

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
INSTITUTO DE FÍSICA MANUEL SANDOVAL VALLARTA

COMPETENCIA ENTRE LA TERMODINÁMICA Y LA DINÁMICA DE UNA MEZCLA COLOIDAL

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS FÍSICA

ALBERTO RIVERA ENRÍQUEZ

ASESOR:
Dr. MAGDALENO MEDINA NOYOLA
CO-ASESOR:
Dr. RICARDO PEREDO ORTIZ

MIEMBROS DEL JURADO:
Dr. Pedro Ezequiel Ramírez González
Dr. Yuri Nahmad Molinari
Dr. Enrique González Tovar

SAN LUIS POTOSÍ, MÉXICO
26 de octubre de 2026

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR
AL TÍTULO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
FÍSICA
POR: ALBERTO RIVERA ENRÍQUEZ
FECHA: 26 de octubre de 2026
ASESOR: MAGDALENO MEDINA NOYOLA
CO-ASESOR: RICARDO PEREDO ORTIZ

COMPETENCIA ENTRE LA TERMODINÁMICA Y LA DINÁMICA DE UNA MEZCLA COLOIDAL

Obtener y comprender el diagrama de fase es muy importante para poder estudiar las propiedades de diversos sistemas físicos; este nos permite tener una primera idea sobre lo que sucede en el espacio termodinámico. No obstante, para tener una visión completa sobre el sistema que se estudia, además de entender la termodinámica del sistema, debemos incluir los fenómenos resultantes de la interacción entre partículas, es decir, de la dinámica de estas. En este trabajo de tesis se presenta un estudio sistemático sobre la competencia entre las inestabilidades termodinámicas y el arresto dinámico en una mezcla binaria simétrica (SBM) de partículas coloidales que interactúan mediante un potencial de esfera dura con pozo cuadrado (HSSW). El comportamiento del sistema se analiza en función de la competencia energética dada por el parámetro $\alpha = \epsilon_{AB}/\epsilon_{AA}$, que nos sirve para reescalar la energía de atracción cruzada (entre partículas de distintas especies) con respecto a la atracción de partículas idénticas.

Utilizando la ecuación de Ornstein-Zernike - aplicando el método de Baxter y Sharma-Sharma para resolverla - se obtuvo el factor de estructura estático $S(k)$ como insumo principal. Este resultado permitió, a través del formalismo de Chen y Forstmann, describir y caracterizar las inestabilidades termodinámicas, mapeando las cinco topologías globales de inestabilidad termodinámica en el espacio de parámetros de concentración, densidad y temperatura (c, ρ, T^*). Mediante la teoría "Auto-Consistente de la Ecuación de Langevin Generalizada" (SCGLE), identificamos cómo la cinética de las partículas frustra las transiciones de fase clásicas.

Finalmente, implementamos la teoría de "No Equilibrio de la Ecuación Auto-Consistente Generalizada de Langevin" (NESCGLE), para explorar el espacio de estados fuera del equilibrio tras *quenches* isocóricos instantáneos. Introducimos el parámetro estructural ponderado $\chi(k_{IRO})$ en la escala del orden de alcance intermedio (IRO) para clasificar cuantitativamente la naturaleza microestructural de los estados arrestados (geles y vidrios), distinguiendo entre geles conducidos por fluctuaciones de densidad (condensación gas-líquido, $\chi \to 1$) y fluctuaciones de concentración (desmezclado líquido-líquido, $\chi \to 0$).

El resultado más destacado es la caracterización del caso con atracción cruzada nula ($\alpha = 0.0$), donde demostramos que la condensación sobrevive a temperaturas muy bajas. Además, este trabajo proporciona un compendio para guiar futuras investigaciones sobre la dinámica de sistemas atractivos.

La primavera le devuelve al hombre una parte
de las flores desaparecidas.

Nicanor Parra

COMPETENCIA ENTRE LA TERMODINÁMICA Y LA DINÁMICA DE UNA MEZCLA COLOIDAL © 2026 by Alberto Rivera Enriquez is licensed under CC BY-NC-SA 4.0. To view a copy of this license, visit https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/

Agradecimientos

En primera instancia, quiero agradecer a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y al Instituto de Física Manuel Sandoval Vallarta, instituciones que fungieron como una segunda casa durante mi formación en el programa de maestría; además de reconocer la ayuda de la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por el programa de becas de posgrado que me permitió continuar con este proceso.

Quiero expresar mis más grandes agradecimientos al Dr. Magdaleno Medina Noyola y al Dr. Ricardo Peredo Ortiz no solo por su apoyo, la confianza y el tiempo que le brindaron a este proyecto, sino también por ser figuras clave en mi desarrollo como físico, mostrándome mis errores y virtudes a lo largo de estos años, motivándome y aconsejándome cuando era necesario. Más allá de su papel como asesores han sido guías en mi formación académica y personal. A los integrantes del grupo, nuevos y antiguos que decidieron cambiar de rumbos (a los que les deseo el mayor de los éxitos), por abrirme las puertas cuando recién llegué a San Luis Potosí. Al Dr. Orlando Joaquín Jaime cuyos consejos y enseñanzas me permitieron mejorar diversas habilidades.

Agradezco a los miembros de mi jurado por dedicar su tiempo a la lectura del presente trabajo y por sus comentarios que me permitieron analizar más a profundidad mi proyecto.

Agradezco inmensamente a mi familia. A mi madre, Sofía Enríquez Zúñiga, y padre, Alberto Rivera Zúñiga, quienes fueron un gran apoyo durante todo este proceso; a mi hermana, Janeth, que siempre confió en mí, incluso más que yo. Para mis abuelos que aunque ya no se encuentran aquí, sus palabras y cariño siempre estarán conmigo.

Por supuesto, agradezco a todas las personas que estuvieron presentes de una u otra forma durante todo este trayecto. Las amistades que hice en San Luis Potosí, así como a mis colegas y amigos de Puebla y Guanajuato que pese a la distancia, siguen formando parte de mi vida y estuvieron ahí cada que los necesité. Me complace llamar a cada uno de ellos amigos y espero con ansias su éxito en cualquier ámbito.

Por último, pero no menos importante, quiero agradecer al café y la comida china, quienes estuvieron junto a mí todas esas noches interminables donde mis códigos no compilaban.

Tabla de Contenido

Introducción **1**

1. Modelo físico **4**
1.1. Delimitando el análisis: Sistemas Coloidales 4
1.1.1. Movimiento Browniano: Ecuación de Langevin 4
1.1.2. Mezcla coloidal 6
1.2. Potencial de interacción: Symmetric Binary Mixture (SBM) 7

2. Factor de estructura estático **9**
2.1. La ecuación de Ornstein-Zernike 9
2.1.1. Solución para el potencial de SW 10
2.2. Solución para el caso Multi-componente (Mezclas) 10
2.2.1. Solución para el potencial de SW en una mezcla binaria 12
2.2.2. Conociendo el espacio termodinámico a través del factor de estructura estático 13

3. Termodinámica en SBM **15**
3.1. Termodinámica de inestabilidades 15
3.1.1. Segunda derivada de la energía libre de Gibbs 17
3.1.2. Segunda derivada de la energía libre de Helmholtz 17
3.1.3. Caracterización de inestabilidades por el método de eigenvalores y el ángulo de inestabilidad 18
3.1.3.1. Caso particular: c=0.5 21
3.1.3.2. Debajo de la línea de inestabilidad 22
3.1.3.3. Un caso inesperado: soluciones complejas 23

4. Inestabilidades en mezclas atractivas **25**
4.1. Inestabilidades en mezclas atractivas 25
4.2. Las IV topologías de inestabilidades termodinámicas 27
4.2.1. $\alpha > 1$ 27
4.2.2. Tipo I: $\alpha = 0.8$ 31
4.2.3. Tipo II 33
4.2.3.1. Tipo II-B: $\alpha = 0.6$ 33
4.2.3.2. Tipo II-A: $\alpha = 0.5$ 36
4.2.4. Tipo III: $\alpha = 0.3$ 38
4.2.5. Tipo IV: $\alpha = 0.0$ 41

5. Arresto dinámico: una consecuencia de la cinética **45**

5.1. Arresto dinámico 45
5.2. Competencia entre termodinámica y dinámica 47
5.2.1. $\alpha = 2.0$ 47
5.2.2. $\alpha = 0.8$ 48
5.2.3. $\alpha = 0.6$ 48
5.2.4. $\alpha = 0.5$ 49
5.2.5. $\alpha = 0.3$ 50
5.2.6. $\alpha = 0.0$ 50

6. Más allá del equilibrio: Teoría de No Equilibrio de la Ecuación Auto-Consistente Generalizada de Langevin 52
6.1. Límites de las teorías dentro del equilibrio termodinámico 52
6.2. Marco teórico de la NESCGLE 54
6.3. Aplicando la NESCGLE para el sistema de HSSW 55
6.3.1. Resultados de no equilibrio: competencia entre termodinámica y dinámica 58
6.3.1.1. Caracterización de la región fuera del equilibrio termodinámico 61

7. Conclusiones 65

Anexos 67

1. Obtención de la ecuación de Ornstein-Zernike a partir de la matriz de estabilidad termodinámica 67

Bibliografía 73

Índice de Ilustraciones

1.1. Representación esquemática de (a) un sistema monocomponente y (b) un sistema multicomponente. 6
1.2. Mezcla binaria. 7
1.3. Representación esquemática del potencial de HSSW cuando (a) $\alpha > 1.0$ y (b) $\alpha < 1.0$. 8
2.1. Factores de estructura estáticos totales ($S_T(k)$) obtenidos para diferentes valores de la temperatura y la densidad para el caso equimolar con $\alpha = 2.0$. El eje y se graficó en escala logaritmo para apreciar la divergencia de la función a medida que bajamos la temperatura. 13
3.1. Ángulo de inestabilidad ϑ. 19
4.1. Clasificación de los cinco tipos de topologías. El gradiente de color aplicado a las superficies está dado por el ángulo ϑ, definido en la ecuación (3.14), que a su vez está normalizado por $\pi/2$. De forma que los colores más claros (dados por el amarillo) indican la predominancia del desmezclado, mientras que los colores más oscuros muestran que domina la condensación. 26
4.2. Primer caso. La interacción cruzada es mayor que entre partículas de la misma especie lo que provoca que solo exista la inestabilidad de condensado. 27
4.3. Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 2.0$ a concentración $C = 0.5$. 28
4.4. Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 2.0$ a concentración $C = 0.25$. 29
4.5. Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 2.0$ a concentración $C = 0.01$. 30
4.6. Topología I. La interacción cruzada es menor que entre partículas de la misma especie. Surge el fenómeno de desmezclado. 31
4.7. Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.8$ a concentración $C = 0.5$. 31
4.8. Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.8$ a concentración $C = 0.25$. 32
4.9. Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.8$ a concentración $C = 0.01$. 33
4.10. Topología $II - B$. La inestabilidad de desmezclado penetra el domo de la curva espinodal. 34
4.11. Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.6$ a concentración $C = 0.5$. 34
4.12. Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.6$ a concentración $C = 0.25$. 35
4.13. Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.6$ a concentración $C = 0.01$. 35
4.14. Topología $II - A$. El punto crítico T_b se acerca al punto T_c. 36
4.15. Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.5$ a concentración $C = 0.5$. 37
4.16. Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.5$ a concentración $C = 0.25$. 37
4.17. Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.5$ a concentración $C = 0.01$. 38
4.18. Topología III. El desmezclado predomina. 38
4.19. Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.3$ a concentración $C = 0.5$. 39
4.20. Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.3$ a concentración $C = 0.25$. 40
4.21. Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.3$ a concentración $C = 0.01$. 40

