



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

INSTITUTO DE FÍSICA

---

ESTRUCTURA DEL FLUIDO DE ESFERAS DURAS DIPOLARES

TESIS PRESENTADA POR PAULINA ALEJANDRA OJEDA MARTÍNEZ PARA OBTENER  
EL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIAS (FÍSICA)

---

DIRECTORES DE TESIS:

DR. MAGDALENO MEDINA NOYOLA

DR. LUIS F. ELIZONDO AGUILERA

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. SEPTIEMBRE DE 2020

## Resumen

El presente trabajo provee de una ruta analítica simple para la determinación de las propiedades estructurales de una suspensión coloidal de esferas duras dipolares en equilibrio termodinámico. Específicamente se utilizó la aproximación de esfera dura con perturbación para el cálculo de la función de correlación directa asociada a un fluido dipolar. Esto conduce al cálculo analítico de un conjunto de funciones de correlaciones estáticas, definidas en términos de proyecciones en una base de armónicos esféricos, y que caracterizan completamente el comportamiento estructural del sistema de interés en equilibrio termodinámico en la fase homogénea e isotrópica. Así mismo, dichas propiedades estructurales son utilizadas como insumo para la descripción dinámica del sistema cuando este se aproxima a condiciones de arresto dinámico, utilizando para ello el formalismo de la teoría autoconsistente de la ecuación generalizada de Langevin.

Aspectos cruciales en la determinación de las funciones de correlación arriba mencionadas, así como características importantes del comportamiento dinámico del fluido dipolar en condiciones de arresto dinámico son presentados y discutidos en este trabajo, incluida su comparación contra resultados obtenidos a través de enfoques teóricos similares como la aproximación de campo medio y de simulaciones de dinámica de Langevin. Las prometedoras aplicaciones de este trabajo en la descripción de estados vítreos y de no equilibrio de materiales dipolares son brevemente discutidas.

## **Agradecimientos**

Quiero manifestar mi gratitud a todas las personas que hicieron posible este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca 920732 que permitió la realización de este trabajo, al proyecto CB-A1-S-22362 ("Fondo sectorial de investigación para la educación") y al Laboratorio Nacional de Ingeniería de la Materia Fuera de Equilibrio (LANIMFE).

A los doctores Magdaleno Medina Noyola y Luis Fernando Elizondo Aguilera por la dirección de este trabajo de tesis, por el tiempo dedicado a la discusión de diferentes aspectos del mismo y por su motivación al estudio de los fluidos complejos. Así mismo a Inés, Ricardo, Benigno, Pablo y Lety por su inmensa paciencia y todo lo que me enseñaron.

A los miembros del jurado que examinó esta tesis por sus comentarios y observaciones a los manuscritos de la misma.

A mi familia, por su incondicional apoyo en la materialización de mis metas.

A René, que ha estado conmigo las buenas y en las malas a lo largo de todo este tiempo.

A mis amigos, que me han acompañado con el alma y me han mantenido con los pies en la tierra: Daniel, Dinora y Bere.

# Índice general

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introducción</b>  | <b>1</b>  |
| <b>1. Conceptos generales</b>  | <b>5</b>  |
| 1.1. Espacios vectoriales . . . . .  | 5         |
| 1.1.1. Representación en términos de funciones ortogonales . . . . .   | 6         |
| 1.2. Expansión en armónicos esféricos . . . . .  | 7         |
| 1.2.1. Expansión en armónicos esféricos del potencial de interacción dipolar   | 9         |
| 1.3. Funciones de correlación . . . . .  | 11        |
| 1.3.1. Extensión para sistemas con potenciales no esféricos . . . . .  | 13        |
| 1.3.2. Expansión del factor de estructura estático en armónicos esféricos  | 15        |
| <b>2. Aproximaciones de la estructura del fluido de esferas duras dipolares</b>  | <b>18</b> |
| 2.1. Aproximación de esfera dura con perturbación . . . . .  | 18        |
| 2.1.1. Aproximación de campo medio para esferas duras dipolares . . . . .  | 19        |
| 2.1.2. Resultados . . . . .  | 21        |
| 2.2. Aproximación esférica media . . . . .   | 27        |
| 2.2.1. La aproximación esférica media para esferas duras dipolares . . . . .   | 27        |
| <b>3. Arresto dinámico del fluido dipolar</b>  | <b>33</b> |
| 3.1. Teoría autoconsistente de la ecuación generalizada de Langevin para el<br>fluido de esferas duras dipolares . . . . . | 33        |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| 3.1.1.    | Transiciones de arresto usando la SCGLE . . . . .  | 35        |
| 3.2.      | Versión fuera de equilibrio de la teoría autoconsistente de la ecuación generalizada de Langevin para el fluido de esferas duras dipolares . . . . . | 38        |
| 3.2.1.    | Transiciones de arresto usando la versión fuera de equilibrio de la SCGLE . . . . .  | 40        |
| <b>4.</b> | <b>Conclusiones y perspectivas</b>   | <b>46</b> |

# Introducción

En las últimas décadas, las suspensiones coloidales se han constituido como un objeto de estudio de enorme relevancia en diversos ámbitos científicos y tecnológicos. Más allá de su innegable ubicuidad en la naturaleza [1]-[4], o de su enorme potencial en ámbitos industriales [5], [6], los coloides se han consolidado como sistemas prototípicos, dado que las interacciones entre partículas coloidales pueden ser controladas experimentalmente con un alto grado de precisión, permitiendo así profundizar el entendimiento de las propiedades más esenciales de diversos fluidos complejos, ya sean de escala atómica, molecular o mesoscópica [6], [7]-[10]. Así mismo, los sistemas coloidales son hoy día concebidos como precursores ideales en el diseño de nuevos materiales de funcionalidades específicas, explotando para ello sus notables propiedades de autoensablaje [6], [7] y re-configuración [5], [6], [8]-[12].

La mayor parte de las investigaciones experimentales, teóricas y de simulación se han enfocado en el estudio de sistemas en donde las interacciones entre partículas poseen simetría esférica, dejando fuera del alcance una variedad significativa de fenómenos dinámicos y estructurales de naturaleza orientacional con enorme relevancia para la ciencia de materiales y la materia condensada blanda. Tal es el caso de suspensiones coloidales dipolares [13], sistemas de rodillos duros, elipsoides [14] o partículas tipo Janus [15] por solo mencionar algunos ejemplos. En el caso concreto de suspensiones dipolares, el alto grado de direccionalidad de la interacción dipolo-dipolo y la posibilidad de controlar propiedades de autoensamblaje, estructurales y de transporte a través de campos externos,

ha despertado un renovado interés científico en los fluidos dipolares.

El autoensamblaje y relajación estructural de los sistemas coloidales han sido exploradas mayormente en condiciones de equilibrio termodinámico [16]-[21], sin embargo, en años recientes la aparición de estructuras de mayor grado de complejidad ha estimulado el estudio de rutas de no equilibrio debido a que, en estas condiciones, las propiedades estructurales, dinámicas y morfológicas de un material dependen, no solo de parámetros macroscópicos (p.e., temperatura y densidad), si no también de la llamada historia térmica del material en cuestión, es decir, del protocolo de fabricación [22]-[24].

Existe evidencia experimental y de simulación contundente sobre la ocurrencia de estados amorfos y fuera de equilibrio termodinámico en suspensiones anisotrópicas [20] - [26]. En el caso particular de suspensiones coloidales dipolares, esto incluye geles y vidrios con características considerablemente más complejas en comparación con suspensiones coloidales con interacciones esféricamente simétricas. En general, la descripción teórica de estados vítreos y dinámicamente arrestados permanece como uno de los retos más grandes para la mecánica estadística y la materia condensada blanda, por los que las caracterizaciones de primeros principios de estados fuera de equilibrio en suspensiones dipolares son notablemente escasas. Cabe mencionar, que en efecto existen descripciones realizadas en el marco de la teoría de acoplamiento de modos [27] (MCT, por sus siglas en inglés), así como de la teoría autoconsistente de la ecuación generalizada de Langevin [28] (SCGLE) que, de forma independiente han logrado determinar un escenario físico general de las distintas transiciones vítreas de fluidos dipolares.

Aún cuando varias de las predicciones de estas teorías han sido confirmadas a través de simulaciones computacionales [29], ambas teorías enfrentan una severa limitación: su incapacidad para describir fenómenos de añejamiento en estados vítreos, así como la dependencia de las propiedades estructurales y dinámicas de vidrios y geles en el protocolo de fabricación, las cuales son ampliamente reconocidas como dos huellas digitales de cualquier estado vítreo. En años recientes sin embargo, la teoría SCGLE ha sido ex-

tendida a condiciones genuinas de no equilibrio, abriendo la posibilidad de caracterizar de forma más profunda autoensamblaje y reestructuración de suspensiones anisotrópicas, incluyendo los fenómenos de añejamiento subyacentes. [27],[28].

Ya sea en el contexto de teorías como MCT o SCGLE, o bien, de extensiones de no equilibrio como NE-SCGLE, un insumo externo indispensable para el empleo de estos formalismos son las propiedades estructurales. Contrastando con los sistemas con interacciones esféricamente simétricas, en el caso de sistemas con interacciones anisotrópicas la determinación de dichas propiedades estructurales constituye, por sí solo, un problema con un grado de complejidad conceptual y matemática elevado [30], complicando así la aplicación sistemática de estos formalismos para la caracterización de estados vítreos en sistemas anisotrópicos de enorme interés para la materia blanda.

De esta forma el presente trabajo tiene por objetivo proveer de una ruta analítica simple para la determinación de insumos estructurales necesarios para teorías como MCT, SCGLE y NE-SCGLE en el caso de sistemas anisotrópicos. Específicamente se considera una propuesta para aproximar la función de correlación directa de un fluido de esferas duras dipolares: la aproximación de esfera dura con una perturbación (HSPP). Este cálculo permite determinar los insumos estructurales necesarios para realizar una caracterización de estados vítreos en el contexto de las teorías arriba mencionadas. Una vez obtenidas dichas propiedades, ilustramos la utilidad de nuestras aproximaciones a través de su aplicación en el marco de las teorías SCGLE y NE-SCGLE para el cálculo de los diagramas de arresto dinámico, que bosquejan de forma general las distintas transiciones a estados de no equilibrio de una suspensión dipolar.

Nuestra expectativa más ambiciosa es que la infraestructura desarrollada en este trabajo sea fácilmente extendida a sistemas con mayor grado de complejidad, permitiendo así la aplicación sistemática de las teorías SCGLE y NE-SCGLE en diversos sistemas de interés para la Ciencia de Materiales y campos afines.

A continuación se describe brevemente el contenido de esta tesis, resaltando los as-

pectos importantes de cada una de las partes que conforman este trabajo. En el capítulo primero, en la primera y segunda sección se exponen algunos conceptos matemáticos que sientan las bases que se utilizarán a lo largo de este trabajo. De igual forma en la tercer sección se abordan nociones de la teoría de líquidos y de su generalización a sistemas con interacciones anisotrópicas, necesarias para la descripción del sistema de DHS (esferas duras dipolares, por sus siglas en inglés).

En el segundo capítulo se abordan dos aproximaciones para la función de correlación directa, y que en conjunto con la ecuación de Ornstein-Zernike permite determinar el factor de estructura estático del sistema de interés. En dicho capítulo se encuentra la contribución original de este trabajo, que consiste en proponer la aplicación de la aproximación de esfera dura con perturbación para la función de correlación directa del sistema de DHS, adicionalmente se discuten los resultados estructurales obtenidos contrastándolos con datos de simulación y con la estructura descrita por la aproximación esférica media (la comúnmente utilizada para describir al fluido de DHS).

En el capítulo tres, se aborda brevemente la teoría SCGLE en la sección uno y su versión de no equilibrio NE-SCGLE en la sección dos. A partir de la aplicación de las teorías mencionadas y utilizando como insumo estructural el factor de estructura estático (o factor de estructura) obtenido vía la aproximación HSPP se determinan diagramas de arresto en el marco de las dos teorías correspondientes al sistema de DHS.

En el capítulo cuarto se discuten ampliamente las conclusiones derivadas del análisis estructural del sistema de DHS, además de las consecuencias del uso de este como insumo en las teorías dinámicas y de no equilibrio (SCGLE y NE-SCGLE).

# Capítulo 1

## Conceptos generales

En este capítulo se exponen nociones esenciales de teoría de líquidos, revisando el lenguaje matemático necesario para abordar su generalización a sistemas con interacciones anisótropas. Para esto a continuación se expone el procedimiento formal para expresar cualquier función en términos de de funciones linealmente independientes. En particular, estaremos interesados en expansiones en la base generada por los armónicos esféricos de las funciones de correlación relevantes para este trabajo.

### 1.1. Espacios vectoriales

Un conjunto no vacío  $V$  es un espacio vectorial sobre un cuerpo  $\mathbb{K}$  si en el se han definido dos operaciones, para las cuales es cerrado llamadas respectivamente suma y producto por un escalar. En álgebra lineal, dado un espacio vectorial  $V$ , se llama sistema generador de  $V$  a un conjunto de vectores pertenecientes a  $V$  a partir del cual se puede generar el espacio vectorial  $V$  completo. Si los elementos del sistema generador son linealmente independientes, entonces dicho conjunto se denomina base. Entonces, podemos decir que si un conjunto es ortogonal, es capaz de generar a todo el espacio  $V$  y sus elementos son linealmente independientes, tal conjunto forma una base.

Existen muchos ejemplos de conjuntos que cumplen con las propiedades mencionadas (polinomios de Legendre, armónicos esféricos, polinomios de Laguerre, etc.) y la expansión de una función sobre alguna base es llamada la representación de la función en esa base.

### 1.1.1. Representación en términos de funciones ortogonales

Sea  $\mathbf{F}[a, b]$  el espacio de funciones definidas en el intervalo  $[a, b]$  considerando un conjunto de funciones:

$$\phi_n(x) \in \mathbb{F}[a, b], n = 0, 1, \dots$$

con producto interno definido como

$$\langle \phi_m, \phi_n \rangle \equiv \int_a^b \phi_m^* \phi_n dx$$

bajo dicho producto interno, las funciones  $\phi_n$  son ortogonales entre sí, es decir

$$\langle \phi_n, \phi_n \rangle = \delta_{n,m}$$

.

