potencial utilizado es:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ \frac{-u_0\sigma}{r} e^{-z(\frac{r}{\sigma}-1)} & r \geq \sigma \end{cases} \quad (4.5)$$

donde u_0 es la magnitud del potencial, σ es el diámetro de una partícula y z es una constante que regula el alcance del potencial (véase figura 4.1). En especial se estudiará el caso para valores de $z = 2$ debido a que es el caso reportado en la literatura para tres dimensiones. El alcance con este valor se dicen ser relativamente de largo alcance para las partículas coloidales, puesto que a una distancia de dos veces el diámetro de las partículas el efecto del potencial todavía es considerable ($u(2\sigma) \approx -0.135u_0$).

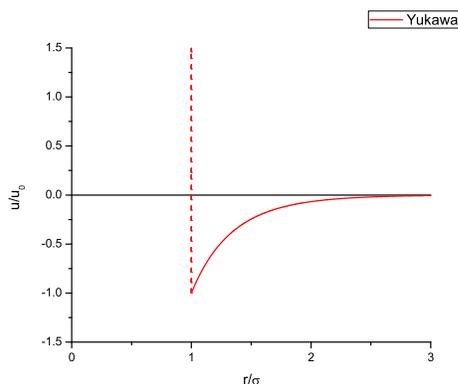


Figura 4.1: Potencial de yukawa para $z = 2$.

4.3. Propiedades estructurales de equilibrio

En el capítulo uno, las propiedades estructurales de interés fueron ampliamente discutidas. En dicho capítulo se abordó concretamente el método a utilizar para calcular el factor de estructura en términos de la función de correlación directa (ecuaciones 1.37, 1.38 y 1.40). En esta sección se hará una revisión de los resultados obtenidos referente a las propiedades estructurales del sistema.

El factor de estructura se calcula en el sistema de HD-AY considerando la aproximación de Sharma-Sharma (ecuación 1.38). Con esta aproximación, la función de correlación directa queda como:

$$c(r) = c_{HD}(r) + \frac{\beta u_0 \sigma}{r} e^{-z(\frac{r}{\sigma}-1)} \theta(r - \sigma), \quad (4.6)$$

donde $\theta(r - \sigma)$ es la función de Heaviside. Tomando la transformada de Fourier de la ecuación anterior, la función de correlación directa queda como:

$$c(k) = c_{HD}(k) + \frac{2\pi\sigma}{T^*} \int_{\sigma}^{\infty} e^{-z(\frac{r}{\sigma}-1)} J_0(kr) dr, \quad (4.7)$$

donde $T^* = \frac{k_B T}{u_0}$. Con esta función de correlación directa es posible expresar el factor de estructura a través de la ecuación 1.37 como sigue:

$$S(k) = \frac{1}{1 - \rho c_{HD}(k) - \rho \frac{2\pi\sigma}{T^*} \int_{\sigma}^{\infty} e^{-z(\frac{r}{\sigma}-1)} J_0(kr) dr}. \quad (4.8)$$

Si bien, no hay una solución analítica para la transformada de Fourier en dos dimensiones del potencial, una simple integración numérica permite conocer la función de correlación directa y el factor de estructura.

Delimitar estados estables de estados inestables es de principal interés en este sistema. Es posible de encontrar una región termodinámicamente inestable cuando se violan las condiciones de estabilidad, las cuales se ven reflejadas en compresibilidades menores o iguales a cero. A través de la relación entre la compresibilidad isotérmica y el factor de estructura (ecuación 1.28), se obtiene que para el sistema de Yukawa en dos dimensiones:

$$\frac{\chi_{HD-AY}}{\chi_{ideal}} = \frac{1}{\frac{\chi_{ideal}}{\chi_{HD}} - \frac{8\eta}{zT^*}}. \quad (4.9)$$

En la figura 4.2 se puede observar la existencia de compresibilidades negativas las cuales implican la existencia de estados inestables. Estos estados inestables son asociados con la existencia de una

CAPÍTULO 4. SISTEMA DE HD-AY EN DOS DIMENSIONES
4.3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE EQUILIBRIO

curva espinodal, en la cual, al igual que para el gas real de Van der Waals, existen compresibilidades negativas. Estas compresibilidades negativas se presentan en las divergencias de la compresibilidad, como se pueden ver en esta figura. Así, la temperatura espinodal se puede calcular bajo el límite de $\chi_{HD-AY} \rightarrow \infty$ en la ecuación 4.9. Esta temperatura se expresa en términos de la fracción de área η como:

$$T_{s,HD-AY}^* = \frac{8\eta\chi_{HD}}{z\chi_{ideal}}, \quad (4.10)$$

en donde el subíndice indica que se refiere a la temperatura de la espinodal para el sistema Yukawa-Hard Disk. Esta expresión delimita una región en la cual la teorías de equilibrio es incapaz de explorar. Esta región corresponde a la región espinodal en la figura 4.3.

Otros aspectos importantes de la compresibilidad son observados en la figura 4.2 los cuales se discutirán a continuación. La primera observable es el límite ideal para los diferentes sistemas. Este límite sucede a muy bajas concentraciones y a altas temperaturas, en donde el sistema se comporta como un gas ideal. Para un sistema puramente repulsivo, como lo es el caso de discos duros, tiene sentido que la compresibilidad sólo disminuya en comparación a la de un gas ideal. Esto es debido a que se tienen partículas que se repelen, es decir, cada vez se necesita aplicar mayor presión para para aumentar la densidad en un sistema puramente repulsivo a un sistema que no tiene ninguna interacción entre sí. Por otro lado, para un sistema atractivo, como lo es el sistema de Yukawa atractivo, las partículas prefieren estar juntas y es de esperarse que la compresibilidad sea mayor a la de un gas ideal. Si se considera que el sistema tiene a distancias muy cortas el potencial de un núcleo duro, entonces existe una competencia entre ambos potenciales, entre más separadas estén entre sí, la atracción gana sobre la repulsión (densidades bajas) y entre más confinadas estén el efecto de su repulsión gana sobre la atracción (densidades altas). Bajo estos hechos y debido a que la atracción es mediada por la temperatura del sistema, los resultados de la figura 4.2 son físicamente razonables con la excepción de las compresibilidades negativas. Una última característica observable es la convergencia de la compresibilidad del sistema de Yukawa con el de discos duros a medida que la temperatura aumenta. Este comportamiento es esperado desde la ecuación para la compresibilidad, ya que a medida que la temperatura aumenta, el término aunado al potencial disminuye, por lo que en el límite $T^* \rightarrow \infty$ se recupera la compresibilidad de discos duros.

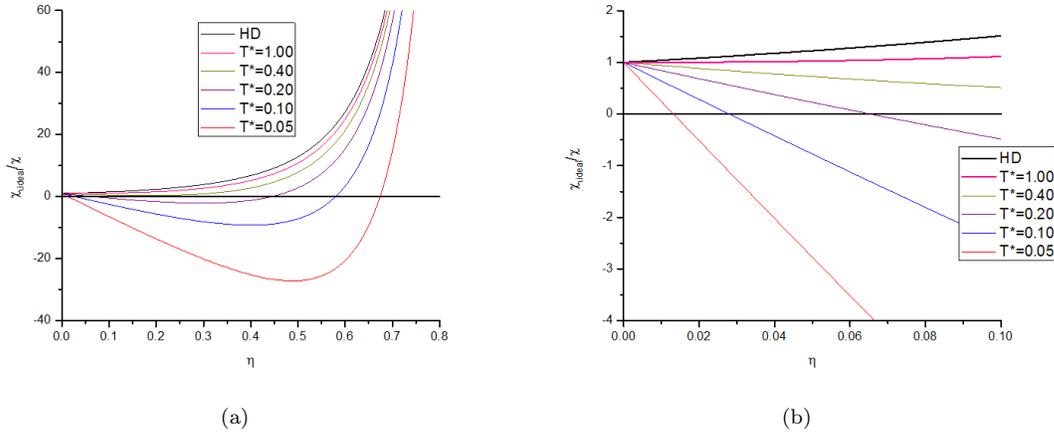


Figura 4.2: Inverso de la compresibilidad contra la fracción de área. La compresibilidad en función de la fracción de área para diferentes temperaturas del sistema de Yukawa (ecuación 4.9) y la compresibilidad para el sistema de discos duros (ecuación 1.42).

CAPÍTULO 4. SISTEMA DE HD-AY EN DOS DIMENSIONES
4.3. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE EQUILIBRIO

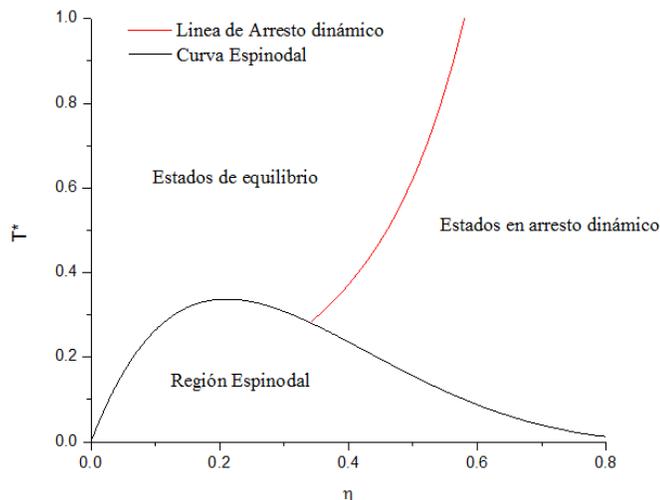


Figura 4.3: Diagrama de fases para el sistema HD-AY. La región estados en equilibrio corresponde a estados fluidos del sistema en los cuales no existe el arresto dinámico. La línea de arresto dinámico es obtenida a través de la teoría SCGLE. Por último, la curva espinodal es obtenida a través de la divergencia en la compresibilidad utilizando la ecuación 4.10.