4.22. Topología IV. Al contrario que el caso $\alpha = 2.0$, la inestabilidad de desmezclado se produce antes que la condensación para concentraciones de 0.5 y 0.25; a concentraciones pequeñas se recupera el caso monodisperso. 41
4.23. Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.0$ a concentración $C = 0.5$. 42
4.24. Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.0$ a concentración $C = 0.25$. 43
4.25. Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.0$ a concentración $C = 0.01$. 44
5.1. Superficies de arresto dinámico para las cinco topologías. 46
5.2. $\alpha = 2.0$. Los únicos fenómenos exhibidos por el sistema son la condensación, dada por la espinodal, y el arresto dinámico (dad por la curva roja), además de la posible aparición de la curva λ 47
5.3. $\alpha = 0.8$. El sistema se arresta antes de desmezclarse (separación L-L). 48
5.4. $\alpha = 0.6$. La inestabilidad de desmezclado aparece por primera vez y penetra la curva espinodal. Primeros indicios de la competencia entre dinámica y termodinámica del sistema. 49
5.5. $\alpha = 0.5$. Este caso muestra una mayor competencia entre los fenómenos termodinámicos y dinámicos. 49
5.6. $\alpha = 0.3$. El desmezclado y el arresto dinámico dominan ante la condensación para $c = 0.5$ y $c = 0.01$. 50
5.7. $\alpha = 0.0$. Para concentraciones de 0.5 y 0.25, el efecto dominante es el desmezclado, seguido del arresto dinámico, suprimiendo en gran medida la espinodal. Para $c = 0.01$ regresamos al caso monodisperso. 50
6.1. Representación gráfica del cambio de concavidad de la energía libre de Helmholtz por el criterio de cambio de signo de su segunda derivada ($\mathcal{F}$). 53
6.2. Representación esquemática de un proceso de enfriamiento. 56
6.3. Regiones resultantes de la delimitación del espacio termodinámico bajo diferentes valores de $\alpha(= 2.0, 0.5$ y $0.0)$ para el caso equimolar. En general, podemos observar el surgimiento de una región por debajo de las inestabilidades, dicha curva nos representa los estados arrestados. 58
6.4. Comparación entre los factores de estructura estáticos estándar, S_{ij}, y los factores de estructura de Bhatia-Thornton, $S_{\rho\rho}$ y $\mathcal{S}_{cc}$. 60
6.5. Caracterización de la región de inestabilidades para el caso equimolar con $\alpha = 2.0$. El color dentro de la región nos indica los valores que toma el parámetro ponderado, en este caso $\chi \approx 1$ en toda la región (la tonalidad es bastante homogénea) lo que significa que la formación de geles es conducida por las fluctuaciones en la densidad del sistema. 62
6.6. $\alpha = 0.5$. La interacción cruzada se vuelve débil, propiciando la segregación entre partículas de diferentes especies y provocando del desmezclado como consecuencia de las fluctuaciones en la concentración. Dentro de la región de inestabilidades termodinámicas la figura nos muestra tres zonas. La primera cerca de la curva espinodal donde $\chi \approx 1$, la segunda por debajo de la curva λ y en los límites de la espinodal (curva punteada) donde $\chi \approx 0$ y otra más en una región intermedia donde $0 < \chi < 1$. 63
6.7. $\alpha = 0.0$. Se elimina la interacción cruzada, provocando que el desmezclado domine en el sistema. Las fluctuaciones en la concentración toman el papel principal, sin embargo, pasando la curva espinodal, χ toma valores intermedios entre 0 y 1. 64

Introducción

La termodinámica clásica y la física estadística dentro del equilibrio termodinámico nos permiten conocer y explorar el espacio de estados (o termodinámico) de distintos sistemas; gracias a las ecuaciones de estado o el Hamiltoniano del sistema, podemos estudiar dichas propiedades, siendo los diagramas de fase nuestro primer acercamiento a la realidad física de los modelos matemáticos[1]. Conceptos como **fases**, *líneas de transición*, *inestabilidades*, entre otros, constituyen la principal preocupación al querer caracterizar y, por ende, comprender por completo el espacio de estados de nuestro sistema; más aún, este trabajo se complica si el sistema no cuenta con una ecuación de estado clara o el Hamiltoniano tiene una forma demasiado compleja, es ahí donde empleamos herramientas estructurales como el factor de estructura estático, $S(k)$, para conocer las propiedades termodinámicas y dinámicas del sistema[2].

Estas herramientas y su forma de emplearlas varia dependiendo del sistema y el potencial de interacción que lo rige. En este trabajo de tesis se estudia un sistema coloidal multicomponente[3] con un potencial atractivo utilizando un modelo llamado mezcla binaria simétrica (SBM por sus siglas en inglés), cuya fenomenología resulta ser más compleja que su contraparte monocomponente al exhibir más de una inestabilidad termodinámica y regiones con interacciones no tan claras[4–6].

Por una parte, la termodinámica nos enseña que un sistema macroscópico a temperatura constante evoluciona hacia el estado que minimiza su energía libre[7]. A bajas temperaturas o densidades altas esto significa que dejará de ser homogéneo y tratará de separarse en fases[8] que para el caso de mezclas se traduce en los fenómenos de condensación tipo Gas-Liquido (G-L) o desmezclado tipo Liquido-Liquido (L-L)[9]; sin embargo, esta descripción es incompleta. Los sistemas reales también se ven afectados por las interacciones entre las partículas, provocan una fricción efectiva que termina por congelar al sistema haciendo que transicione en un sólido amorfo como un gel o un vidrio antes de que la separación de fases ocurra, a este fenómeno se le conoce como "arresto dinámico"[10–12].

El entendimiento de los fenómenos producidos por las inestabilidades termodinámicas y la dinámica de las partículas es relevante en distintos ámbitos de estudio; su descripción y predicción permiten comprender mejor el comportamiento de los materiales, ayudando a mejorar la calidad de productos como cremas, desmaquillantes, alimentos, etc. y optimizar procesos industriales.

Poder mapear las lineas de transición permitiéndonos definir y separar regiones -como la zona ergódica, la no ergódica y la región de inestabilidades termodinámicas- dentro de nuestro espacio de estados, es el primer paso para poder caracterizar y posteriormente comprender los fenómenos que ocurren en un sistema dado.

El objetivo principal de esta investigación es analizar la competencia que existe entre las inestabilidades termodinámicas y la dinámica –obteniendo el diagrama de fase y de arresto del sistema (dado por la concentración, la densidad total y la temperatura reducida), junto

a su caracterización– de las partículas coloidales con un potencial de interacción a pares de esfera dura con pozo cuadrado (*HSSW* por su siglas en inglés), en este caso el tamaño de las partículas se conservarán iguales, haciendo que el parámetro de interés sea la competencia energética entre especies de la mezcla (α, más adelante en el capítulo 2 se hablará con mayor detalle de este)[6] que en pocas palabras nos dice qué tanto se atraen las partículas de diferentes especies con respecto a las de la misma especie. Los posibles valores de α juegan un papel fundamental en la forma o topología del espacio termodinámico, en específico en las superficies de inestabilidades y de arresto dinámico, cambiando su morfología y creando regiones interesantes donde coexisten distintos fenómenos al mismo tiempo[4, 8].

La estructura de la presente tesis de maestría está diseñada de tal forma que guíe al lector desde los fundamentos teóricos de los sistemas coloidales y su estudio, para posteriormente discutir sobre las inestabilidades termodinámicas y el arresto dinámico desde un marco teórico dentro del equilibrio termodinámico, hasta culminar con un breve análisis de dichas regiones utilizando el formalismo de la *"Teoría de No Equilibrio de la Ecuación Auto-Consistente Generalizada de Langevin"* (NESCGLE)[12]. A su vez, se pretende que dicho trabajo contenga los resultados más relevantes de dichos marcos teóricos para ayudar a nuevos lectores a esclarecer dudas sobre estos temas. El contenido se distribuye de la siguiente manera:

Capítulo 1: Se introduce el modelo físico que se estudiará. Delimitamos el estudio a los sistemas coloidales multicomponentes y sus propiedades dinámicas básicas, específicamente se presenta el modelo de mezcla binaria simétrica con potencial de *HSSW*, sus variables y el parámetro α.

Capítulo 2: Se habla del principal insumo para estudiar las propiedades termodinámicas y dinámicas del sistema. Como se mencionó anteriormente, muchas veces no se cuenta con una función de estado o el Hamiltoniano del sistema por lo cual se recurre a explorar sus propiedades estructurales. En este capítulo se habla de la ecuación de Ornstein-Zernike y su solución para el potencial de *HSSW*, primero para el caso monocomponente y posteriormente para una mezcla binaria. Se muestra su relación con el factor de estructura estático, $S(k)$, que será primordial para obtener los resultados de los capítulos 4 y 5.

Capítulo 3: Se sientan las bases sobre la metodología que se ocupará para describir la termodinámica del sistema. El formalismo dado por Chen y Forstmann en su trabajo de 1992[6] nos otorga un método teórico que nos permite, a partir de los insumos estructurales, obtener la superficie de inestabilidades en el espacio termodinámico (c, ρ, T^*)[1] para distintos valores de α, además de poder caracterizarlo prediciendo la inestabilidad dominante en diferentes puntos del espacio de estados.

Capítulo 4: En este capítulo se muestran los primeros resultados obtenidos de explorar únicamente la termodinámica del sistema. Se logra reproducir con éxito las cuatro topologías expuestas en la literatura para sistemas atractivos[4, 5, 8] con $\alpha = 0.8, 0.6, 0.5, 0.3$ y 0.0 (se agrega el caso de control donde $\alpha = 2.0$). Los diagramas de fase junto con su caracterización nos dan una primera idea sobre la física del sistema.

[1] Concentración, densidad total y temperatura reducida

Capítulo 5: Se incluyen las consecuencias de la cinética de las partículas extendiendo los diagramas obtenidos en el capítulo 4 al caso más completo junto con la superficie de arresto dinámico. Para ello se habla del formalismo dado por la teoría de la "Ecuación Auto-Consistente Generalizada de Langevin" (SCGLE)[10, 11], principalmente del parámetro de ergodicidad γ_i. Se comienza a discutir sobre la competencia que existe entre estos dos fenómenos para los mismos valores de α expuestos anteriormente.

Capítulo 6: Comenzamos hablando del marco teórico de la teoría de "No Equilibrio de la Ecuación Auto- Consistente Generalizada de Langevin" (NESCGLE)[3, 12] que nos permite reescribir las ecuaciones dadas por la SCGLE para incluir el tiempo de espera; en este punto los insumos que necesitamos para explorar la región del espacio termodinámico por debajo de las curvas de transición son el protocolo de preparación (PP) y el factor de estructura dependiente del tiempo de espera, $S(k;t)$. Se presentan los últimos resultados que nos permiten terminar de mapear el espacio de estados por debajo de la región ergódica para el caso equimolar con $\alpha = 2.0, 0.5$ y 0.0, apreciando con mayor detalle esta competencia entre termodinámica y dinámica, además de caracterizar el fenómeno predominante con un nuevo parámetro llamado "parámetro ponderado" o χ[13].

Capítulo 1

Modelo físico

Los fenómenos producidos por las inestabilidades termodinámicas, así como el arresto dinámico, pueden observarse en distintos tipos de materiales o sistemas, desde líquidos atómicos hasta fluidos complejos o materia blanda[14, 15]. Antes de empezar con su estudio es necesario definir el modelo que se estudiará.

1.1. Delimitando el análisis: Sistemas Coloidales

Los coloides son los materiales con los que más interactuamos diariamente, desde productos alimenticios hasta vacunas y medicinas, entender más sobre sus propiedades nos permiten mejorar los distintos tipos de productos y con ello tener una repercusión positiva en nuestra calidad de vida.

Por otro lado, esta clase de sistemas son ideales para poder observar y estudiar las propiedades de ciertos modelos, ya que nos permite tener el control sobre ciertos parámetros de interacción entre las partículas implicadas. Para iniciar, es importante conocer un poco sobre las características y propiedades de los coloides.

Podemos entender a los coloides como un sistemas conformado por dos fases (generalmente líquido y solido) heterogéneas, donde una funge el papel de dispersante (medio continuo) y otra de fase dispersa (la que se encuentra suspendida en el medio continuo) cuyas partículas pueden tener un diámetro de 1 nm hasta unas cuantas micras[16], conocido como régimen mesoscópico.

En la siguiente sección se profundizarán algunas de las propiedades más importantes de los sistemas coloidales, en especifico, se hablará del movimiento Browniano, ya que conocer este fenómeno nos permitirá entender las propiedades cinéticas del mismo. Por ello estudiaremos una de las formas en como se puede modelar dicho movimiento, en concreto la ecuación de Langevin.

1.1.1. Movimiento Browniano: Ecuación de Langevin

El *Movimiento Browniano* es el movimiento errático y aleatorio que presentan las partículas dispersas por su interacción con el medio; este es catalogado como un proceso estocástico y fue reportado por primera vez por Robert Brown cuando observaba el movimiento de partículas de polen sobre un líquido[16].