Por otra parte, definimos un operador de proyección

$$p(x, x') = \sum_m \phi_m(x) \phi_m(x')$$

cuyo producto interno con una función arbitraria  $f(x)$  tiene la forma:

$$\begin{aligned} \langle p, f \rangle &= \sum_m \phi_m(x) \int_a^b \phi_m(x') f(x') dx \\ &= \sum_m f_m \phi_m(x) = f(x) \end{aligned} \tag{1.1}$$

con  $f_m$  dado por:

$$f_m = \int_a^b \phi_m(x') f(x') dx'$$

Los coeficientes  $f_m$  de la expansión son la representación de  $f(x)$  en la base de  $\{\phi_1, \dots, \phi_m, \dots\}$ .

Los elementos matemáticos presentados en esta sección serán de utilidad para la representación de funciones de interés en una base específica.

## 1.2. Expansión en armónicos esféricos

Para los fines de este trabajo se ha de prestar especial atención a los armónicos esféricos, los cuales son funciones armónicas que representan la variación espacial de un conjunto ortogonal de soluciones de la ecuación de Laplace cuando la solución se expresa en coordenadas esféricas y posee simetría azimutal. Como mostraremos a continuación, el conjunto formado por los armónicos esféricos provee una base ideal para la descripción de sistemas de muchas partículas interactuantes a través del potencial dipolar.

Los armónicos esféricos están dados por:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_{lm}(\cos\theta) e^{im\phi}$$

donde  $P_{lm}(\cos\theta)$  son los polinomios asociados de Legendre, y los índices  $l, m$  corren de  $[0, \infty)$  y de  $[-l, l]$  respectivamente. El producto interno de dos armónicos esféricos satisface:

$$\langle Y_{l_1 m_1}, Y_{l_2 m_2} \rangle = \int d\hat{\mu}_1 Y_{l_1 m_1}(\hat{\mu}_1) Y_{l_2 m_2}^*(\hat{\mu}_1) = \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2}$$

ahora es necesario definir la expansión de una función en dos armónicos esféricos, pues para nuestra finalidad será necesario considerar funciones que dependen de dos orientaciones, por lo que debemos tomar en cuenta expansiones que involucran dos armónicos esféricos, debido a la forma del potencial dipolar  $U = U(r, \theta_r, \theta_1, \theta_2, \phi_1, \phi_2, \phi_r)$ .

Para la base de dos armónicos esféricos definimos el producto interno de  $f, g$  para funciones de la forma

$$f(\hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) = \sum_{l_1 l_2} \sum_{m_1 m_2} f_{m_1 m_2}^{l_1 l_2} Y_{l_1 m_1}(\hat{\mu}_1) Y_{l_2 m_2}(\hat{\mu}_2)$$

este será:

$$\begin{aligned}
\langle f, g \rangle &= \int d\hat{\mu}_1 \int d\hat{\mu}_2 f(\hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) g^*(\hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) \\
&= \int d\hat{\mu}_1 \int d\hat{\mu}_2 \sum_{l_1 l_2} \sum_{m_1 m_2} f_{m_1 m_2}^{l_1 l_2} Y_{l_1 m_1}(\hat{\mu}_1) \otimes Y_{l_2 m_2}(\hat{\mu}_2) \sum_{\lambda \lambda'} \sum_{\mu \mu'} g_{\mu \mu'}^{\lambda \lambda'} Y_{\lambda \mu}^*(\hat{\mu}_1) \otimes Y_{\lambda' \mu'}^*(\hat{\mu}_2) \\
&= \sum_{l_1 l_2} \sum_{m_1 m_2} f_{m_1 m_2}^{l_1 l_2} g_{m_1 m_2}^{l_1 l_2} \quad * \tag{1.2}
\end{aligned}$$

donde  $\otimes$  representa el producto tensorial.

Por otro lado, es también importante considerar la expansión en armónicos esféricos de la función delta de Dirac:

$$\delta(\hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2; \hat{\mu}_3, \hat{\mu}_4) = \sum_{l_1 l_2} \sum_{m_1 m_2} [Y_{l_1 m_1}^*(\hat{\mu}_3) Y_{l_2 m_2}^*(\hat{\mu}_4)] [Y_{l_1 m_1}(\hat{\mu}_1) Y_{l_2 m_2}(\hat{\mu}_2)] \tag{1.3}$$

así:

$$\begin{aligned}
\langle f, \delta \rangle &= \int d\hat{\mu}_1 \int d\hat{\mu}_2 f(\hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) \delta^*(\hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2; \hat{\mu}_3, \hat{\mu}_4) \\
&= \sum_{l_1 l_2} \sum_{m_1 m_2} [Y_{l_1 m_1}(\hat{\mu}_3) \otimes Y_{l_2 m_2}(\hat{\mu}_4)] \int d\hat{\mu}_1 \int d\hat{\mu}_2 f(\hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) Y_{l_1 m_1}^*(\hat{\mu}_1) \otimes Y_{l_2 m_2}^*(\hat{\mu}_2) \\
&= \sum_{l_1 l_2} \sum_{m_1 m_2} f_{m_1 m_2}^{l_1 l_2} Y_{l_1 m_1}(\hat{\mu}_3) \otimes Y_{l_2 m_2}(\hat{\mu}_4) \\
&= f(\hat{\mu}_3, \hat{\mu}_4)
\end{aligned}$$

Con esto es posible representar, mediante el producto interno (1.2) y la representación delta (1.3) a una función en la base de dos armónicos esféricos, para ello basta determinar los coeficientes  $f_{m_1 m_2}^{l_1 l_2}$  de la expansión.

El fin práctico de esta sección consistió en puntualizar los detalles de el procedimiento matemático que se ha de seguir a lo largo de esta tesis, pues es de especial atención considerar las restricciones matemáticas en el método aquí expuesto, ya que es de gran importancia tenerlas en mente para una posible generalización y uso del mismo.

### 1.2.1. Expansión en armónicos esféricos del potencial de interacción dipolar

Con el fin de estudiar las proyecciones de las funciones de correlación del sistema de esferas duras dipolares, realizamos el desarrollo en serie del potencial de interacción, el cual permitirá una interpretación mas clara de la información contenida en el y en el posterior tratamiento de este.

Una vez más, partiendo de una base de la forma  $\{Y_{l_1 m_1}(\hat{\mu}_1)Y_{l_2 m_2}(\hat{\mu}_2)Y_{l_3 m_3}(\hat{\mu}_3) \mid l_1, l_2, l_3 \in \mathbb{Z}^+ \cup \{0\}, m \in [l_1, -l_1]\}$ , cuyo producto interno es  $\langle Y_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2} Y_{l_3 m_3}, Y_{\lambda \mu} Y_{\lambda' \mu'} Y_{\lambda'' \mu''} \rangle = \delta_{l\lambda} \delta_{m\mu} \delta_{l'\lambda'} \delta_{m'\mu'} \delta_{l''\lambda''} \delta_{m''\mu''}$ . Para determinar los coeficientes de la expansión en armónicos esféricos del potencial dipolo-dipolo, consideremos:

$$U_{DIP}(r, \hat{\mu}_r, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) = -\frac{\mu^2}{r^3} [3r^{-2}(\hat{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{r} \cdot \hat{\mu}_2) - \hat{\mu}_1 \cdot \hat{\mu}_2]$$

Donde  $\mu$  es la magnitud del momento dipolar y  $\mu_i$  su dirección.

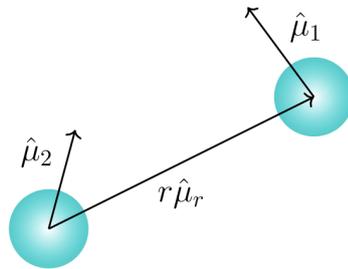


Figura 1.1: Representación de dos esferas duras dipolares

Utilizando el teorema de adición de armónicos esféricos [4], obtenemos:

$$U_{DIP}(r, \hat{\mu}_r, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) = -\frac{\mu^2}{r^3} \left[ 3 \left( \frac{4\pi}{3} \sum_{m_1=-1}^1 Y_{1m_1}^*(\hat{\mu}_1) Y_{1m_1}(\hat{\mu}_r) \right) \left( \frac{4\pi}{3} \sum_{m_2=-1}^1 Y_{1m_2}^*(\hat{\mu}_r) Y_{1m_2}(\hat{\mu}_2) \right) - \left( \frac{4\pi}{3} \sum_{m_3=-1}^1 Y_{1m_3}^*(\hat{\mu}_1) Y_{1m_3}(\hat{\mu}_2) \right) \right]$$

$$U_{DIP}(r, \hat{\mu}_r, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) = -\frac{\mu^2}{3r^3} \left[ 4\pi \sum_{m_1 m_2} Y_{1m_1}^*(\hat{\mu}_1) Y_{1m_1}(\hat{\mu}_r) Y_{1m_2}(\hat{\mu}_r) Y_{1m_2}(\hat{\mu}_2) \right] - \sum_{m_3=-1}^1 Y_{1m_3}^*(\hat{\mu}_1) Y_{1m_3}(\hat{\mu}_2)$$

entonces, los coeficientes de la expansión del potencial dipolar en armónicos esféricos están dados por:

$$U_{\mu\mu'\mu''}^{\lambda\lambda'\lambda''}(r, \hat{\mu}_r, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) = \int d\hat{\mu}_r \int d\hat{\mu}_1 \int d\hat{\mu}_2 U_{DIP}(r, \hat{\mu}_r, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) [Y_{\lambda\mu}(\hat{\mu}_r) Y_{\lambda'\mu'}(\hat{\mu}_1) Y_{\lambda''\mu''}(\hat{\mu}_2)]^*$$

calculando las integrales obtenemos:

$$U_{\mu\mu'\mu''}^{\lambda\lambda'\lambda''}(r, \hat{\mu}_r, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) = \frac{4\pi}{3} \frac{\mu^2}{r^3} \left\{ \sum_{m_1 m_2} \delta_{1\lambda} \delta_{1\lambda'} \delta_{m_1 \mu} \delta_{m_2 \mu'} (-1)^{\mu_3} \delta_{m_1+m_2}^{\mu_3} 3 \left[ \frac{2\lambda''+1}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & \lambda'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & \lambda'' \\ m_1 & m_2 & m_1+m_3 \end{pmatrix} - \sum_{m_3} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} (-1)^{m_3} \delta_{1\lambda} \delta_{m_3 \mu} \delta_{1\lambda'} \delta_{m_3 \mu'} \delta_{0\lambda''} \delta_{0\mu''} \right\}$$

donde los elementos  $\begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \end{pmatrix}$  son los símbolos  $3j$  de Wigner [37] .

Tomando en cuenta las propiedades de los símbolos  $3j$  de Wigner las proyecciones no nulas son:

$$Y_{10}(\hat{\mu}_1) Y_{10}(\hat{\mu}_2) = \frac{3}{4\pi} \cos \theta_1 \cos \theta_2 \quad (1.4)$$

$$Y_{11}(\hat{\mu}_1) Y_{1\bar{1}}(\hat{\mu}_2) + Y_{1\bar{1}}(\hat{\mu}_1) Y_{11}(\hat{\mu}_2) = -\frac{3}{4\pi} \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) \quad (1.5)$$

$$Y_{20}(\hat{\mu}_r) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta_r - 1) \quad (1.6)$$

el potencial queda:

$$U(r, \hat{\mu}_r, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) = -\frac{\mu^2}{r^3} \left\{ 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) \frac{(3 \cos^2 \theta_r - 1)}{2} \right\} \quad (1.7)$$

Esta expansión es de gran relevancia, pues será fundamental para la caracterización estructural del sistema bajo cualquiera de las aproximaciones expuestas en el siguiente capítulo, así como para la interpretación de los resultados estructurales que se han de obtener.

### 1.3. Funciones de correlación

Un elemento central de la teoría de líquidos es el estudio de funciones de correlaciones pares, por ejemplo la función de distribución radial, la función de correlación total y la función de correlación directa. Se asume que el lector posee conocimiento básico sobre dichas funciones, para mayores referencias, el lector es referido a [32] y [34].

Las funciones de correlación caracterizan completamente las propiedades macroscópicas de un sistema en equilibrio termodinámico y, como recién mencionamos, su determinación es el objetivo central de la teoría de líquidos. Para ello, existen diferentes rutas: técnicas experimentales (rayos X, microscopía confocal) [5], [6], simulaciones computacionales (dinámica molecular, dinámica de Langevin, montecarlo) [30] y teorías integrales (ecuación de Ornstein y Zernike, teoría de funcionales de la densidad, etc) [40].

Concretamente las propiedades estructurales de equilibrio de un líquido coloidal pueden expresarse en términos de la función de distribución radial  $g(r)$  o equivalentemente mediante el factor de estructura estático  $S(k)$ . Consideremos un líquido atómico o coloidal conceptualizado como un sistema de  $N$  partículas idénticas de masa  $M$  confinadas en un volumen  $V$  y en equilibrio con su solvente a una temperatura  $T$ . La probabilidad de encontrar la  $i$ -ésima partícula en la posición  $\mathbf{r}$  puede ser expresada utilizando la función

delta de Dirac y está caracterizada por una función de distribución de probabilidad

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^N \langle \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{Z_N} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U_N} \sum_{n=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \\ &= \left\langle \frac{N}{V} \right\rangle = \rho\end{aligned}\quad (1.8)$$

donde  $\beta = 1/k_B T$  con  $k_B$  siendo la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura,  $U_N$  es la energía potencial total del sistema y  $Z_N(V, T)$  es la integral de configuración definida como:

$$Z_N \equiv \int \cdots \int e^{-U/k_B T} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N$$

Para un sistema homogéneo la probabilidad de encontrar dos partículas, una en  $\mathbf{r}_1$  y otra en  $\mathbf{r}_2$  respectivamente e irrespectivamente de las  $N - 2$  restantes es dada por:

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \sum_{i=1}^N \langle \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_2) \rangle = \rho g(r_{12}) \\ &= \rho g(r)\end{aligned}$$

donde  $\rho = N/V$  es la densidad macroscópica.