Analicemos ahora los factores de estructura del sistema. Evaluando numéricamente la ecuación 4.8, se obtienen los factores de estructura de la figura 4.4. En estos factores de estructura, para vectores de onda pequeños, se puede observar un comportamiento similar al de la compresibilidad, consecuencia de la relación entre la compresibilidad y el factor de estructura en el límite cuando $k \rightarrow 0$. La divergencia en la compresibilidad para la curva de la espinodal es entonces notoria en los factores de estructura a k pequeñas conforme uno se acerca a esta región. Otro punto a notar es que a medida que la temperatura del sistema aumenta, al igual que en la compresibilidad, el factor de estructura tiende al de discos duros, el cual sólo depende de la densidad. Observaciones menos evidentes se pueden hacer al considerar el tipo de relación que la función de distribución radial guarda con el factor de estructura. El factor de estructura de un sistema nos muestra la función de distribución de partículas en el espacio de frecuencias. La interpretación del espacio de frecuencias es normalmente una interpretación más abstracta que la que se tiene en el espacio real, no obstante, el máximo principal del factor de estructura es asociado con la periodicidad más grande del sistema, la cual para un sistema de núcleos duros es del orden de $2\pi/\sigma$, relacionado inversamente con la distancia de los primeros vecinos. Esto da lugar a la explicación de por qué el primer pico del factor de estructura se corre hacia la derecha cuando las temperaturas decrecen. Si la temperatura decrece quiere decir que las interacciones atractivas tienen un mayor efecto sobre la distribución de las partículas (una temperatura mayor implica una distribución más azarosa, parecida a la del gas ideal). De esta forma entendemos cómo es que los primeros vecinos tienden a estar un poco más juntos, una distancia más pequeña implica un vector de onda más grande (nótese que aunque los primeros vecinos estén más juntos la densidad macroscópica no cambia, sigue siendo la misma fracción de área). El límite del gas ideal es observable a altas temperaturas y bajas densidades por el sistema de HD-AY y a bajas densidades por el sistema de discos duros. Para el gas ideal el factor de estructura es constante e igual a 1 tanto para dos como para tres dimensiones.

CAPÍTULO 4. SISTEMA DE HD-AY EN DOS DIMENSIONES
4.4. TEORÍA SCGLE: PROPIEDADES DINÁMICAS DE EQUILIBRIO

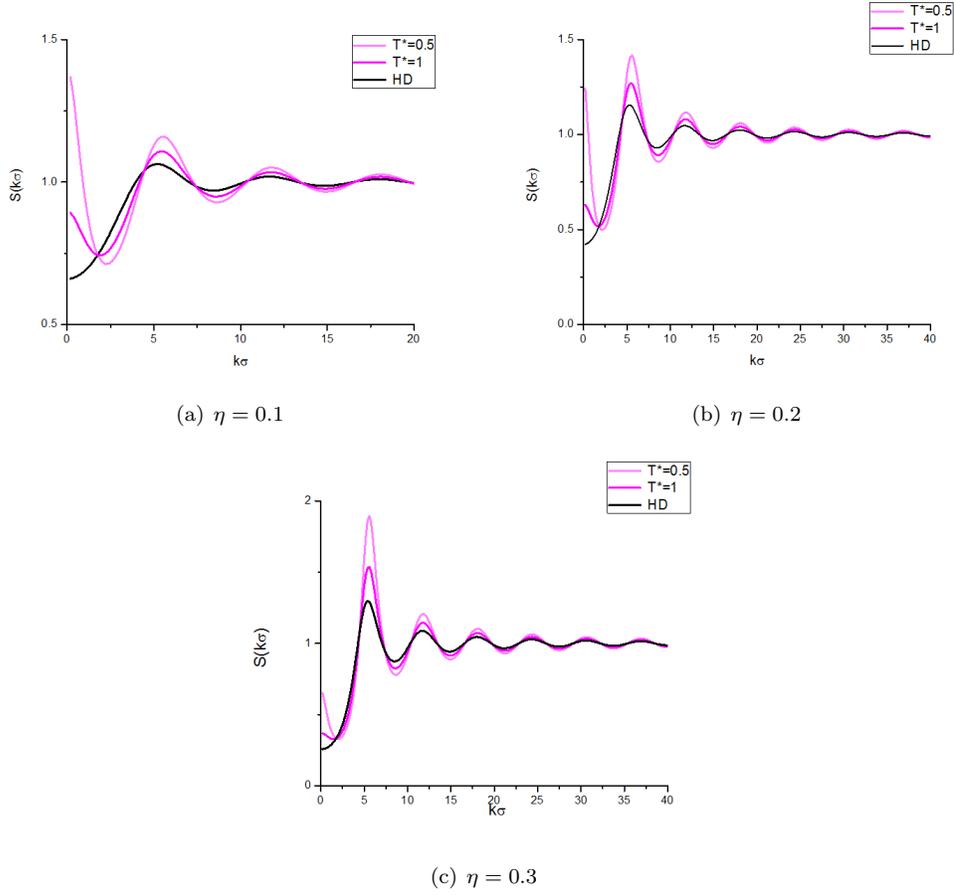


Figura 4.4: Factores de estructura a diferente fracciones de área y temperatura.

4.4. Teoría SCGLE: propiedades dinámicas de equilibrio

En esta sección se analizan las propiedades dinámicas del sistema obtenidas a través de la teoría SCGLE. El arresto dinámico obtenido por la teoría de equilibrio es otra propiedad de interés. Este es observable dentro de la región de estados arrestados en la figura (4.3). La teoría nos dice que cuando el valor de γ es finito ($0 < \gamma < \infty$), entonces el sistema se encuentra en un estado de arresto dinámico. En la figura se muestran los estados en los que ocurre que γ pasa de un valor infinito a uno finito. El método empleado para calcular γ es un método de integración recursiva de la ecuación 3.23, en el cual se tiene que escoger un valor de γ de prueba lo suficientemente pequeño (de preferencia un valor menor al cuadrado de la distancia característica del arresto dinámico de esferas duras 0.1σ) para lograr la convergencia. Por otra parte, el método empleado para obtener este diagrama consiste en hacer bisecciones sucesivas en la temperatura hasta quedarse con un estado arrestado para una fracción de área fija. La tolerancia utilizada en las bisecciones para la primera temperatura de arresto es de 10^{-3} cifras significativas. El valor de k_{min} es ajustado al valor de $2\pi * 1.305$, mismo valor utilizado en la referencia [1].

El punto de arresto obtenido con esta teoría para discos duros queda por arriba $\eta = 0.70$ con los factores de estructura utilizados. En general, se tiene que las expresiones obtenidas por Rosenfeld para el cálculo del factor de estructura dejan de ser confiables a estas fracciones. Para tener una idea del valor de la fracción de arresto dinámico de discos duros se recurre a valores previamente

CAPÍTULO 4. SISTEMA DE HD-AY EN DOS DIMENSIONES
4.4. TEORÍA SCGLE: PROPIEDADES DINÁMICAS DE EQUILIBRIO

reportados. En la literatura, MCT reporta el valor de la fracción de área para el arresto dinámico de discos duros $\phi_g \approx 0.7$, mientras que simulaciones reportan una $\phi_g \approx 0.8$ [43]. Una discrepancia similar es encontrada en tres dimensiones donde MCT reporta $\phi_g^{3D} \approx 0.52$, mientras que el valor real se encuentra aproximadamente en $\phi_g^{3D} \approx 0.582$. Edilio Lázaro Lázaro reporta en su tesis de maestría [44] que la transición vítrea utilizando la teoría de SCGLE ocurre en una fracción de volumen $\phi_g^{3d} \approx 0.582$, mientras que en dos dimensiones $\phi_g^{2D} \approx 0.788$ para estos tipos de sistemas. Una predicción más cuantitativa puede ser hecha utilizando un valor de k_{min} que ajuste a los datos reportados de la transición vítrea para el sistema de discos duros. Sin embargo, dado que el interés en esta tesis es centrado en el proceso de descomposición espinodal arrestada, la cual ocurre a fracciones mucho menores, se dejan a un lado estos aspectos cuantitativos para abordar mejor los rasgos cualitativos relevantes.

La predicción de los estados arrestados no es lo único que se puede obtener de los valores de γ finitos. Recordando que $\gamma \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0)^2 \rangle$, el valor finito de γ se puede interpretar como el cuadrado de la distancia promedio que una partícula del sistema puede explorar. La raíz cuadrada de γ es denominada como longitud de localización y es proporcional al tamaño de la celda promedio de las partículas. MCT reporta valores de esta longitud de localización para tres dimensiones en ϕ_g de 0.15σ y en dos dimensiones de 0.154σ [43]. Por otra parte, un cálculo rápido de γ utilizando la teoría de SCGLE para esferas duras con la relación de cerradura de Percus Yevick y la corrección de Verlet-Weiss revela que para $\phi_g^{3d} \approx 0.582$, la longitud de localización es 0.093σ . Hasta ahora no se ha encontrado el valor de esta longitud de localización para el sistema de discos duros, debido a las limitaciones de la función de correlación de este sistema encontrada por Rosenfeld, pero de la figura 4.7 de la referencia [44] es posible observar que la longitud de localización de discos duros es del mismo orden que el de esferas duras, aproximadamente 0.1σ . Las longitudes de localización para la curva de arresto dinámico de equilibrio de la figura 4.3 están dentro del rango $[0.17\sigma, 0.19\sigma]$, lo cual quiere decir que en general se encuentran con tamaños de celdas mayores que la de los sistemas sin interacciones atractivas. Esto es hasta cierto punto coherente simplemente porque los efectos de interacción ocurren a distancias mayores.

Analizando ahora la correlación temporal del MSD, “f self” y “f colectiva”. En las figuras 4.6 (a)-(f) se puede observar la dinámica de diferentes estados, los cuales se ubican en el diagrama de arresto dinámico como se muestra en la figura 4.5. En las figuras 4.6 (a) y (b) se presenta el MSD para las dos fracciones de volumen. En las figuras 4.6 (c) y (d) se muestra la “F colectiva”, y por último, en las subfiguras 4.6 (e) y (f) la “F self”. Las propiedades dinámicas de estos estados sirve para entender el comportamiento que tiene la fase fluida frente a la cercanía a la curva espinodal y a los estados en arresto dinámico.