Dicho movimiento se debe al constante golpeteo que las partículas diminutas que conforman el medio efectivo realizan sobre las partículas dispersas; esto nos indica que el medio, a través de los choques, transfiere energía a las partículas coloidales.

Este movimiento aleatorio puede describirse mediante la ecuación de Langevin:

$$M\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\zeta\mathbf{v}(t) + \mathbf{f}(t), \tag{1.1}$$

donde M es la masa de la partícula, $\mathbf{v}(t)$ la velocidad a la que se mueve la partícula, ζ es la fricción efectiva del medio y $\mathbf{f}(t)$ es una fuerza estocástica producida por la interacción del medio[17, 18].

La naturaleza estadística de la fuerza $\mathbf{f}(t)$ juega un papel relevante al modelar el sistema. En la descripción clásica es postulada como un proceso estocástico markoviano, de perfil gaussiano con media cero ($\langle f(t)\rangle$), des-correlacionado con el valor inicial de las fluctuaciones de la velocidad y δ-correlacionado consigo mismo de la forma $\langle \mathbf{f}(t)\mathbf{f}(t')\rangle = \overleftrightarrow{\gamma} 2\delta(t-t')$ (también referido como ruido blanco)[18]. La estacionaridad del estado de equilibrio nos dirige al teorema de Fluctuación-Disipación[3],

$$\langle \mathbf{f}_i(t)\mathbf{f}_j(t')\rangle = 2k_BT\zeta\delta(t-t')\delta_{i,j}, \tag{1.2}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura, $\delta(t-t')$ la distribución de Dirac, $\delta_{i,j}$ la delta de Kronecker.

Los elementos que conforman la ecuación (1.1) son *variables aleatorias*, cuya distribución de probabilidad es gaussiana, estacionaria y markoviana. Se define por un proceso de Ornstein-Uhlenbeck. Podemos interpretar a la ecuación de Langevin como la evolución de la distribución de probabilidad de la velocidad de la partícula ($\mathbf{v}(t)$). La solución general de la ecuación 1.1 se puede escribir como:

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}(0)exp\left\{-\frac{\zeta t}{M}\right\} + \frac{1}{M}\int_0^t exp\left\{-\frac{\zeta(t-s)}{M}\right\}\mathbf{f}(s)ds. \tag{1.3}$$

Con la descripción estadística dada anteriormente de la fuerza $\mathbf{f}(t)$ podemos determinar algunas propiedades estadísticas del sistema en cuestión. En primera instancia tenemos la función de auto-correlación para la velocidad

$$\langle \mathbf{v}(t)\cdot\mathbf{v}(0)\rangle = 3\frac{k_BT}{M}exp\left\{-\frac{\zeta t}{M}\right\}. \tag{1.4}$$

Por otro lado, podemos llegar a una expresión para el desplazamiento cuadrático medio:

$$\left\langle \Delta r^2\right\rangle = 6\frac{k_BT}{\zeta}\left[t + \left(e^{-\frac{t\zeta}{M}} - 1\right)\frac{M}{\zeta}\right] \tag{1.5}$$

Al analizar los límites de la ecuación 1.5 obtenemos información física valiosa acerca de la dinámica de la partícula coloidal. Cuando t es muy pequeña, nos encontramos en el conocido como *regimen balístico*,

$$\left\langle \Delta r^2\right\rangle \approx < v^2(0) > t^2 = 3\frac{k_BT}{M}t^2, \tag{1.6}$$

que corresponde al movimiento libre de una partícula antes de interactuar con las partículas del medio.

Por otro lado, cuando t es muy grande, tenemos que

$$\left\langle \Delta r^2 \right\rangle \approx \frac{6k_BT}{\zeta} t = 6Dt \tag{1.7}$$

conocido como el *régimen difusivo*, dado por la constante de difusión D, que podemos relacionar fácilmente con el desplazamiento cuadrado medio a partir de la relación de *Stokes-Einstein*[19] de la siguiente forma

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{6} \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{t} = \frac{k_BT}{\zeta}. \tag{1.8}$$

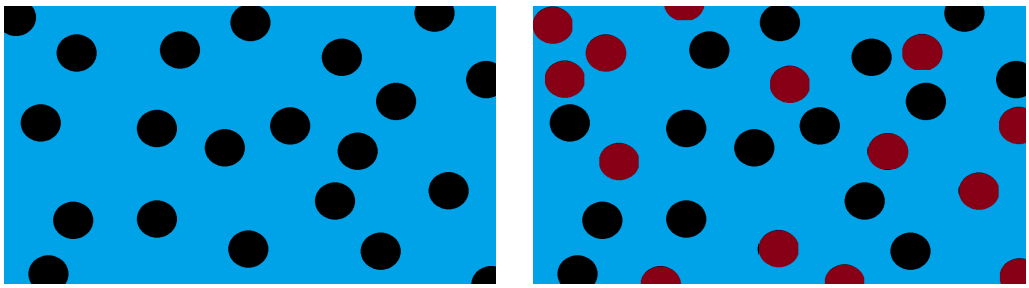
La ecuación de Stokes-Einstein nos relaciona el coeficiente de difusión con la fricción del sistema (ζ) o la viscosidad ($\zeta = 6\pi\eta a$, con a el radio de las partículas coloidales). El fenómeno de difusión se puede entender como la capacidad que tienen las partículas dispersas de "fluir", o moverse, en el medio que se encuentran[19]. Este movimiento a su vez crea perturbaciones en el medio continuo, provocando que las partículas que lo conforman inyecten energía en la suspensión coloidal, alterando su trayectoria y movimiento; a este fenómeno se le conoce como interacciones hidrodinámicas[20]. En este trabajo por simplicidad se optó por despreciar este proceso.

1.1.2. Mezcla coloidal

Dentro de la clasificación de los sistemas coloidales, encontramos la dada por la cantidad de *especies* que hay interactuando en el medio continuo[1]. El término *especies*, dentro del contexto de líquidos coloidales, puede entenderse como las poblaciones de partículas dispersas que se encuentran en el sistema interactuando con el medio, entre sí mismas y entre las partículas de las demás poblaciones; estas pueden diferenciarse entre sí por el potencial de interacción.

Cuando solo existe una especie en el sistema, decimos que tenemos el caso *monocomponente*, por otro lado, si el sistema tiene por lo menos dos especies, tendremos una mezcla coloidal (también referido como *caso multicomponente*), en la Figura 1.1 se muestra una representación de ambos casos. El caso multicomponente introduce una mayor riqueza fenomenológica y complejidad debido a la emergencia de interacciones competitivas entre especies distintas.

Sin perdida de generalidad, supongamos que tenemos un sistema con dos especies, A y B, la diferencia entre ellas podría ser el tamaño de sus diámetros ($\sigma_A \neq \sigma_B$), sus potenciales de interacción ($\psi_{AA}, \psi_{BB}, \psi_{AB}$), ambos o una combinación entre estas propiedades; dependiendo del sistema físico.



(a) Monocomponente (b) Multicomponente (Binaria)

Figura 1.1: Representación esquemática de (a) un sistema monocomponente y (b) un sistema multicomponente.

Particularmente, hablando de inestabilidades termodinámicas, las mezclas coloidales con potenciales atractivos muestran fenomenologías complejas en el espacio termodinámico en donde podemos encontrar regiones donde predomina la *"condensación"*, el *"desmezclado"* o existe una combinación de ambas.

1.2. Potencial de interacción: Symmetric Binary Mixture (SBM)

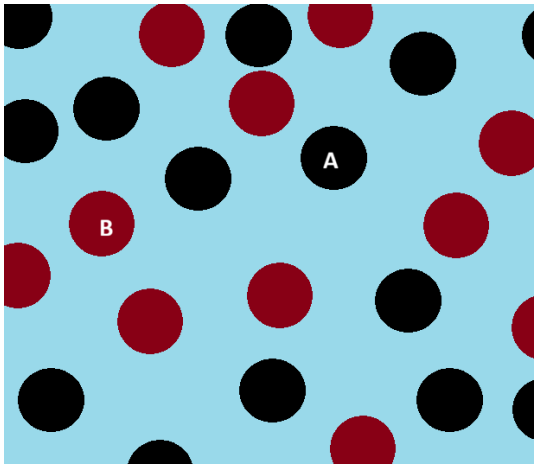


Figura 1.2: Mezcla binaria.

En este trabajo de tesis la discusión se limitará al análisis de una *Mezcla Binaria Simétrica* (SBM por sus siglas en inglés).

Consideremos una mezcla binaria con N_A partículas de la especie A y N_B de la especie B en un volumen V, como se puede ver en la Figura 1.2, tal que el diámetro efectivo de las partículas sea igual, es decir, $\sigma_A = \sigma_B = \sigma$. La termodinámica de la mezcla estará determinada por completo por el potencial de interacción a pares $U_{ij}(r)$.

El potencial de la SBM que estudiaremos se puede separar en dos partes, una repulsiva, dada por una interacción de tipo esfera dura (HS), y otra atractiva ($\psi_{ij}(r)$), de la forma

$$U_{ij}(r) = U^{HS}(r) + \psi_{ij}(r), \tag{1.9}$$

donde U^{HS} es el potencial de esfera dura para las partículas de diámetro σ. Por la simetría del modelo, la interacción entre partículas de la misma especie debe de ser igual, $\psi_{AA}(r) = \psi_{BB}(r) = \psi(r)$; por otro lado, la interacción entre especies o interacción cruzada, es escalada por el parámetro de control α de la forma $\psi_{AB}(r) = \alpha\psi(r)$[8].

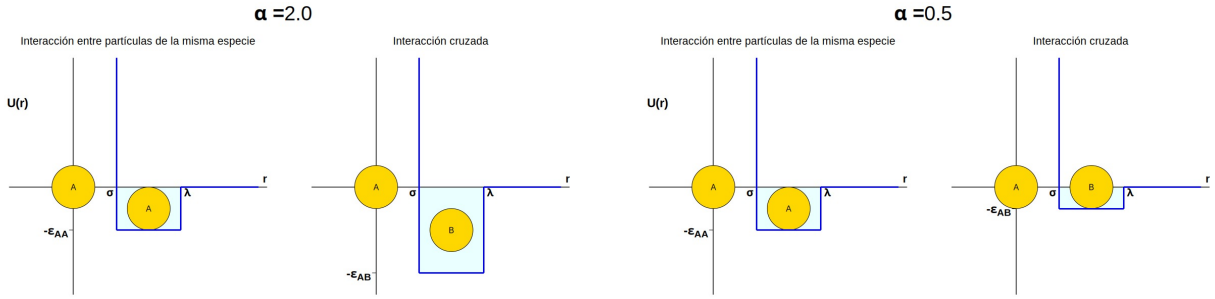
En este trabajo la parte atractiva del sistema será modelada por un potencial de pozo cuadrado (*square-well*) o SW. El potencial completo es de la forma:

$$U_{i,j}(r) = \begin{cases} \infty & \text{para } r < \sigma, \\ -\epsilon_{ij} & \text{para } \sigma \leq r < \lambda_{ij}^{(SW)}, \\ 0 & \text{para } \lambda_{ij}^{(SW)} \leq r. \end{cases} \tag{1.10}$$

La primera parte, $r < \sigma$, representa el potencial de esfera dura; los dos términos siguientes están dados por el potencial de SW, donde ϵ_{ij} representa la energía de interacción escalada

(por lo tanto se cumple que $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = \epsilon$ y $\epsilon_{AB} = \alpha\epsilon$) y $\lambda_{i,j}^{SW}$ es el rango de atracción del pozo, el cual se fijó en un valor de $\lambda_{i,j}^{SW} = 1.5\sigma$ para recuperar nociones obtenidas en trabajos previos de investigación para el caso monodisperso[21]. La termodinámica del sistema estará determinada por el valor del parámetro α, de forma que podemos distinguir dos casos esenciales en nuestro sistema, cuando $\alpha > 1$ y el caso contrario $\alpha < 1$[5].

La Figura 1.3 Nos muestra una representación esquemática del potencial de HSSW para dos casos precisos; cuando la interacción cruzada es mayor que la dada entre partículas de la misma especie y el caso contrario.