Otra observable física de enorme importancia es el denominado factor de estructura estática,  $S(k)$ , que está relacionado con la función de correlación total,  $h(r)$  a través de:

$$S(k) = 1 + \rho \int d\mathbf{r} h(r) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.9)$$

donde  $h(r)$  está relacionada a  $g(r)$  a través de

$$h(r) \equiv g(r) - 1 \quad (1.10)$$

## Ecuación de Ornstein-Zernike

La ecuación de Ornstein-Zernike es una ecuación integral de convolución que propone la separación de una contribución directa e indirecta de la función de correlación total. El uso de relaciones aproximadas entre la función de correlación directa  $c$  y la total  $h$  nos

ofrece la posibilidad de una solución cerrada de la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ). Estas aproximaciones han sido propuestas en distintas formas: Perkus-Yevick (PY), mean spherical approximation (MSA), hypernetted chain (HNC), [33] entre otras.

La propuesta de Ornstein-Zernike puede interpretarse de la siguiente forma:

- La contribución directa está definida como la función de correlación directa, denotada por  $c(r_{12})$ .
- La parte indirecta es debida a la influencia de la molécula 1 sobre una tercera molécula, etiquetada con 3, la cual, a su vez, afecta a la molécula 2, directa e indirectamente. Este efecto indirecto se pondera con la densidad y se promedia sobre todas las posibles posiciones de la partícula 3. Esta descomposición puede escribirse matemáticamente para un fluido isotrópico y homogéneo como [32]:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int dr_3 c(r_{13})h(r_{23}) \quad (1.11)$$

Donde el primer término representa la parte directa y la segunda parte la indirecta de  $h(r)$ .

Los elementos que se describieron en esta subsección son los conceptos de la teoría de líquidos necesarios para este trabajo, que permiten caracterizar estructuralmente a un líquido cuyo potencial es radialmente simétrico, lo cual asienta las bases su generalización a sistemas anisótropos.

### 1.3.1. Extensión para sistemas con potenciales no esféricos

Como se mencionó, el objetivo central de este trabajo concierne a sistemas con interacciones no esféricas, por lo que es importante exponer la forma que toman las funciones de correlación abordadas en la subsección anterior para ese caso. A continuación se exponen algunos elementos de teoría de líquidos en su representación en armónicos esféricos.

Considerando la densidad microscópica en dicha representación:

$$\rho(\mathbf{r}, \hat{\mu}; t) \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n(t)) \delta(\hat{\mu} - \hat{\mu}_n(t)) \quad (1.12)$$

la cual describe la densidad de partículas en posición  $\mathbf{r}$  y con orientación  $\hat{\mu}$  a un tiempo  $t$ . La transformada de Fourier de  $\rho(\mathbf{r}, \hat{\mu}; t)$  en  $\mathbf{r}$  y las proyecciones en armónicos esféricos de  $\hat{\mu}$  son:

$$\rho(\mathbf{k}, \hat{\mu}; t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \sum_{lm} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n(t)} Y_{lm}(\hat{\mu}) Y_{lm}^*(\hat{\mu}_n(t)) \quad (1.13)$$

donde  $\mathbf{k} = k\hat{\mu}_k$  es el vector de onda con orientación  $\hat{\mu}_k \equiv (\theta_k, \phi_k)$ . Si consideramos que  $t = 0$  obtenemos entonces  $\rho(\mathbf{k}, \hat{\mu}; t = 0) = \rho(\mathbf{k}, \hat{\mu})$  lo que nos permite definir un factor de estructura estático. El factor de estructura estático queda:

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k}, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) &= \langle \rho(\mathbf{k}, \hat{\mu}_1) \rho^\dagger(\mathbf{k}, \hat{\mu}_2) \rangle \\ &= \sum_{l_1 m_1, l_2 m_2} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{n_1 n_2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{n_1 n_2}} Y_{l_1 m_1}^*(\hat{\mu}_{n_1}) Y_{l_2 m_2}(\hat{\mu}_{n_2}) \right\rangle Y_{l_1 m_1}(\hat{\mu}_1) Y_{l_2 m_2}^*(\hat{\mu}_2) \end{aligned} \quad (1.14)$$

donde los brackets indican promedio sobre el ensemble y los índices  $l$  y  $m$  corren de la forma usual con  $l = 0, 1, 2, \dots$  y  $m = [-l, l]$  para cada  $l$ .

La generalización de la ecuación de Ornstein-Zernike a sistemas no esféricos y azimutalmente simétricos posee una estructura muy similar al caso esférico, puede verse el desarrollo minucioso en [34], la ecuación para este caso es:

$$h(12) = c(12) + \rho \int d(3) c(13) h(32) \quad (1.15)$$

la relación entre la función de correlación directa y el factor de estructura esta dada por [34] :

$$S(k) = \left[ \mathbb{I} - \frac{\rho}{4\pi} c(k) \right]^{-1} \quad (1.16)$$

En resumen en esta subsección se presentó la generalización de elementos de teoría de líquidos para sistemas con interacción anisótropa y axialmente simétrica, dichos elementos permiten determinar la forma que toman algunos de los correladores que han de utilizarse posteriormente para determinar el factor de estructura estático del fluido de DHS.

### 1.3.2. Expansión del factor de estructura estático en armónicos esféricos

A continuación se abordarán detalles importantes de puntualizar cuando se realiza la proyección en armónicos esféricos del factor de estructura. Para profundizar en detalles se sugiere consultar [34].

Al analizar la ecuación (1.14) es muy importante señalar que la parte encerrada en paréntesis angulares no debe considerarse como los coeficientes generales de la expansión en armónicos esféricos del factor de estructura, pues éste es función, en el caso más general de  $\mathbf{k}$ ,  $\hat{\mu}_1$  y  $\hat{\mu}_2$ . La expansión correspondiente al caso más general es:

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k}, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) &= \sum_{l_1 l_2 l_k} S_{l_1 l_2 l_k}(k) \sum_{m_1 m_2 m_k} \mathfrak{C}(l_1 l_2 l_k | m_1 m_2 m_k) Y_{l_1 m_1}(\hat{\mu}_1) Y_{l_2 m_2}(\hat{\mu}_2) Y_{l_k m_k}^*(\hat{\mu}_k) \quad (1.17) \\ &= \sum_{l_1 m_1 l_2 m_2} \left[ \sum_{l_k m_k} S_{l_1 l_2 l_k}(k) \mathfrak{C}(l_1 l_2 l_k | m_1 m_2 m_k) (-1)^{m_2} Y_{l_k m_k}^*(\hat{\mu}_k) \right] Y_{l_1 m_1}(\hat{\mu}_1) Y_{l_2 m_2}(\hat{\mu}_2) \end{aligned}$$

Donde  $\hat{\mu}_k$ ,  $\hat{\mu}_1$  y  $\hat{\mu}_2$  están referidos a un marco de referencia de laboratorio y  $\mathfrak{C}(l_1 l_2 l_k | m_1 m_2 m_k)$  son los coeficientes de Clebsh-Gordan (CG) cuya relación con los símbolos 3j de Wigner puede consultarse en [37]. Las funciones  $S_{l_1 l_2 l_k}(k)$  son comúnmente llamadas como los coeficientes irreducibles de la expansión de  $S(\mathbf{k}, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2)$ .

La ecuación (1.17) puede ser simplificada al considerar el marco de referencia intermolecular, en el que el eje polar se elige por conveniencia en dirección del vector  $\hat{r}$ , por lo que se vuelve innecesaria la determinación de los ángulos  $\phi_1$  y  $\phi_2$  pues solamente es necesario especificar su diferencia. Con ello, uno concluye que  $m_1 = m_2$  y, debido a las reglas de selección de los coeficientes de CG (se debe cumplir que  $m_1 + m_2 + m_k = 0$ ), automáticamente se puede afirmar que  $m_k = 0$ , esto reduce la expansión arriba considerada a:

$$S(\mathbf{k}, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) = \sum_{l_1 l_2 l_k} S_{l_1 l_2 l_k}(k) \sum_{m_1} \mathfrak{C}(l_1 l_2 l_k | m_1 \underline{m}_1 0) Y_{l_1 m_1}(\hat{\mu}_1) Y_{l_2 \underline{m}_1}(\hat{\mu}_2) Y_{l_k 0}^*(\hat{\mu}_k) \quad (1.18)$$

Combinando las ecuaciones (1.14) y (1.18):

$$S_{l_1 l_2 l_k}(k) = \sum_{m_1} (-1)^{m_1} \mathfrak{C}(l_1 l_2 l_k | m_1 \underline{m}_1 0) \left\langle \frac{1}{N} \sum_{n_1 n_2} \left\{ \int_{\hat{\mu}_k} d\hat{\mu}_k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{n_1 n_2}} \right. \right. \\ \left. \left. Y_{l_k 0}(\hat{\mu}_k) \right\} Y_{l_1 m_1}^*(\hat{\mu}_{n_1}) Y_{l_2 m_1}(\hat{\mu}_{n_2}) \right\rangle$$

Otra posibilidad para la expansión de  $S(\mathbf{k}, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2)$  es considerar el  $k$ -frame [34], donde se elige el eje polar a lo largo del vector  $\mathbf{k}$  de tal forma que:

$$Y_{L_k M_k}(\hat{\mu}_k) = \sqrt{\frac{2L_k + 1}{4\pi}} \delta_{M_k 0} \quad (1.19)$$

La expansión queda:

$$S(\mathbf{k}, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) = \sum_{l_1 l_1 L_k} \sqrt{\frac{2L_k + 1}{4\pi}} S_{l_1 l_2 L_k}(k) \sum_M \mathfrak{C}(l_1 l_2 L_k | M_1 \underline{M}_1 0) Y_{l_1 M_1}(\hat{\mu}_1) Y_{l_2 \underline{M}}(\hat{\mu}_2) \quad (1.20) \\ = \sum_{l_1 l_2 M_1} S_{l_1 l_2 M}(k) Y_{l_1 M_1}(\hat{\mu}_1) Y_{l_2 \underline{M}}(\hat{\mu}_2)$$

Con los coeficientes  $S_{l_1 l_2 M_1}(k)$  de la expansion del  $k$ -frame dados por:

$$S_{l_1 l_1 M_1}(k) = \sum_{L_k} \sqrt{\frac{2L_k + 1}{4\pi}} S_{l_1 l_2 L_k}(k) \mathfrak{C}(l_1 l_2 L_k | M_1 \underline{M}_1 0) \quad (1.21)$$

Resaltando que en general  $S_{l_1 l_1 l_k}(k)$  es distinta a  $S_{l_1 l_1 M_1}(k)$ , debido a que se han obtenido en marcos de referencia distintos, pero están relacionados de la siguiente forma. Se sugiere consultar las referencias [34], [30] para un desarrollo minucioso:

$$S_{l_1 l_1 M_1}(k) = \sum_{l_k} \sqrt{\frac{2l_k + 1}{4\pi}} S_{l_1 l_2 l_k}(k) \mathfrak{C}(l_1 l_2 l_k | M_1 \underline{M}_1 0) \quad (1.22)$$

y conversamente:

$$S_{l_1 l_1 l_k}(k) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l_k + 1}} \sum_{M_1} S_{l_1 l_2 M_1}(k) \mathbb{C}(l_1 l_2 l_k | M_1 \underline{M}_1 0) \quad (1.23)$$

La mayor parte de los resultados obtenidos de forma teórica están en el  $k$ -frame, debido a que éste simplifica los cálculos, mientras que la información estructural obtenida de simulaciones usualmente se reporta en el marco de referencia intermolecular, por lo que es importante siempre tener en mente el marco de referencia en el que se trabaja así como tener al alcance la forma de contrastarlo con información obtenida en otros marcos. Como nos estamos concentrando solamente en las contribuciones isotrópicas de  $s(\mathbf{k}, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2)$  se describirán en el presente trabajo solamente las funciones de la forma:

$$S_{l_1 l_2 l_k=0}(k) = \sum_m (-1)^m \mathbb{C}(l_1 l_2 0 | m \underline{m} 0) s_{l_1 l_2 m}(k) \quad (1.24)$$

En resumen, en esta subsección se puntualizaron detalles de suma importancia al momento de expandir el factor de estructura estático en armónicos esféricos, pues dicha expansión no es independiente del marco de referencia elegido. Se expuso también el procedimiento que se ha de seguir para la transformación de una expansión en un marco de referencia a otro, pues en general las simulaciones y los resultados teóricos son obtenidos en distintos marcos de referencia, lo cual permite la correcta comparación de las proyecciones del factor de estructura estático.

## Capítulo 2

# Aproximaciones de la estructura del fluido de esferas duras dipolares

A continuación se abordarán dos aproximaciones teóricas mediante las que se determinaron las proyecciones en armónicos esféricos del factor de estructura estático del sistema de esferas duras dipolares. En general el factor de estructura permite caracterizar las propiedades termodinámicas del sistema de estudio. Es importante resaltar que en este trabajo el principal interés no radica en calcular las proyecciones del factor de estructura en una base de armónicos esféricos para la caracterización termodinámica del fluido dipolar, sino para mostrar como ellas conducen a la determinación del escenario general de arresto dinámico de un fluido dipolar, cuando son utilizadas como insumo para las teorías SCGLE y NE-SCGLE.

### 2.1. Aproximación de esfera dura con perturbación

La aproximación de esfera dura con perturbación fue planteada originalmente por Sharma y Sharma [38] para un sistema de pozo cuadrado. Para dicho sistema el factor de estructura calculado con la aproximación HSPP al ser utilizado como insumo en la

SCGLE y NE-SCGLE ha arrojado un escenario dinámico muy rico [35], por lo que la exploración de esta aproximación como insumo en teorías dinámicas y fuera del equilibrio es extremadamente prometedora. Dicha exploración en específico para el fluido de DHS fue realizada inicialmente por [42], donde se pudieron notar las primeras huellas características de esta aproximación, por ello extenderla y constatarla es particularmente relevante y consiste en la contribución original de este trabajo.

La propuesta concreta para la función de correlación directa que caracteriza a la aproximación HSPP para potenciales anisotrópicos es:

$$c(r, \hat{\mu}_r, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) \approx c_S(r) - \beta U_{DIP}(r, \hat{\mu}_r, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) \quad (2.1)$$

Donde  $c_S(r)$  es la expresión analítica para la función de correlación directa del fluido de esferas duras de diámetro  $\sigma$  y fracción volumen de  $\eta$  y  $\beta = 1/k_B T$ .

