

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
INSTITUTO DE FÍSICA

ARRESTO DINÁMICO EN LÍQUIDOS CON
COMPETENCIA DE INTERACCIONES

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:
ANA GABRIELA CARRETAS TALAMANTE

DIRECTORES DE TESIS:
DR. MAGDALENO MEDINA NOYOLA
DR. EDILIO LÁZARO LÁZARO

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P., MÉXICO A 17 DE ENERO DE 2022



Arresto Dinámico en Líquidos con
Competencia de Interacciones por Ana
Gabriela Carretas Talamante se distribuye
bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-CompartirIgual
4.0 Internacional](#).

*seems you're coming on
breathe a little deeper, should you need to come undone
and let those colors run*

Resumen

La presente tesis contiene el primer estudio teórico de las fases arrestadas de no-equilibrio para un modelo de líquido coloidal con competencia de interacciones atractivas de corto alcance y repulsivas de largo alcance (SALR). En la vida cotidiana esta fenomenología está presente en sistemas cargados formadores de geles y vidrios, materiales cuyas propiedades no pueden ser descritas por la actual teoría termodinámica estadística. La metodología utilizada hace uso de una aproximación de campo medio para determinar las propiedades estructurales de un líquido cuyo potencial interacción es descrito por un término de esfera dura más una doble Yukawa (HSDY). Basándonos en el marco teórico propuesto por la, así llamada, teoría autoconsistente de la ecuación generalizada de Langevin en su versión de no-equilibrio (NE-SCGLE), hemos sido capaces de identificar las fronteras donde la formación de estructuras amorfas de no-equilibrio ocurren. Por último, comenzamos el estudio de las propiedades estructurales y dinámicas de no-equilibrio en líquidos SALR. En conclusión, este trabajo contribuye en la comprensión de la evolución estructural de no-equilibrio en sistemas formadores de geles y vidrios, y deja cimentadas las bases para continuar el estudio de las propiedades dinámicas utilizando los fundamentos planteados por la teoría NE-SCGLE.

Índice general

1. Introducción	7
2. Conceptos Generales	11
2.1. Termodinámica de sistemas en equilibrio.	11
2.2. Teoría termodinámica de fluctuaciones.	13
2.3. Diagrama de fases	16
3. Factor de estructura y propiedades termodinámicas de equilibrio en líquidos con competencia de interacciones.	18
3.1. Modelo de esfera duras más una doble Yukawa (HS+DY)	18
3.1.1. Función de correlación directa	19
3.1.2. Diagrama de fases	21
4. Teoría de la materia fuera de equilibrio	25
4.1. Las ecuaciones fundamentales de la teoría NE-SCGLE.	25
4.2. Parámetros de orden dinámico	27
5. Arresto dinámico para líquidos con competencia de interacciones	30
5.1. Transiciones de arresto dinámico utilizando la teoría NE-SCGLE	30
6. Conclusiones y perspectivas	34
Appendices	35
A. Factor de estructura y propiedades termodinámicas para los potenciales HS y HSAY	36
A.1. Modelo de esferas duras (HS)	36
A.1.1. Función de correlación directa	36
A.1.2. Factor de estructura	37
A.2. Modelo de esferas duras más Yukawa Atractiva (HS+AY)	38
A.2.1. Función de correlación directa	39

A.2.2. Diagrama de fases	40
A.3. Modelo de esferas duras más Yukawa Repulsiva (HS+RY)	43
A.3.1. Correspondencia entre MP y HS+RY	43
A.4. Modelo Primitivo y Aproximación Esférica Media	43
A.5. HS+RY efectivo: Funcionamiento del programa	45
B. Segundo coeficiente del virial	47
B.1. Modelo HS+AY	47
B.1.1. Segundo coeficiente del virial	48

Índice de figuras

2.1.	Diagrama de fases esquemático en el plano $T - \rho$ (siendo $\rho \equiv n\sigma^{-3}$) para un líquido con interacciones atractivas y repulsivas, donde F es la fase fluida, L es la fase líquida, S la fase sólida y V la fase gaseosa (vapor) [1].	16
3.1.	Factor de estructura para el sistema HSDY con $Z_1 = 2.0$, $K_2 = 0.5$ y $Z_2 = 0.5$, a) fijando $\phi = 0.15$ y variando T ; b) fijando $T = 0.4$ y variando ϕ	20
3.2.	Diagrama de fases para el sistema HSDY, mostrando las curvas λ y espinodal para diferentes valores de K_2 . (a) $K_2 = 0.05$, (b) $K_2=0.5$	22
3.3.	Comportamiento del factor de estructura para los parámetros $Z_1 = 2$, $Z_2 = 0.5$, a una fracción de volumen fija, $\phi = 0.2$ y temperaturas próximas a la Temperatura Crítica de la línea λ , $T_c = 0.3454$ (la escala es log-log). En el recuadro de ésta figura se muestra la trayectoria seguida, los colores de los símbolos y las líneas se corresponden.	23
3.4.	Factor de estructura en bajas densidades.	23
5.1.	Diagrama de fases para los parámetros $Z_1 = 2$, $K_2 = 0.5$, $Z_2 = 0.5$. Podemos distinguir entre las distintas regiones termodinámicas.	31
5.2.	Dependencia de $u_a^{-1}(T)$ (línea sólida) y de $\gamma_a^{-1}(T)$ (línea discontinua) con respecto a la temperatura final T_f para un proceso de enfriamiento instantáneo a una fracción de volumen fija $\phi = 0.2$ y desde (a) una temperatura inicial fija $T^{(i)} = 4$, y (b) $T^{(i)} = 0.4$. La flecha naranja discontinua en el recuadro de ésta figura sirve como representación esquemática de este enfriamiento isocórico.	32
A.1.	Factor de estructura para el modelo de esferas duras a distintas fracciones en volumen.	38
A.2.	Factor de estructura para el modelo HSAY con $T = 0.85$ y $Z_1 = 2.0$ a distintas fracciones en volumen.	40
A.3.	Curva espinodal para distintos valores de Z_1	41
A.4.	Inverso del factor de estructura para el modelo HSAY con diferentes temperaturas, ilustrando la divergencia en el vector de onda $k = 0$	42
B.1.	$B_2^*(T^*)$ de HS+AY para distintos valores de z	48

Capítulo 1

Introducción

El estudio de suspensiones coloidales es de gran interés científico y tecnológico, debido a su aplicabilidad en diferentes industrias, tales como la de alimentos, cosméticos y, por supuesto, materiales (geles, vidrios metálicos, plásticos, etc.). En la misma escala de longitud y de tiempo, las soluciones de proteínas y polímeros han cobrado gran interés, debido a las múltiples fases que pueden presentar, tales como separación líquido-líquido [2, 3], formación de agregados [4, 5], cristalización [6, 7], entre otras. Sin embargo, sistemas como estos son extremadamente complejos, ya que se tienen que tomar en cuenta múltiples tipos de interacción: entre moléculas, con el solvente o si se añaden sales. Es por esta razón que no hay un modelo de potencial de interacción exacto, y la comunidad científica internacional tiene décadas haciendo un esfuerzo colectivo para poder describir lo mejor posible a estos sistemas a partir de experimentos, métodos de simulación computacional y/o teóricamente. Así, caracterizar y controlar el panorama termodinámico de dichas soluciones es de gran impacto, no solo por la contribución al acervo de conocimiento científico, sino por su utilidad en muchas áreas de la ingeniería, medicina y farmacéutica [8].

En este contexto, resaltan por su interés práctico y fundamental, los sistemas en los cuales las partículas interactúan entre sí a través, simultáneamente, de fuerzas repulsivas y atractivas, como ocurre entre partículas coloidales en suspensión acuosa, donde las repulsiones de origen electrostático compiten con las fuerzas atractivas de van der Waals, tal como lo describieron a mediados del siglo pasado Derjaguin, Landau, Verwey y Oberbeek [9]. El acrónimo DLVO, formado con las iniciales de estos investigadores, está asociado al potencial efectivo entre estas partículas, que ellos determinaron era la suma de estas dos interacciones opuestas, causantes de la estabilidad de suspensiones coloidales como la leche, las pinturas, etc., o de su degradación por fenómenos de agregación, coagulación, o gelación. El resultado final de tales procesos irreversibles, es generalmente un material amorfo fuera de equilibrio, cuya comprensión teórica queda fuera del alcance de las metodologías actuales de la física estadística. De ahí la necesidad de utilizar una teoría que sea tan fundamental como la termodinámica estadística, pero que sea capaz de describir al sistema incluso en las fases donde, en tiempos de medición finitos, no alcanzarán su estado de equilibrio termodinámico.

Objetivos. En este contexto, podemos decir que el objetivo general de la presente tesis consiste en sentar las bases para la realización de dicho proyecto. De manera realista, sin embargo, aquí nos enfocaremos primariamente en describir teóricamente las propiedades estructurales de suspensiones coloidales caracterizadas por la presencia de interacciones en competencia. Estas propiedades estructurales son el insumo indispensable de la *Teoría Autoconsistente de No-Equilibrio de la Ecuación Generalizada de Langevin*, referida por sus siglas en inglés como *teoría NE-SCGLE* [10, 11], la cual es la herramienta fundamental para el estudio de los fenómenos de solidificación amorfa. En esta tesis recorreremos este camino hasta el punto de aplicar dicha teoría para generar los primeros diagramas de fases amorfas de no-equilibrio asociados a dichos sistemas.

Sistemas coloidales con interacciones en competencia. Para ser más concretos, en esta tesis consideraremos a nuestros sistemas de interés, en su caso más sencillo, ilustrado por el potencial de DLVO. Este consiste en una suspensión coloidal donde las partículas que la constituyen son impenetrables entre sí. A su vez, hay una liberación de contraiones de parte de los coloides al interactuar con el solvente y estarse disolviendo. Esta carga neta genera repulsiones entre los coloides, las cuales son contrarrestadas por las atracciones de van der Waals (o, alternativamente, por la adición de polímeros, que generan el fenómeno de depleción, induciendo atracciones de corto alcance de origen entrópico [12]). Al tener entonces la interacción atractiva (por van der Waals o por la adición de polímeros) y la interacción repulsiva (de origen electrostático), tendremos una competencia natural de interacciones en el sistema: atracción de corto-alcance (Short-range Attraction) y repulsión de largo-alcance (Long-range Repulsion), llamadas SALR en la literatura por sus siglas en inglés [13].

En los últimos años, la comunidad de materia condensada blanda ha puesto particular atención en sistemas genéricos modelo que involucran interacciones en competencia [13]. En esta tesis adoptaremos el sistema modelo más simple: el potencial de esfera dura más una doble Yukawa (HSDY), una atractiva y otra repulsiva. Dada su flexibilidad en la variación de parámetros podemos obtener distintos regímenes de interacción efectiva que emulan el comportamiento real de muestras de interés, como las mencionadas anteriormente. A partir de diversos resultados donde reportan la formación de agregados de equilibrio, particularmente en sistemas donde además de presentar atracciones de corto alcance la repulsión electrostática de largo alcance es levemente apantallada [14, 15, 16], una gran variedad de artículos con enfoque teórico, experimental y de simulación han exhibido la vasta fenomenología presente en sistemas con interacciones en competencia (del tipo SALR) [13]. De esta manera, poco a poco se han descubierto distintas fases termodinámicas que presentan los sistemas SALR, es decir, se conoce el diagrama de fases de equilibrio genérico asociado a este potencial [17]. Sin embargo, lo que brilla por su ausencia en la literatura internacional es la discusión de las fases amorfas de no equilibrio, que es el tema que queremos abordar en esta tesis.

Antecedentes del acercamiento a la descripción teórica de sólidos amorfos. Teniendo en cuenta que los potenciales SALR contienen una interacción atractiva, es de esperarse que en su diagrama de fases también se presente una zona de separación gas-líquido a bajas temperaturas, de manera similar al bien conocido diagrama de fases generado a partir de la ecuación de estado de van der Waals [1]. Una manera de estudiar el comportamiento del sistema dentro de la región termodinámica conocida como región *espinodal*, es realizando enfriamientos súbitos (o *quenches*, en inglés) a una fracción en volumen fija. Podemos reconocer que este tipo de procedimientos no

provocan procesos de relajación cuasiestáticos [18], es decir, después de su enfriamiento súbito, el sistema sufrirá un proceso irreversible completamente fuera de equilibrio.

Si los enfriamientos se ubican apenas por debajo de la curva espinodal, tendremos la separación de fases gas-líquido por medio de procesos conocidos como de *descomposición espinodal*, fruto de la amplificación de las fluctuaciones en la densidad [19, 20, 21, 22, 23, 24]. Sin embargo, a temperaturas más bajas este proceso se frustra por la generación de cúmulos de partículas, quedando algunas atrapadas dentro de estas estructuras y no alcanzando la separación total de fases [25, 26, 27, 28]. A este fenómeno se le conoce en la literatura como *descomposición espinodal arrestada*.

Uno de los experimentos que describe la física dentro de la región espinodal es el realizado por Schurtenberger et. al. [26, 28], donde realizan enfriamientos súbitos en un sistema real que es bien modelado por el potencial idealizado HSAY (esfera dura más Yukawa atractiva). En estos artículos reportan que dentro de la región espinodal se pueden diferenciar otras tres sub-zonas al ir notando los cambios en las propiedades dinámicas de las muestras. Estas son “una región completamente desmezclada (I), formación de geles mediante un proceso de descomposición espinodal arrestado (II) y un vidrio atractivo homogéneo (III)” [26, 28].

Entre las teorías más populares que han intentado reproducir los resultados obtenidos por Schurtenberger está la Teoría de Acoplamiento de Modos, MCT por sus siglas en inglés, la cual no ha logrado describir desde primeros principios los procesos no-estacionarios e irreversibles (aging), aún con las extensiones para tratar con sistemas de no-equilibrio [29]. Otra teoría que comparte la misma limitante que MCT es la *Teoría Autoconsistente de la Ecuación Generalizada de Langevin*, o SCGLE por sus siglas en inglés [30, 31, 32, 33]. Sin embargo, la teoría SCGLE sí ha sido extendida al caso de no-equilibrio, referida como *NE-SCGLE*. La perspectiva cinética que brinda esta teoría ha permitido comenzar a explorar todo un panorama que antes era imposible de acesar con las herramientas de la termodinámica de equilibrio, e incluso con las teorías dinámicas de equilibrio (MCT y SCGLE).

En particular, recientemente Olais-Govea et. al. [34] reportaron un cálculo utilizando la teoría NE-SCGLE, el cual permitió hacer una comparativa directa con los resultados de Schurtenberger, esto es, identificar las tres zonas dentro de la región espinodal a partir de un estudio de los parámetros estructurales del sistema HSAY. Estos autores demostraron que la teoría NE-SCGLE proporciona un protocolo que permite obtener factores de estructura dependientes del tiempo en zonas de inestabilidad termodinámica, y por tanto obtener las propiedades de no-equilibrio asociadas a dichos puntos dentro y fuera de la región espinodal, y han obtenido resultados satisfactorios al comparar con simulaciones y más experimentos [35] utilizando solamente la información estructural que brinda la teoría NE-SCGLE, aunque en realidad esta nos brinda mucha más información del sistema al incluir en el análisis las propiedades dinámicas. Dichos estudios se ha reportado en múltiples ocasiones para sistemas con atracciones [36, 37] y muchos otros, incluidos mezclas [38, 39, 40], interacciones no-esféricas [41, 42, 43, 44, 45], entre otros [46, 47].

Diagramas de arresto para sistemas con interacciones en competencia. Teniendo como antecedente el trabajo realizado para el potencial HSAY utilizando la teoría NE-SCGLE, esto es, la obtención del diagrama de fases definiendo las regiones de arresto dentro de la curva espinodal

y con esto, la distinción de los distintos regímenes de solidificación amorfa, podemos ya enfocarnos en el objetivo principal de esta tesis, que es extender este análisis hacia nuestro sistema modelo, que es el potencial con interacciones en competencia, modelado como esfera dura más dos Yukawas, una atractiva y otra repulsiva (HSDY). Así, la diferencia en el modelado del potencial entre HSAY y HSDY es relativamente sencilla, pues solo se agrega el término de la Yukawa repulsiva. Sin embargo, la adición de este término repulsivo genera un panorama termodinámico completamente diferente. Por ejemplo, [48, 8] obtienen resultados experimentales dentro de la región binodal para un sistema tipo SALR, resultados que serían el análogo a los experimentos de Schurtenberger en el caso meramente atractivo. Aquí podemos decir que nos encontramos en la frontera de la física actual, pues el obtener un análogo al diagrama de arresto calculado por [34] brindaría un avance en la predicción de propiedades para los sistemas SALR.

La contribución original de la presente tesis será, por lo tanto, establecer el diagrama de arresto para sistemas con competencia en sus interacciones, específicamente en los casos donde se tienen atracciones de corto alcance y repulsiones de largo alcance. Para delimitar entre la vastedad de casos que pueden surgir variando los parámetros de interacción, nos centraremos en un sistema donde los parámetros asociados a la parte atractiva están fijos. En particular, se utilizarán los mismos valores de amplitud y alcance que en el trabajo de Olais-Govea et. al. [34], para así poder diferenciar entre tener meramente atracciones, a cuando se van intensificando poco a poco las repulsiones.