(a) (b)

Figura 1.3: Representación esquemática del potencial de HSSW cuando (a) $\alpha > 1.0$ y (b) $\alpha < 1.0$.

Para el primer caso (Figura 1.3.a) tenemos que $\psi_{AB} > \psi$; la profundidad del pozo para la interacción cruzada es mayor que la dada entre partículas iguales. Estudiando únicamente el potencial, podemos advertir que en este caso la interacción entre partículas de la misma especie es más susceptible a las fluctuaciones térmicas, ya que podrían escapar de la atracción dada por el pozo; sin embargo, la atracción cruzada al ser mayor, obliga a las partículas A y B a mantenerse juntas antes estas perturbaciones. Esto nos hace intuir que para $\alpha > 1.0$ el sistema solo mostrará la inestabilidad de condensación tipo Gas-Líquido[8], ya que se crearan cúmulos de partículas (independientemente de su especie) por la interacción cruzada y vacíos por las fluctuaciones entre especies idénticas, permitiendo que escapen de la atracción entre ellas.

Por otro lado, para el caso donde $\alpha < 1$, la interacción cruzada es menor que la interacción entre partículas de la misma especie, $\psi_{AB} < \psi$, para estos valores, el sistema exhibe situaciones más interesantes; en primera instancia, además de la curva de condensación (dada por las mismos argumentos dados en el caso anterior), aparece el fenómeno de desmezclado Líquido-Líquido ya que la interacción entre especies es más susceptible a las fluctuaciones (como se puede ver en la Figura 1.3.b), provocando la separación entre especies, pero a su vez segregándose entre partículas idénticas, ocasionando vacíos en el sistema. Además, como se verá más adelante en el capítulo 4, presentando zonas en donde existe competencia entre ambos fenómenos[8].

Teniendo estas primeras nociones acerca del sistema y las propiedades que lo constituyen, en los siguientes capítulos se abordarán las metodologías empleadas para explorar los fenómenos de interés que constituyen este proyecto de tesis para posteriormente realizar un análisis de los mismos. En el siguiente capítulo se hablará de los insumos necesarios para obtener la termodinámica y dinámica del sistema, así como la forma en como se obtuvieron.

Capítulo 2

Factor de estructura estático

Para estudiar la termodinámica y cinética del sistema mencionado en el capítulo anterior es necesario contar con los insumos experimentales o, como es el caso de este trabajo, teóricos para explorar el espacio termodinámico. Partiendo del marco de la teoría "Auto-consistente de la Ecuación Generalizada de Langevin" (*SCGLE* por sus siglas en ingles), necesitamos conocer u obtener las propiedades estructurales del sistema, siendo este el insumo fundamental para desarrollar todos los cálculos consecuentes.

Funciones como la *"función de distribución radial", g(r)*, o el *"factor de estructura estático", S(k)*, son esenciales en el estudio de la materia ya que nos proveen de información sobre la estructura y organización de las partículas del sistema[2].

2.1. La ecuación de Ornstein-Zernike

Antes de adentrarnos a la discusión de la termodinámica y cinética de nuestra mezcla coloidal, es importante retomar uno de los resultados teóricos más importantes y fundamentales para la teoría de líquidos. La ecuación de Ornstein-Zernike (O-Z) nos dice como se organizan los sistemas de muchas partículas una vez que llegan al equilibrio termodinámico.

De forma precisa, la ecuación de O-Z nos dice la correlación que existe entre dos partículas del sistema[2],

$$h_{ij}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) = \underbrace{c_{ij}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})}_{\text{Parte directa}} + \underbrace{\sum_{l}\int dr'' c_{il}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r''})\rho_l(\boldsymbol{r''})h_{l,j}(\boldsymbol{r'},\boldsymbol{r''})}_{\text{Parte indirecta}}. \tag{2.1}$$

La ecuación (2.1) nos dice que la "correlación total", $h_{ij}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})$, entre las partículas i y j (en general de diferentes especies) posicionadas en $\boldsymbol{r}$ y $\boldsymbol{r'}$ respectivamente, se puede descomponer en una interacción *directa* entre las dos partículas y otra *indirecta* provocada por la interacción con el resto.

La parte directa está dada por la "función de correlación directa", $c_{ij}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})$. Dentro de la suma tenemos las interacciones producidas por las demás partículas del sistema; $\rho_l(\boldsymbol{r''})$ es el perfil de densidad producida por la l-especie (en el caso mono-componente se omite la suma y $\rho_l(\boldsymbol{r''}) = \rho(\boldsymbol{r''})$ que es el perfil de densidad del sistema), dentro de la integral tenemos nuevamente la función de correlación total y la función de correlación directa, pero entre las partículas i, j con las de la especie l.

A su vez, la ecuación de O-Z se relaciona con la "función de distribución radial" de la forma

$$g(r) = h(r) + 1, \tag{2.2}$$

donde $r(= |\boldsymbol{r'} - \boldsymbol{r}|)$ es la distancia efectiva entre partículas. Esta nos describe la variación de la densidad como función de la distancia desde una partícula de referencia. Si tomamos la transformada de Fourier de la ecuación (2.2), obtenemos la siguiente relación

$$S(k) = 1 + \rho \int d^3\boldsymbol{r} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}[g(r) - 1] \tag{2.3}$$

que se conoce como "factor de estructura estático", esta es una medida de la respuesta de la densidad del sistema ante la perturbación de una longitud de onda (k). Experimentos de dispersión de luz o partículas nos proporcionan esta información.

La ecuación de 2.1 es una herramienta muy poderosa para conocer la estructura del sistema, sin embargo no es resoluble por sí sola. Para obtener las soluciones de la ecuación integral, debemos de ocupar las conocidas como ***relaciones de cerradura*** que nos permite obtener una aproximación, generalmente para $c_{ij}(r)$, y con ello "cerrar" el álgebra[22].

2.1.1. Solución para el potencial de SW

Existen diferentes relaciones de cerradura para solucionar la ecuación de O-Z, algunos ejemplos muy conocidos son: *Percus-Yevick* (P-Y), *Hypernetted Chain* (HNC), *Mean Spherical Approximation* (MSA), etc. Su uso dependerá por completo del sistema a estudiar. Para el caso concreto de este trabajo, se utilizó la metodología proporcionada por Sharma y Sharma[23]; siguiendo el modelo de MSA, Sharma y Sharma en su trabajo resolvieron la ecuación de O-Z para la función de correlación directa separandola en dos partes

$$c(r) = c_{HS}(r) + c_{SW}(r), \tag{2.4}$$

donde $c_{HS}(r)$ es la solución de la función de correlación directa para un sistema con potencial de *esfera dura* y $c_{SW}(r)$ es la parte de pozo cuadrado. Aplicando la transformada de Fourier a las ecuaciones, obtenemos una solución analítica para el segundo término

$$\hat{c}_{SW}(k) = \frac{24\phi}{(k\sigma)^3}\frac{\epsilon}{k_B T}[sin(\lambda k\sigma) - \lambda k\sigma cos(\lambda k\sigma) + k\sigma cos(k\sigma) - sin(k\sigma)], \tag{2.5}$$

donde ϕ es la fracción de volumen, σ el diámetro de las partículas, ϵ la energía del pozo y λ el rango de acción del pozo.
Este tipo de soluciones también son conocidos en la literatura como "aproximación de fase aleatoria", *RPA* por sus siglas en ingles, debido a que la solución se obtiene al incluir perturbaciones a otro potencial efectivo, en este caso HS.

2.2. Solución para el caso Multi-componente (Mezclas)

Todos los resultados teóricos mostrados hasta el momento, exceptuando la ecuación (2.1), son para el caso mono-componente; para continuar con nuestro estudio debemos extender dichas formulaciones al caso multi-componente, específicamente al caso de una mezcla binaria (2 especies). Primero, reescribiremos la ecuación (2.1) en una forma más estándar para estos casos donde tomaremos la distancia efectiva entre partículas en lugar de sus posiciones,

$$h_{\alpha\beta}(r) = c_{\alpha\beta}(r) + \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \int d^3s c_{\alpha\gamma}(s) h_{\gamma\beta}(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{s}|), \tag{2.6}$$

donde $r = |\boldsymbol{r}|$, $s = |\boldsymbol{s}|$ y ρ_γ es la densidad de la γ-ésima especie. Es importante entender que $h_{\alpha\beta}(r)$ es el elemento (α, β) de una matriz, denotada como $H(r)$, cuadrada de dimensión $N \times N$, donde N es la cantidad de especies en el sistema. De forma similar para $c_{\alpha\beta}$. Multiplicando ambos lados de la ecuación (2.6) por $(\rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2}$ y aplicando la transformada de Fourier en ambos lados, considerando que la integral es la forma de una convolución, tendremos

$$\tilde{H}(k) = \tilde{C}(k) + \tilde{C}(k)\tilde{H}(k), \tag{2.7}$$

que son matrices $N \times N$ cuyos elementos son la transformada de Fourier tridimensional de $(\rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2} h_{\alpha\beta}(r)$ y $(\rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2} c_{\alpha\beta}(r)$. A su vez podemos escribir la ecuación como

$$[I - \tilde{C}(k)][I - \tilde{H}(k)] = I, \tag{2.8}$$

donde I es la matriz identidad de dimensión $N \times N$. Utilizando la metodología dada por Baxter en su trabajo de 1970[24], introducimos un nuevo conjunto de parámetros de rango

$$R_{\alpha\beta} = (\sigma_\alpha + \sigma_\beta)/2 \tag{2.9a}$$
$$S_{\alpha\beta} = (\sigma_\alpha - \sigma_\beta)/2, \tag{2.9b}$$

Aplicando la factorización de Wiener-Hopf al término $I - \tilde{C}(k)$, se llega a la siguiente forma

$$I - \tilde{C}(k) = \tilde{Q}^T(-k)\tilde{Q}(k), \tag{2.10}$$

cuyos elementos de $\tilde{Q}(k)$ tienen la forma:

$$\tilde{Q}_{\alpha\beta}(k) = \delta_{\alpha\beta} - \int_{S_{\alpha\beta}}^{R_{\alpha\beta}} dr e^{ikr} Q_{\alpha\beta}(r), \tag{2.11}$$

ahora podemos escribir la ecuación (2.8) como

$$\tilde{Q}(k)[I + \tilde{H}(k)] = [\tilde{Q}^T(-k)]^{-1}. \tag{2.12}$$

Notemos que con el procedimiento anterior las ecuaciones (2.10) y (2.12) desacoplan la matriz de correlación total y correlación directa en el espacio de Fourier, convirtiendo el problema de resolver $N \times N$ ecuaciones integrales a un problema de álgebra matricial. Definimos ahora un nuevo conjunto de funciones para encontrar los elementos de la matriz $\tilde{Q}_{\alpha\beta}(k)$

$$Q_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) = 2\pi(\rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2} q_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}), \tag{2.13a}$$
$$\boldsymbol{r} c_{\alpha\beta}(|\boldsymbol{r}|) = -q'_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) + 2\pi \sum_{\gamma} \rho_\gamma \int_{S_{\gamma\alpha}}^{min[R_{\gamma\alpha}, R_{\gamma\beta-\gamma}]} d\boldsymbol{t} q_{\gamma\alpha}(\boldsymbol{t}) q'_{\gamma\beta}(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{t}), \tag{2.13b}$$
$$\boldsymbol{r} h_{\alpha\beta}(|\boldsymbol{r}|) = -q'_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) + 2\pi \sum_{\gamma} \rho_\gamma \int_{S_{\alpha\gamma}}^{R_{\alpha\gamma}} d\boldsymbol{t} q_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{t})(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{t}) h_{\gamma\beta}(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{t}|). \tag{2.13c}$$

La ecuación (2.13b) es valida para $S_{\alpha\beta} < |\boldsymbol{r}| < R_{\alpha\beta}$ y la ecuación (2.13c) para $|\boldsymbol{r}| > S_{\alpha\beta}$. Las relaciones (2.13) junto con la restricción de que $q_{\alpha\beta}(R_{\alpha\beta}) = 0$ y alguna relación de cerradura, forman un conjunto de ecuaciones cerradas que nos permiten solucionar el problema.