### 2.1.1. Aproximación de campo medio para esferas duras dipolares

Dado que, en este caso, la función de correlación directa debe ser dependiente de la separación y orientación de las partículas  $c(r, \hat{\mu}_r, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2)$ , es necesario primeramente determinar las componentes de su expansión en armónicos esféricos. Se considerará la componente angular de función de correlación directa en armónicos esféricos y el espacio de Fourier para la coordenada  $\mathbf{r}$ :

$$c(\mathbf{r}, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) = \frac{1}{4\pi V^2} \int d\mathbf{k} \sum_{l_1 m_1} \sum_{l_2 m_2} i^{(l_1 - l_2)} c_{l_1 m_1, l_2 m_2}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} Y_{l_1 m_1}(\hat{\mu}_1) Y_{l_2 m_2}^*(\hat{\mu}_2) \quad (2.2)$$

con

$$c_{l_1 m_1, l_2 m_2}(\mathbf{k}) = 4\pi i^{(l_1 - l_2)} \int d\hat{\mu}_1 \int d\hat{\mu}_2 \int_V d\mathbf{r} c(\mathbf{r}; \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} Y_{l_1 m_1}^*(\hat{\mu}_1) Y_{l_2 m_2}(\hat{\mu}_2). \quad (2.3)$$

Puede verse en la ecuación (2.3) la dependencia de los coeficientes de la función de correlación directa con el vector  $\mathbf{k}$ , sin embargo al restringirnos al caso isotrópico en

el vector de onda,  $c_{l_1, m_1, l_2, m_2}$  será función únicamente de la magnitud de  $\mathbf{k}$  y no de su dirección.

Centrando la atención ahora en la transformada de Fourier de los coeficientes de la expansión de la función de correlación directa y definiendo  $f(k, \hat{\mu}_k, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2)$  como función auxiliar:

$$f(k, \hat{\mu}_k, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) = c_S(k) - \beta \int d\mathbf{r} U_{DIP}(r, \hat{\mu}_r, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) e^{ikr \cos \theta_r} \quad (2.4)$$

donde  $c_s(k)$  corresponde a la solución obtenida por Wertheim [4] en la aproximación de Perkus-Yevick.

Ahora considerando la transformada de Fourier para la componente dipolar

$$\begin{aligned} & -\beta \int d\mathbf{r} U_{DIP}(r, \hat{\mu}_r, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) e^{ikr \cos \theta_r} = \\ & -\beta \mu^2 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} dr d\theta_r d\phi_r \sin \theta_r r^{-1} \mathbf{D}(\hat{\mu}_r, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) e^{ikr \cos \theta_r} \end{aligned}$$

Realizando analíticamente la transformada de Fourier angular queda

$$\begin{aligned} & -\beta \int d\mathbf{r} U_{DIP}(r, \hat{\mu}_r, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) e^{ikr \cos \theta_r} = \beta \mu^2 \int_0^\infty dr_r \left[ -\left( \frac{2 \sin kr}{kr^2} \right) \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \right. \\ & \left. 6 \left( \frac{(k^2 r^2 - 2) \sin kr + 2kr \cos kr}{k^3 r^2} \right) \cos \theta_1 \cos \theta_2 - 12\pi \left( \frac{\sin kr - kr \cos kr}{k^3 r^4} \right) \cos(\phi_1 - \phi_2) \right] \end{aligned} \quad (2.5)$$

Denotamos a partir de ahora  $T^* = k_B T / \mu^2$  y sustituyendo el resultado (2.5) en la ecuación (2.3) queda por resolver de forma numérica la componente radial de la transformada de Fourier y las proyecciones en armónicos esféricos, con ello se obtienen las componentes tensoriales en el espacio de Fourier de la función de correlación directa. Debido a la forma matemática del potencial dipolar los índices no nulos son los que corresponden a  $l = 0, 1$  y  $m = -1, 0, 1$  pues son los que sobreviven en la expansión del factor

de estructura en el  $k$ -frame. Debido a la simetría angular de la función de correlación directa las proyecciones  $c_{1-1}(k)$  y  $c_{11}(k)$  serán iguales y como las componentes tensoriales no nulas forman una matriz diagonal en  $l$  y  $m$ , es inmediato determinar las componentes del factor de estructura, dados por:

$$S_{lm}(k) = \left[ 1 - \frac{\rho}{4\pi} c_{lm}(k) \right]^{-1} \quad (2.6)$$

El en resumen el procedimiento expuesto en esta sección consistió en determinar las proyecciones del factor de estructura estático utilizando la ecuación de OZ y la aproximación HSPP, lo cual consiste en el aporte principal de esta tesis.

### 2.1.2. Resultados

Tras la implementación de la aproximación HSPP los resultados obtenidos en la determinación del factor estático de estructura se presentan a continuación.

Las proyecciones  $S_{00}(k)$  del factor de estructura para distintas fracciones de volúmen se muestran en la figura 2.1. Esta componente describe de forma separada la influencia de los grados de libertad traslacionales en las propiedades estructurales del sistema. Para nuestro caso específico debido a la forma de la función de correlación directa propuesta por la aproximación HSPP el factor de estructura estático corresponde al de esfera dura descrito bajo la aproximación de Perkus-Yevick [39].

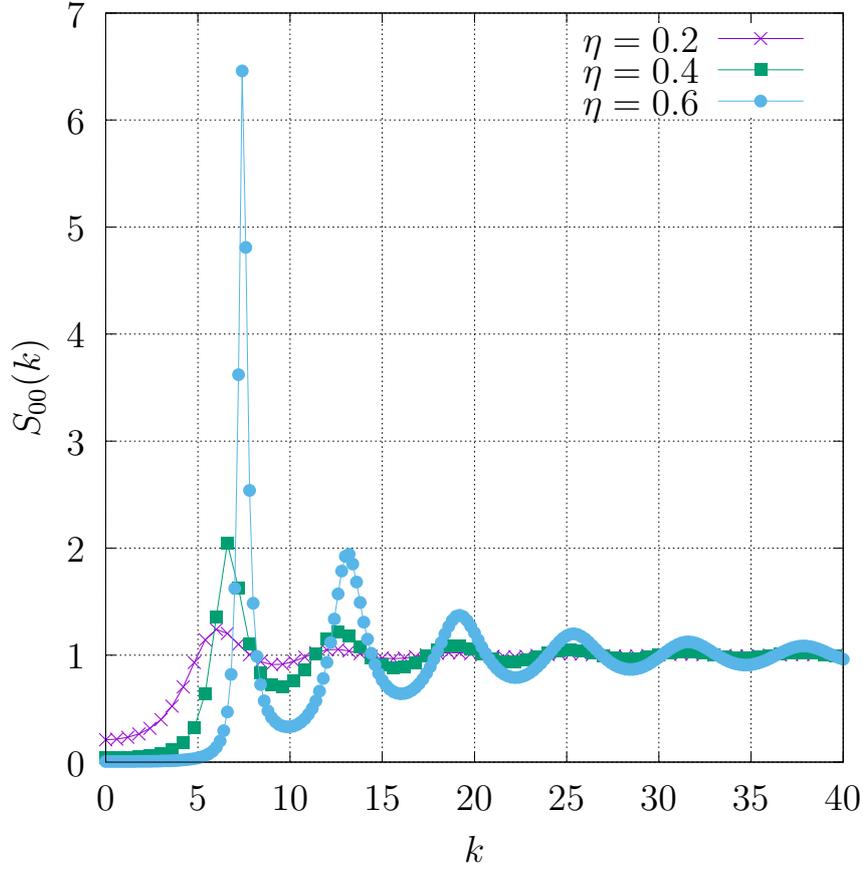


Figura 2.1: Proyecciones  $S_{00}(k)$  del factor de estructura determinada con la aproximación HSPP a distintas fracciones volúmen (indicadas en la figura).

A grandes rasgos, la componente  $S_{00}(k)$  describe el comportamiento típico del fluido de esferas duras con incrementos en la fracción de volumen. El crecimiento notable del pico principal de esta función (que típicamente proporciona información sobre la localización de la primera capa de vecinos), un corrimiento hacia valores más grandes del vector de onda con mayor densidad (asociados, entonces, a un mayor congestionamiento) y la aparición de oscilaciones notables a vectores de onda más grandes (indicando la aparición de otras capas de vecinos).

Así mismo las contribuciones estructurales originadas por las interacciones anisotró-

picas son explícitamente descritas por las proyecciones  $S_{10}(k)$  y  $S_{11}(k)$  presentadas en la figura 2.2, que son por construcción, dependientes de la temperatura y fracción de empaquetamiento. Es muy importante mencionar que estas dos proyecciones describen el grado de correlación orientacional de las partículas respecto a una de referencia, para cada una de las proyecciones en armónicos esféricos y en ondas planas. Respecto a la interpretación física de las proyecciones  $S_{10}(k)$  y  $S_{11}(k)$  se debe tomar en cuenta que en estos casos se involucran correlaciones angulares en el espacio de Fourier, en proyecciones en armónicos esféricos, lo cual hace incierta una interpretación directa.

El panel superior, por ejemplo, considera la proyección  $S_{10}(k)$  a lo largo de tres isocoras, específicamente  $\eta=0.2, 0.4, 0.6$  y para las temperaturas reducidas  $T^* = 2, 1.5, 1, 0.75$  y  $0.5$ . El comportamiento ilustrado en estas figuras, muestra la relevancia que las contribuciones orientacionales adquieren a medida que baja la temperatura y crece la densidad, tal efecto es atribuible a que la contribución orientacional en el potencial de interacción, (por consiguiente en la función de correlación directa y del factor de estructura) es inversamente proporcional a la temperatura. Aunque solo se observa un corrimiento moderado de la posición del pico principal en  $S_{10}(k)$ , podemos observar un marcado crecimiento del pico como función del enfriamiento, indicando un mayor grado de correlación orientacional, este efecto es más notorio con densidad creciente.

En el panel inferior de la misma figura, se presentan las proyecciones  $S_{11}(k)$  para los mismos parámetros macroscópicos que en el panel anterior. En este caso podemos ver que esta función de correlación muestra la emergencia de una señal grande en el régimen  $k \rightarrow 0$  a medida que disminuye la temperatura reducida es un efecto atribuible a la formación de cadenas [30].

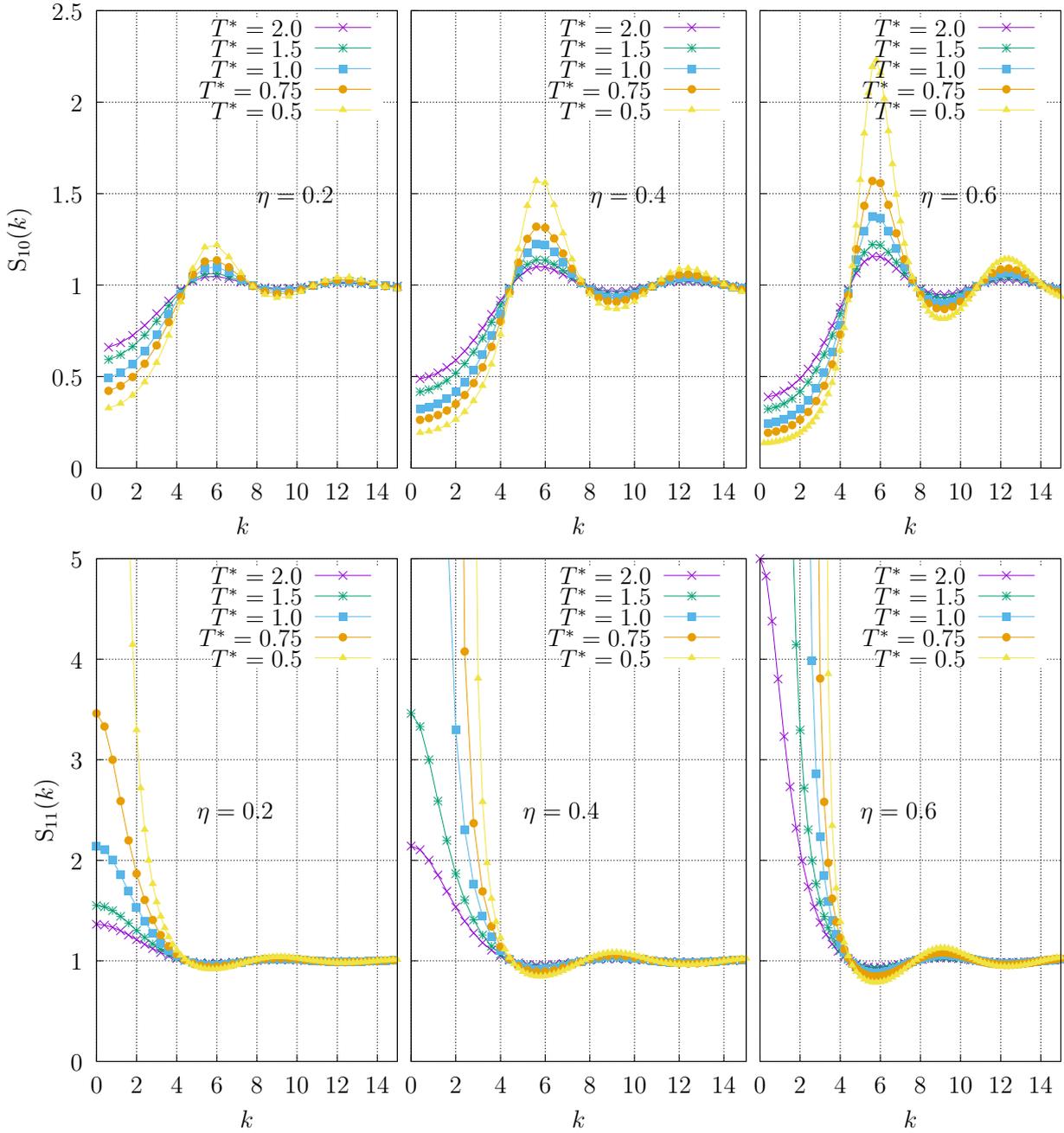


Figura 2.2: Proyecciones  $S_{10}(k)$  y  $S_{11}(k)$  obtenidas vía la aproximación HSPP evaluadas a distintas fracciones de empaquetamiento (como se indica en las gráficas) y temperatura reducida ( $T^* = 2.0, 1.5, 1.0, 0.75, 0.5$ ).