Se analiza ahora el comportamiento de las funciones de dispersión. Debido a los valores límites de la función de Van Hove, el decaimiento de las funciones de dispersión conforme el tiempo pasa es esperado para todo sistema fluido. El decaimiento de las correlaciones es observable desde $10^{-3} \frac{\sigma^2}{D_0}$ para ambas fracciones de área a todas las temperaturas. En general para la fracción de área de $\eta = 0.2$ el decaimiento termina en la unidad de tiempo para valores de $k_{test} = 5/\sigma$ para todas las temperaturas observadas. Este decaimiento nos dice que las frecuencias relativamente cercanas a la de los primeros vecinos se empiezan a decorrelacionar en una milésima parte del tiempo promedio que tarda una partícula en difundirse un diámetro de distancia si sólo estuvieran presentes los efectos del solvente, y que, en general, pasado el tiempo necesario para que una partícula en promedio se desplace un diámetro de su distancia original estas funciones terminan de decorrelacionarse para estos vectores de onda. Por otro lado, se observa que para una fracción de área de $\eta = 0.4$, el tiempo que les toma a estas funciones decorrelacionarse aumenta. A su vez, en esta misma fracción de área la diferencia entre estos tiempos crece conforme el sistema se acerca al arresto dinámico, en el cual los tiempos de decaimiento aumentan indefinidamente. Que estas funciones se terminen de decorrelacionar a tiempos de $\frac{\sigma^2}{D_0}$ para estos vectores de onda tiene bastante sentido. Estos vectores de onda miden longitudes de onda asociadas a valores cercanos a σ , por lo que pasado un tiempo lo suficientemente grande para mover las partículas esta misma

CAPÍTULO 4. SISTEMA DE HD-AY EN DOS DIMENSIONES
4.4. TEORÍA SCGLE: PROPIEDADES DINÁMICAS DE EQUILIBRIO

cantidad de distancia provoca la decorrelación de las funciones. Si los efectos de las interacciones no son tan grandes es lo que se esperaría del sistema. No obstante, las interacciones están presentes y debido a estas las configuraciones del sistema tardan más tiempo en decorrelacionarse. De hecho, entre mayores sean las interacciones se tiene que el tiempo que tardan en decorrelacionarse es mayor debido a que a las partículas les es más difícil escapar de sus primeras vecinas. Puesto que el efecto de las interacciones aumenta al disminuir la temperatura y/o al aumentar la densidad del sistema, estos efectos son captados en los tiempos de correlación de estas funciones como se muestra en las figuras 4.6 (c), (d), (e) y (f). Para contrastar este comportamiento, se pueden ver las gráficas del MSD, la diferencia entre los tiempos que les tarda a los diferentes estados que sus partículas adquieran el valor de la unidad de σ^2 .

Bajo los mismos argumentos que los empleados para las funciones de dispersión en términos de las interacciones, el comportamiento del MSD puede ser explicado. El comportamiento típico del MSD, al contrario de las funciones de dispersión, es que este aumenta ante el aumento en los tiempos de correlación. De los resultados de la ecuación de Langevin, se tiene que el MSD de una partícula Browniana en el límite sobre amortiguado debe de ser lineal cuando no se toman los efectos de interacción entre partículas (ec. 3.12). Este límite es encontrado a tiempos cortos en la teoría de SCGLE bajo el mismo límite ($m\zeta^0 \ll \tau \ll D_0/\sigma^2$). Debido a esto, todos los estados fluidos del sistema tienen el mismo comportamiento a tiempos cortos, donde sólo los efectos del solvente son tomados en cuenta. Conforme los efectos de interacción crecen los efectos de estas incrementan (véase el segundo término de la parte derecha de la ecuación 3.21) provocando la no linealidad en el MSD. No obstante, esta no linealidad se pierde a tiempos de correlación muy largos, en los cuales es factible pensar que el término de interacción entre partículas tiene el mismo efecto que el de otro solvente. De esta manera se observan tres regímenes de tiempos diferentes en el movimiento de las partículas del sistema, uno difusivo (coef. de difusión cte.), uno subdifusivo (coef. de dif. no constante en el tiempo) y otra vez otro régimen difusivo.

El régimen subdifusivo es normalmente asociado con el tiempo el cual tarda una partícula en “escapar” de sus primeros vecinos. Para entender cómo se llega a esta conclusión se piensa en un sistema donde las partículas sean discos duros. En este sistema se tiene que la distancia promedio entre las partículas es $\bar{d} \equiv \rho^{-1/2} = \frac{1}{2}(\pi\eta)^{-1/2}\sigma$, donde para dar valores de referencia, se suponen fracciones de área entre $0.1 < \eta < 0.6$. El valor de la distancia promedio entre estas fracciones está entonces entre $1.1\sigma < \bar{d} < 4\sigma$ aproximadamente. Este valor de la distancia promedio representa un estimado de la separación entre los puntos más cercanos de dos partículas, es decir, representa un estimado del tamaño de las celdas. En general se tienen celdas del orden de la unidad de σ , con lo cual es factible pensar que los tiempos asociados a la difusión de estas distancias son los tiempos necesarios para que una partícula escape de sus primeros vecinos.

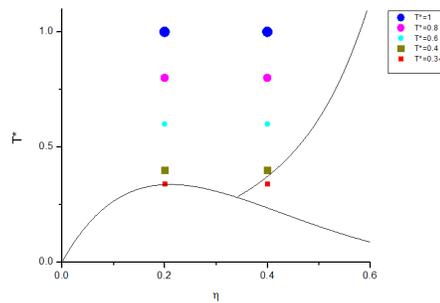


Figura 4.5: Localización de los diferentes estados para los cuales se presentan sus propiedades dinámicas.

CAPÍTULO 4. SISTEMA DE HD-AY EN DOS DIMENSIONES
4.4. TEORÍA SCGLE: PROPIEDADES DINÁMICAS DE EQUILIBRIO

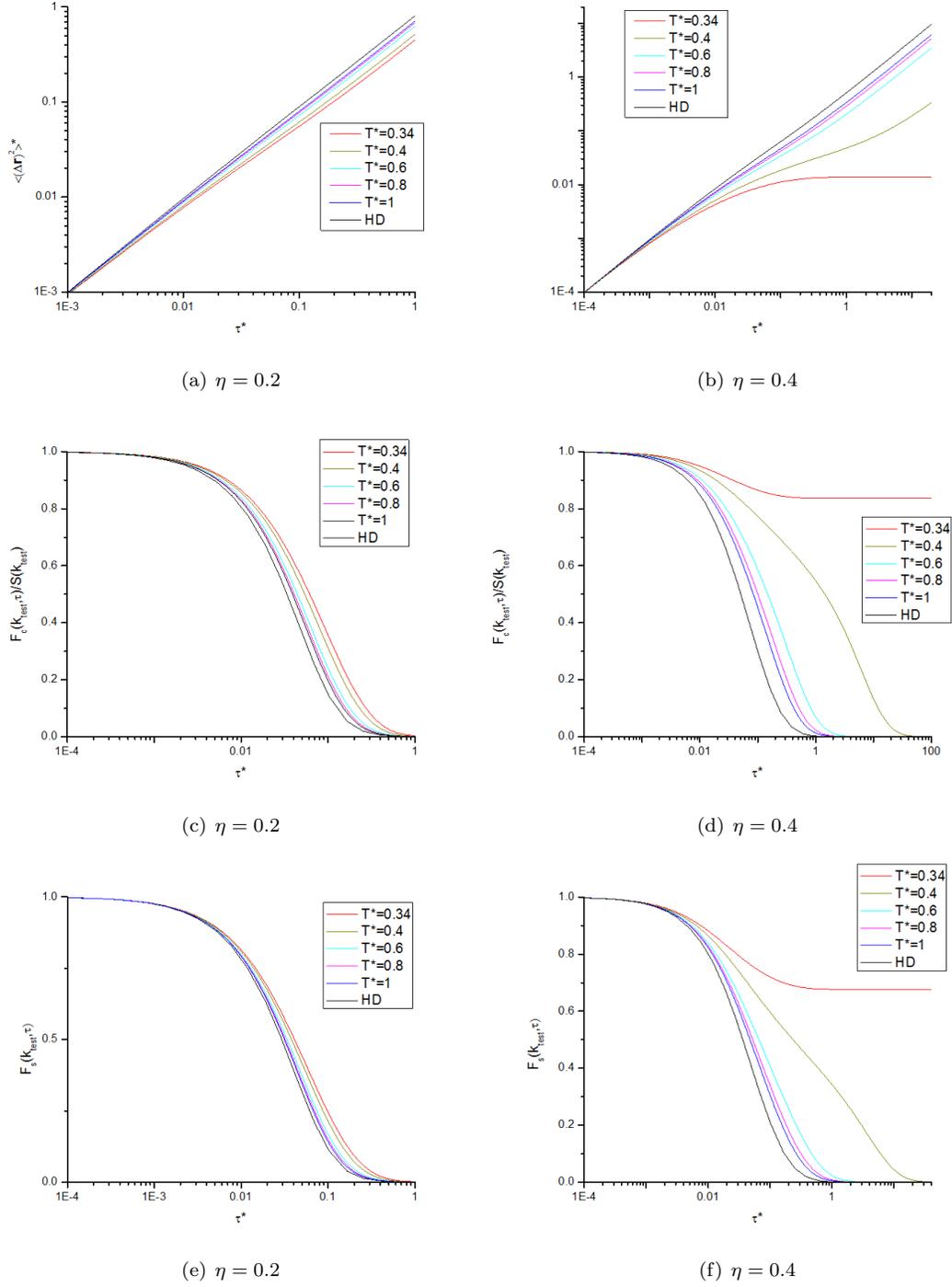


Figura 4.6: Propiedades dinámicas. El valor del vector de onda de prueba es $k_{test} = 5/\sigma$, mientras que τ está en unidades de tiempo de σ^2/D_0 .

4.5. Propiedades estructurales y dinámicas de no-equilibrio: Teoría NE-SCGLE para enfriamientos instantáneos

En la sección anterior se discutió el escenario predicho por la teoría de equilibrio. En esta sección, en contraste con la anterior, se discutirán los escenarios de no equilibrio encontrados en el sistema tras estar sujeto a procesos de enfriamiento instantáneos. La teoría de NE-SCGLE permite analizar estos tipos de procesos incluso dentro de la región espinodal, complementando de esta forma el diagrama de arresto dinámico encontrado por la teoría de equilibrio. Los resultados de esta sección son los más relevantes de este trabajo, los cuales culminan con la obtención de un diagrama de arresto dinámico similar al encontrado en la referencia [1].

Empecemos la discusión de este capítulo con el método utilizado para realizar un enfriamiento instantáneo y la información que podemos obtener de estos. Los procesos de enfriamientos instantáneos empleados en este trabajo son procesos isocóricos, lo que quiere decir que los parámetros termodinámicos de control en este proceso son la temperatura inicial, la temperatura final y un valor fijo de la densidad. El procedimiento utilizado para encontrar la evolución de las propiedades estructurales y dinámicas en este proceso consiste en calcular el factor de estructura de evolución a un tiempo u utilizando la ecuación 3.32. Este tiempo, como se mencionó en la sección anterior, corresponde una transformación del tiempo real de evolución del sistema, con unidades de σ^2/D_0 . Dicho tiempo es utilizado debido a la sencilla solución que se obtiene para la evolución del factor de estructura. Una vez obtenido el factor de estructura dependiente de u , es posible calcular las otras propiedades dinámicas del sistema incluyendo ahora la dependencia en el tiempo u . En esta sección se hace un análisis específicamente sobre los valores límites del MSD a tiempos de correlación muy grandes.