2.2.1. Solución para el potencial de SW en una mezcla binaria

Con los resultados expuestos anteriormente, tenemos las herramientas para extender la solución (2.4) al caso de mezclas; pasando la expresión al espacio de Fourier

$$\tilde{C}(k) = \tilde{C}_{HS}(k) + \tilde{C}_{SW}(k), \tag{2.14}$$

donde $\tilde{C}(k)$ es una matriz de 2×2 (mezcla binaria). Primero nos concentramos en la parte de "esfera dura", $\tilde{C}_{HS}(k)$; ocupando el método de Baxter junto a la cerradura de Percus-Yevick (P-Y)[24], llegamos a que

$$q_{\alpha,\beta}(r) = \frac{a_\alpha}{2}(r^2 - R_{\alpha\beta}^2) + b_\alpha(r - R_{\alpha\beta}) \tag{2.15}$$

con

$$a_\alpha = \frac{1 - \xi_3 + 3\sigma_\alpha\xi_2}{(1-\xi_3)^2} \qquad b_\alpha = -\frac{3\sigma_\alpha^2\xi_2}{2(1-\xi_3)^2}$$

$$\xi_j = \frac{\pi}{6}\sum_\gamma \rho_\gamma \sigma_\gamma^j.$$

Con esto podemos calcular $\tilde{Q}_{\alpha,\beta}(k)$. Realizando los procedimientos correspondientes llegamos a la siguiente expresión analítica

$$\begin{aligned}\tilde{Q}_{\alpha\beta}(k) = \delta_{\alpha\beta} - 2\pi(\rho_\alpha\rho_\beta)^{1/2} \\ \left(\left\{\frac{a_\alpha}{2}e^{\mathrm{i}kR_{\alpha\beta}}\left[\frac{2 - 2\mathrm{i}kR_{\alpha\beta} - k^2R_{\alpha\beta}^2}{-\mathrm{i}k^3} - \frac{R_{\alpha\beta}^2}{\mathrm{i}k}\right] + b_\alpha e^{\mathrm{i}kR_{\alpha\beta}}\left[\frac{\mathrm{i}kR_{\alpha\beta} - 1}{-k^2} - \frac{R_{\alpha\beta}}{\mathrm{i}k}\right]\right\}\right. \\ \left. - \left\{\frac{a_\alpha}{2}e^{\mathrm{i}kS_{\alpha\beta}}\left[\frac{2 - 2\mathrm{i}kS_{\alpha\beta} - k^2S_{\alpha\beta}^2}{-\mathrm{i}k^3} - \frac{R_{\alpha\beta}^2}{\mathrm{i}k}\right] + b_\alpha e^{\mathrm{i}kS_{\alpha\beta}}\left[\frac{\mathrm{i}kS_{\alpha\beta} - 1}{-k^2} - \frac{R_{\alpha\beta}}{\mathrm{i}k}\right]\right\}\right)\end{aligned} \tag{2.16}$$

Con lo anterior y la ecuación (2.10) obtenemos $\tilde{C}_{HS}(k)(= I - \tilde{Q}^T(-k)\tilde{Q}(k))$.
Proseguimos con la perturbación $\tilde{C}_{SW}(k)$, partiendo de la ecuación provista por Sharma y Sharma (2.4) debemos de tener en cuenta que las entradas de la matriz estarán en función de los diámetros de las especies y un factor de escala dado por las densidades

$$\tilde{C}_{\alpha\beta}^{SW}(k) = \frac{4\pi\epsilon_{\alpha\beta}}{(k\sigma_\alpha)^3}(\rho_\alpha\rho_\beta)^{1/2}\left[(\sin(\lambda k\sigma_\alpha) - \sin(k\sigma_\alpha)) + (k\sigma_\alpha\cos(k\sigma_\alpha) - \lambda k\sigma_\alpha\cos(\lambda k\sigma_\alpha))\right]. \tag{2.17}$$

Con (2.16) y (2.17) obtenemos nuestra matriz de correlación directa para SW. Sin embargo, como se mencionó en la primera parte de este capítulo, deseamos obtener una relación para el factor de estructura estático, para ello hacemos uso de la relación conocida[2]

$$S(k) = [I - \tilde{C}(k)]^{-1} \tag{2.18}$$

Con esta última expresión (2.18) obtenemos el insumo necesario para realizar la exploración de la termodinámica y la dinámica del sistema, esto se verá con más detalle en el siguiente capítulo.

2.2.2. Conociendo el espacio termodinámico a través del factor de estructura estático

Antes de proceder con la metodología empleada para mapear el espacio termodinámico, veamos como el factor de estructura estático nos hace deducir ciertas regiones prohibidas.

Empleando las soluciones para la función de correlación directa (ecuación (2.14)) dadas por el método de Baxter (ecuación (2.16)) y Sharma-Sharma (ecuación 2.17) y posteriormente obteniendo el factor de estructura estático con la relación (2.18), se pudo obtener estas curvas para diferentes valores de la temperatura, densidad y concentración.

A continuación se mostrarán algunos resultados obtenidos al realizar isocoras a nuestro sistema a concentración constante.

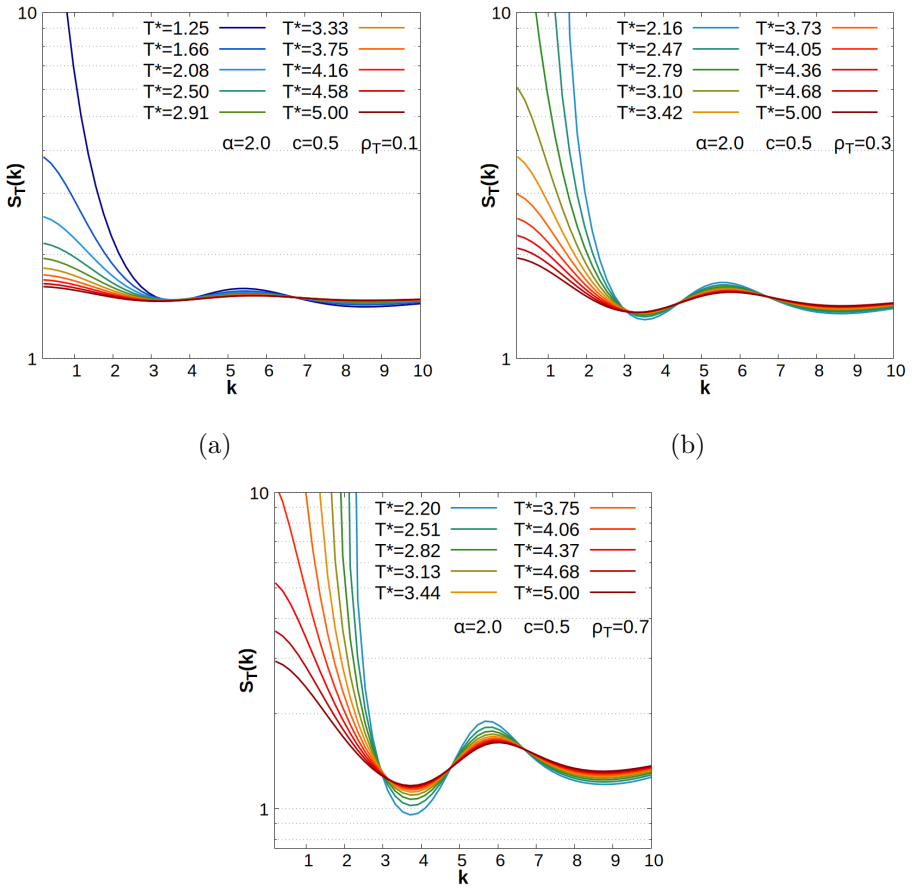


Figura 2.1: Factores de estructura estáticos totales ($S_T(k)$) obtenidos para diferentes valores de la temperatura y la densidad para el caso equimolar con $\alpha = 2.0$. El eje y se graficó en escala logaritmo para apreciar la divergencia de la función a medida que bajamos la temperatura.

En la Figura 2.1 se graficaron los factores de estructura totales dados por la ecuación

$$S_T(k) = c_1 S_{11}(k) + (1 - c_1) S_{22}(k) + 2\sqrt{c_1(1 - c_1)} S_{12}, \tag{2.19}$$

donde S_{ij} son los factores de estructura parciales y c_1 la concentración de la primera especie.

Se tomaron diferentes temperaturas partiendo de $T^* = 5.0$[2], un estado en equilibrio termodinámico, posteriormente se disminuyó la temperatura hasta alcanzar un valor pequeño. Se gráfico el eje y en escala logarítmica para observar con mayor detalle los cambios de $S(k)$ en k tendiendo a 0 (el límite termodinámico).

Lo primero que podemos apreciar de las imágenes en la Figura 2.1 es que a temperaturas bajas los valores de $S(k \to 0)$ comienzan a divergir. Esta divergencia es la que nos da los primeros indicios de una región prohibida en el mapa termodinámico, más aún, al suceder en regiones de k's pequeñas, podemos suponer que las irregularidades en el sistema ocurren por procesos meramente termodinámicos. Veamos que al aumentar la densidad del sistema, Figura b) y c), estas divergencias ocurren antes que en regiones de poca densidad. Esto nos delimita la región ergodica y prohibida a lo largo de nuestro espacio (c, ρ, T^*).

Más adelante, en los siguientes capítulos, hablaremos de estas curvas que dividen nuestro espacio termodinámico.

[2] La temperatura reducida, T^*, es una cantidad adimensional definida como la temperatura del sistema reescalada por la energía del sistema, en este caso la profundidad del pozo, ϵ: $T^* \equiv \frac{k_B T}{\epsilon}$.

Capítulo 3

Termodinámica en SBM

Los capítulos 1 y 2 nos ofrecen una base teórica solida para explorar el espacio termodinámico de nuestro sistema. El primer paso para conocer los fenómenos que afectan a nuestro sistema es delimitar y caracterizar el espacio termodinámico que lo conforma, principalmente ubicar la región de equilibrio termodinámico y la zona de inestabilidades.

Para el caso de sistemas atractivos como SW, no solo tenemos los efectos de la cinética o, en otras palabras, el arresto dinámico, sino que también nos encontramos con inestabilidades termodinámicas producto de las fluctuaciones microscópicas del sistema. Lo anterior produce una física más interesante y rica en el espacio termodinámico ya que, en general, veremos una competencia entre tres curvas: arresto dinámico, condensado y desmezclado; las cuales nos indican que nuestro sistema se ve forzado a transitar a un nuevo estado. Como veremos más adelante en este y los siguientes capítulos, algunas veces el arresto no permite la creación de alguna de las inestabilidades, lo que crea la competencia entre los fenómenos termodinámicos y de arresto, además, algunas regiones nos muestran una mezcla interesante de estas manifestaciones.

3.1. Termodinámica de inestabilidades

Suponiendo un sistema estable, es decir, que se encuentra en una fase homogénea (como una mezcla coloidal) a nivel microscópico siempre existirán fluctuaciones térmicas espontaneas alrededor del equilibrio. Estas fluctuaciones están asociadas a variables físicas locales como la concentración o la densidad[2] y son producidas por el movimiento constante o la interacción entre partículas. En otras palabras, mientras el sistema esté en equilibrio termodinámico existirá una *"fuerza restauradora"*, generalmente asociada a la energía libre, que amortigua estas perturbaciones y obliga al sistema a regresar al valor de máxima entropía (análogamente, al valor de mínima energía), es decir, al equilibrio termodinámico[9].

Bajo estas ideas, podemos entender a las ***inestabilidades*** *termodinámicas como la pérdida de la capacidad de un sistema macroscópico para mantener su estado homogéneo ante fluctuaciones térmicas.* Esto ocurre cuando una mezcla es sometida a ciertos cambios en sus variables macroscópicas -que para este trabajo son la concentración, la densidad total y la temperatura reducida (c, ρ, T^*)- obligándola a cruzar las *curvas de inestabilidad*, tales como la espinodal o la línea de desmezclado (también llamada línea λ), provocando que sus fuerzas restauradoras desaparezcan y las fluctuaciones crezcan alejándose rápidamente del valor de equilibrio[6].

En mezclas binarias simétricas, la naturaleza de esta inestabilidad está gobernada por la competencia de las escalas de energía, es decir, por la relación entre la atracción de partículas de la misma especie frente a las de distintas. Cuando el estado homogéneo se rompe, el crecimiento descontrolado de las fluctuaciones se divide en dos mecanismos físicos principales[6]

- Condensación tipo Gas-Líquido (G-L). El sistema se vuelve inestable frente a fluctuaciones en la densidad total, separándose en fases con cantidades globales de materia distintas, manifestando un cambio drástico en el volumen.
- Desmezclado tipo Líquido-Líquido (L-L). El sistema es inestable frente a fluctuaciones locales en la concentración de las especies. Aunque la densidad total pudiera mantenerse estable, las partículas prefieren aglomerarse con sus pares energeticamente más afines.