Por otra parte las proyecciones obtenidas a partir de la aproximación de HSPP se compararon con datos de simulación para un fluido DHS con núcleo suavizado mediante WCA obtenidas por medio de dinámica de Langevin y proporcionadas por el Dr. Ricardo Peredo. Dichas simulaciones fueron realizadas con LAMMPS, considerando 6750 partículas y determinando las propiedades estructurales con 5000 configuraciones de equilibrio. En la figura 2.3 se muestra la comparación de las proyecciones correspondientes a la isocora  $\eta = 0.4188$  donde las líneas continuas corresponden a los datos obtenidos vía la aproximación HSPP y las punteadas a datos de simulación.

En el primer panel de izquierda a derecha se presentan las proyecciones esféricamente simétricas  $S_{00}(k)$  las cuales son bastante semejantes, sin embargo, notamos que esta función presenta pequeñas diferencias entre teoría y simulación, y que son atribuibles a la suavización del núcleo repulsivo en el caso de las simulaciones [30].

El panel central, en cambio, muestra el comportamiento de la componente  $S_{10}(k)$ , podemos notar que en comparación con los resultados de simulación, la aproximación HSPP tiende a subestimar y/o sobrestimar ligeramente el valor del correlador  $S_{10}(k)$ , aunque describiendo en esencia el mismo comportamiento funcional, otra desviación importante de mencionar un ligero corrimiento del pico principal de esta función a valores de  $k$  mayores y a temperatura decreciente.

Así mismo, la componente  $S_{11}(k)$  dada por la aproximación HSPP muestra a grandes rasgos el mismo comportamiento de las simulaciones para  $k \approx 5$  o mayores. Sin embargo, en el régimen  $k \rightarrow 0$  existen diferencias grandes, caracterizadas por el surgimiento de una señal grande y que podría atribuirse a la formación de cadenas dipolares. Estos efectos han sido discutidos, por ejemplo, en las referencias [29], [30].

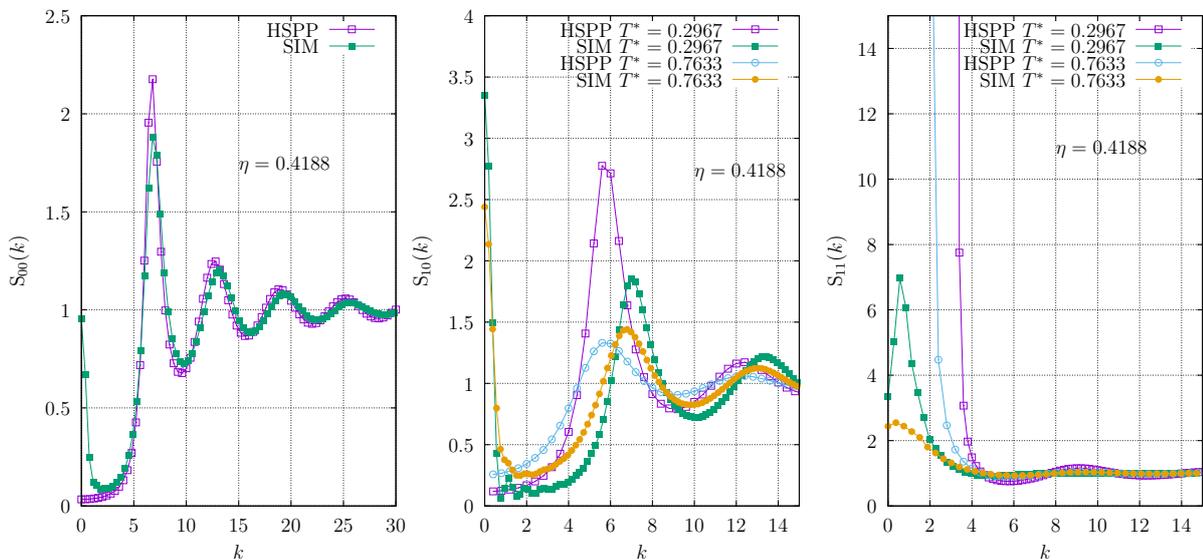


Figura 2.3: Correladores correspondientes a  $S_{00}(k)$  (en el panel de la izquierda),  $S_{10}(k)$  (en el panel del medio) y  $S_{11}(k)$  (en el panel de la derecha) obtenidas mediante simulaciones de dinámica de Langevin (símbolos rellenos) y la aproximación HSP (símbolos abiertos) para fracción de empaquetamiento  $\eta = 0.4188$  a dos temperaturas  $T^* = 0.2967$  (círculos)  $T^* = 0.7633$  (cuadrados).

En esta subsección se mostraron los resultados obtenidos de las proyecciones del factor de estructura estático utilizando la aproximación HSPP, mostrándolos a distintas condiciones macroscópicas y resaltando los alcances de la aproximación, así como el nuevo escenario físico que deja ver la aproximación HSPP respecto a la posible formación de cadenas, en específico en las proyecciones que poseen carácter orientacional (las proyecciones  $S_{10}(k)$  y la  $S_{11}(k)$ ). También se muestra el contraste del factor de estructura determinado vía la aproximación HSPP con simulaciones de dinámica de Langevin, donde salen a relucir las debilidades de la aproximación, así como su rango de aplicabilidad a nivel de aplicación para descripción estructural correspondiente a altas temperaturas y bajas densidades.

## 2.2. Aproximación esférica media

En general la MSA esta definida para potenciales intermoleculares  $U(\mathbf{r})$  de la siguiente forma:

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma \\ U_t(\mathbf{r}) & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (2.7)$$

Donde  $\sigma$  es el diámetro de esfera dura.

La MSA para potenciales esféricamente simétricos  $U_t(\mathbf{r}) = U(r)$  consiste en dos relaciones de cerradura, involucrando la función de distribución radial  $g(r)$  y la función de correlación directa  $c(r)$ . La primera corresponde a un núcleo de esfera dura:

$$g(r) = 0 \quad \text{si } r < \sigma \quad (2.8)$$

La segunda relación es la aproximación que caracteriza al modelo MSA

$$c(r) = -\beta U(r) \quad \text{si } r > \sigma \quad (2.9)$$

Estas relaciones junto con la ecuación de Ornstein-Zernike ec. (1.11) representan un problema cerrado.

### 2.2.1. La aproximación esférica media para esferas duras dipolares

La estructura del fluido de esferas duras dipolares es tradicionalmente calculada utilizando la aproximación esférica media [27],[29][30][14]. Por ello se expone a continuación

la aplicación de ésta aproximación para el fluido de DHS con el fin de establecer escenario comparativo de esta con la calculada en la sección anterior.

Para esferas duras dipolares, el potencial  $U_t(\mathbf{r})$ , ahora con dependencia angular es:

$$U_{DIP}(\mathbf{r}, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2) = \frac{\mu^2}{r^3} [(\hat{\mu}_1 \cdot \hat{\mu}_2) - 3r^{-2}(\hat{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\hat{\mu}_2 \cdot \mathbf{r})]$$

Donde  $\mu$  es el momento dipolar de las partículas,  $\hat{\mu}_i$  es un vector unitario en dirección del momento dipolar de la molecula i y  $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ .

Al tratarse de un potencial no esférico, la función de correlación directa  $c(\mathbf{r}, \hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2)$  es función de las variables  $r, \theta_r, \theta_1, \theta_2, \phi_r, \phi_1$  y  $\phi_2$ . Debido a la forma de su dependencia y debido a la forma matemática del potencial dipolar es posible expresarla como el producto de una función dependiente sólomente de  $r$  y de otra función angular dependiente de  $\theta_r, \theta_1, \theta_2, \phi_r, \phi_1$  and  $\phi_2$ . Esta expansión fue propuesta originalmente por Wertheim [40].

El conjunto de tres funciones angulares en las que se realiza la expansión del potencial son:

$$I(12) = 1 \quad (2.10)$$

$$\Delta(12) = (\hat{\mu}_1 \cdot \hat{\mu}_2) \quad (2.11)$$

$$D(12) = 3r^{-2}(\hat{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\hat{\mu}_2 \cdot \mathbf{r}) - (\hat{\mu}_1 \cdot \hat{\mu}_2) \quad (2.12)$$

estas funciones forman un conjunto cerrado ante una operación binaria definida como la convolución generalizada de la ecuación (1.15). Expresando la base propuesta en armónicos esféricos de tiene:

$$I = 1 \quad (2.13)$$

$$\Delta(12) = \frac{4\pi}{3} \sum_{m=-1}^1 (-1)^m Y_m^1(\theta_1, \phi_1) Y_{-m}^1(\theta_2, \phi_2) \quad (2.14)$$

$$D(12) = 4\pi Y_0^1(\theta_1, \phi_1) Y_0^1(\theta_2, \phi_2) - \frac{4\pi}{3} \sum_{m=-1}^1 (-1)^m Y_m^1(\theta_1, \phi_1) Y_{-m}^1(\theta_2, \phi_2) \quad (2.15)$$

A partir de la expansión en base propuesta y de sus propiedades (descritas en [40]), Wertheim propone que la función de correlación directa tendrá la forma:

$$c(12) = c_s(r) + c_D(r)D(12) + c_\Delta(r)\Delta(12) \quad (2.16)$$

donde el subíndice  $s$  se refiere a la componente independiente angularmente, la cual corresponde a esfera dura.

Debido a la invarianza de la base ante transformada de Fourier, la ecuación (2.16) toma la siguiente forma en el espacio  $k$ :

$$\tilde{c}(12) = \tilde{c}_s^0(k) + \tilde{c}_\Delta^0(r)\Delta(12) + \tilde{c}_D^2(r)D_k(12) \quad (2.17)$$

donde

$$\tilde{c}^n(k) = 4\pi i^n \int_0^\infty dr r^2 j_n(kr) c(r)$$

$j_n(kr)$  son las funciones esféricas de Bessel.

Introducimos las variables auxiliares, con el fin de tener elementos linealmente independientes respecto a las proyecciones en armónicos esféricos:  $J_0 = 1$ ,  $J_1 = (\Delta + D)/3$  y  $J_2 = (2\Delta - D_k)/3$  reescribiendo (2.17) en términos de estas nuevas variables queda:

$$\tilde{c}(12) = \tilde{c}_s^0(k) + [\tilde{c}_\Delta^0(k) + 2\tilde{c}_D^2(k)]J_1 + [\tilde{c}_\Delta^0(k) - \tilde{c}_D^2(k)]J_2 \quad (2.18)$$

la base introducida se relaciona con los armónicos esféricos de la forma:

$$J_0 = 4\pi Y_0^0(\theta_1, \phi_1) Y_0^0(\theta_2, \phi_2) \quad (2.19)$$

$$J_1 = \frac{4\pi}{3} Y_0^1(\theta_1, \phi_1) Y_0^1(\theta_2, \phi_2) \quad (2.20)$$

$$J_2 = \frac{4\pi}{3} \sum_{m=-1}^1 (-1)^m Y_m^1(\theta_1, \phi_1) - \frac{4\pi}{3} Y_{-m}^1(\theta_2, \phi_2) - Y_0^1(\theta_1, \phi_1) Y_0^1(\theta_2, \phi_2) \quad (2.21)$$

Así mismo, la solución de PY [39] para la función de correlación directa del fluido de esfera dura está dada por:

$$c_s(r, \eta) = \begin{cases} [A + Br + Cr^3] & \text{si } r \leq \sigma \\ 0 & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (2.22)$$

donde los coeficientes  $A, B$  y  $C$  están dados por:

$$A = -(1 + 2\eta)^2/(1 - \eta)^4, \quad B = 6\eta(1 + \frac{1}{2}\eta)^2/(1 - \eta)^4, \quad C = \frac{\eta}{2}A \quad (2.23)$$

A su vez, las funciones  $c_\Delta(k)$  y  $c_D(k)$  pueden ser escritas en términos de un parámetro acumulativo  $\kappa$  que queda determinado a través de la siguiente ecuación:

$$\frac{8\eta}{T^*} = \frac{(1 + 4\kappa\eta)^2}{(1 - 2\kappa\eta)^4} - \frac{(1 - 2\kappa\eta)^2}{(1 + \kappa\eta)^4} \quad (2.24)$$

al resolver la ecuación y evaluando, se obtiene:

$$c_\Delta(r, \eta) = \begin{cases} 2\kappa\{[A(2\kappa\rho) - A(-\kappa\rho)] + [B(2\kappa\rho) - B(-\kappa\rho)]r \\ + [C(2\kappa\rho) - C(-\kappa\rho)]r^3\} & \text{si } r \leq \sigma \\ 0 & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (2.25)$$

$$c_D(r, \eta) = \begin{cases} \frac{\kappa}{4}[2B(2\kappa\rho) + B(-\kappa\rho)]r + \frac{\kappa}{2}[2C(2\kappa\rho) + C(-\kappa\rho)]r^3 & \text{si } r \leq \sigma \\ \frac{\mu^2}{r^3} & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (2.26)$$

Utilizando las ec. (2.26) y (2.25) en (2.18) considerando la invarianza de la base en el espacio de Fourier y la correcta transformación de  $c_D$  y  $c_\Delta$  vía las transformaciones de Hankel (ec. 2.2.1), se obtienen las proyecciones en armónicos esféricos del factor estático de estructura. Esta aproximación para el factor de estructura estático del DHS es la comúnmente utilizada [40], por lo que es importante compararla con la aproximación HSPP, a continuación, en la figura 2.4 se presenta un escenario comparativo de la estructura obtenida con MSA y con la aproximación HSPP comparando el factor de estructura a fracción de empaquetamiento  $\eta = 0.4$  y a temperaturas reducidas  $T^* = 1$  y  $T^* = 0.2$ :

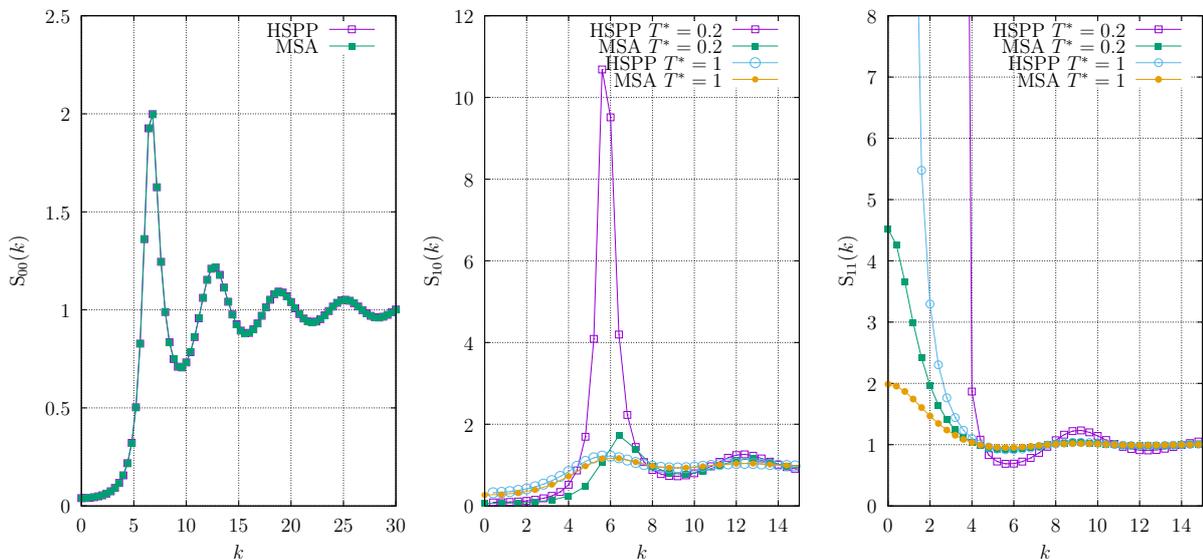


Figura 2.4: Proyecciones del factor de estructura estático del fluido de esferas duras dipolares con  $S_{00}(k)$  (panel de la izquierda),  $S_{10}(k)$  (en el centro) y  $S_{11}(k)$  (en el panel de la derecha). Comparación de la aproximación HSPP (símbolos abiertos) y MSA (símbolos rellenos) a temperaturas  $T^* = 0.2$  (cuadrados) y  $T^* = 1$  (círculos) para la fracción de empaquetamiento de  $\eta = 0.4$ .