Dicho todo lo anterior, la tesis se desarrollará de la siguiente manera: en el capítulo 2 se presentarán los principios básicos de la termodinámica estadística de equilibrio que utilizaremos en el resto del desarrollo teórico. El capítulo 3 engloba el método para obtener el factor de estructura para el sistema de interés (HSDY). En el capítulo 4, que es más bien un trabajo de revisión, se describirán las ecuaciones principales que conforman a la teoría NE-SCGLE, y se introducirán los parámetros de orden dinámico que permitirán el cálculo de los diagramas de arresto, presentados en el capítulo 5. Este último capítulo contiene las contribuciones originales de esta tesis, donde se presenta el diagrama de arresto dinámico para el sistema HSDY y un primer análisis de los parámetros de orden dinámico que nos brinda la teoría NE-SCGLE para la caracterización de algunas propiedades termodinámicas. Finalmente, en las conclusiones se plantearán las perspectivas y objetivos a futuro, además de resumir los resultados principales de este trabajo.

Capítulo 2

Conceptos Generales

El propósito de este capítulo es el presentar conceptos fundamentales de la termodinámica estadística de equilibrio que serán referenciados posteriormente en el desarrollo de los resultados. Partiendo de la descripción de líquidos y gases con los postulados de la termodinámica clásica [18], hasta llegar a una generalización de la primera sección utilizando conceptos de teoría de fluctuaciones [49]. Dicho esto, se describe brevemente el mecanismo para obtener la información estructural de líquidos en equilibrio termodinámico, y su relación con otras propiedades termodinámicas, como la obtención de su diagrama de fases.

2.1. Termodinámica de sistemas en equilibrio.

En la vida cotidiana nos encontramos con situaciones que demuestran un principio fundamental de la termodinámica. Una taza con agua caliente eventualmente se enfría, y si un observador llegase a verla tras el enfriamiento no se daría cuenta que esa agua alguna vez estuvo caliente. Es decir, pareciera que el sistema (la taza con agua) no tuviera memoria ante perturbaciones externas, como el calentarla. Todos los sistemas en el universo tienden a un estado al que llamaremos de equilibrio, al cual podemos medirle sus propiedades y estas no tendrán relación con cualesquier perturbación que halla sufrido el sistema [18]. La termodinámica busca caracterizar en su totalidad dichos estados de equilibrio, y podemos emplear una metodología sistemática para lograr dicha tarea a partir de los siguientes cuatro postulados:

- I.- Existen estados particulares (estados de equilibrio) de sistemas simples que son (macroscópicamente) caracterizados completamente por la energía interna E , el volumen V y el número de moles N_r de los r -componentes químicos.
- II.- Existe una función (llamada entropía S) dependiente de los parámetros extensivos de cualquier sistema compuesto y posee la siguiente propiedad: los valores adquiridos por dichos parámetros extensivos en la ausencia de constricciones internas son aquellos que maximizan a la entropía sobre todo el conjunto de estado de equilibrio posibles.

III.- La entropía de un sistema compuesto es aditiva sobre los sistemas subsecuentes. La entropía es continua y diferenciable y es una función monótonicamente creciente de la energía.

IV.- La entropía de cualquier sistema se vuelve cero en el estado en que ocurre $(\frac{\partial E}{\partial S})_{V, N_r} = 0$, es decir, en el cero absoluto de temperatura.

La dependencia de S con las otras propiedades extensivas del sistema se conoce como la relación termodinámica fundamental (RTF) y se lee como $S = S[E, N, V]$ (o, en la “representación de energía”, como $E = E[S, N, V]$) [18]. Al conocer la RTF de un sistema, la termodinámica nos brinda herramientas para poder determinar cualquier otra variable de estado al tomar derivadas parciales de la función S (o E , respectivamente). Complementado con el postulado fundamental de Boltzmann, de que la entropía está dada por su famosa ecuación, $S[E, N, V] = k_B \ln W[E, N, V]$, donde $W[E, N, V]$ es la cantidad de estados microscópicos accesibles para el sistema, la termodinámica se convierte en un protocolo canónico (denominado *termodinámica estadística* [50]), que nos permite determinar sistemáticamente la RTF de cualquier sistema dado, en términos de las fuerzas intermoleculares entre sus partículas constituyentes.

Es verdad que la mayoría de los experimentos están diseñados para estudiar sistemas aislados en la medida de lo posible, ya que esto facilita la descripción de su fenomenología. Si el sistema se encuentra en presencia de un campo externo ψ , es muy probable que ahora tenga inhomogeneidades en su distribución de masa y energía. En este trabajo no incluiremos potenciales externos que perturben al sistema, pero si queremos generalizar la RTF e incluir la no-uniformidad espacial, es necesario entonces redefinir nuestra descripción. Así podrá extenderse también a los casos donde si se encuentren presentes estos campos externos.

Como un ejercicio mental, particionaremos el volumen total del sistema V en C celdas pequeñas, donde nos restringiremos a que el volumen de cada celda particionada será el mismo $V/C \equiv V^{(r)} \equiv \Delta V$ con $r = 1, 2, \dots, C$. Fijando el volumen de cada celda, solo las variables E y N serán necesarias para describir al sistema. Asociamos entonces a cada celda una energía y número de partículas un valor $E^{(r)}$ y $N^{(r)}$ respectivamente. La RTF tomará la forma $S = S[\mathbf{E}, \mathbf{N}]$, donde \mathbf{E} , \mathbf{N} son vectores C -dimensionales con componentes $E^{(r)}$, $N^{(r)}$. Definimos ahora a la densidad local de partículas $n^{(r)} \equiv N^{(r)}/\Delta V$ y de energía $e^{(r)} \equiv E^{(r)}/\Delta V$; de esta manera la RTF toma la forma $s = s[\mathbf{e}, \mathbf{n}]$, siendo \mathbf{n} y \mathbf{e} vectores C -dimensionales con componentes $n^{(r)}$ y $e^{(r)}$.

Naturalmente, la resolución del sistema aumenta según el número de particiones C que se tomen (haciendo una analogía con los píxeles de una fotografía). Tomando el límite cuando $C \rightarrow \infty$, reescribimos a la RTF en el “caso continuo” utilizando ahora como índice continuo al vector de posición \mathbf{r} de los centros de las celdas. Los componentes de los vectores \mathbf{n} y \mathbf{e} se convierten en *funciones* $n(\mathbf{r})$ y $e(\mathbf{r})$ del vector de posición \mathbf{r} . Como consecuencia, la RTF se vuelve en una *funcional* del vector de posición \mathbf{r} , reescrita en su caso continuo como $\equiv \mathcal{S}[e, n]$. Si el sistema es cerrado (sin perturbaciones externas), los valores que satisfacen el segundo postulado son llamados *valores de equilibrio*, es decir, maximizan la entropía; están sujetos a las condiciones $(\delta \mathcal{S}[e_{eq}, n_{eq}]/\delta e(\mathbf{r})) = 0$ y $(\delta \mathcal{S}[e_{eq}, n_{eq}]/\delta n(\mathbf{r})) = 0$ siendo $E = \int_V e(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ y $N = \int_V n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$.

Definimos ahora a la energía libre de Helmholtz $F \equiv E - TS$, la cual es una transformación de Legendre de E donde cambiamos a la variable independiente S por su conjugada T . En su

notación de funcional se lee como $F = \mathcal{F}[n, T]$, siendo $T = T(\mathbf{r})$ la temperatura local. Siguiendo una descripción simple, la interacción entre partículas se añade a la RTF a través de un término nuevo $\mathcal{F}^{int}[n, T]$. Entonces la funcional de la energía libre de Helmholtz en un formato más general se vuelve:

$$\mathcal{F}[n, T] = \mathcal{F}^{ideal}[n, T] + \mathcal{F}^{int}[n, T], \quad (2.1)$$

donde $\mathcal{F}^{ideal}[n, T]$ es la energía libre de Helmholtz para un gas ideal (sistema de partículas sin interacción entre ellas) [1]:

$$\mathcal{F}^{ideal}[n, T] = k_B T \int_V n(\mathbf{r}) (\ln [\Lambda^3 n(\mathbf{r})] - 1) d\mathbf{r}, \quad (2.2)$$

siendo $k_B T \equiv \beta^{-1}$, donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta, y $\Lambda \equiv \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}\right)^{1/2}$ la longitud de onda térmica de de Broglie.

El determinar la funcional referente al potencial entre partículas se vuelve entonces el problema central que busca resolver la termodinámica estadística. Al conocer la relación tan estrecha entre las derivadas de la RTF con las propiedades termodinámicas y estructurales del sistema, esta tarea se simplifica un poco. Sin embargo, solo hay unos cuantos sistemas de los cuales podemos conocer su función de estado analíticamente (esto es poder evaluar directamente $W[E, N, V]$) [50]. Es por eso que el proponer modelos de interacción es un tema relevante en el área de materia condensada blanda, dada la dificultad en plantear ecuaciones que tengan una interpretación física (es decir, que sus resultados se puedan validar experimentalmente).

2.2. Teoría termodinámica de fluctuaciones.

No es totalmente preciso decir que el sistema permanece exactamente en los estados de equilibrio $[\mathbf{e}_{eq}, \mathbf{n}_{eq}]$. La realidad es que las propiedades termodinámicas $[\mathbf{e}, \mathbf{n}]$ se deben tratar como variables aleatorias cuya distribución de probabilidad es $P[\mathbf{e}, \mathbf{n}]$. Esta se propone que sea proporcional al número de estados microscópicos consistentes con el conjunto de estados $[\mathbf{e}, \mathbf{n}]$, es decir, se relaciona directamente con el postulado de Boltzmann para la entropía. Con esta conexión podemos escribir la expresión para $P[\mathbf{e}, \mathbf{n}]$:

$$P[\mathbf{e}, \mathbf{n}] = e^{(S[\mathbf{e}, \mathbf{n}] - S[\mathbf{e}_{eq}, \mathbf{n}_{eq}]) / k_B}. \quad (2.3)$$

Como $[e(\mathbf{r}), n(\mathbf{r})]$ son variables aleatorias, es relevante conocer sus momentos de distribución. El primer momento es el valor medio de las variables, es decir, los valores de equilibrio:

$$[\overline{e(\mathbf{r})}, \overline{n(\mathbf{r})}] \equiv [\mathbf{e}_{eq}, \mathbf{n}_{eq}], \quad (2.4)$$

donde el promedio se realiza sobre el ensemble de equilibrio. Los segundos momentos son conocidos como covarianza, y tendrá especial relevancia la varianza de la densidad local:

$$\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \overline{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')}, \quad (2.5)$$

siendo $\delta n(\mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r}) - \overline{n(\mathbf{r})}$. Para determinar al segundo momento, utilizaremos el resultado que obtuvieron Greene y Callen [51]:

$$\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \circ \mathcal{E} = \mathbf{I}, \quad (2.6)$$

o en su versión continua:

$$\int d\mathbf{r}'' \sigma(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \mathcal{E}[\mathbf{r}', \mathbf{r}''; \bar{n}, T^R] = \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (2.7)$$

siendo $\mathcal{E}[\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n, T^R]$ la segunda derivada funcional de la energía libre de Helmholtz $\mathcal{F}[n, T^R]$ al estar en equilibrio térmico con un reservorio de temperatura T^R :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}[\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n, T^R] &\equiv \mathcal{E}^{ideal}[\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n, T^R] + \mathcal{E}^{int}[\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n, T^R], \\ &= \left(\frac{\delta^2 \beta^R \mathcal{F}[n, T^R]}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \right) = \left(\frac{\delta \beta^R \mu[\mathbf{r}; n, T^R]}{\delta n(\mathbf{r}')} \right), \\ &= \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{n(\mathbf{r})} - c^{(2)}[\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n, T^R], \end{aligned} \quad (2.8)$$

donde el primer término es la contribución ideal y el segundo término $c^{(2)}[\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \bar{n}, T] \equiv (\delta c^{(1)}[\mathbf{r}; \bar{n}, T] / \delta n(\mathbf{r}'))$ es la función de correlación directa entre dos partículas, o simplemente *función de correlación directa*. Identificando a $c^{(1)}[\mathbf{r}; n, T] \equiv \delta \beta^R \mathcal{F}^{int}[n, T^R] / \delta \bar{n}(\mathbf{r})$ como la función de correlación directa de una partícula, vemos que es la contribución no-ideal al potencial electroquímico. Es decir, la función de correlación directa es el reflejo de la interacción entre partículas y nos da una medida de qué tanto se aleja el sistema de la idealidad.

No olvidemos que el objetivo de la termodinámica es conocer la RTF, pues así se pueden obtener otras propiedades intrínsecas del sistema. Al utilizar la representación de la energía libre de Helmholtz, hemos encontrado otro camino para poder conocer a la RTF: proponiendo una forma para $\mathcal{F}^{int}[n, T]$ que mimetice en la medida de lo posible la interacción entre partículas, o bien, proponiendo a sus derivadas funcionales $c^{(1)}[\mathbf{r}; n, T]$ y/o $c^{(2)}[\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n, T]$.

Así como en la ecuación (2.8) la matriz \mathcal{E} se separa en la contribución ideal más la contribución por interacciones, escribimos a la matriz σ como la suma de ambas contribuciones:

$$\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')h(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (2.9)$$

donde $h(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ contiene las desviaciones de la idealidad. Utilizando ahora (2.9) y (2.8) en (2.7), obtendremos la famosa ecuación de Ornstein-Zernicke [52] en su forma general:

$$h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int d\mathbf{r}'' c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')n(\mathbf{r}'')h(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'). \quad (2.10)$$

A la función $h(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ en la literatura se le conoce como *función de correlación total*. Esta se relaciona con la función de distribución par entre dos partículas $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + 1$; y renombramos como $c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv c^{(2)}[\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n, T^R]$ a la *función de correlación directa* introducida en la ecuación (2.8).

Antes de continuar, es importante resaltar que el tipo de sistemas que estamos describiendo son aquellos que no contemplan efectos de campos externos ($\psi(\mathbf{r}) = 0$). De manera que podemos asumir homogeneidad espacial e isotropía. Por consecuencia, el primer momento no dependerá de \mathbf{r} , tomando entonces el valor exacto:

$$\overline{n(\mathbf{r})} = n = \frac{N}{V}. \quad (2.11)$$

Podemos contraer también la descripción espacial, tomando como medida la distancia entre dos puntos cualesquiera $r \equiv |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Con estas consideraciones, reescribimos a la ecuación de OZ como:

$$h(r) = c(r) + n \int d\mathbf{r}' c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(r'). \quad (2.12)$$

Realizando la transformada de Fourier (TF) $f(k) \equiv \int d\mathbf{r} \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] f(r)$, la ecuación de OZ se lee en el espacio de Fourier como:

$$h(k) = \frac{c(k)}{1 - nc(k)}. \quad (2.13)$$

Podemos concluir que a partir de la ecuación de OZ si proponemos a la función de correlación directa $c(r)$ (que se relaciona con la segunda derivada funcional de la energía libre de Helmholtz y por tanto, con las interacciones entre partículas), obtendremos finalmente al factor de estructura estático $S(k)$ (FE) de equilibrio:

$$S(k) = \frac{1}{1 - nc(k)}. \quad (2.14)$$

Reescribimos a las ecuaciones (2.7) y (2.8) en el espacio de Fourier:

$$n\mathcal{E}(k; n, T^R) = 1 - nc(k; n, T^R), \quad (2.15)$$

así, podemos escribir a la matriz de correlaciones \mathcal{E} en términos del FE:

$$\mathcal{E}(k; n, T^R) = \frac{1}{nS(k; n, T^R)}. \quad (2.16)$$

Con este resultado podemos acuñarle al FE una interpretación física bastante relevante, ya que es inversamente proporcional a las correlaciones de la densidad en el espacio de Fourier. Estas son medibles experimentalmente usando métodos de dispersión de luz [1]; es decir, surge el punto de comparación entre teoría y experimento. Además, como $\mathcal{E}(k; n, T)$ es una matriz de segundas derivadas, no se tiene alguna restricción física respecto al signo que esta pueda tener, ya que representa la concavidad de la funcional en dicho punto.

OZ nos brinda una ecuación con dos incógnitas: $h(r)$ y $c(r)$. Para obtener las propiedades estructurales debemos resolver dicha ecuación, entonces es necesario proponer una *relación de cerradura* que involucre a $h(r)$ y $c(r)$. Así tendremos un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas; un problema totalmente soluble. El encontrar relaciones de cerradura adecuadas para diferentes sistemas es toda un área de la física estadística, y se han obtenido resultados congruentes con simulaciones y experimentos utilizando distintas [1, 50]. Entre las más comunes están la “hyper-netted chain” (HNC) [53], la cerradura de Percus-Yevick (PY) [54] y la “mean spherical approximation” (MSA) [55].

Una vez que se ha obtenido la información estructural del sistema, podemos hacer una conexión con sus correspondientes propiedades termodinámicas [50]. En particular, nos interesa conocer la relación entre el FE para cada par de parámetros (T, n) .