En esta sección identificaremos las líneas G-L y L-L en nuestro espacio termodinámico, para ello, veremos el comportamiento de las fluctuaciones en la energía libre del grand potencial

$$\delta\Omega = \Omega[T, V\mu_\alpha; \rho_\alpha + \delta\rho_\alpha(r)] - \Omega(T, V, \mu_\alpha; \rho_\alpha). \tag{3.1}$$

Para estudiar esta fluctuación seguiremos el método propuesto por Chen y Forstmann en su trabajo de 1992[6]; en el cual, a grosso modo, nos sugiere cambiar las ecuaciones de la representación de partículas (α, β) a la de densidades y concentraciones $(\delta\overline{\rho}, \delta\overline{c})$ en el espacio de Fourier,

$$\delta\Omega = \frac{1}{V}\sum_k \delta\Omega(k) = \frac{k_B T}{2V}\sum_k \begin{pmatrix}\delta\overline{\rho}(k) & \delta\overline{c}(k)\end{pmatrix}\begin{pmatrix}M_{\rho\rho}(k) & M_{\rho c}(k)\\ M_{c\rho}(k) & M_{cc}(k)\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta\overline{\rho}(k)\\ \delta\overline{c}(k)\end{pmatrix}. \tag{3.2}$$

donde

$$\delta\overline{\rho}(k) = \rho^{-1/2}\delta\tilde{\rho}(k) \tag{3.3a}$$
$$\delta\overline{c}(k) = \rho^{1/2}(c_1c_2)^{-1/2}\delta\tilde{c}(k), \tag{3.3b}$$

$\delta\tilde{\rho}(k)$ y $\delta\tilde{c}(k)$ es la transformada de Fourier de las fluctuaciones en la concentración y de la densidad respectivamente. Los componente de la matriz $\boldsymbol{M}(k)$ se pueden expresar en términos de los componentes de la *matriz de estabilidad termodinámica* $\mathcal{E}_{ij}$

$$M_{\rho\rho} = c_1\mathcal{E}_{11}(k) + c_2\mathcal{E}_{22}(k) + 2\sqrt{c_1c_2}\mathcal{E}_{12}(k) \tag{3.4a}$$
$$M_{cc} = c_2\mathcal{E}_{11}(k) + c_1\mathcal{E}_{22}(k) - 2\sqrt{c_1c_2}\mathcal{E}_{12}(k) \tag{3.4b}$$
$$M_{\rho c} = M_{c\rho} = \sqrt{c_1c_2}(\mathcal{E}_{11}(k) - \mathcal{E}_{22}(k)) + (c_2 - c_1)\mathcal{E}_{12}(k), \tag{3.4c}$$

con $\mathcal{E}_{12} = \mathcal{E}_{21}$.

Vale la pena ahondar un poco sobre la matriz de estabilidad, $\boldsymbol{\mathcal{E}}$, también llamada *Hessiana*. Esta nueva estructura matemática surge de los criterios de estabilidad termodinámica ($\delta S = 0$ y $\delta^2 S < 0$, con S la entropía del sistema, o en su versión energética $\delta U = 0$ y $\delta^2 U > 0$)[7]. Esta estructura se compone de las segundas derivadas de la energía interna con respecto a sus variables naturales, evaluadas en el estado de equilibrio. Al multiplicarse por las fluctuaciones espontáneas del sistema, da lugar a una forma cuadrática que nos representa el cambio de

energía frente a dichas perturbaciones[25]. Las propiedades algebraicas de esta matriz nos determina si el estado de equilibrio es estable.

En el capítulo anterior vimos como el factor de estructura estático se conectaba con la ecuación de Ornstein-Zernike; en este caso, podemos derivar la ecuación de O-Z a partir de la matriz Hessiana[2] y posteriormente conectarla con la matriz $\boldsymbol{S}(k)$. De forma que la conexión de estas matrices está dado por la expresión $\boldsymbol{S}(k) = \left[\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{\mathcal{E}}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\right]$ (la derivación de estas funciones está en el apéndice 1).

Definiendo la matriz

$$\boldsymbol{T} = \begin{pmatrix} \sqrt{c_1} & \sqrt{c_2} \\ \sqrt{c_2} & -\sqrt{c_1} \end{pmatrix} \tag{3.5}$$

podemos escribir la matriz $\boldsymbol{M}(k)$ como

$$\boldsymbol{M}(k) = \boldsymbol{T}\boldsymbol{S}^{-1}(k)\boldsymbol{T}^T, \tag{3.6}$$

donde $\boldsymbol{S}(k)$ está dado por la ecuación (2.18) con la solución de $\tilde{C}(k)$ para el sistema SW.

3.1.1. Segunda derivada de la energía libre de Gibbs

La segunda derivada de la energía libre de Gibbs respecto a la concentración es crucial para detectar las inestabilidades del sistema[9]. Podemos expresar esta en función de las componentes de la matriz de estabilidades en el limite termodinámico, es decir, cuando $k \to 0$[6]

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,P,N} = \frac{V\overline{\rho}k_BT}{c_1c_2}\left[M_{cc}(0) - \frac{M_{\rho c}^2(0)}{M_{\rho\rho}(0)}\right] = \frac{Nk_BT}{c_1c_2}\frac{det(\boldsymbol{M}(0))}{M_{\rho\rho}}, \tag{3.7}$$

suponiendo que $M_{\rho\rho} \neq 0$. Si la ecuación (3.7) es igual a cero nos encontramos sobre la línea de desmezclado, si se vuelve negativo, penetramos la región inestable donde ocurre una separación de fase tipo L-L.

3.1.2. Segunda derivada de la energía libre de Helmholtz

La segunda derivada de la energía libre Helmholtz con respecto al volumen nos ofrece información sobre la inestabilidad material o espinodal; lo bueno de este método es que a su vez podemos asociar esta cantidad con el factor de estructura estático en el límite termodinámico (cuando $k \to 0$), el cual es el insumo principal en este trabajo.

Para ello, tomemos la siguiente equivalencia conocida:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V\chi_T}, \tag{3.8}$$

donde χ es la compresibilidad isotérmica[22]. Del calculo elemental, podemos interpretar a la segunda derivada de la energía libre de Helmholtz como la curvatura del sistema, de forma que al hablar de compresibilidad, no es necesario limitarnos a valores mayores a 0 para caracterizar el espacio. De esta forma, tendremos los siguientes casos

- $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T > 0$: Región estable.
- $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T < 0$: Región inestable (dentro de la curva espinodal).

- $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = 0$: Curva espinodal.

Tomando el hecho de que

$$\chi_T = k_B T \rho S(k \to 0), \tag{3.9}$$

llegamos a que

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T \propto \frac{1}{S(k \to 0)}. \tag{3.10}$$

Esto nos permite encontrar la inestabilidad material en los puntos cuando $1/S(k \to 0) \to 0$.

A su vez y para ser consistentes con el metodología utilizada, podemos reescribir este criterio en términos de las componentes de la matriz $\boldsymbol{M}(k)$ como

$$\left(\frac{\partial^2 (F/V)}{\partial \rho^2}\right)_{T,c} = \frac{k_B T}{\rho} M_{\rho\rho}(0) \tag{3.11}$$

3.1.3. Caracterización de inestabilidades por el método de eigenvalores y el ángulo de inestabilidad

Una manera equivalente propuesta por Chen y Forstmann[6] para determinar las líneas de inestabilidades, es observar el comportamiento de los eigenvalores de la matriz $\boldsymbol{M}(0)$. Resolviendo la ecuación de eigenvalores

$$\lambda_{1,2}(0) = \frac{M_{\rho\rho}(0) + M_{cc}(0) \mp \sqrt{[M_{\rho\rho}(0) - M_{cc}(0)]^2 + 4M_{\rho c}(0)^2}}{2}, \tag{3.12}$$

el eigenvalor más pequeño y mayor a cero, antes de entrar a las inestabilidades, será λ_1. El criterio para determinar los límites ergodicos de nuestro sistema será cuando $\lambda_1 \to 0$. Con este método además de encontrar las líneas de inestabilidades, podemos determinar el tipo de inestabilidad al solucionar la ecuación de eigenvectores

$$(\boldsymbol{M}(0) - \lambda_1(0)\boldsymbol{I})\boldsymbol{X} = 0 \tag{3.13}$$

y obtener el vector propio X_{λ_1}, podemos definir el ángulo entre este eigenvector y la componente $\delta\overline{c}$ (la dirección de la fluctuación en la concentración) como el *ángulo de inestabilidad*; en la Figura 3.1 podemos ver un ejemplo de la representación grafica de este ángulo.

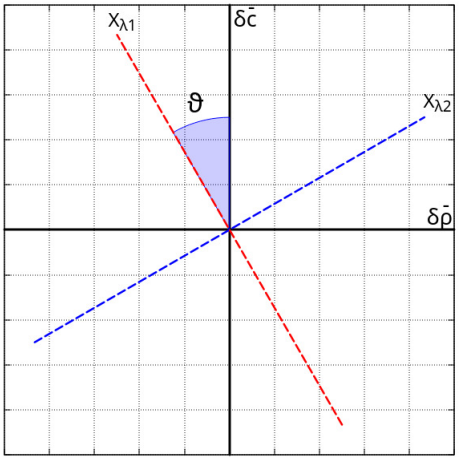


Figura 3.1: Ángulo de inestabilidad ϑ.

Este ángulo caracteriza la inestabilidad dándonos los siguientes criterios:

- $|\vartheta| \approx n\pi$ (con $n \in \mathbb{N}_0$): predomina el desmezclado.
- $|\vartheta| \approx \pm\pi/2$: predomina la condensación.
- $0 < |\vartheta| < \pi/2$: tenemos ambas inestabilidades.

Para determinar este ángulo, veamos que

$$tan(\vartheta) = \frac{X_{\lambda_2}}{X_{\lambda_1}} = \frac{M_{\rho c}(0)}{\lambda_1(0) - M_{\rho\rho}(0)} \qquad \text{o} \qquad tan(\vartheta) = \frac{\lambda_1(0) - M_{cc}(0)}{M_{\rho c}(0)}, \tag{3.14}$$

ambas formas son equivalentes.

Caracterizar las inestabilidades en el espacio (ρ, c) de forma visual será relevante para la siguiente sección pues nos dará información extra sobre el tipo de fenómeno que esperamos encontrar. Partiendo de la ecuación (3.2), debido a la diagonalización de la matriz de estabilidad M, podemos reescribirla como la suma de cuadrados puros[6]

$$\delta\Omega = \frac{K_B T}{2} \frac{1}{V} \sum_k [\lambda_1(k)|\delta\overline{\rho}_1'(k)|^2 + \lambda_2(k)|\delta\overline{\rho}_2'(k)|^2] \tag{3.15}$$

con

$$\delta\overline{\rho_i}'(k) = x_{i,1}(k)\delta\overline{\rho}(k) + x_{i,2}(k)\delta\overline{c}(k) \tag{3.16}$$

notemos que $\delta\overline{\rho_i}'(k)$ está en función de los elementos de los eigenvectores de la matriz M:

$$\mathbf{X}_1 = \begin{pmatrix} x_{11} \\ x_{12} \end{pmatrix} \qquad \mathbf{X}_2 = \begin{pmatrix} x_{21} \\ x_{22} \end{pmatrix} \tag{3.17}$$

En el límite termodinámico, cuando $k \to 0$, y restringiendo las fluctuaciones energéticas a un valor constante de $\frac{k_B T}{2}$ por fracción de volumen, podemos reescribir la ecuación (3.15) como:

$$\lambda_1(0)|\delta\overline{\rho}_1'(0)|^2 + \lambda_2(0)|\delta\overline{\rho}_2'(0)|^2 = 1 \tag{3.18}$$

A partir de ahora omitiremos la dependencia de $k(=0)$ para futuras ecuaciones. La ecuación (3.18) es de la forma

$$\frac{x^2}{a^2}+\frac{y^2}{b^2}=1, \tag{3.19}$$

que es la ecuación general de la elipse[26]. En este caso,

$$x=\delta\overline{\rho}_1', \qquad y=\delta\overline{\rho}_2'$$

$$a=\frac{1}{\pm\sqrt{\lambda_1}} \qquad y \qquad b=\frac{1}{\pm\sqrt{\lambda_2}},$$

cuyo semieje mayor y menor son $\frac{2}{\sqrt{\lambda_1}}$ y $\frac{2}{\sqrt{\lambda_2}}$ respectivamente.