En el primer panel de la figura anterior se muestra la proyección esféricamente simétrica  $S_{00}(k)$ , donde debido a la forma de aproximaciones (MSA Y HSPP) se observa el factor de estructura de esfera dura descrito bajo la aproximación de PY. Pasando al panel del medio, relativo a la proyección  $S_{10}(k)$  puede verse que las dos aproximaciones coinciden a temperatura  $T^* = 1$ , sin embargo al enfriar el sistema un orden de magnitud la proyección dada por la aproximación HSPP comienza a sobreestimar el valor del pico principal. Para la proyección  $S_{11}(k)$  se puede ver, que la aproximación HSPP para  $k < 5$  tiene una gran diferencia con la MSA respecto a los valores del correlador y para  $k > 5$  la aproximación HSPP muestra oscilaciones que en MSA no se presentan.

En esta sección se mostró la aproximación de MSA para DHS, la cual es la vía usual mediante la que se determina el factor de estructura estático del fluido de esferas duras di-

polares [40]. También se contrastó el resultado con el obtenido utilizando la aproximación HSPF, calculado en la sección anterior, con el fin de establecer un escenario cualitativo comparativo entre las dos teorías, que permitió discutir las características estructurales relevantes que revelan cada una de ellas.

# Capítulo 3

## Arresto dinámico del fluido dipolar

Finalmente, ilustraremos la utilidad y relevancia de los factores de estructura presentados en el capítulo anterior, considerando los resultados de la aproximación HSPP para la determinación del escenario físico general de arresto dinámico y vitrificación de un fluido dipolar. Para ello, por supuesto, emplearemos las teorías dinámicas antes mencionadas SCGLE y NE-SCGLE que, en general, requieren como insumo externo las proyecciones estructurales  $S_{lm}(k)$  ec.(2.6). Aunque el propósito de este trabajo no concierne a la discusión de propiedades dinámicas, es metodológicamente conveniente resumir brevemente las ecuaciones y conceptos fundamentales de ambas teorías para facilitar la interpretación de los resultados mostrados a continuación.

### 3.1. Teoría autoconsistente de la ecuación generalizada de Langevin para el fluido de esferas duras dipolares

La teoría SCGLE es un formalismo canónico que conduce a la determinación de ecuaciones de evolución de las funciones de dispersión intermedia (ISF por sus siglas en inglés),

las cuales caracterizan completamente la dinámica de un sistema coloidal dado. Tal y como en el caso de las propiedades estructurales, uno expande dichas funciones de dispersión en proyecciones de armónicos esféricos. En el caso concreto del fluido dipolar, y utilizando el sistema de referencia  $k$ -frame, denotamos a tales proyecciones de las ISFs como  $F_{lm}(k, t)$  y  $F_{lm}^S(k, t)$ . Las ecuaciones obtenidas en el marco de la teoría SCGLE pueden escribirse en términos de su transformada de Laplace (para consultar el desarrollo detallado se sugiere consultar [28]):

$$F_{lm}(k, z) = \frac{S_{lm}(k)}{z + \frac{k^2 D_T^0 S_{lm}^{-1}(k)}{1 + \Delta\zeta_T^*(z)\lambda_T^{lm}(k)} + \frac{l(l+1)D_R^0 S_{lm}^{-1}(k)}{1 + \Delta\zeta_R^0(z)\lambda_R^{lm}(k)}} \quad (3.1)$$

$$F_{lm}^s(k, z) = \frac{1}{z + \frac{k^2 D_T^0}{1 + \Delta\zeta_T^*(z)\lambda_T^{lm}(k)} + \frac{l(l+1)D_R^0}{1 + \Delta\zeta_R^0(z)\lambda_R^{lm}(k)}} \quad (3.2)$$

Donde  $D_R^0$  y  $D_T^0$  corresponden al coeficiente de difusión libre rotacional y traslacional respectivamente, mientras que  $\lambda_T(k) = 1/[1 + (\frac{k}{k_c})^2]$  con  $k_c = 2\pi \times 1.305$  y  $\lambda_R(k) = 1$ . Las funciones de fricción  $\Delta\zeta_\alpha^*(\tau)$  ( $\alpha = T, R$ ), que describen los efectos de memoria debido a interacciones directas, pueden escribirse como:

$$\Delta\zeta_T^*(t) = \frac{1}{3} \frac{D_T^0}{8\pi^3 \rho} \int d\mathbf{k} k^4 \sum_l [2l + 1] [1 - s_{l0}^{-1}(k)]^2 F_{l0}^s(k, t) F_{l0}(k, t) \quad (3.3)$$

$$\Delta\zeta_R^*(t) = \frac{1}{2} \frac{D_R^0 \rho}{8\pi^3 4 (4\pi)^2} \int d\mathbf{k} \sum_{lm} [2l + 1] h_{l0}^2(k) [A_{l,0m}]^2 [s_{lm}^{-1}(k)]^2 F_{lm}^s(k, t) F_{lm}(k, t) \quad (3.4)$$

Con  $A_{l,0m} \equiv [c_{lm}^+ \delta_{m+1, \underline{m}} + c_{lm}^- \delta_{m-1, \underline{m}}]$  y  $c_{lm}^\pm = \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)}$ .

Las ecuaciones (3.1), (3.2), (3.3) y (3.4) forman un conjunto autoconsistente y cerrado de ecuaciones, cuya solución permite conocer la evolución temporal de los correladores  $F_{lm}(k, t)$  y  $F_{lm}^s(k, t)$ , así como de las funciones de memoria. Como se ha mencionado ya, para obtener la solución (numérica) de estas ecuaciones diferenciales no lineales, es indispensable la determinación externa de las propiedades estructurales  $S_{lm}(k)$ , para lo cual emplearemos la aproximación HSPP antes discutida.

### 3.1.1. Transiciones de arresto usando la SCGLE

Una manera simple de caracterizar las propiedades de arresto dinámico de un sistema modelo, es la determinación de un diagrama de arresto [28], donde se identifica en el espacio de los parámetros macroscópicos las regiones donde el sistema en cuestión es ergódico, así como las regiones en donde el sistema sufre una transición hacia un estado metaestable y dinámicamente arrestado (o no ergódico).

Con este propósito, de las ecuaciones (3.1)-(3.4) es posible derivar los llamados parámetros de no ergodicidad, que, como se detalla en [30] pueden ser utilizados para determinar el diagrama de fases arrestadas de un fluido dipolar una vez que los insumos estáticos  $S_{00}(k)$ ,  $S_{10}(k)$  y  $S_{11}(k)$  son proporcionados. Concretamente, tales ecuaciones se obtienen de:

$$f_{lm}(k) \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{F_{lm}(k; t)}{S_{lm}(k)} \quad (3.5)$$

$$f_{lm}^s(k) \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} F_{lm}^s(k; t) \quad (3.6)$$

$$\Delta\zeta_\alpha^{*(\infty)} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \Delta_\alpha^*(t) \quad (3.7)$$

como resultado, uno obtiene las ecuaciones:

$$f_{lm}(k) = \frac{[S_{lm}(k)]\lambda_T^{lm}(k)\lambda_R^{lm}(k)}{S_{lm}(k)\lambda_T^{lm}(k)\lambda_R^{lm}(k) + k^2\gamma_T\lambda_R^{lm}(k) + l(l+1)\gamma_R\lambda_T^{lm}(k)} \quad (3.8)$$

$$f_{lm}^s(k) = \frac{\lambda_T^{lm}(k)\lambda_R^{lm}(k)}{\lambda_T^{lm}(k)\lambda_R^{lm}(k) + k^2\gamma_T\lambda_R^{lm}(k) + l(l+1)\gamma_R\lambda_T^{lm}(k)} \quad (3.9)$$

con los parámetros de orden definidos

$$\gamma_\alpha \equiv \frac{D_\alpha^0}{\Delta\zeta_\alpha^{*(\infty)}} \quad (3.10)$$

determinados por la solución de las siguientes ecuaciones

$$\frac{1}{\gamma_T} = \frac{1}{6\pi^2\rho} \int_0^\infty dk k^4 \sum_l [2l+1][1 - S_{l0}^{-1}(k)]^2 S_{l0}(k) f_{l0}^s(k) f_{l0}(k) \quad (3.11)$$

$$\frac{1}{\gamma_R} = \frac{1}{16\pi^2\rho} \int_0^\infty dk k^2 \sum_l [2l+1] [S_{l0}^{-1}(k) - 1]^2 S_{lm}^{-1}(k) f_{lm}^s(k) f_{lm}(k) A_{l,0m}^2 \quad (3.12)$$

Las soluciones de las ecuaciones (3.11), (3.12) permiten determinar la ergodicidad o la no ergodicidad de un estado caracterizado por ciertos parámetros macroscópicos, pues los estados completamente ergódicos son caracterizados por la condición de que los parámetros dinámicos de orden  $\gamma_T$  y  $\gamma_R$  son ambos infinitos. Cualquier otra solución posible de estas ecuaciones indican total o parcial pérdida de ergodicidad. Uno de los dos posibles casos donde hay pérdida de ergodicidad se da cuando  $\gamma_T$  es finito y  $\gamma_R = \infty$ , tal estado corresponde a un estado mezclado en el que los grados de libertad traslacionales se encuentran dinámicamente arrestados pero no los orientacionales. Un último escenario posible es el correspondiente al arresto dinámico total donde ambos parámetros de ergodicidad son infinitos, es decir  $\gamma_T = \infty$  y  $\gamma_R = \infty$ . Es importante notar que de acuerdo a las ecuaciones de ergodicidad (3.11) (3.12) el estado mezclado en el cual los grados de libertad orientacional están arrestados pero no los traslacionales es matemáticamente imposible, sin embargo tales restricciones podrían ser resultado de todas las aproximaciones y suposiciones empleadas en el desarrollo y construcción de la teoría.

La figura 3.1 ilustra el resultado de aplicar la metodología arriba descrita para el caso concreto de un fluido dipolar, utilizando la aproximación HSPP para determinar los insumos estructurales  $S_{00}(k)$ ,  $S_{10}(k)$  y  $S_{11}(k)$  que permiten resolver las ecuaciones (3.11) y (3.12). El espacio de estados, generado por la dupla  $(\eta, T^*)$ , puede dividirse en tres regiones. La región I, en donde la teoría SCGLE predice que el sistema permanece en equilibrio termodinámico, la región II en la que ambos parámetros de ergodicidad se vuelven finitos y por tanto, la dinámica asociada a los grados de libertad traslacional (GLT) y orientacional (GLO) permanece arrestada, y una región III correspondiente a estados mixtos, en donde solo la dinámica de los GLT muestra arresto dinámico (en la forma de un sistema de esfera duras, caracterizado por la línea verde discontinua) mientras que la dinámica de los GLO permanece ergódica (un estado comunmente denominado sólido plástico [27]).

Cabe mencionar que este escenario físico ha sido cualitativa y semicuantitativamente validado por simulaciones de dinámica molecular [29].

Características físicas importantes de las líneas que separan las distintas regiones pueden ser remarcadas a través de los parámetros de no ergodicidad detallados arriba, sin embargo tal discusión está fuera del alcance de este trabajo, pudiendo consultarse en [28],[27]. Es de resaltar que la topología general de este diagrama de arresto dinámico es idéntica al diagrama correspondiente al uso de la aproximación MSA [30].

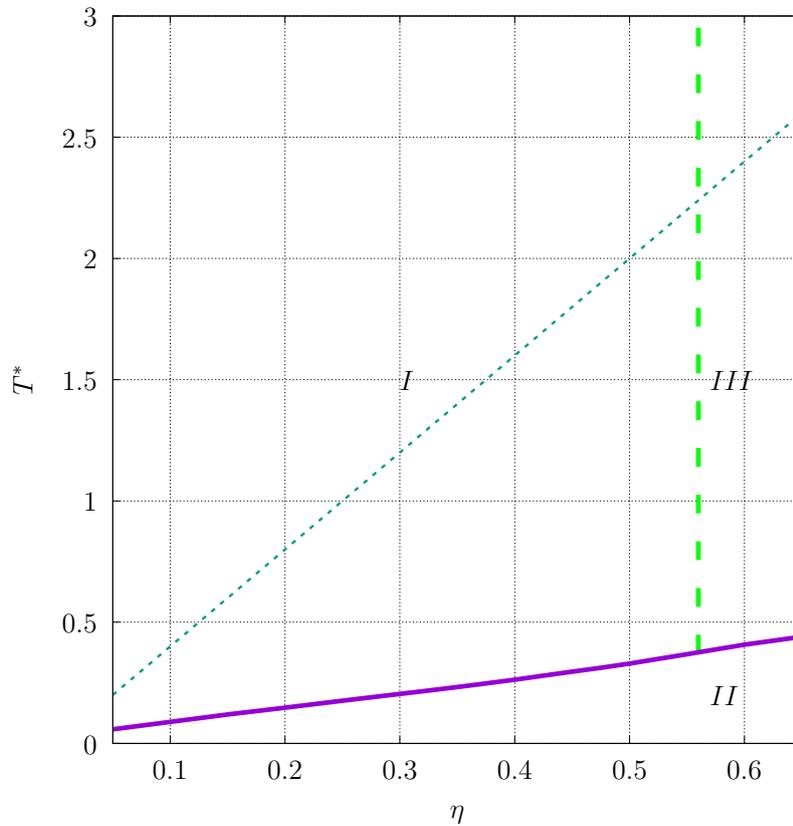


Figura 3.1: Diagrama de arresto del sistema de esferas duras dipolares con insumos estructurales determinados por la aproximación HSPP con el parámetro  $k_c$  de la teoría SCGLE ajustado al valor  $2\pi \times 1.305$ . Las tres regiones mostradas corresponden a: I) Región de estados ergódicos, II) Región de arresto dinámico total, III) Región de estados mixtos, con arresto traslacional pero no orientacional.