2.3. Diagrama de fases

Un diagrama de fases es la representación de la relación entre distintas variables de estado termodinámico para un sistema dado. Las representaciones más comunes son en el plano presión-volumen ($p-V$) y temperatura-densidad ($T-n$) (muchas veces representado como temperatura-fracción en volumen). Como se ha mencionado en la introducción, el enfoque principal de esta tesis es el caracterizar sistemas con competencia en sus interacciones, en este caso, competencia entre atracciones y repulsiones. Es bien conocido que al tener fuerzas intermoleculares de esta naturaleza, surgen regiones de coexistencia líquido-vapor en el diagrama de fases termodinámico, a diferencia del caso donde solo están presentes interacciones repulsivas (solo existe la región fluida). A continuación se muestra un diagrama de fases genérico para un sistema con atracciones-repulsiones:

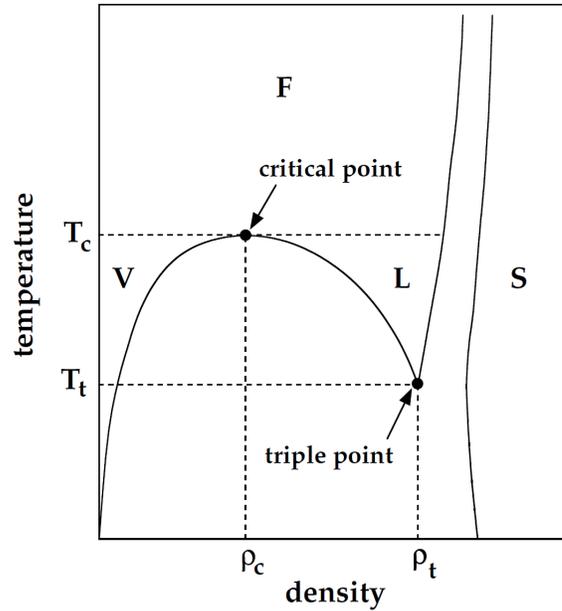


Figura 2.1: Diagrama de fases esquemático en el plano $T - \rho$ (siendo $\rho \equiv n\sigma^{-3}$) para un líquido con interacciones atractivas y repulsivas, donde F es la fase fluida, L es la fase líquida, S la fase sólida y V la fase gaseosa (vapor) [1].

Podemos hacer un análisis del comportamiento de las primeras y segundas derivadas de la energía libre de Gibbs $G = G(T, p, N)$ (sabiendo que a partir de nuestra RTF podemos hacer transformaciones de Legendre hasta obtener a T y p como variables independientes) en todo el espacio termodinámico, y encontraremos que la condición que caracteriza a la región de coexistencia líquido-vapor es:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T \leq 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial n^2}\right)_T > 0, \quad (2.17)$$

Cuando $\partial p/\partial n = 0$ a T constante, se delimita a la *curva binodal*. Aquí tendremos dos valores

distintos de densidad para una presión y temperatura dadas. Esta región de separación de fases es metaestable. En cambio, cuando sucede que:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T \leq 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial n^2}\right)_T \leq 0, \quad (2.18)$$

se viola una de las condiciones para la estabilidad del sistema ante las fluctuaciones [1]; esta región está delimitada por la *curva espinodal* cuando $\partial^2 p / \partial n^2 = 0$ a T constante. El punto donde coinciden ambas curvas se llama *punto crítico* y está dado cuando (2.17) son igual a cero y solo hay un valor de densidad (n_C) para esa temperatura (T_C) dada.

La relación entre la compresibilidad isotérmica:

$$\frac{1}{n\chi_T} = \left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T \quad (2.19)$$

y el factor de estructura (2.14) está dada por [50]:

$$\lim_{k \rightarrow 0} S(k) = nk_B T \chi_T. \quad (2.20)$$

Esto es, cuando el inverso de la compresibilidad isotérmica es igual a cero (o bien, cuando el factor de estructura en $k = 0$ diverge), estamos entrando en una zona de inestabilidad termodinámica en donde las reglas que hemos planteado a lo largo de este capítulo no nos funcionarán para lograr describir al sistema, pues dentro de dicha región no existe un factor de estructura de equilibrio que pertenezca a estados espacialmente uniformes [34]. Como la motivación es seguir estudiando el panorama físico del sistema, aún en regiones donde la termodinámica de equilibrio no lo permita, en capítulos posteriores se ahondará en el método a seguir para poder describir la física de las regiones que no son termodinámicamente estables.

Resumen

Hemos descrito brevemente al protocolo canónico que se utiliza para poder encontrar la RTF de sistemas en equilibrio termodinámico. También se han incluido desviaciones a la idealidad, y de esta forma se ha derivado la ecuación de OZ, fundamental para el cálculo de las propiedades estructurales del sistema. Se ha planteado la relación entre el FE y la matriz de covarianza (principal insumo para la teoría NE-SCGLE, donde profundizaremos en el capítulo 4). Por último se ha definido cómo delimitar las zonas de meta- e inestabilidad termodinámicas, es decir, señalar en el diagrama de fases dónde se encuentran las curvas espinodal y binodal, de gran relevancia para sistemas SALR.

Como se ha enfatizado a lo largo del capítulo, para poder calcular las propiedades termodinámicas del sistema, es necesario conocer su información estructural. Por lo que en el siguiente capítulo nos avocaremos a obtener el FE de distintos sistemas hasta llegar al de principal interés, el de interacción atractiva de corto alcance y repulsiva de largo alcance.

Capítulo 3

Factor de estructura y propiedades termodinámicas de equilibrio en líquidos con competencia de interacciones.

En este capítulo se introducirá al modelo de líquido SALR y, proporcionando una aproximación simple, se calcularán sus propiedades estructurales haciendo uso de las ecuaciones presentadas en la sección anterior. Además, se analizará el efecto de la competencia entre la atracción y la repulsión sobre el comportamiento de fases del sistema y se determinará el respectivo diagrama de fases de equilibrio para el modelo de líquido SALR propuesto, variando los parámetros de interacción en el potencial.

Para el desarrollo de este capítulo se hace uso de factores de estructura que, a pesar de ser parte importante en la descripción del potencial utilizado, su discusión no merece protagonismo. Por lo tanto la explicación de dichos modelos más simples, como los son el potencial de esfera dura (HS) y el de esfera dura más una Yukawa atractiva (HSAY), se presentará en el Apéndice A.

3.1. Modelo de esfera duras más una doble Yukawa (HS+DY)

En esta sección definiremos la estructura del sistema coloidal que se desea caracterizar este trabajo de tesis; un líquido con competencia en sus interacciones. Dicho esto, consideremos a un sistema conformado por N partículas de diámetro σ contenidas en un volumen V , caracterizados por un potencial par del tipo:

$$u_{DY}(r) = u_{HS}(r) + u_A(r) + u_R(r), \quad (3.1)$$

donde $u_{HS}(r)$ es la contribución de esfera dura, $u_A(r)$ la contribución atractiva y $u_R(r)$ la repulsiva. Procederemos a describir la aproximación utilizada para obtener a la función de correlación directa.

3.1.1. Función de correlación directa

En la literatura hay distintas metodologías para obtener la información estructural de un líquido, aunque sea de manera aproximada. Viendo al potencial de interés (3.1), podemos tomar dos rutas distintas: tomar como potencial de referencia la contribución de esfera dura y considerar a la doble Yukawa como una perturbación al sistema, esto se logra utilizando una aproximación de campo medio, por ejemplo, la presentada por Sharma y Sharma [56]. O bien, podemos definir como potencial de referencia un modelo tipo DLVO, el cual representa la suma de una interacción de esfera dura y una repulsión efectiva, fruto de la competencia entre las fuerzas atractivas de van der Waals con las repulsiones electrostáticas del sistema. A este potencial de referencia se le añade la atracción tipo Yukawa como perturbación utilizando también una aproximación de campo medio.

Para el caso donde se considera al potencial de referencia como DLVO, o de manera simplificada, una esfera dura más una cola repulsiva tipo Yukawa, se desarrolló el método propuesto por Ruíz-Estrada [57], el cual consiste en obtener una estructura de núcleo duro más Yukawa repulsiva a partir de contraer las funciones de correlación directa de una mezcla de iones y contraiones puntuales cargados, o dicho de otra manera, a partir del modelo primitivo de $m + 1$ especies (m -especies de iones y 1 especie de contraiones), obtener un factor de estructura efectivo que reproduzca a una Yukawa repulsiva. Gran parte del trabajo de esta tesis se concentró en resolver este problema con la metodología mencionada en el artículo, y el desarrollo se encuentra en la Subsección A.3.1. Para el propósito de este trabajo, los factores de estructura calculados resultaron ser muy similares a los obtenidos utilizando la aproximación de Sharma-Sharma en la doble Yukawa (la otra ruta a considerar), y se decidió utilizar la metodología más simple para continuar con el trabajo de investigación.

En dado caso, tanto el pozo atractivo como la barrera repulsiva son tomados como perturbaciones al potencial de referencia (HS), entonces la función de correlación directa resulta:

$$c_{HSDY}(r) = c_{HS}(r) - \beta u_{DY}(r), \quad (3.2)$$

con $\beta = (k_B T)^{-1}$ y el potencial de doble Yukawa es:

$$u_{HSDY}(x) = \begin{cases} \infty, & \text{si } x < 1 \\ -K_1 \frac{\exp[-Z_1(x-1)]}{x} + K_2 \frac{\exp[-Z_2(x-1)]}{x}, & \text{si } x > 1, \end{cases} \quad (3.3)$$

donde K_1 es la profundidad del pozo atractivo en el contacto y Z_1 es el inverso del rango de interacción atractiva; K_2 es la altura de la barrera repulsiva en el contacto y Z_2 es el inverso del rango de interacción repulsiva. Dados los parámetros σ , K_1 , Z_1 , K_2 y Z_2 , el espacio termodinámico estará descrito por dos variables macroscópicas, estas son n y T .

Cabe destacar que hay distintas convenciones para la definición del parámetro de interacción repulsiva K_2 . Como se menciona en la introducción, consideramos que la carga efectiva correspondiente al número de contraiones libres y sales añadidas es constante, es decir K_2 está fija, y que el efecto

de añadir polímeros es lo que modifica las atracciones en el sistema, y a su vez la temperatura del sistema. Además, para representar el caso particular donde tenemos atracciones de corto alcance y repulsiones de largo alcance, debemos satisfacer la condición $Z_1 > Z_2$. Dicho todo esto, la TF de (3.2) resulta:

$$C_{HSAY}(k) = C_{HS}(k) + \frac{24\phi}{T} \left[\frac{Z_1 \sin k + k \cos k}{k(k^2 + Z_1^2)} \right] - 24\phi K_2 \left[\frac{Z_2 \sin k + k \cos k}{k(k^2 + Z_2^2)} \right] \quad (3.4)$$

Podemos notar que aunque nos delimitamos al caso SALR, tenemos un amplio espectro de elección de parámetros y el análisis de todos los regímenes resultantes va más allá del alcance de esta tesis de maestría, así que por el momento nos delimitaremos a fijar al alcance del potencial en $Z_1 = 2.0$ y $Z_2 = 0.5$. Para una amplitud de la repulsión $K_2 = 0.5$, exploramos el comportamiento del factor de estructura variando la fracción en volumen a temperatura fija, y viceversa.

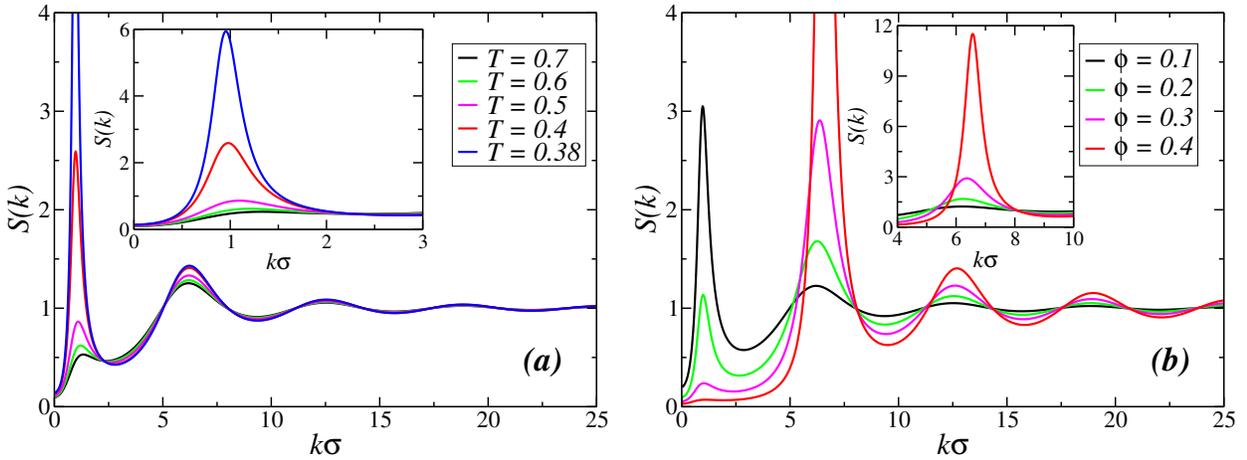


Figura 3.1: Factor de estructura para el sistema HSDY con $Z_1 = 2.0$, $K_2 = 0.5$ y $Z_2 = 0.5$, a) fijando $\phi = 0.15$ y variando T ; b) fijando $T = 0.4$ y variando ϕ .

En la figura 3.1 (a), podemos observar cómo cambia la estructura del sistema al bajar la temperatura. Notemos que en vectores de onda pequeños pero distintos de cero, comienza a crecer un pico característico de sistemas con competencia de interacciones atractivas-repulsivas. Este es comúnmente referido en la literatura como “prepeak” o “pico de clústers” [13], ya que está asociado a la aparición de dichos clústers, los cuales consisten en la formación de cúmulos grandes de partículas. El pico crece conforme disminuimos la temperatura del sistema, dando lugar a una nueva divergencia que define una transición de fase termodinámica; esta sucede antes de la descomposición espinodal usual. La región es delimitada por la *línea* λ , y marca la transición entre una fase de clusterización y una fase fluida [58]. Recordemos que tener una divergencia en el factor de estructura implica entrar en una zona de inestabilidad termodinámica pues la compresibilidad isotérmica adquiere valores negativos (los cuales no son físicamente interpretables), por lo que la región debajo de la línea λ ya es una fase fuera de equilibrio termodinámico.

Antes de mostrar las diferencias en el factor de estructura entre las distintas regiones del espacio termodinámico, procederemos a describir cómo obtener las líneas de transición anteriormente mencionadas.

3.1.2. Diagrama de fases

El escenario termodinámico que surge con este modelo es mucho más complejo comparado con lo obtenido utilizando puras esferas duras. Es interesante localizar las regiones de inestabilidad y ver cómo cambia el comportamiento del factor de estructura dependiendo de la región en que nos encontremos. Por la manera en que estamos calculando el factor de estructura, podemos encontrar analíticamente la expresión en la cual la compresibilidad isotérmica se vuelve cero al evaluar en $S(k) = 0$. Evaluando (3.4) en $k = 0$:

$$C(0) = 24 [\phi_{vw} c_{HS}(0) + \phi c_{AY}(0) - \phi c_{RY}(0)] \quad (3.5)$$

con

$$c_{HS}(0) = \frac{\alpha}{3} + \frac{\beta}{4} + \frac{\delta}{6} \quad (3.6)$$

$$c_{AY}(0) = K_1 \left(\frac{Z_1 + 1}{Z_1^2} \right) \quad (3.7)$$

$$c_{RY}(0) = K_2 \left(\frac{Z_2 + 1}{Z_2^2} \right) \quad (3.8)$$

A la ecuación de la compresibilidad (2.20) podemos redefinirla en términos de la compresibilidad isotérmica del gas ideal como:

$$\lim_{k \rightarrow 0} S(k) = \frac{\chi_T}{\chi_{T_{ideal}}} \quad (3.9)$$

En términos de la función de correlación directa:

$$\frac{\chi_T}{\chi_{T_{ideal}}} = \frac{1}{1 - C(0)} = \frac{1}{1 - 24 [\phi_{vw} c_{HS}(0) + \phi c_{AY}(0) - \phi c_{RY}(0)]}$$

pero, veamos que

$$\frac{\chi_{T_{ideal}}}{\chi_{T_{HS}}} = 1 - 24\phi_{vw} \left(\frac{\alpha}{3} + \frac{\beta}{4} + \frac{\delta}{6} \right) \quad (3.10)$$

entonces podemos escribir

$$\left(\frac{\chi_{T_{ideal}}}{\chi_T} \right) = \left(\frac{\chi_{T_{ideal}}}{\chi_{T_{HS}}} \right) - 24\phi \left[\frac{1}{T} \left(\frac{Z_1 + 1}{Z_1^2} \right) - K_2 \left(\frac{Z_2 + 1}{Z_2^2} \right) \right] \quad (3.11)$$

Cuando el inverso de la compresibilidad isotérmica es igual a cero, un valor que no tiene significado físico pues implica presiones negativas, es que en el espacio termodinámico nos encontramos dentro de la curva espinodal. Igualando la ecuación anterior a cero y resolviendo para la temperatura, tendremos la temperatura de la curva espinodal en función de la fracción en volumen:

$$T_S(\phi) = \frac{\left(\frac{Z_1 + 1}{Z_1^2} \right)}{\frac{1}{24\phi} \left(\frac{\chi_{T_{ideal}}}{\chi_{T_{HS}}} \right) + K_2 \left(\frac{Z_2 + 1}{Z_2^2} \right)} \quad (3.12)$$

La temperatura crítica, la encontramos maximizando la ecuación (3.12) utilizando métodos numéricos, obteniendo el resultado:

$$T_C \approx \frac{\left(\frac{Z_1+1}{Z_1^2}\right)}{0.88815 + K_2 \left(\frac{Z_2+1}{Z_2^2}\right)} \quad (3.13)$$

Para trazar a la línea λ , pondremos una condición distinta al factor de estructura: la divergencia debe ocurrir en $k \neq 0$ y además $k < 5$. Dicho esto, se presenta en la siguiente figura el diagrama de fases para $K_2 = 0.05$ y $K_2 = 0.5$. Podemos notar que la línea λ no se distingue de la curva espinodal si la intensidad de la repulsión es muy pequeña ($K_2 = 0.05$). Al aumentar la amplitud de la repulsión, además de que el área de la región espinodal disminuye ($T_{C_{K_2=0.05}} > T_{C_{K_2=0.5}}$), aumenta el área de la región entre la línea λ y la espinodal ($K_2 = 0.5$).