Veamos que la ecuación (3.18) es una elipse sobre los ejes $\delta\overline{\rho}_1'$ y $\delta\overline{\rho}_2'$, que a su vez están dados por una combinación lineal de los ejes $\delta\overline{\rho}$ y $\delta\overline{c}$. De forma que podemos interpretar esta ecuación como una transformación lineal del espacio $(\delta\overline{\rho},\delta\overline{c})$ a $(\delta\overline{\rho}_1',\delta\overline{\rho}_2')$. Esto nos regresa una elipse rotada con respecto a los ejes iniciales.

Notemos que la ecuación (3.18) se puede escribir como

$$\lambda_1|x_{11}\delta\overline{\rho}+x_{12}\delta\overline{c}|^2+\lambda_2|x_{21}\delta\overline{\rho}+x_{22}\delta\overline{c}|^2=\lambda_1|\mathbf{X}_1^T\cdot\boldsymbol{\delta}|^2+\lambda_2|\mathbf{X}_2^T\cdot\boldsymbol{\delta}|^2 \tag{3.20}$$

con $\boldsymbol{X}_i$ dados por la ecuación (3.17) y $\boldsymbol{\delta}=\begin{pmatrix}\delta\overline{\rho}\\ \delta\overline{c}\end{pmatrix}$. Solucionamos la ecuación de eigenvectores para encontrar una forma explicita para (3.17)

$$(\boldsymbol{M}-\lambda_{1,2}\boldsymbol{I})\boldsymbol{V}_{1,2}=\begin{pmatrix}M_{\rho\rho}-\lambda_{1,2} & M_{\rho c}\\ M_{c\rho} & M_{cc}-\lambda_{1,2}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}V_{1,\lambda_{1,2}}\\ V_{2,\lambda_{1,2}}\end{pmatrix}=0 \tag{3.21}$$

Nos importa el caso para λ_1 que es el eigenvalor más pequeño pues será el semieje mayor de nuestra elipse y caracterizará la inestabilidad,

$$\begin{pmatrix}M_{\rho\rho}-\lambda_1 & M_{\rho c}\\ M_{c\rho} & M_{cc}-\lambda_1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}V_1\\ V_2\end{pmatrix}=0 \tag{3.22}$$

cuyas soluciones están dadas por

$$V_2=\left(\frac{\lambda_1-M_{\rho\rho}}{M_{\rho c}}\right)V_1 \qquad \text{o} \qquad V_1=\left(\frac{\lambda_1-M_{cc}}{M_{\rho c}}\right)V_2.$$

Al ser soluciones equivalentes y sin perdida de generalidad, tomamos la primera opción para crear el primer eigenvector

$$\boldsymbol{V}_1=\begin{pmatrix}M_{\rho c}\\ \lambda_1-M_{\rho\rho}\end{pmatrix}, \tag{3.23}$$

de la misma forma podríamos obtener el segundo eigenvector asociado a λ_2,

$$\boldsymbol{V}_2=\begin{pmatrix}M_{\rho c}\\ \lambda_2-M_{\rho\rho}\end{pmatrix}; \tag{3.24}$$

sin embargo, para el caso donde la concentración es 0.5 la matriz M se vuelve diagonal, por lo cual tendremos que $M_{\rho c} = 0$ y al realizar el producto vectorial en (3.20), el elemento $\delta\overline{\rho}$ se vuelve 0. Para evitar este problema donde perdemos información de uno de los ejes utilizaremos el *"Teorema Espectral"*[27] que nos asegura la existencia de una base ortonormal para el sistema en termino de los eigenvectores de la transformación (en este caso $\boldsymbol{M}$). Teniendo $\boldsymbol{V_1}$, lo podemos normalizar para crear $\boldsymbol{V_2}$ tal que se cumpla la ortonormalidad. Obtenemos entonces

$$\hat{\boldsymbol{X}}_{\mathbf{1}} = \frac{1}{\Delta}\begin{pmatrix} M_{\rho c} \\ \lambda_1 - M_{\rho\rho} \end{pmatrix} \qquad \hat{\boldsymbol{X}}_{\mathbf{2}} = \frac{1}{\Delta}\begin{pmatrix} \lambda_1 - M_{\rho\rho} \\ -M_{\rho c} \end{pmatrix} \tag{3.25}$$

donde $\Delta = \sqrt{M_{\rho c}^2 + (\lambda_1 - M_{\rho\rho})^2}$.

Realizando las sustituciones necesarias, llegamos a la siguiente ecuación

$$\frac{\lambda_1}{|\Delta|^2}\left|M_{\rho c}\delta\overline{\rho} + (\lambda_1 - M_{\rho\rho})\delta\overline{c}\right|^2 + \frac{\lambda_2}{|\Delta|^2}\left|(\lambda_1 - M_{\rho\rho})\delta\overline{\rho} - M_{\rho c}\delta\overline{c}\right|^2 = 1. \tag{3.26}$$

Esta nos mapea los eigenvalores (semiejes de la elipse) en alguna posición de nuestro espacio de fluctuaciones). Cada punto dado por la ecuación (3.26) le toma una energía de $\frac{k_B T}{2}$ al sistema para realizar dicha fluctuación.

Es importante identificar que la ecuación (3.26) se comportan "bien" (en el sentido de exhibir una elipse) en lugares del espacio donde hay equilibrio termodinámico, sin embargo, el comportamiento de las mismas va cambiando conforme nos acercamos a las inestabilidades termodinámicas. En regiones lejos de las inestabilidades las elipses tienen una forma más redondeada, mientras que al acercarnos a las curvas espinodal y de desmezclado se van alargando hasta generar líneas paralelas en los puntos de las curvas de inestabilidad.

Una cantidad que nos puede ayudar a entender este comportamiento es la ***excentricidad*** geométrica de la cónica[26]. Este valor está determinado por una comparación entre sus semiejes, de forma matemática tenemos que

$$e = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a} = \sqrt{1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}}. \tag{3.27}$$

En equilibrio termodinámico y justo en las líneas de inestabilidad podemos encontrar tres comportamientos:

- e ≈ 0: Lejos de las inestabilidades el comportamiento es muy similar a un circulo.
- $0 < e < 1$: Cerca de las curvas espinodal y de des-mezclado, el valor de e empieza a crecer a 1.
- e $\to 1$: Mientras se acerca a las líneas de inestabilidad, el semieje mayor crece muy rápido debido a que $\lambda_1 \to 0$, mientras que el semieje menor se mantiene finito, tomando el limite correspondiente en la ecuación (3.27), el valor de e se vuelve 1, es decir, obtenemos líneas rectas.

3.1.3.1. Caso particular: c=0.5

Para el caso equimolar ($c = 0.5$) la ecuación (3.26) no resulta útil por la formulación algebraica que nos llevó a esa ecuación. Si se tomara el caso para λ_2 y Δ_2, podríamos llegar

a la formulación deseada, sin embargo, el camino que se mostrará a continuación es más directo. Primero, y sin perdida de generalidad, consideremos el caso para $\alpha = 2.0$, el cual está caracterizado por la ausencia de la inestabilidad de desmezclado en todo el espacio termodinámico, es fácil llegar a la conclusión de que los eigenvectores estarán dados como

$$\mathbf{X}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{X}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \tag{3.28}$$

de forma que la ecuación de la elipse está dada por

$$\lambda_1 \delta\rho^2 + \lambda_2 \delta c^2 = 1. \tag{3.29}$$

Esta formulación se extiende muy rápido para los demás casos del valor de α al examinar la matriz $\boldsymbol{M}$, ya que en el caso equimolar es diagonal, por consecuencia, los vectores $\boldsymbol{X}_1$ y $\boldsymbol{X}_2$ están desacoplados, dando como resultado que podamos escoger los vectores de la base canónica y retornando a la forma de la ecuación (3.29).

3.1.3.2. Debajo de la línea de inestabilidad

En un principio, el método provisto por Chen y Forstmann nos permite mapear y caracterizar inestabilidades en nuestro espacio (c, ρ, T) en regiones dentro del equilibrio termodinámico y muy cerca de las inestabilidades, sin embargo, ellos mismos afirman que este método carece de bases físicas por debajo de las líneas de inestabilidades; por otro lado, si seguimos aplicando las ecuaciones vistas en las secciones anteriores para regiones fuera del equilibrio (por debajo de las temperaturas críticas T_c), estas nos arrojaran datos con los que podremos determinar posibles regiones nuevas en donde tendremos estados inestables más ricos en comportamiento (esta discusión se llevará más adelante cuando tomemos en cuenta la dinámica de sistema y apliquemos la NE-SCGLE).

Retomando la ecuación (3.26), por simpleza la reescribimos como $\lambda_1 P_1 + s\lambda_2 P_2 = 1$ (donde P_1 y P_2 son los elementos extras de cada ecuación que por el momento no nos interesa su forma explicita). Los coeficientes λ_1 y λ_2 siguen un comportamiento muy similar (manteniendo la relación $\lambda_1 < \lambda_2$), en temperaturas altas, lejos de las inestabilidades, se cumple que $\lambda_{1,2} > 0$ y $\lambda_1 \approx \lambda_2$; conforme bajamos la temperatura, tenemos que $\lambda_1 < \lambda_2$ y λ_1 decae de forma rápida a 0. Al llegar a la línea de inestabilidad $\lambda_1 = 0$ y $\lambda_2 > 0$. Si continuamos bajando la temperatura, el primer eigenvalor se hará negativo, el segundo será 0 en algún momento (tocando la posible segunda línea de inestabilidad) y posteriormente ambos seguirán su tendencia a $-\infty$.

Lo anterior explica muy bien la razón por la que obtenemos líneas paralelas al tocar las curvas de inestabilidad y nos abre un nuevo panorama al seguir bajando la temperatura. Revisando la tendencia descrita en el párrafo anterior, podemos desarrollar la ecuación provista en el artículo de la siguiente forma

$$-\lambda_1 P_1^2 + \lambda_2 P_2^2 = 1, \tag{3.30}$$

la cual es justamente la ecuación de la hipérbola[26]

$$\frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2} = 1.$$

Con el mismo razonamiento matemático provisto en las secciones anteriores, podemos utilizar el mismo método para caracterizar posibles inestabilidades dentro de regiones fuera

del equilibrio termodinámico. Para esta cuarta región obtenemos hipérbolas que podemos caracterizar igualmente por la excentricidad

- $e > 1$: Esto dado por la ecuación $\frac{\sqrt{a^2+b^2}}{a}$.

3.1.3.3. Un caso inesperado: soluciones complejas

Es necesario aclarar que los resultados mostrados en esta sección son producto de extender las ideas previas a su caso límite. No obstante, aunque se obtienen soluciones que podrían carecer de una contraparte física real, estas se presentan como un ejercicio matemático para analizar las limitaciones del formalismo de equilibrio termodinámico. Las verdaderas soluciones que dictan el comportamiento del sistema bajo estas condiciones provienen de un marco fuera del equilibrio, el cual se presentará más adelante en el Capítulo 6 con la teoría NESC-GLE.

Siguiendo la tendencia descrita podemos llegar a un caso inesperado en el que abandonamos el plano real y nos adentramos al plano complejo. Retomemos la ecuación de la elipse para el caso donde $\lambda_{1,2} < 0$

$$-|\lambda_1|P_1^2 - |\lambda_2|P_2^2 = 1 \qquad o \qquad |\lambda_1|P_1^2 + |\lambda_2|P_2^2 = -1 \tag{3.31}$$

Notemos que $|\lambda_{1,2}| > 0$ por lo cual la única solución posible es que P_1 y P_2 sean números complejos con su parte imaginaria diferente a 0.

Hay varias formas en las que podemos postular una forma para los coeficientes complejos, en este trabajo se optó por seguir una forma general con la esperanza de no perder información al hacer suposiciones de más, tenemos entonces

$$P_1 = a + ib \qquad y \qquad P_2 = c + id$$

con $b, d \neq 0$.