Al haber determinado el diagrama de arresto del sistema de esferas duras dipolares, utilizando como insumo estructural los obtenidos con la aproximación HSPP, un hecho interesante y novedoso, es la detección de una región que sugiere una inestabilidad termodinámica (Línea punteada delgada azul de la fig. 3.1) que puede observarse a través del comportamiento de la componente  $S_{11}(k)$ , determinada al evaluar las componentes del factor de estructura en  $k = 0$  en todo el espacio termodinámico  $(\eta, T^*)$  y explorando el punto de cambio de signo de tal función, lo cual está relacionado con la compresibilidad isotérmica del sistema. Esta característica no es observada en la aproximación MSA que, al basarse en la aproximación de PY, está impedida para caracterizar transiciones de fase. Esto sugiere que la aproximación HSPP podría ser utilizada para investigar fenómenos de descomposición espinodal interrumpida empleando la teoría NE-SCGLE, tal y como se ha hecho para sistemas atractivos [35] y que discutimos brevemente a continuación.

En resumen, en esta sección se expuso brevemente la teoría SCGLE, también se formularon las ecuaciones correspondientes a los parámetros que de ergodicidad, las cuales son las herramientas mediante las cuales fue posible calcular el diagrama de arresto correspondiente al sistema de DHS. El diagrama de arresto se calculó utilizando como único insumo estructural el obtenido de aplicar la aproximación HSPP, revelando con ello un escenario físico característico de esta aproximación y topológicamente consistente con otros determinados con MSA [28].

## **3.2. Versión fuera de equilibrio de la teoría autoconsistente de la ecuación generalizada de Langevin para el fluido de esferas duras dipolares**

Por último, mostraremos cómo los mismos insumos estructurales determinados vía la aproximación HSPP pueden ser utilizados en la versión de no equilibrio de la teoría autoconsistente de la ecuación generalizada de Langevin (NE-SCGLE) desarrollada ori-

ginalmente para sistemas esféricos [48] y generalizado a no esféricos en [28]. El objetivo fundamental de la teoría NE-SCGLE es predecir la respuesta de un sistema líquido ante su manipulación térmica y mecánica, con especial énfasis en describir esa respuesta cuando el protocolo de manipulación arroja al líquido a una región metastable de arresto dinámico, tal y como las regiones II y III mostradas en la Figura 3.1, predichas con la teoría SCGLE.

La teoría NE-SCGLE provee de un conjunto de ecuaciones que describen la respuesta del fluido en términos de la evolución temporal de las propiedades estructurales y dinámicas antes mencionadas, una vez que se efectúa la manipulación de parámetros macroscópicos del sistema, específicamente, enfriamientos instantáneos isocóricos y compresiones isotérmicas. Para más detalles, el lector es referido a [29]. Una ventaja significativa que justifica el empleo de esta teoría, mucho más robusta en la descripción de fenómenos de arresto dinámico y vitrificación, es su capacidad para revelar características inherentes de todo estado vítreo, como el añejamiento de las propiedades estructurales y dinámicas al transcurrir el tiempo.

Como ya se ha mencionado, teorías como MCT y SCGLE son capaces de describir las propiedades dinámicas de líquidos cerca de condiciones de arresto dinámico, pero aún en equilibrio termodinámico. Una consecuencia no menor de ese hecho es su incapacidad para describir fenómenos fuera de equilibrio tales como el añejamiento de las propiedades estructurales referidas anteriormente. Por tanto, mostramos aquí que esta teoría, complementada con el insumo estructural determinado en el capítulo anterior, provee también de un escenario físico complejo y que caracteriza las diferentes transiciones vítreas del fluido dipolar.

### 3.2.1. Transiciones de arresto usando la versión fuera de equilibrio de la SCGLE

Tal y como en el caso de la teoría SCGLE, la teoría NE-SCGLE permite obtener diagramas de arresto dinámico a través de sus soluciones asintóticas. Cómo se mostró en la sección anterior, dichos diagramas describen en términos generales el escenario físico de arresto dinámico de un fluido dipolar una vez que los insumos estructurales  $S_{00}(k)$ ,  $S_{10}(k)$  y  $S_{11}(k)$  son proporcionados. A continuación se presenta el resultado de la aplicación del formalismo de la NE-SCGLE para la determinación de un diagrama de arresto tras haber sido alimentada con la aproximación HSPD discutida en el capítulo anterior.

En el contexto de la teoría NE-SCGLE, la determinación de evolución temporal de las propiedades estructurales y dinámicas de un fluido dipolar sometido específicamente a enfriamientos isocóricos instantáneos, puede realizarse a través de la solución del siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{\partial S_{lm}(k; t)}{\partial t} = -2[k^2 D_0^T b^T(t) + l(l+1)D_0^R b^R(t)]\varepsilon_{lm}^f(k)[S_{lm}(k; t) - 1/\varepsilon_{lm}^f(k)] \quad (3.13)$$

con las movilidades traslacionales y rotacionales dadas por:

$$b^T = [1 + \int_0^\infty d\tau \Delta\zeta_T^*(\tau; t)] \quad (3.14)$$

$$b^R = [1 + \int_0^\infty d\tau \Delta\zeta_R^*(\tau; t)] \quad (3.15)$$

definidas en términos de las fricciones traslacionales y rotacionales que pueden escribirse como:

$$\Delta\zeta_T^*(\tau; t) = \frac{1}{3} \frac{D_T^0}{(2\pi)^3 \rho} \int d\mathbf{k} k^2 \sum_l [2l+1][1 - S_{l0}(k)^{-1}]^2 F_{l0}^s(k, \tau; t) F_{l0}(k, \tau; t) \quad (3.16)$$

$$\Delta\zeta_R^*(\tau; t) = \frac{1}{8} \frac{\rho D_R^0}{(2\pi)^3 (4\pi)^2} \int d\mathbf{k} \sum_l [2l+1] h_{l0}(k; t)^2 [A_{l;0m}]^2 [S_{lm}^{-1}(k; t)]^2 F_{l0}^s(k, \tau; t) F_{l0}(k, \tau; t) \quad (3.17)$$

En estas ecuaciones,  $F_{lm}(k, \tau; t)$  son las proyecciones de las ISFs, no estacionarias y dependientes tanto del tiempo de correlación  $\tau$ , y del tiempo de espera  $t$  (similarmente para la parte *self*)  $F_{lm}^s(k, \tau; t)$ , las cuales en el espacio de Laplace toman la forma:

$$F_{lm}(k, z; t) = \frac{S_{lm}(k, t)}{z + \frac{k^2 D_T^0 S_{lm}^{-1}(k, t)}{1 + \Delta \zeta_T^*(z, t) \lambda^{lm}(k, t)} + \frac{l(l+1) D_R^0 S_{lm}^{-1}(k, t)}{1 + \Delta \zeta_R^*(z, t) \lambda_R^{lm}(k, t)}} \quad (3.18)$$

$$F_{lm}^s(k, z; t) = \frac{1}{z + \frac{k^2 D_T^0}{1 + \Delta \zeta_T^*(z, t) \lambda^{lm}(k, t)} + \frac{l(l+1) D_R^0}{1 + \Delta \zeta_R^*(z, t) \lambda_R^{lm}(k, t)}} \quad (3.19)$$

Una de las posibles soluciones estacionarias para la ecuación (3.13) corresponde al caso en donde el factor  $[S_{lm}(k; t) - 1/\varepsilon_{lm}^f(k)]$  es igual a cero, lo que indica que  $S_{lm}(k; t)$  es capaz de alcanzar su valor correspondiente de equilibrio, representado aquí por la función  $\mathcal{E}_{lm}^f(k)$  y que está definida como las proyección en armónicos esféricos de la segunda derivada funcional de la energía libre, es decir las funciones  $\mathcal{E}_{00}^f(k)$ ,  $\mathcal{E}_{10}^f(k)$  y  $\mathcal{E}_{11}^f(k)$  que corresponden a los insumos estructurales que determinamos con la aproximación HSPP. La segunda clase de soluciones estacionarias puede encontrarse cuando las funciones  $b^T(t)$  y/o  $b^R(t)$  se anulan y las proyecciones del factor de estructura alcanzan un valor que no corresponde al de equilibrio y que depende del protocolo de preparación del sistema.

Para resolver la ecuación (3.13), es necesario introducir las variables:

$$u_T(t) = \int_0^t b_T(t') dt'$$

$$u_R(t) = \int_0^t b_R(t') dt'$$

donde  $t$  debe cumplir relaciones muy específicas descritas detalladamente en [28]. Al reescribir y resolver (3.13) el factor de estructura correspondiente al estado final queda:

$$S(k; t) = S^*(k; u_T(t), u_R(t)) = S_{lm}^i(k) e^{-(\alpha_{lm}(k)u_T + \beta_{lm}(k)u_R)} + \varepsilon_{lm}^f(k; T_f^*)^{-1} [1 - e^{-(\alpha_{lm}(k)u_T + \beta_{lm}(k)u_R)}] \quad (3.20)$$

con

$$\alpha_{lm}(k) = 2k^2 D_T^0 \varepsilon_{lm}(k; T_f) \quad (3.21)$$

$$\beta_{lm}(k) = l(l+1)D_R^0 \varepsilon_{lm}(k; T_f) \quad (3.22)$$

donde  $S_{lm}^i(k) = S_{lm}^*(k; u_T = 0, u_R = 0)$  representa una condición inicial arbitraria. La expresión en (3.20) interpola  $S_{lm}^*(k; u_T, u_R)$  entre el valor inicial  $S_{lm}^i(k)$  y el valor de la propiedad termodinámica  $[\varepsilon_{lm}^f(k)]^{-1}$  en el estado final caracterizado por la temperatura final del enfriamiento  $T_f^*$ .

Para determinar si el sistema sometido a un enfriamiento instantáneo dado ha de alcanzar el equilibrio, retomamos las ecuaciones (3.11) y (3.12) correspondientes a los parámetros de ergodicidad en la versión de equilibrio resaltando que ahora el input estructural será de la forma  $S_{lm}(k; u_T, u_R)$  por lo que en la versión fuera de equilibrio de la SCGLE, los parámetros de ergodicidad  $\gamma_\alpha$  serán dados para cada  $u_T$  y  $u_R$ , entonces la vía por la cual se ha de determinar el diagrama de arresto bajo el formalismo de la NE-SCGLE será resolviendo las siguientes ecuaciones:

$$\frac{1}{\gamma_T} = \frac{1}{6\pi^2\rho} \int_0^\infty dk k^4 \sum_l [2l+1] [1 - S_{l0}^{-1}(k; u_T, u_R)]^2 \quad (3.23)$$

$$S_{l0}(k; u_T, u_R) f_{l0}^s(k; u_T, u_R) f_{l0}(k; u_T, u_R)$$

$$\frac{1}{\gamma_R} = \frac{1}{16\pi^2\rho} \int_0^\infty dk k^2 \sum_l [2l+1] [S_{l0}^{-1}(k; u_T, u_R) - 1]^2 \quad (3.24)$$

$$S_{lm}^{-1}(k; u_T, u_R) f_{lm}^s(k; u_T, u_R) f_{lm}(k; u_T, u_R) A_{l;0m}^2$$

tal y como es para el caso de la SCGLE, el sistema permanecerá ergódico si  $\gamma_\alpha(u_T, u_R) = \infty$  para  $0 < u_T < \infty$  y  $0 < u_R < \infty$ . Si en vez de ello existen valores finitos  $u_T^a, u_R^a$  de los parámetros  $u_T, u_R$  tal que  $\gamma_\alpha$  permanece finito solamente dentro de  $0 < u_T < u_T^a$  y  $0 < u_R < u_R^a$ , el sistema no se equilibrará y se volverá arrestado en sus grados de libertad traslacional ( $\alpha = T$ ) o rotacional ( $\alpha = R$ ) según sea el caso, con el factor de estructura dado por  $S_{lm}^a(k)$ .

$$S_{lm}^a(k) = S_{lm}^*(k; u_T^a, u_R^a) = S_{lm}^i(k) e^{-(\alpha_{lm}(k)u_T^a + \beta_{lm}(k)u_R^a)} + \varepsilon_{lm}^f(k; T_f^*)^{-1} [1 - e^{-(\alpha_{lm}(k)u_T^a + \beta_{lm}(k)u_R^a)}] \quad (3.25)$$

Como resultado de aplicar la metodología recién descrita, se obtiene el diagrama de arresto dinámico mostrado en la figura 3.2. Metodológicamente, procedemos como sigue: elegimos una temperatura suficientemente alta para garantizar que el sistema está en un estado ergódico y realizamos enfriamientos isocóricos a diferentes temperaturas finales. Los parámetros de ergodicidad de no equilibrio nos indican entonces, cuándo el estado final del protocolo de enfriamiento corresponde a un estado ergódico (cuadros vacíos en la Fig. 3.2) y cuándo a un estado no ergódico (cuadros sólidos en la misma figura). De esta manera, podemos determinar las regiones de arresto del fluido dipolar. Por referencia, en la misma figura hemos considerado nuevamente el resultado obtenido con la teoría SCGLE (mostrado en líneas, como en la Figura 3.1).