En la figura 3.3 podemos ver cómo evoluciona la amplitud del pico de clusterización conforme vamos acercándonos a la temperatura de transición de la línea λ , T_c , que es donde ocurre la primera divergencia del factor de estructura. El pico que destaca mientras el sistema continúa región fluida no debe confundirse con el pico principal del factor de estructura; la región graficada muestra vectores de onda pequeños (escala log-log). Hemos encontrado que el máximo de este pico de clústers k_C se encuentra en k más grandes entre mayor sea la amplitud de la repulsión, esto es $k_{C_{K_2=0.05}} < k_{C_{K_2=0.5}}$. Siguiendo un comportamiento similar, la divergencia en k_C al entrar a la línea λ estará más cercana a $k = 0$ si la repulsión es de una amplitud menor. Esto es de esperarse puesto que la línea λ aparece tan pronto aumentamos la intensidad de la repulsión en el sistema.

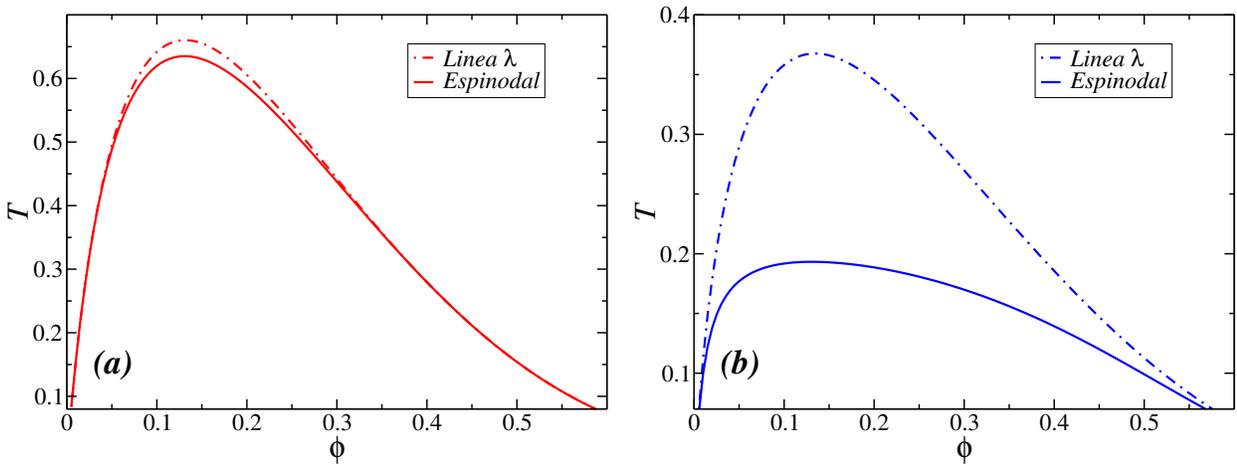


Figura 3.2: Diagrama de fases para el sistema HSDY, mostrando las curvas λ y espinodal para diferentes valores de K_2 . (a) $K_2 = 0.05$, (b) $K_2 = 0.5$.

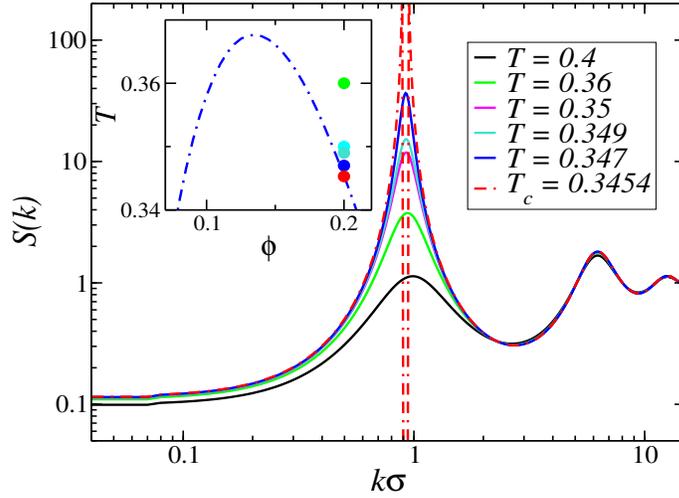


Figura 3.3: Comportamiento del factor de estructura para los parámetros $Z_1 = 2$, $Z_2 = 0.5$, a una fracción de volumen fija, $\phi = 0.2$ y temperaturas próximas a la Temperatura Crítica de la línea λ , $T_c = 0.3454$ (la escala es log-log). En el recuadro de ésta figura se muestra la trayectoria seguida, los colores de los símbolos y las líneas se corresponden.

No olvidemos que al estar presentes también atracciones el sistema presenta la conocida región espinodal en donde ocurre una divergencia en $k = 0$. Por lo que se realizó una exploración en el factor de estructura a bajas densidades con la finalidad de ver cuál de las dos divergencias (k igual o distinta de cero) dominaba a bajas temperaturas. En la figura siguiente podemos observar que el pico de clusterización se va recorriendo hacia k cada vez más pequeñas, hasta el punto en que ambas líneas se convierten en una sola, como se puede observar en el diagrama original a bajas temperaturas y densidades.

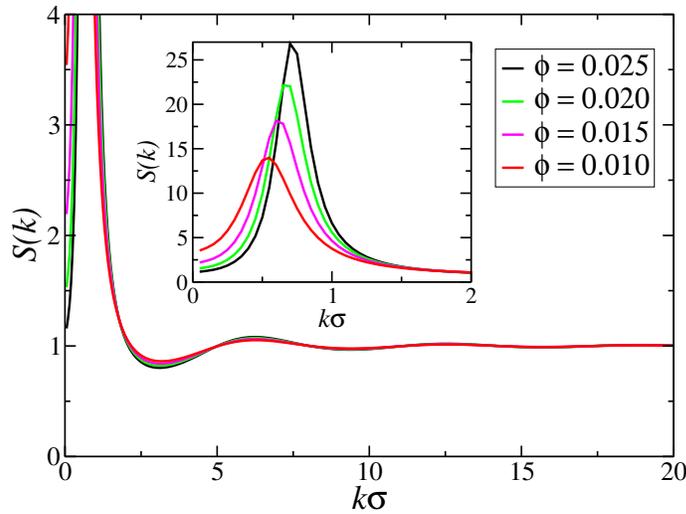


Figura 3.4: Factor de estructura en bajas densidades.

Resumen

Este capítulo se dedicó a definir cómo obtener el factor de estructura para un modelo que incluye competencia de interacciones entre la componente atractiva y repulsiva (HSDY). El cálculo de esta propiedad es de especial relevancia pues es el insumo principal para la teoría SCGLE, cuya metodología se implementará para poder encontrar propiedades dinámicas relevantes que caracterizan a sistemas SALR.

Conviene destacar desde este instante las diferencias en el comportamiento del factor de estructura entre el caso HSAY (reportados en Apéndice A) y HSDY. Ambos casos manifiestan la típica transición de descomposición espinodal, pero el caso de competencia en interacciones presenta una divergencia nueva denotada como línea λ , brindando una nueva región termodinámica de no equilibrio en el diagrama de fases y que será foco de interés para las siguientes secciones de este trabajo de tesis. A continuación se describirá el desarrollo teórico para el estudio de las propiedades de las regiones de no-equilibrio, presentando entonces las ecuaciones fundamentales de la teoría NE-SCGLE.

Capítulo 4

Teoría de la materia fuera de equilibrio

A continuación se presentará, a manera de monografía, una introducción y resumen a la *Teoría Autoconsistente de No-Equilibrio de la Ecuación Generalizada de Langevin* (NE-SCGLE). Esta teoría nos permitirá estudiar las propiedades de sistemas que se encuentren fuera del equilibrio termodinámico, inaccesibles para la actual formulación de la termodinámica estadística. Se pondrá especial énfasis en la definición de parámetros de no-ergodicidad que serán relevantes para la determinación del diagrama de arresto dinámico.

4.1. Las ecuaciones fundamentales de la teoría NE-SCGLE.

Hasta ahora nos hemos referido a la descripción de sistemas en sus estados de equilibrio termodinámico, en donde a partir de la RTF podemos obtener sus propiedades utilizando a la termodinámica estadística. Sin embargo, no podemos aplicar el mismo procedimiento general a sistemas que se encuentren en fases amorfas de no-equilibrio, como los vidrios o geles. Notemos que las características principales de estos materiales son de naturaleza dinámica, tales son el envejecimiento, la divergencia de los tiempos de relajación, la relajación estructural irreversible, etc.). De tal manera que una versión análoga al mecanismo general planteado por la termodinámica estadística, pero que permita obtener las propiedades cambiantes de sólidos amorfos, deberá incluir en su descripción al tiempo; los parámetros que describan a estos materiales deberán tener un carácter dinámico y cinético.

En relación con lo anterior, en 2010 [10, 11] se derivó una teoría genérica con la capacidad de describir procesos irreversibles, la llamada *Teoría Autoconsistente Generalizada de la Ecuación de Langevin de No-Equilibrio* (NE-SCGLE), cuya versión de equilibrio fue derivada en el año 2001 [30]. La base de esta teoría (tanto la versión de equilibrio como su generalización a no-equilibrio) supone que el postulado de Boltzmann, en estados de no-equilibrio, “es proporcionado por una

generalización no-local espacialmente, y temporalmente no-Markoviana y no-estacionaria de la teoría de fluctuaciones térmicas de Onsager” [37].

La teoría NE-SCGLE se centra en las ecuaciones que involucran la evolución temporal de la densidad local $\bar{n}(\mathbf{r}, t)$ para un líquido, y como ya discutimos en el capítulo 2, al tratar a las propiedades termodinámicas como variables aleatorias, esto implica conocer su primer y segundo momento, es decir, el valor medio $\bar{n}(\mathbf{r}, t)$ y la covarianza $\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) \equiv \overline{\delta n(\mathbf{r}, t)\delta n(\mathbf{r}', t)}$. Las ecuaciones son altamente no-lineales, de hecho, están acopladas mediante otras propiedades (que también dependen del primer y segundo momento), como lo son la función de movilidad local $b(\mathbf{r}, t)$ y la función de correlación a dos tiempos $C(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \equiv \overline{\delta n(\mathbf{r}, t)\delta n(\mathbf{r}', t')}$ [47]. Resolver de manera general a la teoría es un problema abierto al momento, sin embargo, podemos aplicar una serie de constricciones que permitirán expresar a las ecuaciones de una forma más simple y por ende, obtener la evolución temporal y espacial de un líquido desde un estado arbitrario hasta su estado de equilibrio.

Una consideración importante es que supondremos homogeneidad espacial en el perfil de densidad, de esta manera, solo tendremos que calcular su evolución temporal $\bar{n}(\mathbf{r}, t) \equiv \bar{n}(t)$. Con el fin de provocar un cambio repentino en las propiedades termodinámicas del sistema, se propone que el método de preparación sea el enfriamiento instantáneo (quench) sobre una isocora desde un estado arbitrario de equilibrio $(\bar{n}^{(i)}, T^{(i)})$, hasta otro estado $(\bar{n}^{(f)}, T^{(f)}) = (\bar{n}, T^{(f)})$ en un tiempo $t = 0$. El factor de estructura asociado al punto inicial es $S^{(i)}(k) \equiv S^{eq}(k; \bar{n}, T^{(i)})$.

Queremos ver cómo evoluciona el factor de estructura en el punto final, a distintos tiempos de espera a partir del quench $t > 0$. Esta evolución temporal se representa con la ecuación:

$$\frac{\partial S(k; t)}{\partial t} = -2k^2 D^0 b(t) \bar{n} \mathcal{E}^{(f)}(k) \left[S(k; t) - \frac{1}{\bar{n} \mathcal{E}^{(f)}(k)} \right], \quad (4.1)$$

siendo $\mathcal{E}^{(f)}(k) \equiv \mathcal{E}(k; \bar{n}, T^{(f)})$ la transformada de Fourier (TF) de $\mathcal{E}[r; \bar{n}, T^{(f)}]$, que corresponde a la ecuación (2.8) evaluada en la temperatura $T = T^{(f)}$:

$$\mathcal{E}[|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \bar{n}, T] \equiv \left(\frac{\delta \beta \mu[\mathbf{r}; \bar{n}, T]}{\delta \bar{n}(\mathbf{r}')} \right), \quad (4.2)$$

Además, definimos a la función de movilidad $b(t) \equiv D_L(t)/D^0$ como el coeficiente de difusión a tiempos largos en el tiempo de evolución t adimensionado con el coeficiente de difusión a tiempos cortos D^0 . La manera en que $b(t)$ acopla a la solución para la estructura de no-equilibrio con las ecuaciones de la teoría NE-SCGLE es a partir de la ecuación:

$$b(t) = \left[1 + \int_0^\infty d\tau \Delta \zeta^*(\tau; t) \right]^{-1}, \quad (4.3)$$

cuya derivación se encuentra en [10, 11]. Se define al coeficiente de fricción:

$$\Delta \zeta^*(\tau; t) = \frac{D_0}{24\pi^3 \bar{n}} \int d\mathbf{k} k^2 \left[\frac{S(k; t) - 1}{S(k; t)} \right]^2 F(k, \tau; t) F_S(k, \tau; t), \quad (4.4)$$

en términos de $S(k; t)$, la función de dispersión intermedia colectiva y su parte propia de no-equilibrio (NE-ISFs), la primera se lee $F(k, \tau; t) \equiv N^{-1} \overline{\delta \bar{n}(\mathbf{k}, t + \tau) \delta \bar{n}(-\mathbf{k}, t)}$, donde $\bar{n}(\mathbf{k}, t)$ es la

transformada de Fourier de las fluctuaciones térmicas $\delta\bar{n}(\mathbf{r}, t)$ de la densidad local $\bar{n}(\mathbf{r}, t)$ al tiempo t ; y la parte propia de la función de dispersión intermedia $F_S(k, \tau; t) \equiv \exp\{i\mathbf{k} \cdot \bar{\Delta}\mathbf{r}_T(t, \tau)\}$ siendo $\bar{\Delta}\mathbf{r}_T(t, \tau) \equiv [\mathbf{r}_T(t + \tau) - \mathbf{r}_T(t)]$ el desplazamiento de una partícula considerada como trazadora. El promedio en estas propiedades es realizado sobre un ensemble estadístico de no-equilibrio. En el espacio de Laplace, las NE-ISFs $F(k, z; t)$ y $F_S(k, z; t)$ se escriben como:

$$F(k, z; t) = \frac{S(k; t)}{z + \frac{k^2 D^0 S^{-1}(k; t)}{1 + \lambda(k) \Delta\zeta^*(z; t)}}, \quad (4.5)$$

y

$$F_S(k, z; t) = \frac{1}{z + \frac{k^2 D^0}{1 + \lambda(k) \Delta\zeta^*(z; t)}}, \quad (4.6)$$

siendo

$$\lambda(k) \equiv \frac{1}{1 + \left(\frac{k}{k_c}\right)^2} \quad (4.7)$$

una función de interpolación [32], donde se determina al parámetro k_c empíricamente. En el presente trabajo se utiliza $k_c = 1.305(2\pi)/\sigma$, con σ el diámetro de esfera dura, de tal forma que el arresto dinámico para la interacción de esfera dura predicho con la teoría concuerde con los resultados de simulación, es decir, que suceda a una fracción en volumen de $\phi_C = 0.582$ [37].

La solución de este sistema de ecuaciones acoplado que resume a la teoría NE-SCGLE, conformado por (4.1)-(4.6), nos brinda la evolución estructural y dinámica de un fluido que fue enfriado instantáneamente bajo condiciones de homogeneidad espacial en la densidad. Es importante notar que con conocer la RTF $F = \mathcal{F}[\bar{n}; T]$, o bien su segunda derivada funcional $\mathcal{E}[\mathbf{r} - \mathbf{r}' | \bar{n}; T]$, podremos resolver al sistema de ecuaciones y obtener entonces la evolución de no-equilibrio para cada una de las propiedades definidas anteriormente $S(k; t)$, $b(t)$, $\Delta\zeta^*(\tau; t)$, $F(k, \tau; t)$, y $F_S(k, \tau; t)$.