En las figuras 4.7 (a)-(d) se observa la evolución en u del factor de estructura en cuatro escenarios distintos. En la figura 4.7 (a), se muestra la evolución de un estado de equilibrio a otro estado de equilibrio. En este primer escenario, se esperaría que a valores de u 's muy grandes se recuperará el factor de estructura final (véase ec. 3.32). La dependencia en la evolución del factor de estructura del vector de onda hace que los valores del factor de estructura de vectores de onda más grandes evolucionen más rápidamente hacia sus respectivos valores del estado final. Los únicos valores que tardan mucho tiempo en relajarse son los valores a vectores de onda muy pequeños, de manera visual, se observa que normalmente para valores de la unidad de u sólo estos difieren en gran medida de los valores finales. Para entender un poco mejor esto, observemos el límite termodinámico del factor de estructura, en donde se obtiene la compresibilidad con vector de onda que tiende a cero. En este caso límite, al sistema le toma un valor de u infinito para adquirir el valor del nuevo estado, de hecho, la compresibilidad del sistema está amarrada al estado inicial, como se puede observar en el límite ($\lim_{u \rightarrow \infty, k \rightarrow 0}$) de la ecuación 3.32 cuando el vector de onda tiende a cero. Si uno quisiera tener una idea de que es lo que está pasando en el tiempo real de evolución, uno puede pensar cualitativamente que entre mayor sea el valor de u , mayor es el tiempo real debido a que la movilidad es una propiedad definida positiva y sea cual sea su comportamiento implica que u crece conforme t aumenta. Por otra parte, del análisis de las propiedades dinámicas de equilibrio se espera que la movilidad disminuya con el tiempo para todos los procesos de enfriamientos isocóricos.

El siguiente escenario es el de un enfriamiento instantáneo dentro de la línea de arresto, como el mostrado en la figura 4.7 (b). En este escenario sabemos que el estado final del sistema presenta arresto dinámico y que el estado inicial no, por lo que es natural preguntarse ¿a qué valor de u el sistema presenta el arresto dinámico? Para contestar esa pregunta no hay otra forma más que preguntarse si el sistema está arrestado a diferentes valores de u . Uno puede encontrar el primer valor de u para el cual el sistema se arresta, ya sea haciendo finos cortes en esta variable y preguntándose si $\gamma(u)$ es finita o bien haciendo bisecciones hasta encontrarse con dicho valor de u . Al primer valor de u para el cual el sistema presenta arresto dinámico se le conoce como “ u de arresto” o u_a . De esta forma se tiene que el factor de estructura correspondiente al del arresto dinámico ($S(k, u_a) = S_a(k)$) para un enfriamiento en específico es el valor estacionario final del

CAPÍTULO 4. SISTEMA DE HD-AY EN DOS DIMENSIONES

4.5. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y DINÁMICAS DE NO-EQUILIBRIO: TEORÍA NE-SCGLE PARA ENFRIAMIENTOS INSTANTÁNEOS

factor de estructura.

En la figura 4.7 (c) se ilustra el tercer escenario, para enfriamientos dentro de la espinodal. Los factores de estructura dependientes de “u” muestran un comportamiento bastante razonable a comparación de lo que sería el factor de estructura final que se obtiene al tratar de utilizar la aproximación de Sharma-Sharma dentro de la espinodal. La propiedad $1/\rho\varepsilon_f(k)$ en equilibrio es simplemente igual al factor de estructura, no obstante, dentro de la espinodal esta relación no es válida y los factores de estructura obtenidos a través de esta simplemente carecen de significado físico. Dentro de la espinodal, $1/\rho\varepsilon_f(k)$ exhibe divergencias, discontinuidades y valores negativos, los cuales en general no tienen sentido para un factor de estructura. Otro aspecto importante que se observa al hacer ingenuamente este enfriamiento dentro de la espinodal es el crecimiento de un pico en el factor de estructura a valores de vectores de onda muy pequeños. Este pudiese ser simplemente el efecto de la divergencia de la compresibilidad y el factor de estructura final en la región espinodal. No obstante, este pico es característico de los procesos de descomposición espinodal. En la referencia [1] este pico es asociado al crecimiento en las heterogeneidades del sistema. Siendo congruentes con la interpretación del factor de estructura, este pico implicaría el crecimiento de grandes cúmulos de partículas a distancias muy largas.

El cuarto y último escenario, mostrado en la figura 4.7 (d), se trata de un enfriamiento dentro de la curva espinodal y el arresto dinámico. En esta figura se observa la clara divergencia de la propiedad $1/\rho\varepsilon_f(k)$ a vectores de onda chico, pero es importante notar que el factor de estructura correspondiente al arresto dinámico no presenta este máximo característico de la descomposición espinodal a vectores de onda pequeños. Una interpretación de este escenario es tratada más adelante, por ahora sólo sirve para observar las distintas características que pueden llegar a presentarse en el arresto dinámico en diferentes regiones del diagrama de estados del sistema.

CAPÍTULO 4. SISTEMA DE HD-AY EN DOS DIMENSIONES

4.5. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y DINÁMICAS DE NO-EQUILIBRIO: TEORÍA NE-SCGLE PARA ENFRIAMIENTOS INSTANTÁNEOS

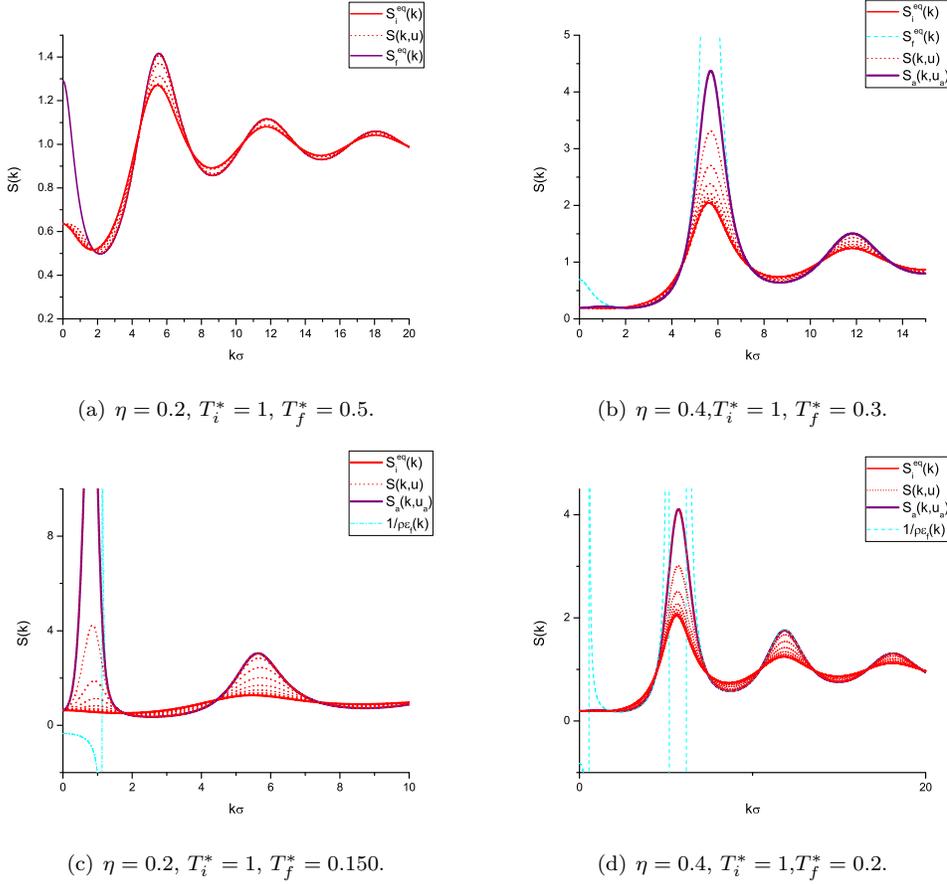


Figura 4.7: Evolución del factor de estructura bajo diferentes procesos de enfriamientos instantáneos.

4.5.1. Estados arrestados, región predicha por la teoría NE-SCGLE

El objetivo principal del presente trabajo es hacer un estudio sistemático del arresto dinámico. En el apartado anterior se dio una muestra de las características del factor de estructura en diferentes regiones del sistema. En este apartado se da un panorama general sobre los pasos seguidos para diferenciar entre dos tipos de estados arrestados con diferencias claramente marcadas en las longitudes de localización de cada uno.

El primer problema es delimitar la región de estudio. Al igual que como se hizo en equilibrio, se realiza un seguimiento de la curva de arresto dinámico para encontrar los primeros estados arrestados. El procedimiento consiste básicamente en fijar una fracción de área y un valor de la temperatura inicial para luego variar la temperatura final en la cual se trata de encontrar un valor finito de γ para un valor finito de u , siendo esta u la u_a de arresto. Este procedimiento se repite hasta encontrar el mayor valor de la temperatura final en la cual se puede encontrar arresto dinámico. En la figura 4.8 se muestran los puntos encontrados con dicho procedimiento, fijando la temperatura inicial de todos los procesos de enfriamiento a $T_i^* = 1$ y variando la fracción de área. En esta figura observamos que al igual que en la referencia [1], la curva espinodal es también una curva de arresto dinámico.

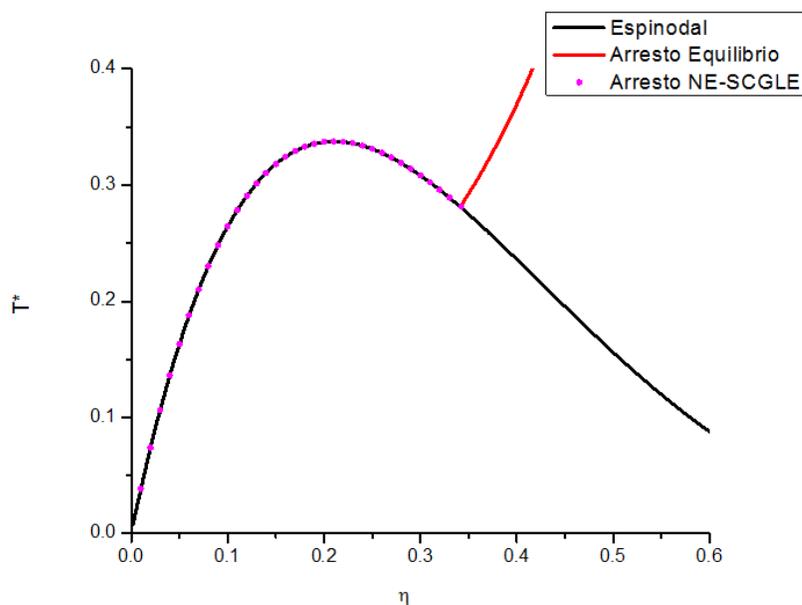


Figura 4.8: Primer diagrama de arresto encontrado tras hacer una secuencia de enfriamientos desde una temperatura inicial de $T_i^* = 1$. Los puntos morados son los puntos de arresto encontrados con la teoría de NE-SCGLE.