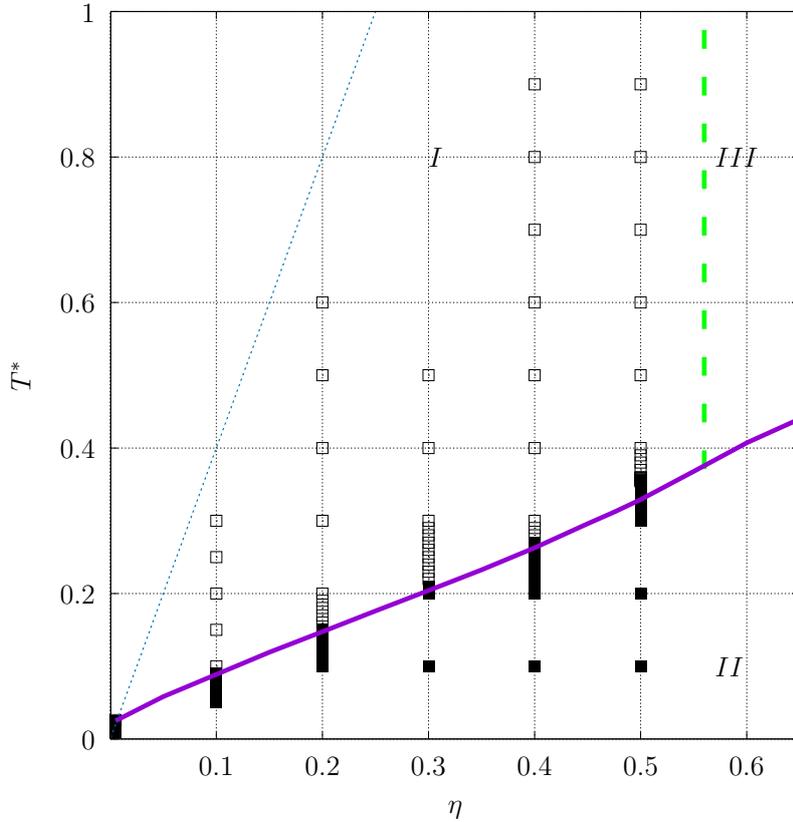


Figura 3.2: Diagramas de arresto determinados con las versiones de equilibrio y fuera de equilibrio de la SCGLE para el líquido de DHS con insumo estructural dado por la aproximación HSPP. Los cuadros vacíos representan enfriamientos isocóricos instantáneos cuyo estado final es de equilibrio, mientras que los cuadrados rellenos representan estados finales de no equilibrio

Se ha obtenido tras la aplicación de la teoría NE-SCGLE un diagrama de arresto consistente y con la misma información respecto física respecto al determinado mediante la teoría SCGLE.

Recapitulando, en esta sección se describieron concisamente los elementos principales de la NE-SCGLE y de la forma en la que es posible determinar un diagrama de arresto en el marco de esta teoría, posteriormente se calculó un diagrama de arresto utilizando

como insumo el factor de estructura estático dado por la aproximación HSPP. Es importante resaltar que el objetivo de este capítulo consistió en ilustrar la aplicabilidad de la estructura obtenida en el segundo capítulo, no de realizar un análisis dinámico y de no equilibrio exhaustivo, sin embargo es valioso resaltar que se obtuvo un diagrama de arresto consistente con el calculado a partir de la versión de equilibrio de la SCGLE, lo cual sugiere que la aproximación HSPP posee una amplia aplicabilidad en la dinámica y en procesos fuera del equilibrio, así como en su posible generalización a otra clase de sistemas anisotrópicos.

# Capítulo 4

## Conclusiones y perspectivas

En este trabajo, hemos caracterizado la estructura estática de un fluido dipolar en términos de las proyecciones en armónicos esféricos del factor de estructura estático. Dichas componentes fueron determinadas explícitamente utilizando dos aproximaciones diferentes: la aproximación de esfera dura con perturbación y la aproximación de campo medio. Ambas rutas fueron discutidas y comparadas, poniendo énfasis en sus similitudes y diferencias más importantes a nivel de las funciones de correlación resultantes  $S_{00}(k)$ ,  $S_{10}(k)$  y  $S_{11}(k)$ .

En el régimen de altas temperaturas, ambas aproximaciones parecen conducir al mismo escenario físico, aunque mostrando diferencias cualitativas y cuantitativas que fueron puntualizadas en nuestro estudio. La más importante de estas diferencias fue observada en el comportamiento de la componente  $S_{11}(k)$  para valores pequeños del vector de onda  $k$ . Esta función de correlación estructural es de especial interés pues, junto con la componente  $S_{10}(k)$ , está explícitamente asociada a los grados de libertad orientacionales, esto es, a los efectos producidos por las interacciones dipolares.

Así mismo, los resultados de la aproximación de esfera dura con perturbación fueron comparados contra resultados similares obtenidos a través de simulaciones computacionales, específicamente, de dinámica de Langevin. Aunque se observaron algunas tendencias

cualitativamente similares, encontramos también diferencias cualitativas y cuantitativas significativas, ello invita a realizar una exploración más exhaustiva de los alcances de esta aproximación. Tal caracterización, sin embargo, está fuera del alcance de este trabajo y será reportada en el futuro.

Para ilustrar la utilidad y relevancia de la contribución presentada en este trabajo, utilizamos los insumos estructurales otorgados por la aproximación de esfera dura con perturbación para la determinación del diagrama de arresto dinámico en el contexto de la teoría de la ecuación generalizada de Langevin, así como través de su extensión a condiciones genuinas de no equilibrio. Por un lado, mostramos que dicho ejercicio conduce a un escenario físico completamente consistente con el que puede obtenerse utilizando la aproximación esférica media. Así mismo, mostramos que las dos teorías dinámicas conducen en esencia a la misma topología del diagrama de arresto en el espacio de estados macroscópicos. De esta forma, queda justificado parcialmente el uso de aproximaciones tan simples como la expuesta en esta tesis para el uso de ambas teorías en la descripción de sistemas dipolares. No hay razones para pensar que una metodología similar no pueda ser aplicable a sistemas con momentos multipolares de orden mayor.

Más allá de la consistencia de varios de nuestros resultados y también de las diferencias enumeradas a lo largo del mismo, un hecho de suma relevancia científica es la aparente capacidad de la aproximación de esfera dura con perturbación para detectar inestabilidades termodinámicas, expresada a nivel de una de las proyecciones en armónicos esféricos para el caso del fluido dipolar. Esta característica, que por construcción está definitivamente fuera del alcance de la aproximación esférica media, ha sido previamente encontrada en el estudio de sistemas atractivos y tiene un significado crucial en el estudio de los procesos de formación de vidrios atractivos y geles como consecuencia de descomposición espinodal interrumpida, en donde la teoría NE-SCGLE ha mostrado una destacada capacidad para revelar las huellas digitales más fundamentales de dichos procesos. Así, la expectativa más grande a futuro es que el presente trabajo de investiga-

ción sienta las bases y pavimente el camino para realizar una caracterización exhaustiva de fenomenología similar en sistemas multipolares o con interacciones direccionales más complejas, por ejemplo, partículas Janus.

# Bibliografía

- [1] Shankar, S. S. et al . Biological synthesis of triangular gold nanoprisms. *Nature Mater.* **3**, 482 (2004).
- [2] Bansal, V., Sanyal, A., Rautaray, D., Ahmad, A. Sastry, M. *Adv. Mater.* **17**, 889 (2005).
- [3] Brown, S., Sarikaya, M. Johnson. *J. Mol. Biol.* **299**, 725 (2000).
- [4] S. C. Glotzer and M. J. Solomon, Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures, *Nat. Mater.*, **6**, 8 (2007).
- [5] Zhang, Q. F.; Savagatrup, S.; Kaplonek, P.; Seeberger, P. H.; Swager, T. M. *ACS Cent. Sci.* **3**, (2017).
- [6] A. Walther and A. H. E. Muller, Janus particles, *Soft Matter.* **4**, 4 (2008).
- [7] S. C. Glotzer. *Science* **306**, 5695 (2004).
- [8] K. P. Velikov, C. G. Christova, R. P. A. Dullens and A. van Blaaderen. *Science* **296**, 5565 (2002).
- [9] A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, M. G. Nikolaidis, M. Marquez, A. R. Bausch and D. A. Weitz. *Science.* **298**, 5595 (2002).
- [10] A. P. Hynninen, J. H. J. Thijssen, E. C. M. Vermolen, M. Dijkstra and A. Van Blaaderen. *Nat. Mater.* **6** 3 (2007).

- [11] Yu, C. Q.; Zhang, J.; Granick, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014).
- [12] Soyka, F.; Zvyagolskaya, O.; Hertlein, C.; Helden, L.; Bechinger . *Phys. Rev. Lett.* **101**, 208301 (2008).
- [13] A. Goyal, C. K. Hall, and O. D. Velev. *Phys. Rev. E* . **77**, 031401 (2008).
- [14] B. Groh and S. Dietrich *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2892 (1996).
- [15] A. Walther and A. H. E. Muller. *Chemical Reviews.* **113** 5194 (2013).
- [16] G.M. Range and S. H. L. Klapp, *Phys. Rev. E* **70**, 061407 (2004).
- [17] S. Jäger and S.H.L. Klapp, *Soft Matter.***7**, 6606 ( 2011).
- [18] H. Schmidle, C.K. Hall, O.D. Velev and S.H.L. Klapp, *Soft Matter.* **8**, 1521-1531 (2012).
- [19] A. Goyal, C. Hall and O. Velev, *Phys. Rev. E* **77**, 031401 (2007).
- [20] A. Goyal, C. Hall and O. Velev, *J. Chem. Phys.* **133**, 064511 (2009).
- [21] A. Goyal, C. Hall and O. Velev, *Soft Matter* **6** 480- 4084 (2010).
- [22] S. M. Gatica, M. W. Cole and D. Velegol. *Nano Lett.*, **5** 1, (2005).
- [23] E. Kim, K. Stratford, R. Adhikari and A. E. Cates. *Langmuir*, **24** 13, (2008).
- [24] A. J. Liu and S. R. Nagel. *Nature*, **396**6706, (1998)
- [25] R. Blaak, M. Miller and J.-P. Hansen, *Europhys. Lett.* **78** 26002, (2007).
- [26] R. Blaak, M. Miller, C. Lumb and J.-P. Hansen, *J. Chem. Phys.*, **130**, 114507 (2009).
- [27] R. Schilling and T. Scheidsteiger. *Phys. Rev. E* **56**, 2932 (1997).

- [28] L. F. Elizondo-Aguilera, P. F. Zubieta Rico, H. Ruiz-Estrada, and O. Alarcón-Waess. *Phys. Rev. E.* **90**, 052301 (2014).
- [29] L. F. Elizondo-Aguilera, E. Cortés-Morales, P. F. Zubieta-Rico, M. Medina-Noyola, R. Castañeda-Priego, T. Voigtmann and G. Pérez-Ángel. *Soft matter* **16**, 170-190 (2020).
- [30] L. F. Elizondo-Aguilera, E. Cortés-Morales, P. F. Zubieta-Rico, M. Medina-Noyola, R. Castañeda-Priego, T. Voigtmann and G. Pérez-Ángel. *J. Chem. Phys.* **152**, 204501 (2020).
- [31] H. Callen, *Thermodynamics*, John Wiley, New York(1960).
- [32] D. A. McQuarrie *Statistical Mechanics*, Harper & Row (New York, 1973).
- [33] Rowlinson, J. S. *Reports on Progress in Physics*, **28**, 169, (1965).
- [34] C. G. Gray and K. E. Gubbins, *Theory of Molecular Fluids*, Clarendon, Oxford, Vol.1 (1984).
- [35] J. M. Olais-Govea, L. López-Flores, and M. Medina-Noyola, *J. Chem Phys.* **143**, 174505 (2015).
- [36] G. Arfken. *Mathematical Methods for Physicists* Academic Press, Inc., San Diego, Third edition, (1985).
- [37] A. R. Edmonds *Angular Momentum in Quantum Mechanics* Princeton University Press, (1957).
- [38] R. V. Sharma and K. C. Sharma, *Physica A* **89**, 213 (1977).
- [39] M.S. Wertheim, *Phys. Rev. Letters* **10**, 321 (1963).
- [40] M. S. Wertheim, *J. Chem. Phys.* **55**, 4291 (1971).

- [41] D.W. Jepsen, J. Chem. Phys. **44**, 744 (1966).
- [42] E. Cortés Morales and M. Medina-Noyola, Ph.D degree thesis, IFUASLP (2019).
- [43] G. Stell, *the equilibrium theory of classical fluids*, edited by H.L. Frisch and J.L. Lebowitz (Benjamin, New York, 1964) Curr. Opin. Colloid Interface Sci. **7**, 218 (2002).
- [44] L. Yeomans-Reyna and M. Medina-Noyola. Phys. Rev. E **64**, 066114, (2001).
- [45] L. Yeomans-Reyna, M.A. Chávez-Rojo, P.E. Ramírez-González, R. Juárez-Maldonado, M. Chávez-Páez, and M. Medina-Noyola. Phys. Rev. E **76** 041504 (2007).
- [46] Percus J. K. and Yevick G. J., Phys. Rev., **110** (1957).
- [47] Gotze W. J. Phys. Condens. Matter **11** A1 (1999).
- [48] P. E. Ramírez-González and M. Medina-Noyola, Phys. Rev. E **82**, 061503 (2010).
- [49] P. E. Ramírez-González and M. Medina-Noyola, Phys. Rev. E **82**, 061504 (2010).
- [50] L. E. Sánchez-Díaz, P. E. Ramírez-González and M. Medina-Noyola, Phys. Rev. E **87**, 052306 (2013).
- [51] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan, Phys. Rev. Lett. **71**, 173 (1993).
- [52] J. F. M. Lodge and D. M. Heyes, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **93**, 437 (1997).
- [53] V. Testard, L. Berthier, and W. Kob, J. Chem. Phys. **140**, 164502 (2014).
- [54] G. Foffi, C. De Michele, F. Sciortino, and P. Tartaglia, J. Chem. Phys. **122** ,224903 (2005).
- [55] K. L. Ngai, D. Prevosto, S. Capaccioli and C. M. Roland, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 244125 (2008).

[56] Th. Voigtmann, Europhys. Lett. **96**, 36006 (2011).

[57] C P. Royall et al, J. Phys.: Condens. Matter **30** 363001 (2018).