4.2. Parámetros de orden dinámico

Como hemos mencionado anteriormente, existe la posibilidad de que tras el quench el sistema no logre equilibrarse, sino que alcance un estado de arresto dinámico. Es por ello que nos interesa también evaluar la solución del sistema de ecuaciones en tiempos de correlación muy largos (τ -grande o z -pequeña). A este análisis se le denomina como *soluciones asintóticas estacionarias*, y de aquí surgen los llamados *parámetros de no-ergodicidad*:

$$f(k, t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{F(k, \tau; t)}{S(k, t)} = \frac{\lambda(k; t)S(k; t)}{\lambda(k; t)S(k; t) + k^2\gamma(t)} \quad (4.8)$$

y

$$f_S(k, t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} F_S(k, \tau; t) = \frac{\lambda(k; t)}{\lambda(k; t) + k^2\gamma(t)} \quad (4.9)$$

donde la longitud de localización al cuadrado dependiente del tiempo $\gamma(t)$ es la solución de:

$$\frac{1}{\gamma^{eq}(t)} = \frac{1}{6\pi^2\bar{n}} \int_0^\infty dk k^4 \frac{[S(k; t) - 1]^2 \lambda^2(k; t)}{[\lambda(k; t)S(k; t) + k^2\gamma(t)] [\lambda(k; t) + k^2\gamma(t)]}. \quad (4.10)$$

La solución de $\gamma(t)$ obtenida a partir de (4.10) junto con la movilidad $b(t)$ constituyen dos parámetros de orden complementarios, en el sentido de que si $\gamma(t)$ es finita (o $b(t) = 0$), entonces el sistema debe considerarse dinámicamente arrestado al tiempo de espera t , mientras que si $\gamma(t)$ tiene un valor infinito, entonces las partículas del sistema mantienen una movilidad finita, $b(t) > 0$ y el sistema se considera ergódico o fluido.

Permítanos mencionar que las soluciones estacionarias de (4.1) se simplifican al introducir el cambio de variable:

$$u(t) = \int_0^t b(t') dt', \quad (4.11)$$

Renombramos a $S(k; t) \equiv S^*(k; u(t)) = S^*(k; u)$, con esto, (4.1) se reescribe como:

$$\frac{\partial S^*(k; u)}{\partial u} = -2k^2 D^0 \bar{n} \left[S^*(k; u) - \frac{1}{\bar{n} \mathcal{E}^{(f)}(k)} \right], \quad (4.12)$$

cuya solución es de la forma:

$$S^*(k; u) = \frac{1}{\bar{n} \mathcal{E}^{(f)}} + \left[S^{(i)}(k) - \frac{1}{\bar{n} \mathcal{E}^{(f)}(k)} \right] e^{-2k^2 D^0 \bar{n} \mathcal{E}^{(f)}(k) u(t)} \quad (4.13)$$

donde $S^{(i)}(k)$ es el factor de estructura inicial (de equilibrio, por tanto se relaciona con (2.16)). La labor de esta función es interpolar entre el valor inicial de equilibrio de $\mathcal{E}^{eq}(k; \bar{n}, T^{(i)})$ con su valor final $\mathcal{E}^{(f)}(k; \bar{n}, T^{(f)})$, ayudándonos en la determinación de la forma en que el sistema encuentra una solución estacionaria. Podemos ahora obtener la evolución del cuadrado de la longitud de localización $\gamma(t) = \gamma^*(u(t)) = \gamma^*(u)$ tras realizar el quench hasta un cierto estado final a través de la ecuación:

$$\frac{1}{\gamma^*(u)} = \frac{1}{6\pi^2 \bar{n}} \int_0^\infty dk k^4 \frac{[S^*(k; u) - 1]^2 \lambda^2(k; u)}{[\lambda(k; u) S^*(k; u) + k^2 \gamma^*(u)][\lambda(k; u) + k^2 \gamma^*(u)]} \quad (4.14)$$

Ahora la condición para encontrar las regiones ergódicas es que $\gamma^*(u) = \infty$ para todos los tiempos $0 \leq u \leq \infty$, esto significa que el sistema siempre se equilibra después del quench. Si $\gamma^*(u_a) \equiv \gamma_a^*(u_a) \neq \infty$ después de cierto tiempo u_a quiere decir que el sistema se encontraba en la región difusiva pero después se arresta y ya no logra equilibrarse. El factor de estructura asociado al tiempo donde el sistema deja de difundirse es:

$$S_a(k) \equiv S^*(k; u_a) = \frac{1}{\bar{n} \mathcal{E}^{(f)}(k)} + \left[S^{(i)}(k) - \frac{1}{\bar{n} \mathcal{E}^{(f)}(k)} \right] e^{-2k^2 D^0 \bar{n} \mathcal{E}^{(f)} u_a} \quad (4.15)$$

En resumen, cuando la solución a la ecuación sea de la primera forma, estamos obteniendo estados clásicos de equilibrio donde la entropía se maximiza y el sistema se equilibra. Si son del segundo tipo para cuando el sistema alcanza un estado estacionario, su estructura y dinámica es de no-equilibrio, y los valores a los que llegue en el límite dependerán del protocolo de preparación. Determinando los tres parámetros de orden dinámico $u_a(\bar{n}, T^{(i)}, T^{(f)})$, $\gamma_a^*(\bar{n}, T^{(i)}, T^{(f)})$ y $S_a(k; \bar{n}, T^{(i)}, T^{(f)})$ podemos calcular el diagrama de arresto dinámico de cualquier líquido cuyo factor de estructura inicial sea conocido [34].

Resumen

En esta sección hemos descrito a las ecuaciones fundamentales de la teoría NE-SCGLE y los conceptos claves para poder resolverlas. También se ha hablado sobre algunos de los parámetros de orden dinámico que surgen de resolver la teoría autoconsistente y nos ayudarán a caracterizar el espacio termodinámico en sus regiones ergódicas y no-ergódicas. Ahora procederemos a aplicar esta maquinaria en el siguiente capítulo, donde se calcularán diagramas de arresto dinámico para el sistema HSDY.

Capítulo 5

Arresto dinámico para líquidos con competencia de interacciones

A continuación se presentarán los resultados principales de este trabajo de tesis, esto es la determinación del diagrama de arresto dinámico para un sistema con competencia en interacciones del tipo SALR, en específico con el potencial de HSDY. Utilizando la teoría NE-SCGLE presentada en el capítulo anterior, localizamos las regiones ergódicas y no-ergódicas en todo el espacio (ϕ, T) , delimitando así las regiones de arresto dinámico.

5.1. Transiciones de arresto dinámico utilizando la teoría NE-SCGLE

La teoría NE-SCGLE combinada con la aproximación propuesta en la Sección 3.1 para obtener al factor de estructura, nos permite identificar una línea de arresto dinámico para una suspensión con interacciones tipo SALR, separando así las regiones del espacio termodinámico donde el sistema puede alcanzar el equilibrio (región ergódica) de aquellas que, excluyendo la fase de cristalina, quedarán atrapadas en un estado dinámicamente arrestado (no-ergódico). Aplicando el criterio de arresto dinámico utilizando como procedimiento enfriamientos instantáneos e isocóricos, el cual consiste en determinar el valor de $\gamma^{eq}(t)$ en cada par de puntos $(\phi, T^{(f)})$ a un tiempo de espera t dando como insumo solamente al factor de estructura de equilibrio inicial $S^{eq}(\phi, T^{(i)})$. Si $\gamma^{eq} = \infty$ a cualquier tiempo el punto en cuestión se encuentra en la región de equilibrio, al contrario, si $\gamma^{eq}(t)$ adquiere un valor finito en cierto tiempo t_a , el sistema en dicho punto se encuentra en una región de no-equilibrio. Este procedimiento se ha realizado en múltiples sistemas [47, 45, 34, 37], incluyendo aquellos donde se presentan regiones termodinámicamente inestables como una curva espinodal.

Como hemos visto en capítulos anteriores, el sistema HSDY al ir aumentando la intensidad de la repulsión respecto a la interacción atractiva, comienza a surgir otra línea relevante en el diagrama de fases denominada *línea* λ , en donde a diferencia de la espinodal, el factor de estructura del

sistema sufre una divergencia en vectores de onda distintos a cero pero aún así pequeños ($k < 5$). Seguiremos explorando al sistema con parámetros fijos, manteniendo las siguientes magnitudes reducidas para la doble Yukawa $Z_1 = 2.0$, $K_2 = 0.5$ y $Z_2 = 0.5$. Una vez que fijamos los parámetros de interacción y determinamos la curva espinodal y λ (véase Figura 3.2), hablaremos del procedimiento para explorar las regiones con el criterio de no-equilibrio.

Se exploró al sistema realizando quench desde una temperatura inicial $T^{(i)} = 4.0$ hasta una temperatura final $T^{(f)} = 0.01$ realizados sobre isocoras desde una fracción en volumen alta $\phi = 0.4$ hasta el régimen de densidades bajas, siendo el límite inferior $\phi = 0.001$. Sobre cada isocora tras hacer el quench se calculaba el parámetro $\gamma^{*-1}(t)$, monitoreando el comportamiento de esta cantidad para cada tiempo de espera y temperatura final. Después cambiamos la temperatura final del quench, de tal forma que en cada iteración la temperatura final va subiendo, siendo la más alta de $T^{(f)} = 1.3$. Una vez recopilada la información que nos brinda la teoría, se realizó un análisis de datos y se delimitaron las zonas en las cuales γ^{*-1} pasa de un valor finito a uno infinito, o bien, que pasa de un valor finito muy pequeño a otro finito pero de mayor orden de magnitud antes de ser infinito. Compilando esta información resulta el siguiente diagrama de fases:

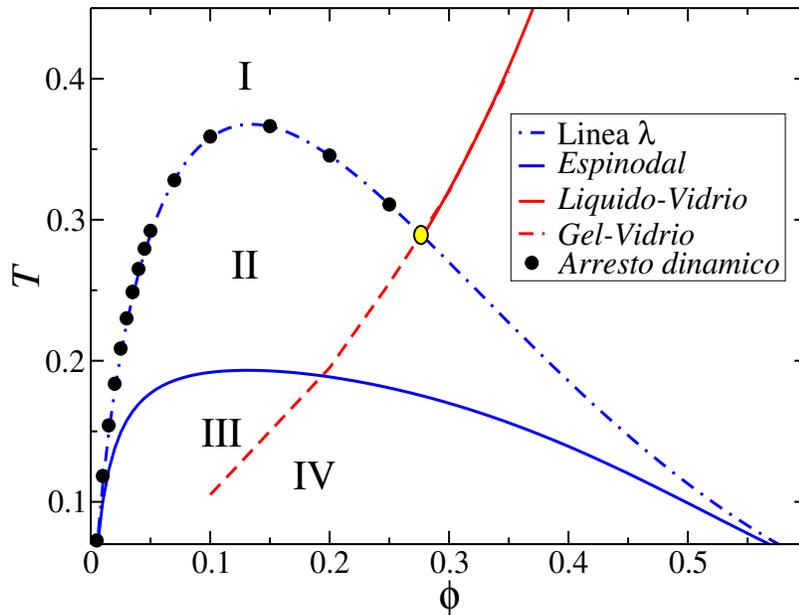


Figura 5.1: Diagrama de fases para los parámetros $Z_1 = 2$, $K_2 = 0.5$, $Z_2 = 0.5$. Podemos distinguir entre las distintas regiones termodinámicas.

Hemos delimitado 4 distintas zonas en el espacio termodinámico de este sistema: la región I se refiere a estados fluidos completamente ergódicos; es completamente fluida al no estar en las cercanías de la línea λ . Debajo de las líneas rojas y de los puntos negros encontramos arresto dinámico de diferentes naturalezas. En la región II se presenta la transición a una fase modulada periódica, como son la formación de clústers en forma de lamelas o rayas [13]. En la región III se presenta formación de geles [34]. Estas 3 primeras regiones, a pesar de que las estructuras en si ya

no son fluidas ni de equilibrio, presentan un valor de γ_a^{*-1} finito pero con un orden de magnitud pequeño. Debajo de la línea roja punteada tendremos la transición de gel-vidrio en la región IV, esto se infiere a partir del brinco en el valor de γ_a^{*-1} , donde alcanza órdenes de magnitud de 10^2 . Es decir, su longitud de localización es muy pequeña, característico de los vidrios. Debajo de la línea roja sólida se presenta la transición líquido-vidrio.

Presentamos en la siguiente gráfica un análisis del comportamiento de $\gamma_a^{*-1}(T)$ y $u_a^{-1}(T)$, entrando en mayor detalle con respecto a los parámetros de orden dinámico.

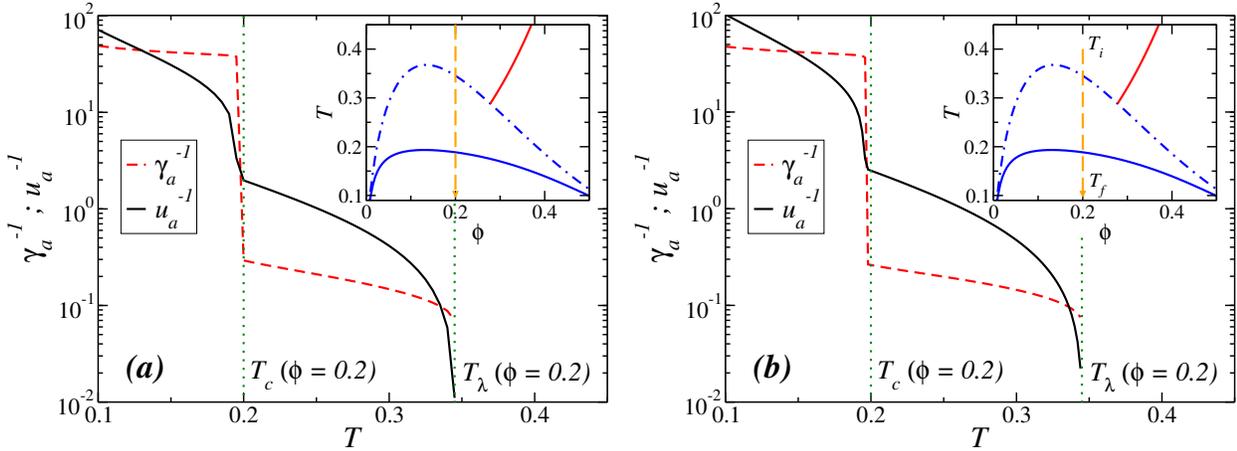


Figura 5.2: Dependencia de $u_a^{-1}(T)$ (línea sólida) y de $\gamma_a^{-1}(T)$ (línea discontinua) con respecto a la temperatura final T_f para un proceso de enfriamiento instantáneo a una fracción de volumen fija $\phi = 0.2$ y desde (a) una temperatura inicial fija $T^{(i)} = 4$, y (b) $T^{(i)} = 0.4$. La flecha naranja discontinua en el recuadro de ésta figura sirve como representación esquemática de este enfriamiento isocórico.

Es relevante mencionar que tanto el comportamiento de $\gamma_a^{*-1}(T)$ como el de $u_a^{-1}(T)$ presentados en la Figura 5.2 (a), depende de la temperatura inicial $T^{(i)}$ del quench. Es por ello que en (b) presentamos la comparación de los comportamientos pero con una $T^{(i)} = 0.4$. La temperatura en donde se presentan transiciones no cambia, sin embargo el valor finito que adquieren γ_a^{*-1} y u_a^{-1} si es distinto entre (a) y (b).

Vemos un comportamiento muy similar al presentado por Olais-Govea et. al. [34] en el caso HSAY. Comparten la misma tendencia: a bajas temperaturas γ_a (línea roja punteada) es muy pequeña, lo que nos indica que el sistema está vitrificado. Mientras sube la temperatura hasta T_c , hay un abrupto salto en el orden de magnitud de γ_a , lo que denota una transición a un gel. Sin embargo la diferencia radica en que cuando no hay repulsiones presentes, el valor de γ_a^{*-1} comienza a disminuir rápidamente en temperaturas mayores a T_c (con una tendencia de ley de potencias divergente) hasta llegar a cero, lo que indica que el sistema alcanza a fluir nuevamente. Dicho comportamiento en nuestro sistema no ocurre. Podemos notar que no hay una continuidad en la evolución hacia la fluidez; solo se trunca en un valor aún finito (pero pequeño) de γ_a^{*-1} tras pasar por la temperatura de la línea λ T_λ . La transición a la fase fluida es discontinua, a diferencia de cuando solo hay atracciones presentes.