4.5.2. Vidrios y geles: diferentes tipos de arrestos dinámicos

Conocido el límite en el cual se encuentran los estados arrestados, se procede a hacer un estudio sistemático de estos procesos. Como se podrán imaginar, una de las propiedades de interés es γ puesto que, como se ha venido mencionando en el trabajo, las longitudes de localización de las partículas son encontradas a través de esta propiedad. Se espera entonces que γ sea capaz de revelar información sobre el arresto dinámico. El estudio sistemático de γ se hace siguiendo su valor a través de una serie de enfriamientos instantáneos. El protocolo que se siguió para hacer este estudio fue proponer una misma temperatura inicial en el sistema $T_i^* = 1$ para luego calcular la u_a y la $\gamma(u_a)$ a diferentes fracciones de área y temperaturas dentro de la región de arresto encontrada en la figura 4.8. En la figura 4.9 se muestran ejemplos de estos resultados, donde se grafican los valores de $\gamma^{-1}(u_a; T_f)$ contra los valores de la T_f^* para una misma fracción de área. En esta figura se pueden observar dos escenarios completamente distintos. Estos escenarios son representativos según la región en la cual el enfriamiento se lleve a cabo. Las diferentes regiones son delimitadas por la fracción de bifurcación, siendo esta aproximadamente $\eta_b \approx 0.335$. La fracción de bifurcación, como se observa en la figura 4.8 es simplemente la fracción de área en la cual la curva de arresto dinámico fuera de la espinodal se cruza con esta. Para fracciones de área mayores a la fracción de bifurcación se observa en general que los valores de γ se mantienen por el mismo orden a los en la línea de arresto de equilibrio, y en donde el efecto de la espinodal si es que tiene algún efecto sobre γ no es observable. El escenario observado para fracciones de área menores a la de bifurcación es un escenario más complejo. Para estas fracciones, siempre se puede encontrar una discontinuidad en γ . La diferencia entre los valores de γ en esta discontinuidad es casi constante para todas las fracciones de área, siendo esta diferencia de dos órdenes de magnitud. Regresando a la analogía anteriormente mencionada entre una cárcel $4 \times 4 m^2$ y el arresto domiciliario, es como si pudieras comprar el tamaño de tu celda. En esta analogía, la temperatura final tiene el mismo efecto que el dinero y es como si hubiera una cantidad de dinero tal que te permitiera pasar de una celda $4 \times 4 m^2$

CAPÍTULO 4. SISTEMA DE HD-AY EN DOS DIMENSIONES

4.5. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y DINÁMICAS DE NO-EQUILIBRIO: TEORÍA NE-SCGLE PARA ENFRIAMIENTOS INSTANTÁNEOS

a un arresto domiciliario en una casa $40 \times 40 m^2$. La discontinuidad puede ser lo más sorprendente de estas curvas, pero no es lo único. Conforme la temperatura final se acerca cada vez más y más a la temperatura de la espinodal se puede observar una divergencia en los valores de γ . Esta divergencia es observada en todas las fracciones de área menores a la de bifurcación y siempre se obtiene al acercarse a la temperatura de la espinodal. Del comportamiento divergente de γ para la temperatura final de la espinodal se reafirma que la curva espinodal es una curva de arresto dinámico y por otro lado, se concluye que las longitudes de localización correspondientes al arresto en la curva divergen. Esto de alguna forma es compatible con el hecho de que las propiedades dinámicas calculadas con la teoría de equilibrio no se comportan igual en estados cercanos a la curva espinodal que los estados cercanos a la curva de arresto de equilibrio.

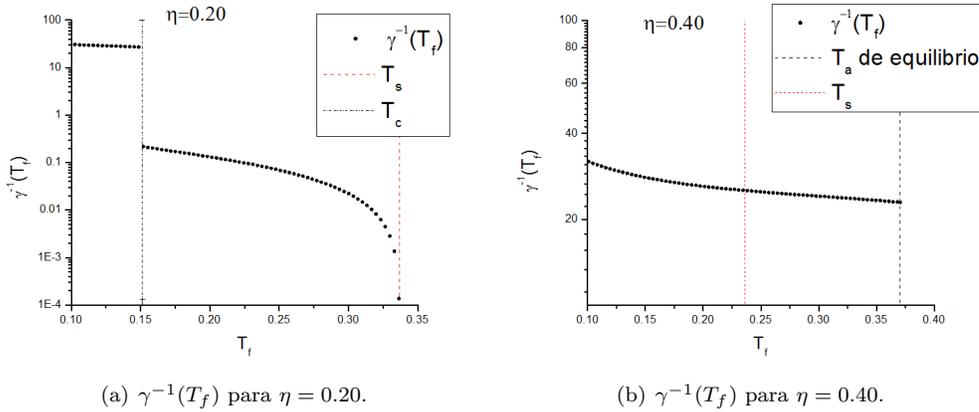


Figura 4.9: Gráficas de $\gamma^{-1}(u_a; T_f)$ para enfriamientos a una temperatura inicial de $T_i^* = 1$ a distintos valores de temperatura final T_f . T_s es la temperatura de la espinodal correspondiente a la fracción de área y T_c es la temperatura de transición de arresto dinámico.

Hecho el análisis anterior para diferentes fracciones de área, se traza la línea de arresto que cruza a la espinodal como se muestra en la figura 4.10. En esta figura, cada punto de la línea de arresto dentro de la espinodal representa la temperatura en la cual ocurre esta discontinuidad. Podemos entonces interpretar esta línea como una línea de transición entre arrestos dinámicos, donde, por un lado, tenemos longitudes de localización comparables a las características de la transición vítrea, mientras que, por otro lado, longitudes de localización de al menos un orden de magnitud mayor a las de la transición vítrea.

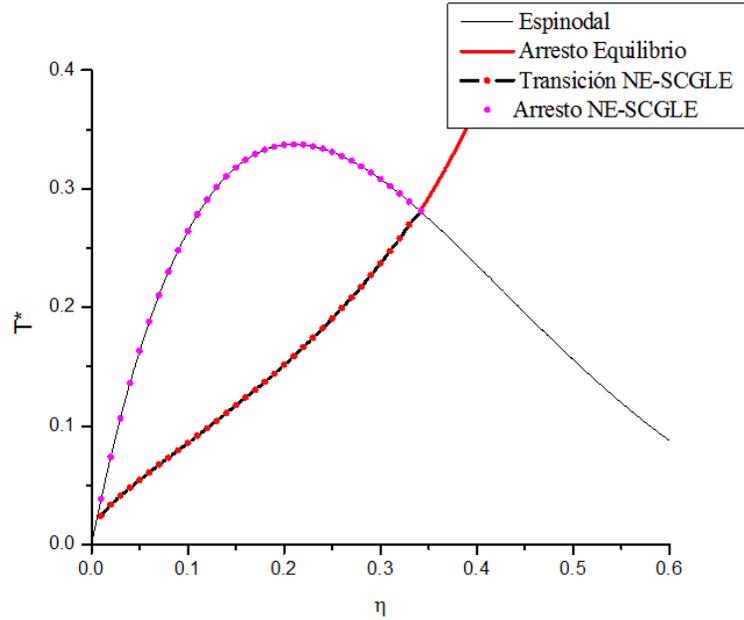


Figura 4.10: Diagrama de arresto dinámico en el cual se muestran las temperaturas de transición T_c .

4.5.3. Comportamiento a vectores de onda pequeños en el factor de estructura

Recordando los factores de estructura que se obtuvieron al hacer un enfriamiento dentro de la curva espinodal, se obtuvo que la teoría predijo la existencia de un pico a un vector de onda relativamente pequeño. Un análisis más detallado hecho sobre los factores de estructura en las u_a resulta esclarecedor en cuanto a las diferentes características presentadas en las figuras 4.7 (a)-(d). Este máximo no se observa en enfriamientos entre estados de equilibrio ni para enfriamientos dentro de la transición vítrea. Dado los resultados obtenidos con $\gamma(u_a; T_f)$, es posible asumir que es un efecto heredado por el cruce de la espinodal a fracciones de área menores a la de la bifurcación.

En las figuras 4.11 (a) y (b), se muestran los diferentes escenarios encontrados para los factores de estructura de arresto. Un análisis comparativo entre los $S(k; u_a)$ obtenidos a fracciones mayores y menores que la de bifurcación, revela varias características. Una es que para fracciones menores a la de bifurcación, el pico a vectores de onda pequeños siempre es mayor que el pico asociado a la primera capa de vecinos para temperaturas mayores a la de la transición entre arrestos dinámicos. Esta es una observable en las figuras 4.11 (a) y (b), en donde la temperatura de transición de encuentra aproximadamente en $T_f^* = 0.151$, valor para el cual ya se observa el crecimiento en el máximo. Por otra parte, cuando uno compara estos factores de estructura con los factores de estructura para fracciones de área más grandes a la de bifurcación, los efectos de la espinodal no son observables. En general si se observa con detenimiento a estos factores de estructura, se puede notar un pequeño máximo a vectores de onda chicos, pero es tan pequeño en el arresto que no toma importancia en su descripción. Estos efectos son observables en las figuras 4.11 (c) y (d).

Otra característica del máximo a vectores de onda chicos es que este crece desmesuradamente conforme la temperatura final se acerca a la temperatura de la espinodal a vectores de onda cada vez más pequeños. Esta característica se puede observar en la figura 4.12. La longitud del vector de onda asociada a este máximo se interpreta como una medida del tamaño de las heterogeneidades, siendo estas más grandes a medida que el máximo se localiza en vectores de onda cada vez más

CAPÍTULO 4. SISTEMA DE HD-AY EN DOS DIMENSIONES

4.5. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y DINÁMICAS DE NO-EQUILIBRIO: TEORÍA NE-SCGLE PARA ENFRIAMIENTOS INSTANTÁNEOS

pequeños. Esto quiere decir que de alguna forma, el proceso de descomposición espinodal tiene mayor presencia a enfriamientos cercanos a la curva espinodal.