La tendencia de u_a^{-1} es muy similar, a bajas temperaturas al sistema le toma muy poco tiempo llegar a un estado arrestado. Conforme la temperatura sube hasta llegar a T_c , hay un salto en el orden de magnitud de u_a^{-1} . Pero ahora podemos notar que esta cantidad si decae a cero como una ley de potencias. Esto nos indica que el sistema siempre se encontrará fluido hasta llegar a una temperatura T_a distinta de T_λ y ligeramente mayor. Tal observación es relevante puesto que el factor de estructura en el cual se presenta el arresto dinámico aún no posee ninguna divergencia, sin embargo, el pico en vectores de onda pequeños en temperaturas próximas a T_λ es ya muy grande. En este sentido, se puede utilizar incluso al criterio de arresto dinámico que utiliza la versión de equilibrio de la teoría SCGLE [10]. Se calculó la transición al arresto dinámico utilizando al criterio de equilibrio como al de no-equilibrio llegando a los mismos resultados, concluyendo que a pesar de ser métodos diferentes se llega a la misma transición de arresto dinámico. Concluimos que la naturaleza del arresto está determinada por el factor de clusterización del sistema en ese punto del espacio termodinámico. La altura máxima del factor de estructura crece a mayores fracciones en volumen. Aunando los resultados de la teoría NE-SCGLE, determinamos que estos factores de estructura ya no están representando a una fase fluida, sino arrestada dinámicamente.

Por otro lado, es interesante la comparación entre la continuación de la línea de arresto con el caso HSAY. Al haber solo atracciones, es dentro de la región espinodal donde los factores de estructura de equilibrio no tienen ningún sentido termodinámico al tener divergencias; se observó que la línea de arresto dinámico en un punto de intersección con la espinodal que para $Z_1 = 2.0$ es $\phi = 0.33$ y $T = 0.45$. A partir de ahí el criterio de arresto nos indica que hay una bifurcación: un camino penetra la espinodal y continua por dentro delimitando la transición gel-vidrio, y el otro se postra sobre la línea espinodal, denotando una transición líquido-gel [34]. Al añadir repulsiones, surge la línea λ . Contrario al caso atractivo, el punto de intersección ahora es con la línea λ . Dados los parámetros $Z_1 = 2.0$, $K_2 = 0.5$ y $Z_2 = 0.5$ se presenta en $\phi = 0.276$ y $T = 0.289$. Y esta vez el arresto dinámico tras bifurcarse un camino va casi sobre la línea λ , denotando el arresto en temperaturas ligeramente mayores a las de T_λ , mientras que el otro atraviesa la línea λ y a la región espinodal marcando la transición gel-vidrio. A nivel de exploración en el parámetro γ_a^{-1} el sistema no marca otra región de arresto que camine sobre la curva espinodal, tal como en el caso HSAY, sino que es reemplazada por la nueva línea de divergencias λ .

Resumen

Se ha presentado el diagrama de arresto dinámico para un sistema HSDY utilizando la metodología presentada por la teoría NE-SCGLE, la cual nos permite acceder en regiones de no-equilibrio termodinámico y obtener la información estructural necesaria para poder calcular la evolución temporal de sus propiedades dinámicas. Hemos encontrado la línea de transición líquido-vidrio, líquido-gel y gel-vidrio, así como encontrado grandes diferencias con el caso HSAY al comparar el panorama de su diagrama de fases. La región λ juega un papel muy importante ahora en sistemas con competencia de interacciones; y así como surgieron IV regiones de interés podemos continuar con la exploración del sistema utilizando ahora la información dinámica que nos brinda la teoría NE-SCGLE.

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

Durante el desarrollo de este trabajo, hemos centrado parte de nuestra investigación en describir teóricamente las propiedades estructurales de suspensiones coloidales caracterizadas por la presencia de interacciones en competencia. De esta manera, se emplearon distintas metodologías para determinar los factores de estructura para un potencial modelo HSDY. Dicha propiedad estructural se utilizó como insumo externo de la *teoría NE-SCGLE* para la generación de los primeros diagramas de fases amorfas de no equilibrio de dichos sistemas. De esta manera, gran parte de este trabajo fue dedicado a determinar los diversos escenarios de arresto dinámico que puede surgir al considerar líquidos con competencia en sus interacciones, específicamente en los casos donde se tienen atracciones de corto alcance y repulsiones de largo alcance.

En este contexto, nuestro estudio se ha limitado al caso donde los parámetros asociados a la parte atractiva son conocidos. En particular, hemos utilizado los mismos valores de amplitud y alcance que en el trabajo de Olais-Govea et. al. [34], para así poder diferenciar entre tener meramente atracciones, a cuando se van intensificando poco a poco las repulsiones. De esta manera, la Figura 5.1 resume nuestra contribución original al entendimiento de las fases arrestadas de no-equilibrio en un modelo de líquido SALR: Para los líquidos con potencial modelo HSDY la teoría NE-SCGLE predice que la línea de transición líquido-vidrio de alta densidad cuyo límite de alta temperatura corresponde a la conocida transición vítrea de la esfera dura, a menor temperatura se cruza con la llamada curva λ y continúa dentro de la región espinodal como una línea de transición gel-vidrio.

En este punto debemos de aclarar que la construcción de la Figura 5.1 fue sólo basada en el análisis de los parámetros de orden dinámico $\gamma_a^{*-1}(T)$ y $u_a^{-1}(T)$, no obstante, la teoría NE-SCGLE nos brinda otra clase de análisis más enriquecedor al monitorear las propiedades dinámicas del sistema en cada una de las regiones de la Figura 5.1. Por supuesto, el reto técnico radica entonces en resolver las ecuaciones completas de dicha teoría y con ello poder determinar, de manera análoga a [34, 36], los posibles regímenes de gelación y/o clusterización presentes en sistemas HSDY, al analizar el comportamiento de la movilidad, la magnitud de los tiempos de latencia, los factores de estructura de no-equilibrio, etc., Aunque dicho análisis queda fuera del alcance de este trabajo,

esperamos que la metodología y el análisis presentado aquí sirva como referencia para un estudio y caracterización subsecuente de líquidos SALR que pueda contrastarse con resultados experimentales y/o de simulación como los reportados en [8] o [17], y que además sirvieron de motivación para el desarrollo del presente tema de tesis.

Apéndice A

Factor de estructura y propiedades termodinámicas para los potenciales HS y HSAY

El insumo de la teoría NE-SCGLE es la función termodinámica 4.2, la cuál está relacionada con la función de correlación directa. Es necesario tener expresiones analíticas capaces de calcular esta propiedad. Por ello en este apéndice se explicará la manera de resolver la ecuación de OZ 2.12 para potenciales de interacción específicos como lo son HS, HSAY, MP y HSRV.

A.1. Modelo de esferas duras (HS)

El sistema más simple que se puede estudiar es el llamado de esferas duras (HS), el cual consiste en N partículas esféricas impenetrables en un volumen V cuyo potencial a pares está definido como:

$$\beta u(r) = \begin{cases} \infty, & \text{si } r < \sigma \\ 0, & \text{si } r > \sigma, \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

siendo $r = |\vec{r} - \vec{r}'|$ y σ el diámetro de las partículas. Dados el parámetro σ , el espacio termodinámico estará descrito por la densidad numérica que en su forma adimensional reescribiremos como $n^* \equiv \rho\sigma^3$. En la práctica utilizamos a σ como unidad de longitud, entonces referiremos a $n = n^*$.

A.1.1. Función de correlación directa

Utilizando la cerradura de Percus-Yevick [54], Wertheim [59] encontró una solución analítica, resultando en la siguiente expresión para la función de correlación directa:

$$c(x) = \begin{cases} \alpha + \beta x + \gamma x^2 + \delta x^3, & \text{si } x < 1 \\ 0, & \text{si } x > 1, \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

donde $x = r/\sigma$ y

$$\begin{aligned}\alpha &= -(1 + 2\phi)^2/(1 - \phi)^4 \\ \beta &= 6\phi \left(1 + \frac{1}{2}\phi\right)^2 / (1 - \phi)^4 \\ \gamma &= 0 \\ \delta &= -\phi(1 + 2\phi)^2/2(1 - \phi)^4\end{aligned}$$

siendo $\phi = \frac{\pi}{6}n$ la fracción en volumen. Calculando la transformada de Fourier (TF) de (A.2):

$$nc(k) = n \int e^{ikx \cos \theta} c(x) x^2 \sin \theta dx d\theta d\phi \quad (\text{A.3})$$

donde redefinimos $k = k\sigma$. De aquí se sigue:

$$\begin{aligned}C_{HS}(k) = nc_{HS}(k) = \frac{24\phi}{k} &\left[\alpha \left(\frac{\sin(k) - k \cos(k)}{k^2} \right) + \beta \left(\frac{(-k^2 + 2) \cos(k) + 2k \sin(k) - 2}{k^3} \right) \right. \\ &\left. + \delta \left(\frac{(-k^4 + 12k^2 - 24) \cos(k) + (4k^3 - 24k) \sin(k) + 24}{k^5} \right) \right],\end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Recordando la relación entre el factor de estructura y la función de correlación directa, dada por la ecuación (2.14), obtenemos finalmente la estructura estática para un fluido de esferas duras.

El factor de estructura obtenido utilizando esta metodología reproduce resultados experimentales hasta una fracción en volumen de aproximadamente 0.3. Verlet y Weis [60] propusieron el siguiente reescalamiento para la fracción en volumen y el diámetro de las partículas:

$$\begin{aligned}\phi_{vw} &= \phi - \frac{1}{16}\phi^2, \\ \sigma_{vw} &= \sigma \left(\frac{\phi_{vw}}{\phi} \right)^{1/3}.\end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

A.1.2. Factor de estructura

Utilizando estas redefiniciones en (A.4), las estructuras reproducen resultados de simulaciones para fracciones en volumen mayores. De ahora en adelante, siempre que se haga referencia a la función de correlación directa de esfera dura, estaremos refiriéndonos a la obtenida al resolver la ecuación de Ornstein-Zernicke utilizando la cerradura de Percus-Yevick y la corrección de Verlet-Weis (PYVW). En la siguiente figura se presentan diferentes factores de estructura, donde se varía la fracción en volumen.

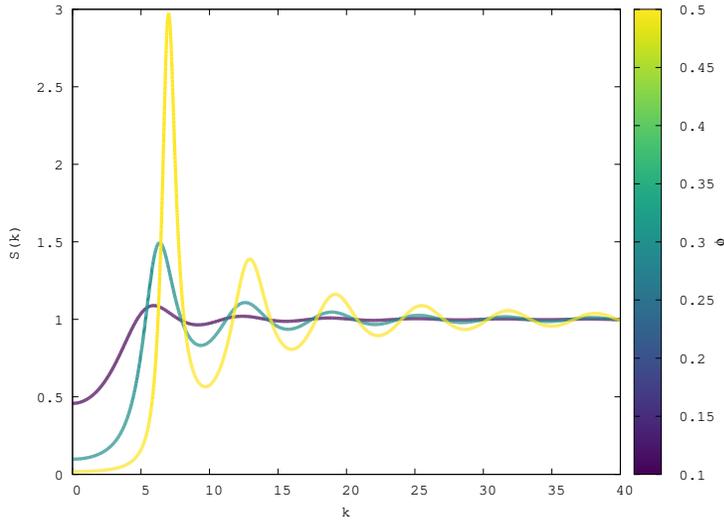


Figura A.1: Factor de estructura para el modelo de esferas duras a distintas fracciones en volumen.

Se puede notar que el pico principal en el factor de estructura es más alto entre mayor la fracción en volumen. A menores fracciones en volumen nos encontramos con un líquido muy diluido; las partículas no chocan entre ellas y por eso parecería no haber interacción, emulando al modelo de gas ideal.

A.2. Modelo de esferas duras más Yukawa Atractiva (HS+AY)

Para este caso, consideremos a un líquido formado por N partículas contenidas en un volumen V interactuando por medio del potencial par:

$$u_{HSAY}(r) = u_{HS}(r) + u_A(r), \quad (\text{A.6})$$

el cual consiste en un potencial de referencia, que es el de esfera dura descrito en la subsección anterior, más una cola atractiva del tipo Yukawa. El potencial en concreto toma la forma:

$$\beta u_{HSAY}(x) = \begin{cases} \infty, & \text{si } x < 1 \\ -K_1 \frac{\exp[-Z_1(x-1)]}{x}, & \text{si } x > 1, \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

donde K_1 es la profundidad del pozo atractivo en el contacto y Z_1 es el inverso del rango de interacción atractiva. Dados los parámetros σ , K_1 y Z_1 , el espacio termodinámico estará descrito por dos variables macroscópicas, estas son n y la temperatura absoluta T , que en su forma adimensional reescribiremos como $T^* \equiv k_B T / K_1$. Siendo k_B / K_1 la unidad de temperatura en este caso, nos redefiniremos nuestra notación como $T = T^*$.

A.2.1. Función de correlación directa

Una vez descrito el potencial de interacción, para obtener el factor de estructura de este sistema necesitamos resolver la ecuación de Ornstein-Zernicke (2.14) con alguna cerradura. Para este tipo de potencial hay distintas rutas que uno puede tomar y obtener la función de correlación directa correspondiente, dos muy utilizadas en la literatura son la solución analítica encontrada por Høye y Blum [55], así como el método analítico presentado por Hayter y Penfold [61]. Si bien ambas metodologías son analíticas, hay pequeños detalles que nos llevan a descartar utilizar sus resultados, como el hecho de que la compresibilidad isotérmica está definida positiva y para poder estudiar al sistema en regiones termodinámicamente inestables (es decir, donde la compresibilidad isotérmica se vuelve negativa) se marca un punto final incluso antes de intentar explorar dichas regiones.

Dicho esto, la metodología que se utilizará para este potencial es la propuesta por Sharma y Sharma [56], donde el pozo atractivo es tomado como una perturbación al potencial de referencia, proponiendo entonces que la función de correlación directa tome la forma:

$$c(k) = c_{HS}(k) - \beta u_A(k) \quad (\text{A.8})$$

siendo $c_{HS}(k)$ la TF de la función de correlación directa para esfera dura, y $u_A(k)$ la TF de (A.7):

$$\beta u_A(k) = 4\pi\beta \int_1^\infty \frac{\sin kx}{k} u_{HSAY}(x) x dx$$

Entonces:

$$C_{HSAY}(k) = C_{HS}(k) + \frac{24\phi}{T} \left[\frac{Z_1 \sin k + k \cos k}{k(k^2 + Z_1^2)} \right] \quad (\text{A.9})$$

Nuevamente, utilizando (A.9) en (2.14), obtendremos el factor de estructura estático para el potencial de esfera dura más Yukawa atractiva (HSAY). En la siguiente figura se muestran distintos factores de estructura, fijando la temperatura en $T = 0.85$ y a $Z_1 = 2.0$. Esta temperatura es relevante pues es justo arriba de la espinodal para este parámetro Z_1 (en la siguiente sección se entrará en más detalles sobre el diagrama de fases).

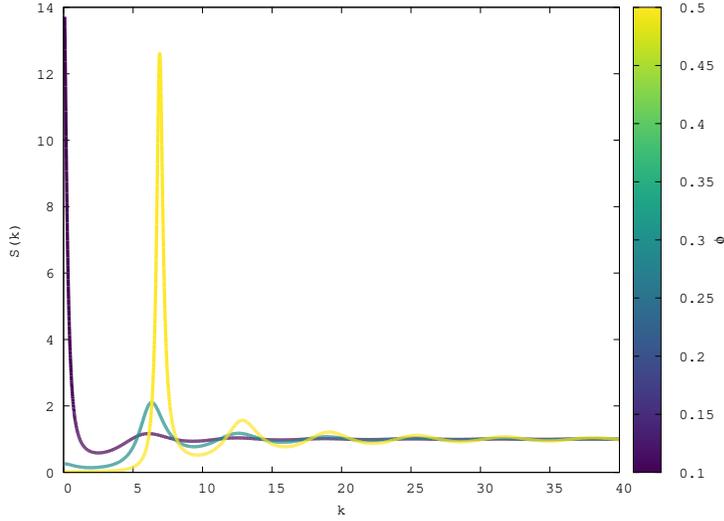


Figura A.2: Factor de estructura para el modelo HSAY con $T = 0.85$ y $Z_1 = 2.0$ a distintas fracciones en volumen.

Variando a la fracción en volumen, vemos que a bajas densidades hay un gran pico en vectores de onda pequeños, acercando la divergencia en $k = 0$ cuando se entra a la curva espinodal. En cambio, en $\phi = 0.5$ vemos que el pico principal crece en comparación a los demás, señal característica de que el sistema ha vitrificado.

A.2.2. Diagrama de fases

El escenario termodinámico que surge con este modelo es mucho más complejo comparado con lo obtenido utilizando puras esferas duras. Es interesante localizar las regiones de inestabilidad y ver cómo cambia el comportamiento del factor de estructura dependiendo de la región en que nos encontremos. Por la manera en que estamos calculando el factor de estructura, podemos encontrar analíticamente la expresión en la cual la compresibilidad isotérmica se vuelve cero al evaluar en $S(k) = 0$. Evaluando (A.9) en $k = 0$:

$$C(0) = 24 [\phi_{vw} c_{HS}(0) + \phi c_{AY}(0)] \quad (\text{A.10})$$

con

$$c_{HS}(0) = \frac{\alpha}{3} + \frac{\beta}{4} + \frac{\delta}{6} \quad (\text{A.11})$$

$$c_{AY}(0) = K_1 \left(\frac{Z_1 + 1}{Z_1^2} \right) \quad (\text{A.12})$$

A la ecuación de la compresibilidad (2.20) podemos redefinirla en términos de la compresibilidad isotérmica del gas ideal como:

$$\lim_{k \rightarrow 0} S(k) = \frac{\chi T}{\chi T_{ideal}} \quad (\text{A.13})$$

En términos de la función de correlación directa:

$$\frac{\chi_T}{\chi_{T_{ideal}}} = \frac{1}{1 - C(0)} = \frac{1}{1 - 24[\phi_{vw}c_{HS}(0) + \phi c_{AY}(0)]}$$

pero, veamos que

$$\frac{\chi_{T_{ideal}}}{\chi_{T_{HS}}} = 1 - 24\phi_{vw} \left(\frac{\alpha}{3} + \frac{\beta}{4} + \frac{\delta}{6} \right) \quad (\text{A.14})$$

entonces podemos escribir

$$\left(\frac{\chi_{T_{ideal}}}{\chi_T} \right) = \left(\frac{\chi_{T_{ideal}}}{\chi_{T_{HS}}} \right) - \frac{24\phi}{T} \left(\frac{Z_1 + 1}{Z_1^2} \right) \quad (\text{A.15})$$

Cuando el inverso de la compresibilidad isotérmica es igual a cero, un valor que no tiene significado físico pues implica presiones negativas, es que en el espacio termodinámico nos encontramos dentro de la curva espinodal. Igualando la ecuación anterior a cero y resolviendo para la temperatura, tendremos la temperatura de la curva espinodal en función de la fracción en volumen:

$$\left(\frac{\chi_{T_{ideal}}}{\chi_{T_{HS}}} \right) - \frac{24\phi}{T_S} \left(\frac{Z_1 + 1}{Z_1^2} \right) = 0 \quad (\text{A.16})$$

$$T_S(\phi) = \left(\frac{\chi_{T_{HS}}}{\chi_{T_{ideal}}} \right) 24\phi \left(\frac{Z_1 + 1}{Z_1^2} \right) \quad (\text{A.17})$$

A continuación se muestran las distintas curvas espinodales obtenidas a partir de la ecuación (A.15):

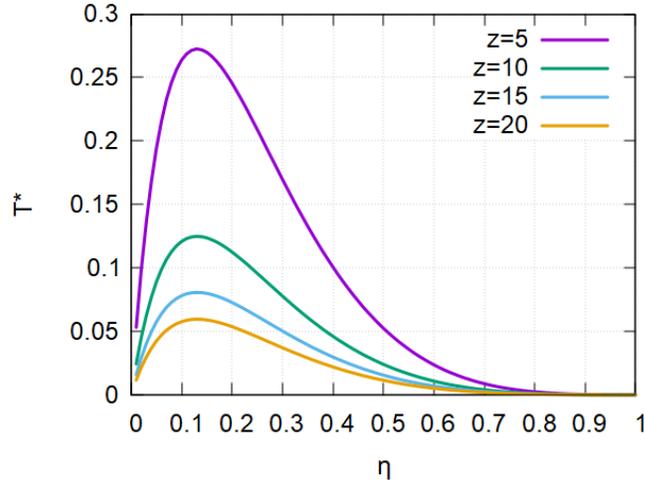


Figura A.3: Curva espinodal para distintos valores de Z_1 .

Como podemos ver, la espinodal tiene un máximo en cierta fracción en volumen y temperatura crítica. Para encontrarlos, maximizamos la ecuación (A.17), esto es:

$$\frac{dT_S}{d\phi} = \frac{d}{d\phi} \left[\left(\frac{\chi_{T_{HS}}}{\chi_{T_{ideal}}} \right) 24\phi \left(\frac{Z_1 + 1}{Z_1^2} \right) \right] = 0 \quad (\text{A.18})$$

Tras hacer este cálculo, encontramos que

$$T_C \approx \frac{3}{2.65031} \frac{(Z_1 + 1)}{Z_1} \quad (\text{A.19})$$

Una vez definida la región inestable del sistema, podemos comparar los factores de estructura dentro y fuera de la espinodal para analizar la naturaleza de su divergencia, como se muestra en la siguiente figura, donde graficamos $S(k)^{-1}$:

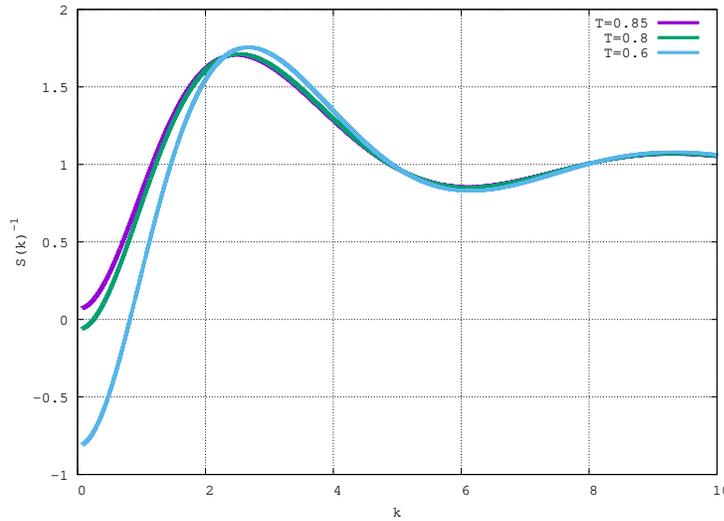


Figura A.4: Inverso del factor de estructura para el modelo HSAY con diferentes temperaturas, ilustrando la divergencia en el vector de onda $k = 0$.

Vemos que en la temperatura más alta $T = 0.85$ no muestra ningún cero en el factor de estructura, aunque en la figura A.2 vemos que hay un gran pico en k -pequeñas. Bajando un poco más la temperatura a $T = 0.8$, notamos un cero justo en $k = 0$, la divergencia en $S(k)$ característica de que ya nos encontramos en una región de inestabilidad termodinámica. Bajando más la temperatura, hasta $T = 0.6$, esa divergencia se marca incluso más.

Se hace énfasis en que la divergencia en el factor de estructura cuando se entra a la espinodal se encuentra en el vector de onda $k = 0$, ya que en el caso de interés (SALR), encontraremos fenomenología de novedad y que también incluye divergencias en $S(k)$, pero en diferentes vectores de onda.

A.3. Modelo de esferas duras más Yukawa Repulsiva (HS+RY)

Considerando ahora la versión repulsiva del potencial A.7, tendremos:

$$\beta u_{HSRY}(x) = \begin{cases} \infty, & \text{si } x < 1 \\ K_2 \frac{\exp[-Z_2(x-1)]}{x}, & \text{si } x > 1, \end{cases} \quad (\text{A.20})$$

donde K_2 es la altura de la barrera repulsiva en el contacto y Z_2 es el inverso del rango de interacción repulsiva. Teniendo definido el potencial ahora debemos encontrar una cerradura para resolver 2.12.

A.3.1. Correspondencia entre MP y HS+RY

La estructura para el potencial de HS+RY puede calcularse siguiendo la sección III del artículo “Rescaled Mean Spherical Approximation for Colloidal Mixtures” [57]. Este artículo establece una relación entre el Modelo Primitivo, que es un sistema de mezcla de esferas duras cargadas, y el potencial de Yukawa Repulsiva con núcleos duros. En este caso utilizaremos dos tipos de especies, macroiones con radio finito y contraiones puntuales. Siguiendo la metodología expuesta en dicho artículo, el modelo primitivo se utiliza como una herramienta numérica para poder obtener una función de correlación directa efectiva que representa la función de correlación directa de un potencial de Yukawa Repulsiva, esta es:

$$C_{eff}(k^*) = C_{MM}(k^*) + \frac{C_{MC}(k^*)C_{MC}(k^*)}{1 - C_{CC}(k^*)} \quad (\text{A.21})$$

donde los subíndices indican el elemento de matriz que relaciona a macroiones con contraiones respectivamente. Para esto, necesitamos calcular las funciones de correlación directa para el sistema del Modelo Primitivo, como haremos a continuación.

A.4. Modelo Primitivo y Aproximación Esférica Media

El modelo primitivo consiste en un fluido de n-especies de esferas duras, con cargas y diámetros asimétricos, inmersas en un medio uniforme de constante dieléctrica ϵ . La única restricción impuesta sobre el sistema es que cumpla con la condición de electroneutralidad:

$$\sum_{i=1}^n \rho_i z_i = 0, \quad (\text{A.22})$$

donde ρ_i es la concentración de la especie i y z_i su carga en unidades de e . Dicha aproximación tiene la forma:

$$\begin{aligned} h_{ij}(r) &= -1 & \text{si } r \leq \sigma_{ij}, \\ c_{ij}(r) &= -\beta u_{ij}(r) & \text{si } r > \sigma_{ij}, \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

donde

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (\text{A.24})$$

es la distancia de máxima aproximación entre el ión i y el ión j . Para el modelo primitivo, $u_{ij}(r)$ representa la interacción entre iones, dado por el potencial coulombico:

$$u_{ij}(r) = \begin{cases} \infty, & \text{si } r \leq \sigma_{ij} \\ \frac{e^2 z_i z_j}{\epsilon r}, & \text{si } r > \sigma_{ij}. \end{cases} \quad (\text{A.25})$$

Utilizando la cerradura de la aproximación esférica media (MSA) obtendremos una expresión para las funciones de correlación directa en conjunto con la ecuación de OZ en su versión para mezclas. En el caso de modelo primitivo, fue resuelta analíticamente por Blum [55] e Hiroike para asimetría en diámetros y en carga [62]. La relación entre las propiedades termodinámicas quedan en términos del parámetro Γ :

$$\Gamma^2 = \frac{\pi e^2}{\epsilon k_B T} D(\Gamma), \quad (\text{A.26})$$

con k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura y $D(\Gamma)$ definida por:

$$D(\Gamma) \equiv \sum_{i=1}^n \rho_i (z_i + N_i \sigma_i)^2, \quad (\text{A.27})$$

donde las N_i se obtienen del sistema de ecuaciones lineales:

$$-(z_i + N_i \sigma_i) \Gamma = N_i + c \sigma_i \sum_{j=1}^n \rho_j \sigma_j (z_j + N_j \sigma_j) \quad (\text{A.28})$$

y c está dada por:

$$c \equiv \left(\frac{\pi}{2} \right) \left[1 - \left(\frac{\pi}{6} \right) \sum_{i=1}^n \rho_i \sigma_i^3 \right]^{-1}. \quad (\text{A.29})$$

Definimos la cantidad:

$$X_i \equiv z_i + N_i \sigma_i. \quad (\text{A.30})$$

Sustituyendo (A.30) en (A.27) y después en el sistema (A.28), se determina X_i y reescribimos $D(\Gamma)$ como:

$$D(\Gamma) = \sum_{i=1}^n \rho_i X_i^2 \quad (\text{A.31})$$

y con ello:

$$X_i = \frac{z_i}{1 + \Gamma \sigma_i} - \frac{c \sigma_i^2}{1 + \Gamma \sigma_i} \frac{\sum_{j=1}^n \rho_j \sigma_j z_j (1 + \Gamma \sigma_j)^{-1}}{1 + c \sum_{j=1}^n \rho_j \sigma_j^3 (1 + \Gamma \sigma_j)^{-1}}. \quad (\text{A.32})$$

Usando A.30 y A.32 definimos la cantidad:

$$\frac{N_i + \Gamma X_i}{\sigma_i} = - \frac{c \sigma_i^2}{1 + \Gamma \sigma_i} \frac{\sum_{j=1}^n \rho_j \sigma_j z_j (1 + \Gamma \sigma_j)^{-1}}{1 + c \sum_{j=1}^n \rho_j \sigma_j^3 (1 + \Gamma \sigma_j)^{-1}} \equiv -cA \quad (\text{A.33})$$

entonces:

$$N_i + \Gamma X_i = -cA\sigma_i \quad (\text{A.34})$$

Este cambio de variable nos permitirá admitir diámetros puntuales. Cuando $\sigma_i < \sigma_j$ y $0 \leq r \leq (\sigma_j - \sigma_i)/2$, las funciones de correlación directa son:

$$c_{ij}(r) = c_{ij}^{(0)}(r) - \frac{2e^2}{\epsilon k_B T} \left[-z_i N_j - cA\sigma_i X_i - \frac{\sigma_i^3}{3}(cA)^2 \right]. \quad (\text{A.35})$$

Cuando $\sigma_i < \sigma_j$ y $(\sigma_j - \sigma_i)/2 \leq r < \sigma_{ij}$, las funciones están dadas por:

$$\begin{aligned} rc_{ij}(r) - rc_{ij}^{(0)}(r) = & \frac{e^2}{\epsilon k_B T} \left[\frac{(\sigma_i - \sigma_j)^2}{4} \left((X_i + X_j)cA - \frac{1}{4} ((cA)^2(\sigma_i + \sigma_j)^2 - 4N_i N_j) \right) \right. \\ & - \left((X_i - X_j)(N_i - N_j) + (X_i^2 + X_j^2)\Gamma + (\sigma_i + \sigma_j)N_i N_j - \frac{1}{3} ((cA)^2(\sigma_i^3 + \sigma_j^3)) \right) r \\ & \left. + \left((-cA)(X_i + X_j) + N_i N_j - \frac{1}{2} ((cA)^2(\sigma_i^2 + \sigma_j^2)) \right) r^2 + \frac{1}{3}(cA)^2 r^4 \right], \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

donde $c_{ij}^{(0)}(r)$ es la función de correlación directa para una mezcla de esferas duras neutras en la aproximación de Percus-Yevick.

Las ecuaciones (A.35) y (A.36) nos proporcionan la matriz de funciones de correlación directa para el modelo primitivo. Tomando la transformada de Fourier de cada elemento de matriz:

$$C_{ij}(k) = 4\pi \sqrt{\rho_i \rho_j} \int_0^\infty \frac{\sin kr}{kr} r^2 c_{ij}(r) dr. \quad (\text{A.37})$$

obtenemos la matriz total $C(k)$, y sustituyendo en:

$$S(k) = [I - C(k)]^{-1}, \quad (\text{A.38})$$

obtenemos la matriz de factores de estructura.

A.5. HS+RY efectivo: Funcionamiento del programa

A continuación se enlistan los pasos que realiza el programa para calcular la estructura a la fecha:

- a. Se ingresa amplitud y alcance de la Yukawa Repulsiva, la fracción en volumen de los macroiones, así como la temperatura reducida sabiendo que $T_{RY}^* = \frac{1}{L_B Z_1}$, donde L_B es la Longitud de Bjerrum. (Ojo: se hace la distinción entre la T_{RY}^* y T_{AY}^* pues están reducidas de diferente manera, aún no llevo a la parte donde tengo que usar las dos expresiones a la vez por lo que no se ha concretado sobre cual temperatura se reducirá el sistema total).

- b. Se resuelve un sistema de ecuaciones que traduce los parámetros de la RY a las cargas equivalentes en un modelo primitivo. Primero se obtiene la carga del contraion:

$$z_C = \frac{T_{RY}^* z_M Z_2^2}{24\eta}$$

y después se tiene que cumplir la siguiente relación:

$$Ae^{Z_2} = L_B z_M^2 \left(\cosh \frac{1}{2} Z_2 + U_M \left(\frac{1}{2} Z_2 \cosh \frac{1}{2} Z_2 - \sinh \frac{1}{2} Z_2 \right) \right)^2$$

donde $U_M = \frac{3}{\Delta(\frac{1}{2}Z_2)^3} \left(\eta + \frac{1}{\frac{1}{2}Z_2} \left(\frac{Y(\Gamma)}{z_M} - 1 \right) \right)$ y Δ y $X(\Gamma)$ son funciones calculadas en el modelo primitivo cuyas expresiones se encuentran en la sección 2 de [57]. Como se utiliza al MP como una herramienta numérica las valencias obtenidas no siempre serán números enteros.

- c. Al tener las cargas de entrada, se calcula la matriz de correlaciones directas para el MP.
- d. Utilizando (A.21), se calcula la función de correlación directa equivalente para la Yukawa Repulsiva.

Lo siguiente es:

- Reducir la temperatura del potencial total.
- Añadir como perturbación la parte atractiva del potencial.

Apéndice B

Segundo coeficiente del virial

Como se mencionó en la introducción, una de las motivaciones para incursionar en el estudio de potenciales con competencia en interacciones es el comparar resultados con datos duros experimentales y de simulación que ya se han reportado. En específico, Platten et. al [8, 48] trabajaron con un sistema de proteínas cargadas disueltas en un medio con sales, donde varían en cada medición la cantidad de sales y el pH de la muestra. Midieron la línea binodal y su respectiva curva de arresto, así como el segundo coeficiente del virial b_2 a diferentes concentraciones de sales.