Del análisis hecho, se concluye que el arresto dinámico para fracciones de área mayores a la del punto de bifurcación y para temperaturas finales menores a la de la transición entre arrestos dinámicos está dominado por los picos asociados a los primeros vecinos. A su vez, podemos decir que el arresto dinámico encontrado a fracciones de área menores a la de bifurcación y superiores a las temperaturas de transición está dominado por el pico asociado a las grandes acumulaciones de partículas o heterogeneidades del sistema. Se tiene entonces un arresto dinámico con grandes heterogeneidades y otro arresto con estructuras bastante uniformes. Esto nos lleva a pensar que de un lado de la transición de arresto se obtienen vidrios con propiedades similares a los vidrios fuera de la espinodal. Por otra parte, del otro lado de la transición de arresto tenemos la formación de geles, donde la aglomeración de grandes cantidades de cúmulos de partículas y las grandes heterogeneidades son características en este tipo de sistemas. Se presenta la figura 4.13, en donde finalmente se ha borrado la línea espinodal para fracciones mayores a la de bifurcación. Esto se hace debido a que la curva espinodal no trae consecuencia alguna para el arresto dinámico ocurrido a fracciones mayores que la fracción de bifurcación.

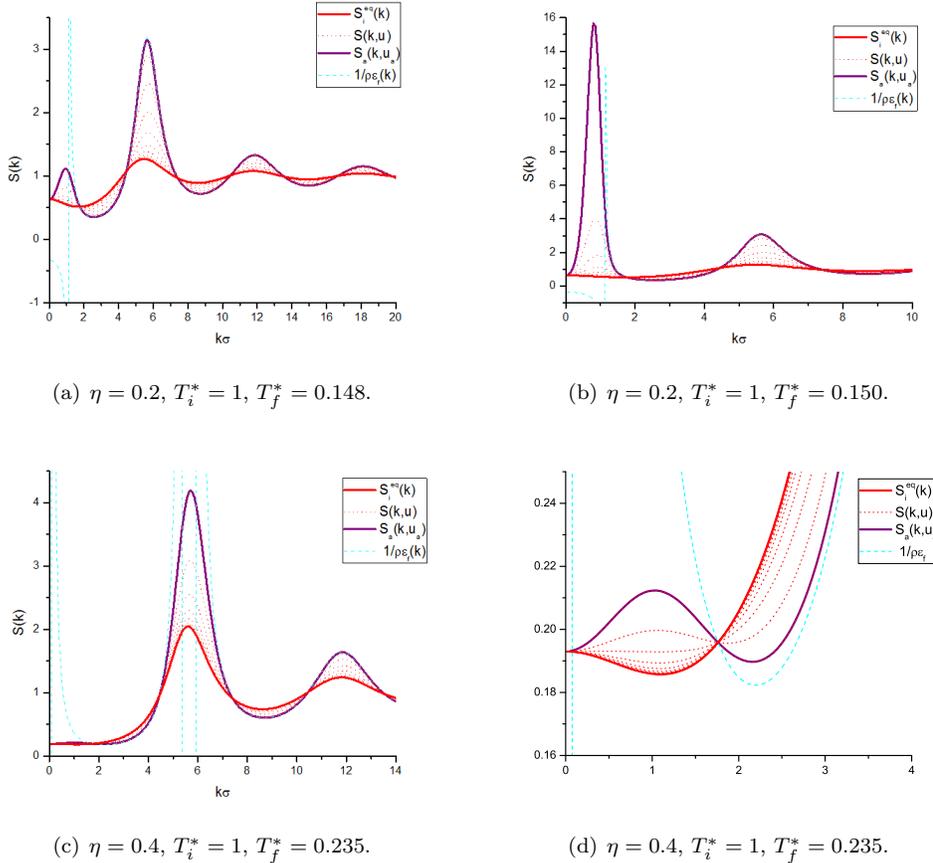


Figura 4.11: Gráficas de la evolución de factor de estructura para diferentes procesos de enfriamiento.

CAPÍTULO 4. SISTEMA DE HD-AY EN DOS DIMENSIONES
4.5. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y DINÁMICAS DE NO-EQUILIBRIO: TEORÍA
NE-SCGLE PARA ENFRIAMIENTOS INSTANTÁNEOS

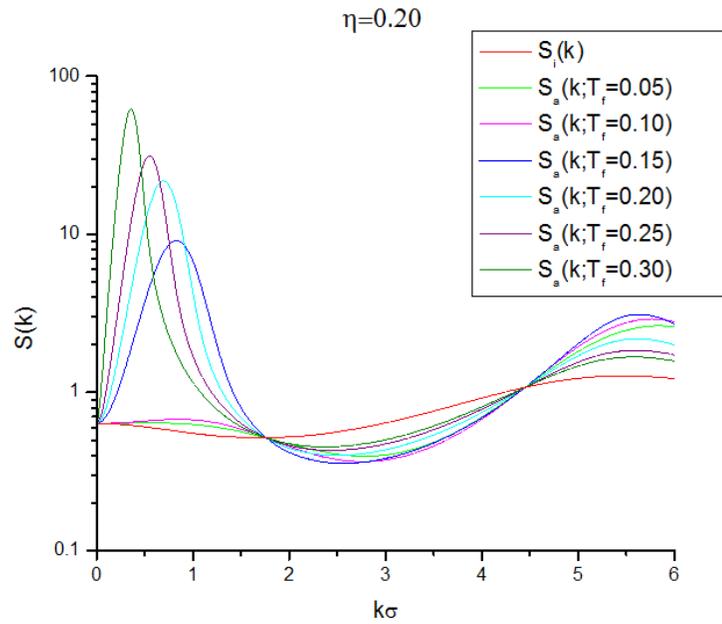


Figura 4.12: Factores de estructura evaluados en $u = u_a$ para diferentes valores de temperatura finales T_f . Los picos más altos en los vectores de onda más chicos corresponden a las temperaturas finales más altas.

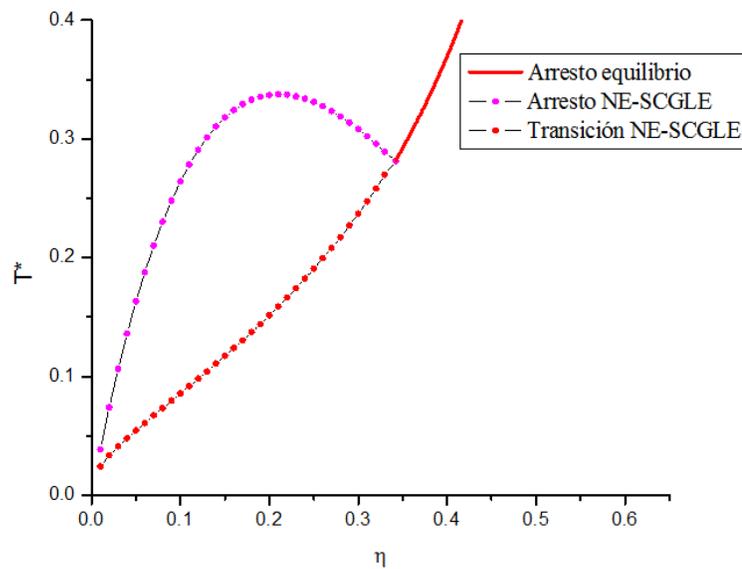


Figura 4.13: Diagrama de arresto dinámico completo para fracciones de área mayores a la de la bifurcación.

4.5.4. De la formación de geles a la descomposición espinodal plena

Hasta ahora se tiene una idea clara de las diferencias entre los dos tipos de arresto dinámicos encontrados. José Manuel et al. van un paso más adelante delimitando mediante una serie de propuestas lo que pareciera ser la línea que separa la fenomenología de una completa separación de fases a la de una separación de fases frustrada por el arresto dinámico. Estas propuestas separan entonces a los procesos de descomposición de espinodal de los procesos de gelificación.

Una de las propuestas dadas para trazar la línea que delimita a los geles y la descomposición espinodal en la referencia [1] consiste en hacer un análisis complementario a las curvas de $\gamma(T_f)$ para fracciones de área menores a la de bifurcación (figura 4.9 (a)). En estos diagramas prestaremos importante atención en el comportamiento de γ a temperaturas mayores a la de transición. En general, para estas temperaturas se observan dos regímenes de γ . En el primer régimen para temperaturas más cercanas a la de la transición se observa siempre un comportamiento de crecimiento que parece ser exponencial. Por otro lado, para temperaturas cercanas a la de la espinodal, γ tiene un crecimiento divergente tipo potencial. Olais-Govea et al. proponen una función compuesta de ajuste para $\gamma(T_f)$ para las temperaturas mayores a la de transición. Esta función tiene la forma:

$$\gamma_a(T) = \begin{cases} \gamma(T_c)e^{\alpha \frac{T-T_c}{T_s-T_0}} & \text{para } T_c \leq T \leq T_0, \\ \gamma(T_c)e^{\alpha \frac{T_0-T_c}{T_s-T_0} \left[\frac{T_s-T}{T_s-T_0} \right]^{-\alpha}} & \text{para } T_0 \leq T \leq T_s \end{cases} \quad (4.11)$$

donde T_c es la temperatura de transición, T_s es la temperatura de la espinodal, $T = T_f$ es la temperatura final del enfriamiento, α es una constante y en donde T_0 es el parámetro de ajuste. Bajo esta ecuación, los dos regímenes diferentes tienen de límite entre sí a T_0 . Olais-Govea et al. proponen a la temperatura T_0 como la temperatura que delimita la fenomenología de una completa separación de fases y la de gelificación.

Para el sistema HD-AY se ha utilizado esta misma expresión también como una propuesta para discernir si el sistema se logra separar en fases o se arresta. No obstante, a diferencia de la referencia, el mejor ajuste se hizo con un valores de α dependientes de la fracción de área. Los valores de α utilizado para las diferentes fracciones de área están en el rango de 1.15-1.35, siendo los valores menores utilizados para las fracciones de área menores. En la figura 4.14 se muestra el acuerdo entre el ajuste y la curva de γ . Es importante aclarar que el ajuste a esta función presenta cada vez más dificultades conforme la fracción de área disminuye

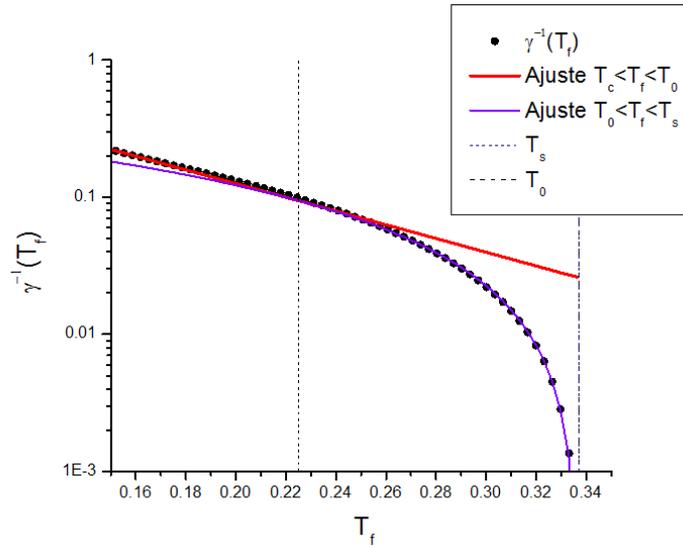


Figura 4.14: Ajuste de γ para $\eta = 0.20$ a temperaturas mayores que T_c .