Sabemos que el segundo coeficiente del virial se relaciona directamente con el potencial de interacción, y si dicho potencial tiene simetría esférica entonces podemos definirlo como:

$$B_2 = -2\pi \int_0^\infty (e^{-\beta u(r)} - 1)r^2 dr \quad (\text{B.1})$$

El coeficiente del virial normalizado b_2 es:

$$b_2 = \frac{B_2}{B_2^{\text{HS}}}, \quad \text{donde} \quad B_2^{\text{HS}} = \frac{2\pi\sigma^3}{3}$$

Dichas curvas pueden ser reproducidas utilizando cierto modelo de potencial que debe ser propuesto considerando las condiciones del sistema experimental. Como primera aproximación, se propuso utilizar un modelo de interacción donde se incluyen atracciones de corto alcance, tal es el caso de una coraza dura más una cola atractiva, como un pozo cuadrado o una Yukawa. A continuación se presentarán los cálculos realizados para obtener el segundo coeficiente del virial para un sistema de esfera dura más Yukawa atractiva.

B.1. Modelo HS+AY

Consideremos el potencial par

$$u(r) = u_0(r) - \epsilon \frac{\exp[-z(r/\sigma - 1)]}{(r/\sigma)} \quad (\text{B.2})$$

donde el potencial de referencia $u_0(r)$ es el potencial de HS:

$$u_0(r) = \begin{cases} \infty, & \text{si } r < \sigma \\ 0, & \text{si } r > \sigma. \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

B.1.1. Segundo coeficiente del virial

Calculando B_2 para el potencial definido en la ecuación (B.2), tenemos que:

$$B_2(T) = 2\pi \int_0^\sigma r^2 dr - 2\pi \int_\sigma^\infty (\exp\left\{\left(\beta\epsilon \frac{\exp[-z(r/\sigma - 1)]}{(r/\sigma)}\right)\right\} - 1)r^2 dr$$

Haciendo los siguientes cambios de variable:

$$x \equiv \frac{r}{\sigma} \quad T^* \equiv \frac{k_B T}{\epsilon}$$

Tenemos que:

$$B_2(T^*) = \frac{2\pi\sigma^3}{3} - 2\pi\sigma^3 \int_1^\infty (\exp\left\{\left(\frac{1}{T^*} \frac{\exp[-z(x-1)]}{x}\right)\right\} - 1)x^2 dx$$

Ahora, definiendo

$$B_2^*(T^*) = \frac{B_2(T^*)}{b_0}, \quad \text{donde} \quad b_0 = \frac{2\pi\sigma^3}{3}$$

tendremos finalmente

$$B_2^*(T^*) = 1 - 3 \int_1^\infty (\exp\left\{\left(\frac{1}{T^*} \frac{\exp[-z(x-1)]}{x}\right)\right\} - 1)x^2 dx$$

Resolviendo la integral numéricamente se presenta en la figura B.1 al segundo coeficiente del virial para el potencial HS+AY con distintos valores de z .

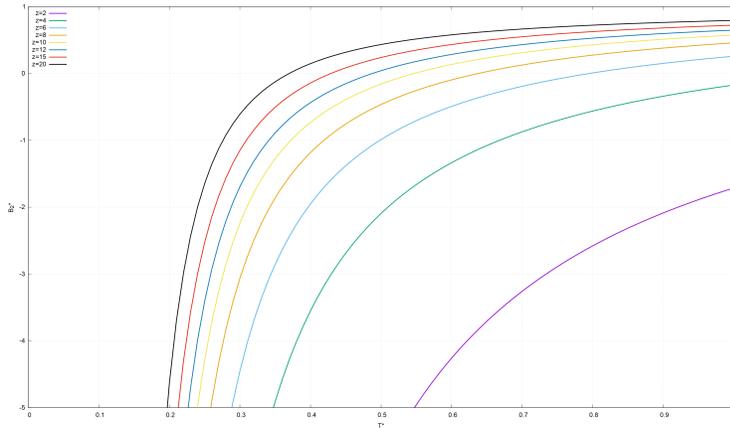


Figura B.1: $B_2^*(T^*)$ de HS+AY para distintos valores de z .

Sin embargo, una buena aproximación debe incluir interacciones atractivas de corto alcance y repulsivas de largo alcance, dado que es un sistema que por la cantidad de sales se verá apantallada su interacción coulombica. Incluso al comparar con el $B_2^*(T^*)$ experimental encontramos que no se asemejan cualitativamente.

Por esta razón, se decidió utilizar como modelo de potencial uno del tipo SALR, pues es un potencial de coraza dura y adicionalmente tiene dos tipos de Yukawa, una parte repulsiva y otra atractiva. El poder caracterizar este tipo de sistema permitirá la comparación directa con resultados experimentales.

Bibliografía

- [1] J.P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic, London, 2005.
- [2] Martin Muschol and Franz Rosenberger. Liquid–liquid phase separation in supersaturated lysozyme solutions and associated precipitate formation/crystallization. *The Journal of Chemical Physics*, 107(6):1953–1962, 1997.
- [3] Michael L. Broide, Tina M. Tominc, and Marc D. Saxowsky. Using phase transitions to investigate the effect of salts on protein interactions. *Phys. Rev. E*, 53:6325–6335, Jun 1996.
- [4] Linda R. De Young, Anthony L. Fink, and Ken A Dill. Aggregation of globular proteins. *Accounts of Chemical Research*, 26(12):614–620, 1993.
- [5] E.Y. Chi, S. Krishnan, and T.W. et al. Randolph. Physical stability of proteins in aqueous solution: Mechanism and driving forces in nonnative protein aggregation. *Pharm Res*, 20:1325–1336, 2003.
- [6] S. D. Durbin and G. Feher. Protein crystallization. *Annual Review of Physical Chemistry*, 47(1):171–204, 1996. PMID: 8983237.
- [7] Jonathan P.K. Doye and Wilson C.K. Poon. Protein crystallization in vivo. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11(1):40–46, 2006.
- [8] Florian Platten, Néstor E. Valadez-Pérez, Ramón Castañeda Priego, and Stefan U. Egelhaaf. Extended law of corresponding states for protein solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 142(17):174905, 2015.
- [9] Magdaleno Medina-Noyola and Donald A. McQuarrie. On the interaction of spherical double layers. *The Journal of Chemical Physics*, 73(12):6279–6283, 1980.
- [10] Pedro Ramírez-González and Magdaleno Medina-Noyola. General nonequilibrium theory of colloid dynamics. *Phys. Rev. E*, 82:061503, Dec 2010.
- [11] Pedro Ramírez-González and Magdaleno Medina-Noyola. Aging of a homogeneously quenched colloidal glass-forming liquid. *Phys. Rev. E*, 82:061504, Dec 2010.
- [12] R.A.L. Jones. *Soft Condensed Matter*. Oxford Master Series in Physics. OUP Oxford, 2002.
- [13] José Ruiz-Franco and Emanuela Zaccarelli. On the role of competing interactions in charged

- colloids with short-range attraction. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 12(1):51–70, 2021.
- [14] Richard P. Sear and William M. Gelbart. Microphase separation versus the vapor-liquid transition in systems of spherical particles. *The Journal of Chemical Physics*, 110(9):4582–4588, 1999.
- [15] Francesco Sciortino, Stefano Mossa, Emanuela Zaccarelli, and Piero Tartaglia. Equilibrium cluster phases and low-density arrested disordered states: The role of short-range attraction and long-range repulsion. *Phys. Rev. Lett.*, 93:055701, Jul 2004.
- [16] Anna Stradner, Helen Sedgwick, Frédéric Cardinaux, Wilson C. K. Poon, Stefan U. Egelhaaf, and Peter Schurtenberger. Equilibrium cluster formation in concentrated protein solutions and colloids. *Nature News*, 432:492–495, Nov 2004.
- [17] P. Douglas Godfrin, Néstor E. Valadez-Pérez, Ramon Castañeda Priego, Norman J. Wagner, and Yun Liu. Generalized phase behavior of cluster formation in colloidal dispersions with competing interactions. *Soft Matter*, 10:5061–5071, 2014.
- [18] H. Callen. *Thermodynamics*. John Wiley, New York, 1960.
- [19] John W. Cahn and John E. Hilliard. Free energy of a nonuniform system. iii. nucleation in a two-component incompressible fluid. *The Journal of Chemical Physics*, 31(3):688–699, 1959.
- [20] H.E Cook. Brownian motion in spinodal decomposition. *Acta Metallurgica*, 18(3):297–306, 1970.
- [21] Hiroshi Furukawa. A dynamic scaling assumption for phase separation. *Advances in Physics*, 34(6):703–750, 1985.
- [22] Jan K. G. Dhont. Spinodal decomposition of colloids in the initial and intermediate stages. *The Journal of Chemical Physics*, 105(12):5112–5125, 1996.
- [23] J. S. Langer, M. Bar-on, and Harold D. Miller. New computational method in the theory of spinodal decomposition. *Phys. Rev. A*, 11:1417–1429, Apr 1975.
- [24] S. B. Goryachev. Theory of spinodal decomposition. *Phys. Rev. Lett.*, 72:1850–1853, Mar 1994.
- [25] Emanuela Zaccarelli. Colloidal gels: equilibrium and non-equilibrium routes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(32):323101, jul 2007.
- [26] Frédéric Cardinaux, Thomas Gibaud, Anna Stradner, and Peter Schurtenberger. Interplay between spinodal decomposition and glass formation in proteins exhibiting short-range attractions. *Phys. Rev. Lett.*, 99:118301, Sep 2007.
- [27] Peter Lu, Emanuela Zaccarelli, Fabio Ciulla, Andrew Schofield, Francesco Sciortino, and David Weitz. Gelation of particles with short-range attraction. *Nature*, 453:499–503, 06 2008.
- [28] Thomas Gibaud and Peter Schurtenberger. A closer look at arrested spinodal decomposition in protein solutions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(32):322201, jul 2009.

- [29] A Latz. Non-equilibrium mode-coupling theory for supercooled liquids and glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(29):6353–6363, jul 2000.
- [30] Laura Yeomans-Reyna and Magdaleno Medina-Noyola. Self-consistent generalized langevin equation for colloid dynamics. *Phys. Rev. E*, 64:066114, Nov 2001.
- [31] P.E. Ramírez-González, R. Juárez-Maldonado, L. Yeomans-Reyna, M.A. Chávez-Rojó, M. Chávez-Páez, A. Vizcarra-Rendón, and M. Medina-Noyola. First-principles predictor of the location of ergodic/non-ergodic transitions. *Revista mexicana de física*, 53:327 – 331, 10 2007.
- [32] L. Yeomans-Reyna, M. A. Chávez-Rojó, P. E. Ramírez-González, R. Juárez-Maldonado, M. Chávez-Páez, and M. Medina-Noyola. Dynamic arrest within the self-consistent generalized langevin equation of colloid dynamics. *Phys. Rev. E*, 76:041504, Oct 2007.
- [33] R. Juárez-Maldonado, M. A. Chávez-Rojó, P. E. Ramírez-González, L. Yeomans-Reyna, and M. Medina-Noyola. Simplified self-consistent theory of colloid dynamics. *Phys. Rev. E*, 76:062502, Dec 2007.
- [34] José Manuel Olais-Govea, Leticia López-Flores, and Magdaleno Medina-Noyola. Non-equilibrium theory of arrested spinodal decomposition. *The Journal of Chemical Physics*, 143(17):174505, 2015.
- [35] José Manuel Olais-Govea, Leticia López-Flores, Martín Chávez-Páez, and Magdaleno Medina-Noyola. Nonequilibrium kinetics of the transformation of liquids into physical gels. *Phys. Rev. E*, 98:040601, Oct 2018.
- [36] José Olais-Govea, Leticia Lopez-Flores, Jesús Zepeda López, and Magdaleno Medina Noyola. Interference between the glass, gel, and gas-liquid transitions. *Scientific Reports*, 9, 11 2019.
- [37] Jesús Zepeda López and Magdaleno Medina Noyola. Waiting-time dependent non-equilibrium phase diagram of simple glass- and gel-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 154:174901, 05 2021.
- [38] Edilio Lázaro, Jorge Perera Burgos, Patrick Laermann, Tatjana Sentjabrskaja, Gabriel Perez, Marco Laurati, Stefan Egelhaaf, Magdaleno Medina Noyola, Thomas Voigtmann, Ramon Castaneda-Priego, and Luis Elizondo-Aguilera. Glassy dynamics in asymmetric binary mixtures of hard spheres. *Physical Review E*, 99, 04 2019.
- [39] Edilio Lázaro, Luis Elizondo-Aguilera, Patricia Mendoza Méndez, Jorge Perera Burgos, Gabriel ángel, Ramon Castaneda-Priego, and Magdaleno Medina Noyola. Self-consistent generalized langevin equation theory of the dynamics of multicomponent atomic liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 146:184506, 04 2017.
- [40] Luis Sánchez-Díaz, Edilio Lázaro, José Olais-Govea, and Magdaleno Medina Noyola. Non-equilibrium dynamics of glass-forming liquid mixtures. *The Journal of chemical physics*, 140:234501, 06 2014.
- [41] Ricardo Peredo-Ortiz, Pablo Rico, Ernesto Morales, Gabriel Pérez-ángel, Thomas Voigtmann,

- Magdaleno Noyola, and Luis Aguilera. Non-equilibrium relaxation and aging in the dynamics of a dipolar fluid quenched towards the glass transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 34, 11 2021.
- [42] Luis Elizondo-Aguilera, Ernesto Cortes Morales, Pablo Zubieta-Rico, Magdaleno Medina Noyola, Ramon Castaneda-Priego, Thomas Voigtmann, and Gabriel Perez. Spherical harmonic projections of the static structure factor of the dipolar hard sphere model: Theory vs simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 152:204501, 05 2020.
- [43] Luis Elizondo-Aguilera, Ernesto Cortes Morales, Pablo Rico, Magdaleno Medina Noyola, Ramon Castaneda-Priego, Thomas Voigtmann, and Gabriel Perez. Arrested dynamics of the dipolar hard sphere model. *Soft Matter*, 16, 11 2019.
- [44] Ernesto Cortes Morales, Luis Elizondo-Aguilera, and Magdaleno Medina Noyola. Equilibration and aging of liquids of non-spherically interacting particles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120, 05 2016.
- [45] Luis Elizondo-Aguilera, P Rico, Honorina Ruiz, and O Alarcón-Waess. Self-consistent generalized langevin-equation theory for liquids of nonspherically interacting particles. *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, 90:052301, 11 2014.
- [46] Leticia Lopez-Flores, José Olais-Govea, Martín Chávez-Páez, and Magdaleno Medina Noyola. Effect of attractions on the hard-sphere dynamic universality class. *Physical Review E*, 103, 05 2021.
- [47] Luis Sánchez-Diáz, Pedro Ramírez-González, and Magdaleno Medina Noyola. Equilibration and aging of dense soft-sphere glass-forming liquids. *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, 87:052306, 05 2013.
- [48] Christoph Gögelein, Dana Wagner, Frédéric Cardinaux, Gerhard Nägele, and Stefan U. Egelhaaf. Effect of glycerol and dimethyl sulfoxide on the phase behavior of lysozyme: Theory and experiments. *The Journal of Chemical Physics*, 136(1):015102, 2012.
- [49] J. Keizer. *Statistical Thermodynamics of Nonequilibrium Processes*. Springer-Verlag, New York, 1987.
- [50] D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper & Row, New York, 1973.
- [51] Richard F. Greene and Herbert B. Callen. On the formalism of thermodynamic fluctuation theory. *Phys. Rev.*, 83:1231–1235, Sep 1951.
- [52] L. S. Ornstein and F. Zernike. Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance. *Proc. Sect. Sci. K. Med. Akad. Wet.* 17, 793, 1914.
- [53] J.M.J. van Leeuwen, J. Groeneveld, and J. de Boer. New method for the calculation of the pair correlation function. i. *Physica*, 25(7):792–808, 1959.
- [54] Jerome K. Percus and George J. Yevick. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates. *Phys. Rev.*, 110:1–13, Apr 1958.

- [55] J.S. Høye and L. Blum. Solution of the yukawa closure of the ornstein-zernike equation. *J Stat Phys*, 16:399–413, May 1977.
- [56] R.V. Sharma and K.C. Sharma. The structure factor and the transport properties of dense fluids having molecules with square well potential, a possible generalization. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 89(1):213–218, 1977.
- [57] H. Ruiz-Estrada, M. Medina-Noyola, and G. Nägele. Rescaled mean spherical approximation for colloidal mixtures. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 168(3):919–941, 1990.
- [58] A. J. Archer, D. Pini, R. Evans, and L. Reatto. Model colloidal fluid with competing interactions: Bulk and interfacial properties. *The Journal of Chemical Physics*, 126(1):014104, 2007.
- [59] M. S. Wertheim. Exact solution of the percus-yevick integral equation for hard spheres. *Phys. Rev. Lett.*, 10:321–323, Apr 1963.
- [60] Loup Verlet and Jean-Jacques Weis. Equilibrium theory of simple liquids. *Phys. Rev. A*, 5:939–952, Feb 1972.
- [61] John B. Hayter and Jeff Penfold. An analytic structure factor for macroion solutions. *Molecular Physics*, 42(1):109–118, 1981.
- [62] Kazuo Hiroike. Supplement to blum’s theory for asymmetric electrolytes. *Mol. Phys.* , 33, 4, 1977.