4.5.5. Diagrama final de arresto dinámico

Olais-Govea et al. realizan otras dos propuestas más en términos de la descripción de $u_a(T_f)$ y del valor de las longitudes características de los vectores de onda pequeños asociados con el máximo del factor de estructura para diferenciar entre el proceso de una completa separación de fases y el proceso de gelificación. Estas propuestas pueden verse en la referencia [1], sin embargo, estas consisten en hacer lo mismo que se hizo para γ . Puesto que de momento no se tiene forma de saber que tan bueno o razonable es cualquiera de estos criterios, en este trabajo se ha limitado al uso exclusivo de una sola propuesta. De hecho, el comportamiento de estas propiedades es tan parecida entre sí que la forma funcional de la propuesta no cambia.

Mediante la propuesta para γ se tiene finalmente un diagrama de arresto dinámico que contiene toda la fenomenología del arresto dinámico reportada experimentalmente para sistemas coloidales atractivos. El escenario obtenido por la teoría NE-SCGLE para este sistema bidimensional queda entonces plasmado en la figura 4.15. Como se puede observar, el escenario es cualitativamente muy parecido al escenario encontrado en tres dimensiones (véase figura 3.2).

CAPÍTULO 4. SISTEMA DE HD-AY EN DOS DIMENSIONES

4.5. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y DINÁMICAS DE NO-EQUILIBRIO: TEORÍA NE-SCGLE PARA ENFRIAMIENTOS INSTANTÁNEOS

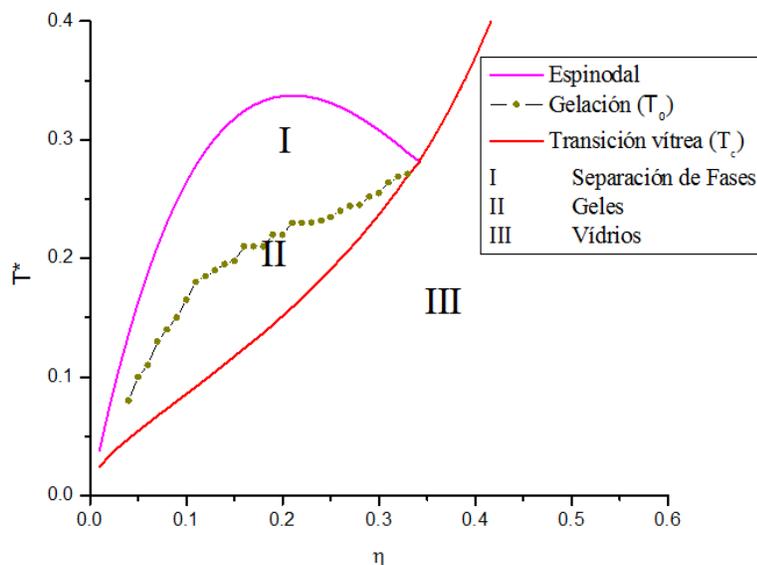


Figura 4.15: Diagrama final de arresto dinámico. Se marcan las diferentes regiones según los diversos criterios utilizados para el arresto dinámico.

4.5.6. Discusión

El diagrama anterior plasma los resultados generales predichos por la teoría NE-SCGLE. En resumen, la teoría predice la existencia de una clara transición de estados arrestados dentro de la curva espinodal y una más sutil separación entre el proceso de una completa separación de fases y el de gelificación. Este diagrama es congruente tanto con el diagrama de este mismo sistema en su versión tridimensional como con el diagrama experimental de las lisozimas (figuras 2.3 y 3.2). En general, el proceso de descomposición espinodal es observado a través del crecimiento de un pico a vectores de onda pequeños, el cual es una huella característica de este proceso y al cual se le es asociado el crecimiento de las heterogeneidades. Como conclusión, no se encontró ningún efecto distintivo en la dimensionalidad al utilizar la teoría NE-SCGLE para este sistema. En general, la discusión de la dimensionalidad sigue abierta en el sentido de que si bien no se encontró diferencia alguna entre una geometría euclídeana tridimensional y bidimensional, los efectos de geometrías más complicadas, como lo es el caso de una superficie esférica, siguen siendo desconocidos. No obstante, es importante mencionar que al menos ahora se tienen resultados de una geometría euclídeana, la cual sirve como punto de referencia para contrastar geometrías más complicadas.

En cuanto a la propuesta utilizada para el ajuste de γ , se encontró que para fracciones de área pequeñas, este ajuste presenta dificultades. La primera dificultad es debido a que se empieza a trabajar con un rango de temperaturas muy pequeño, teniendo pocos datos para que se definan bien ambas partes de la función. Por otra parte, existe un problema de error numérico en el cálculo de γ para temperaturas muy cercanas a la de la espinodal debido a los grandes valores del factor de estructura a vectores de onda pequeños.

Capítulo 5

Perspectivas y conclusiones

El objetivo principal de esta tesis fue el de aplicar por primera vez la teoría NE-SCGLE a un fluido bidimensional tipo Lennard-Jones para la predicción de los procesos de solidificación amorfa por descomposición espinodal arrestada. Este objetivo se ha logrado y en resumen el escenario predicho por esta teoría se encuentra plasmado en la figura 4.15. En cuanto al objetivo secundario, pese a la existencia de una diferencia entre los diagramas de estados de equilibrio en dos y tres dimensiones, la teoría NE-SCGLE no encuentra ninguna diferencia de mayor relevancia en la dimensionalidad del sistema. El único efecto neto observado por la dimensionalidad es en la estática del sistema. El cambio de tres a dos dimensiones trajo consigo una considerable disminución de la región espinodal y por lo tanto una disminución de todas las regiones asociadas con una fenomenología dentro de la espinodal.

La literatura acerca del arresto dinámico dentro de la región espinodal es muy poca, donde la mayoría de la información es experimental o de simulaciones. En cuanto a los marcos teóricos acerca del arresto dinámico actualmente son pocos e incluso se podría decir que salvo la teoría NE-SCGLE son inexistentes en cuanto a la frustración de la descomposición espinodal se trata. En las teorías como MCT o SCGLE, el arresto dinámico sólo es tratado para la transición vítrea, con una inexistente posibilidad de exploración dentro de la región espinodal, e incluso en esta transición, la evolución del sistema es inexistente y las predicciones son basadas en la existencia de un estado de “equilibrio” final. El simple hecho de considerar un proceso de evolución del sistema, el cual puede ser frustrado por el arresto dinámico es lo que hace a la teoría NE-SCGLE sustancialmente diferente y valiosa con respecto a las otras teorías. Si bien, las consideraciones que se hacen en la teoría NE-SCGLE no pudiesen estar más alejadas de la realidad, las predicciones que se tienen con esta son bastante coherentes. Por lo mismo, entrar en un territorio relativamente nuevo para esta teoría como lo es la consideración de un sistema bidimensional tiene su propio mérito.

En cuanto a objetivos más personales, la realización de este trabajo ha sido de gran ayuda para mi formación académico. Este trabajo ha cumplido con el objetivo personal de especializarme en una rama de la física que es de mi interés. Considero que este trabajo ha sido definitivamente de utilidad no sólo por familiarizarme con una teoría específica, sobre la cual planeo trabajar en un futuro próximo, si no, porque más importante que el aprendizaje de esta teoría, he conseguido una formación y fortalecimiento de conceptos y bases teóricas que me permitirán tener un mejor desempeño académico y laboral en los años venideros.

En cuanto a las perspectivas que se tienen de este trabajo son variadas. Una de las perspectivas iniciales con las cuales se incursionó este trabajo fue para la descripción de sistemas en geometrías bidimensionales no euclidianas como los estudiados en experimentos realizados en el grupo de Jasna Brujic [45], en donde observan sistemas de lípidos inmiscibles en las superficies de gotas de emulsiones. Otra perspectiva de este trabajo es la implementación de heterogeneidades al sistema en los procesos de enfriamiento instantaneos, así como la implementación de procesos de enfriamientos

CAPÍTULO 5. PERSPECTIVAS Y CONCLUSIONES

reales con tasas de enfriamiento finitas. Otra aplicación directa de esta teoría puede dar lugar al utilizar sistemas que aparte de tener atracciones tengan repulsiones de largo alcance, puesto que se sabe que experimentalmente, pueden formarse geles fuera de la espinodal con este tipo de interacciones [12].

Apéndice

Apéndice A

Método de solución numérica para las ecuaciones de la SCGLE

Sea

$$A(k, \tau) = a_1 \int_0^\tau h(\tau') d\tau' + a_2 \int_0^\tau A(k, \tau') d\tau' + a_3 \int_0^\tau A(k, \tau') h(\tau - \tau') d\tau', \quad (\text{A.1})$$

donde a_1 , a_2 y a_3 son independientes de τ , uno puede discretizar $A(k, \tau)$ como sigue:

$$\frac{dA(k, \tau)}{d\tau} = a_1 h(\tau) + a_2 A(k, \tau) + a_3 \frac{d}{dt} \int_0^\tau A(k, \tau') h(\tau - \tau') d\tau', \quad (\text{A.2})$$

definiendo a:

$$F(\tau) = \frac{d}{d\tau} \int_0^\tau h(\tau - \tau') A(k, \tau') d\tau', \quad (\text{A.3})$$

$$F(\tau) = \frac{d}{d\tau} \int_0^{\tau/2} h(\tau - \tau') A(k, \tau') d\tau' + \frac{d}{d\tau} \int_{\tau/2}^\tau h(\tau - \tau') A(k, \tau') d\tau', \quad (\text{A.4})$$

y haciendo un cambio de variable $z = \tau - \tau'$, $dz = -d\tau'$

$$F(\tau) = \frac{d}{d\tau} \int_0^{\tau/2} h(\tau - \tau') A(k, \tau') d\tau' - \frac{d}{d\tau} \int_{\tau/2}^0 h(z) A(k, \tau - z) dz, \quad (\text{A.5})$$

$$F(\tau) = \int_0^{\tau/2} \frac{\partial h(\tau - \tau')}{\partial \tau} A(k, \tau') d\tau' + \int_0^{\tau/2} h(z) \frac{\partial A(k, \tau - z)}{\partial \tau} dz + A(k, \tau/2) h(\tau/2). \quad (\text{A.6})$$

Utilizando la aproximación:

$$G_i(\tau) = \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} \frac{dM(\tau - \tau')}{d\tau} N(\tau') \quad (\text{A.7})$$

$$G_i(\tau) \approx \frac{M(\tau - \tau_i) - M(\tau - \tau_{i-1})}{\tau_i - \tau_{i-1}} \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} N(\tau') \quad (\text{A.8})$$

$$G(\tau)_i \approx M(\tau - \tau_i) - M(\tau - \tau_{i-1}) dN_i \quad (\text{A.9})$$

donde

$$dN_i \approx N(\tau_i) - N(\tau_{i-1}) \quad (\text{A.10})$$

podemos partir el intervalo de integración de la ecuación A.6 en n_2 intervalos tales que $\tau/2 = n_2(\tau_i - \tau_{i-1})$. Obtenemos entonces que:

$$F(\tau) = \sum_{i=1}^{n_2} [A(\tau - \tau_i) - A(\tau - \tau_{i-1})][h(\tau_i) - h(\tau_{i-1})] + \sum_{i=1}^{n_2} [A(\tau_i) - A(\tau_{i-1})][h(\tau - \tau_i) - h(\tau - \tau_{i-1})] + A(\tau/2)h(\tau/2). \quad (\text{A.11})$$

APÉNDICE A. MÉTODO DE SOLUCIÓN NUMÉRICA PARA LAS ECUACIONES DE LA SCGLE

Sustituyendo la ecuación anterior en la discretización de la ecuación A.2 y despejando para $A(\tau)$ obtenemos finalmente que:

$$A(\tau_n) = \frac{\Delta\tau}{1-\Delta\tau a_2} \{a_1 h(\tau_n) + a_3 \sum_{i=1}^{n_2} [A(\tau_n - \tau_i) - A(\tau_n - \tau_{i-1})][h(\tau_i) - h(\tau_{i-1})] + a_3 \sum_{i=1}^{n_2} [A(\tau_i) - A(\tau_{i-1})][h(\tau_n - \tau_i) - h(\tau_n - \tau_{i-1})] + a_3 A(\tau_{n_2})h(\tau_{n_2}) + (\Delta\tau)A(\tau_{n-1})\},$$

donde $\Delta\tau = \tau_n - \tau_{n-1} = \tau_i - \tau_{i-1}$ es la discretización del diferencial temporal. Este método permite avanzar con discretizaciones temporales cada vez más grandes. Por ejemplo si resuelves 100 tiempos igualmente espaciados, uno puede quedarse con la mitad de los datos y calcular ahora tiempos con el doble del espaciamiento inicial.

Bibliografía

- [1] Olais Govea José Manuel , López Flores Leticia, Medina Noyola Magdalena, “Non-equilibrium theory of arrested spinodal decomposition”, *The Journal of Chemical Physics* vol. 143, 174505 (2015).
- [2] Strandburg Katherine J., “Two-dimensional melting”, *Reviews of Modern Physics* vol. 60, 161 (1988).
- [3] Il Sang , Lee Sung Jong, “Effect of the range of the potential on two-dimensional melting”, *Physical Review E* vol. 78, 041504 (2008).
- [4] Callen Herbert B., “Thermodynamics and an introduction to thermostatistics”, segunda edición, John Wiley & Sons, Canada, (1985).
- [5] García Colín Leopoldo, “Introducción a la termodinámica clásica”, Trillas, segunda edición, México (1972).
- [6] Hansen J. P., McDonald I. R., “Theory of Simple Liquids”, segunda edición, Academic Press, London, (1986).
- [7] Cummings Keith, “A History of Glassforming”, A & C Black, Londres (2002).
- [8] Ramírez Gonzalez Pedro Ezequiel, “Teoría de arresto dinámico y procesos irreversibles en sistemas coloidales”, Tesis de doctorado, Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luís Potosí, México (2010).
- [9] Anderson P. W., “Through the Glass Lightly Science”, *Science* vol. 267, 5204 (1995).
- [10] Royall C. Patrick, Williams Stephen R., “The role of local structure in dynamical arrest”, *Physics Reports* vol. 560, 1-75 (2015).
- [11] Yeomans Reyna Laura Lorenia, Chávez Rojo M. A., Ramírez González P. E., Juárez Maldonado R., Chávez Páez M. y Medina Noyola Magdalena, “Dynamic arrest within the self-consistent generalized Langevin equation of colloid dynamics”, *Physical Review E* vol. 76, 041504 (2007).
- [12] Zaccarelli Emanuela, “Colloidal gels: equilibrium and non-equilibrium routes”, *Journal of Physics: Condensed Matter* vol. 19, 32, 323101 (2007).
- [13] Shell M. Scott, “Thermodynamics and Statistical Mechanics”, Cambridge University Press, USA (2015).
- [14] Greene F. R., Callen H., “On the Formalism of Thermodynamic Fluctuation Theory”, *Physical Review* vol. 86, 1231 (1951).
- [15] Averill Bruce, Eldredge Patricia, “General Chemistry Principles, Patterns, and Applications”, Saylor (2011).

- [16] McQuarrie D. A., “Statistical Mechanics”, Harper and Row, New York, (1976).
- [17] Landau D. P., Mon K. K., Schuttler H. B., “Computer simulation studies in condensed-matter physics VII”, Springer-Verlag, USA (1994).
- [18] Tata B. V. R., Sood A. K., Kesavamoorthy R., “Structure factor of charged colloidal suspensions using Brownian-dynamics simulations: Comparison of Yukawa and Sogami pair potentials”, *Journal of Physics* vol 34, (1990).
- [19] Borsali Redouane, Pecora Robert, “Structure and dynamics of polymer and colloidal systems”, Springer, Francia (1999).
- [20] Rosenfeld Yaakov, “Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid in D dimensions: structure factors for the hard-disk (D=2) mixtures in simple explicit form”, *Physical Review A* vol. 41, 10 (1990).
- [21] Leonardo R. Di, Scopigno T., Ruocco G., Buontempo U., “Spectroscopic cell for fast pressure jumps across the glass transition line”, *Review of Scientific Instruments* vol. 75, 2631 (2004).
- [22] Corning Museum of Glass (2016) <http://www.cmog.org/article/what-is-glass>
- [23] Sánchez Díaz Luis Enrique, Ramírez González Pedro Ezequiel, Medina Noyola Magdaleno, “Equilibration and aging of dense soft-sphere glass-forming liquids”, *Physical Review E* vol. 87, 052306 (2013).
- [24] Lu Peter James, “Gelation and Phase Separation of Attractive Colloids”, Harvard University, No. de publicación: AAI3312449 (2008).
- [25] Encyclopædia Britannica (2016) <http://www.britannica.com/eb/article-9036313/gel>
- [26] Lu Peter James, Conrad Jacinta C., Wyss Hans M., Schofield Andrew B., Weitz David A., “Fluids of Clusters in Attractive Colloids”, *Physical Review Letters* vol. 96, 028306 (2006).
- [27] Groenewold J., Kegel W. K., “Colloidal cluster phases, gelation and nuclear matter”, *Journal of Physics: Condensed Matter* vol. 16, 42 (2004).
- [28] Yeomans Reyna Laura Lorenia, “Teoría Autoconsistente de la Dinámica Coloidal”, Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México (2000).
- [29] Evans R., “The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids”, *Advances in Physics* vol. 28, p. 143 (1979).
- [30] Sharma R. V., Sharma K. C., “The structure factor and the transport properties of dense fluids having molecules with square well potential, a possible generalization”, *Physica A* vol. 89, p. 213 (1977).
- [31] Gould Harvey, Tobochnik Jan, “Statistical and Thermal Physics: With Computer Applications”, Princeton University Press (2010).
- [32] Percus J. K. y Yevick G. J., “Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates”, *Physical Review* vol. 110, 1 (1957).
- [33] Verlet L. y Weis J. J., “Equilibrium Theory of Simple Liquids” *Physical Review A* vol. 5, 939 (1972).
- [34] Cho Woo Jong, Kim Jaegil, Lee Joonho, Keyes Thomas, Straub John E. y Kim Kwang S., “Limit of Metastability for Liquid and Vapor Phases of Water”, *Physical Review Letters* vol. 112, 157802, (2014).

- [35] Cahn J. W. y Hilliard J. E., “Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid”, *The Journal of Chemical Physics* vol. 31, p. 688 (1959).
- [36] Cook H. E., “Brownian motion in spinodal” *Acta Metallurgica* vol. 18, p. 297 (1970).
- [37] Gibaud Thomas y Schurtenberger Peter, “A closer look at arrested spinodal decomposition in protein solutions”, *Journal of Physics: Condensed Matter* vol. 21, 322201 (2009).
- [38] Cardinaux Frédéric, Gibaud Thomas, Stradner Anna y Schurtenberger Peter, “Interplay between Spinodal Decomposition and Glass Formation in Proteins Exhibiting Short-Range Attractions”, *Physical Review Letters* vol. 99, 118301 (2007).
- [39] Sandler, Stanley I., “Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics”, Cuarta edición, New York: John Wiley & Sons. p. 284. (2006).
- [40] Hunter R. J., “Foundations of Colloid Science”, Segunda edición, Oxford (2001).
- [41] Dhont J., “An Introduction to Dynamics of Colloids”, Elsevier Science (1996).
- [42] Yeomans Reyna Laura Lorenia, Medina Noyola Magdaleno, “Self-consistent generalized Langevin equation for colloid dynamics”, *Physical Review E* vol. 64, 066114 (2001).
- [43] Bayer M., Brader J. M., Ebert F., Fuchs M., Lange E., Maret G., Schilling R., Sperl M. y Wittmer J. P., “Dynamic glass transition in two dimensions”, *Physical Review E* vol. 76, 011508 (2007).
- [44] Lázaro Lázaro Edilio, “Arresto Dinámico en Líquidos Bidimensionales”, Tesis de maestría, Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México (2012).
- [45] Pontani Lea Laetitia, Haase Martin F., Rackzkowska Izabela y Brujic Jasna, “Immiscible lipids control the morphology of patchy emulsions”, *Soft Matter* vol. 9, 7150 (2013).