Expandiendo el cuadrado y reordenando los términos llegamos al siguiente sistema de ecuaciones:

$$|\lambda_1|(a^2 - b^2) + |\lambda_2|(c^2 - d^2) = -1 \tag{3.32}$$

$$|\lambda_1|ab + |\lambda_1|cd = 0 \tag{3.33}$$

En un principio tendríamos soluciones infinitas, ya que tenemos 4 variables y solo contamos con dos ecuaciones, sin embargo, supondremos que la parte real está determinada por los coeficientes provistos por la ecuación (3.26). Esto se decidió ya que los elementos de la matriz $\boldsymbol{M}$, $\boldsymbol{\delta}$ y los valores $\lambda_{1,2}$ son variables físicas reales observables, es decir, parten de un significado físico en la región dentro del equilibrio termodinámico y aún abandonando esta condición de equilibrio, mantenemos la idea de que son valores ligados a las observables del sistema.

Con esta idea, tenemos que los coeficientes reales están completamente determinados como

$$a = \frac{1}{\Delta}[M_{\rho c}\delta\overline{\rho} + (\lambda_1 - M_{\rho\rho})\delta\overline{c}] \qquad y \qquad c = \frac{1}{\Delta}[(\lambda_1 - M_{\rho\rho})\delta\overline{\rho} - M_{\rho c}\delta\overline{c}]. \tag{3.34}$$

Esto hace que el sistema de ecuaciones en (3.32) esté completamente determinado, ya que

conocemos a y c, lo que nos deja dos ecuaciones con dos incógnitas (b y d).
Realizando los despejes correctos, llegamos a la solución

$$b = \mp \frac{|\lambda_2| c}{|\lambda_1| a} \sqrt{\frac{|\lambda_1| a^2 + |\lambda_2| c^2 + 1}{\frac{|\lambda_2|^2 c^2}{|\lambda_1| a^2} + |\lambda_2|}} \tag{3.35}$$

$$d = \pm \sqrt{\frac{|\lambda_1| a^2 + |\lambda_2| c^2 + 1}{\frac{|\lambda_2|^2 c^2}{|\lambda_1| a^2} + |\lambda_2|}} \tag{3.36}$$

Con lo cual podemos encontrar la soluciones para el último caso de nuestro espacio termodinámico, es decir, cuando nos encontramos por debajo de las dos líneas de inestabilidades.

Capítulo 4

Inestabilidades en mezclas atractivas

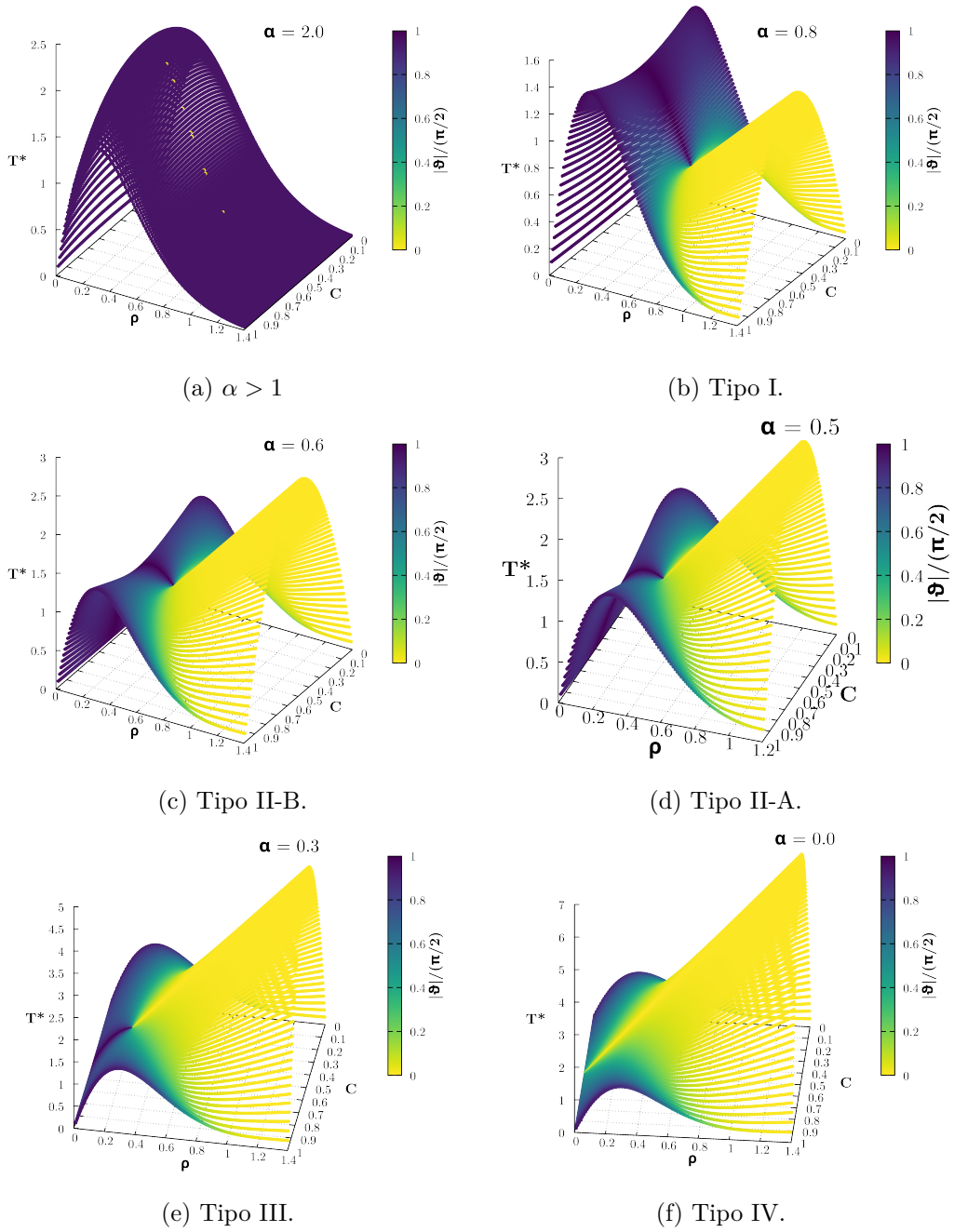
El anterior capítulo nos permitió asentar las bases matemáticas con las que estudiaremos la termodinámica del sistema; primero delimitando las regiones de nuestro sistema[6] y posteriormente caracterizandolo a partir de las ecuaciones de las cónicas.

4.1. Inestabilidades en mezclas atractivas

Como se mencionó anteriormente, en mezclas de tipo SBM lo que definirá la termodinámica del sistema es la interacción cruzada (ψ_{AB} o ϵ_{AB}), es decir, la atracción entre partículas de distintas especies. Recordando lo visto la sección 1.2, tenemos la ecuación

$$\psi_{AB} = \alpha\psi, \tag{4.1}$$

que nos indica que el parámetro de control es el valor de α que escala la interacción cruzada con respecto a la atracción entre partículas de la misma especie. Tendremos entonces dos casos principales, cuando la atracción entre partículas mixtas es mayor que entre partículas de la misma especie, es decir, $\alpha > 1$ y el caso contrario cuando $\alpha < 1$. Sin embargo, la clasificación de estos fenómenos se divide en cinco categorías o también llamadas *"Topologías"*; cuatro de estas clasificaciones suceden cuando $0 \leq \alpha < 1$[4, 5, 8]. En la Figura 4.1 podemos apreciar las cinco topologías en el espacio termodinámico (ρ, c, T^*).



(a) $\alpha > 1$

(b) Tipo I.

(c) Tipo II-B.

(d) Tipo II-A.

(e) Tipo III.

(f) Tipo IV.

Figura 4.1: Clasificación de los cinco tipos de topologías. El gradiente de color aplicado a las superficies está dado por el ángulo ϑ, definido en la ecuación (3.14), que a su vez está normalizado por $\pi/2$. De forma que los colores más claros (dados por el amarillo) indican la predominancia del desmezclado, mientras que los colores más oscuros muestran que domina la condensación.

Lo primero que debemos señalar es el cambio que sufre la superficie a medida que el valor de α desciende a 0. Para el caso 4.1.a la superficie exhibe un máximo global y luego decae conforme aumentamos el valor de ρ, la superficie por completo es conocida como espinodal, lo que nos indica que solo existe el fenómeno de condensación. A partir de la Figura 4.1.b observamos un pequeño levantamiento de la superficie a medida que aumentamos el valor de ρ, mostrando un máximo global y otro local, además de un mínimo justo en la transición de

las curvas; este segundo levantamiento es la inestabilidad de desmezclado o también llamada línea λ. Conforme $\alpha \to 0$ los papeles se invierten, haciendo que la línea λ aumente con mayor rapidez que la espinodal, creando el caso donde la inestabilidad predominante en el sistema es de desmezclado.

4.2. Las IV topologías de inestabilidades termodinámicas

Las figuras anteriores nos ofrecen un panorama general de la física del sistema, sin embargo, para observar y analizar con mayor precisión estos fenómenos, necesitamos aislar casos concretos, para ello se realizaron varios cortes a concentración constante de las superficies. A continuación se mostrarán los datos obtenidos para cada topología.

4.2.1. $\alpha > 1$

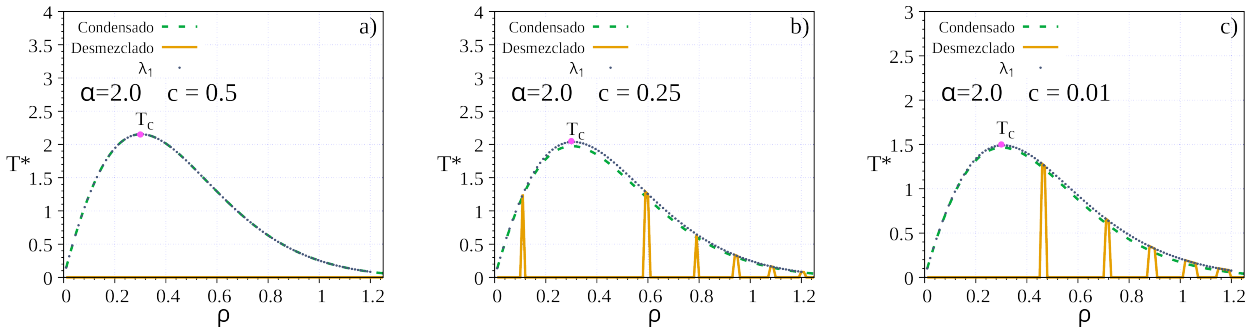


Figura 4.2: Primer caso. La interacción cruzada es mayor que entre partículas de la misma especie lo que provoca que solo exista la inestabilidad de condensado.

Las líneas de condensación y desmezclado fueron obtenidas por los criterios de las segundas derivadas de las energías libres de Helmholtz y de Gibbs, respectivamente, mientras que la línea punteada es el eigenvalor mínimo positivo, dado por el formalismo de Chen y Forstmann[6]. Para el caso de $c = 0.5$ los eigenvalores coinciden con la línea espinodal, sin embargo, al bajar la concentración vemos que difieren levemente entre sí, además, identificamos saltos inesperados de la línea λ.

Las inconsistencias entre los eigenvalores y la línea de condensado, junto a las fluctuaciones inesperadas de la línea λ, nos llevan a pensar en errores numéricos de la solución analítica mostrada en los capítulos anteriores, producida por múltiples ramas de solución. Sin embargo, es importante notar que los saltos dados por la curva coinciden con los eigenvalores (cosa que no sucede en la Figura a) cuando la espinodal y los valores de λ_1 son uno a uno) por lo cual para descartar errores en la solución o posibles fenómenos físicos, se decidió caracterizar el espacio termodinámico por medio de los eigenvectores.

Utilizando la expresión de la elipse obtenida en (3.26) junto con sus variantes para los casos equimolar (3.29) y por debajo de las líneas de inestabilidades (3.30 y 3.31) caracterizamos el tipo de inestabilidad en el espacio termodinámico. Mediante procesos isocóricos, a diferentes valores de ρ, en el espacio (ρ,T,$c = cte$) evaluamos las ecuaciones para determinar la inestabilidad.

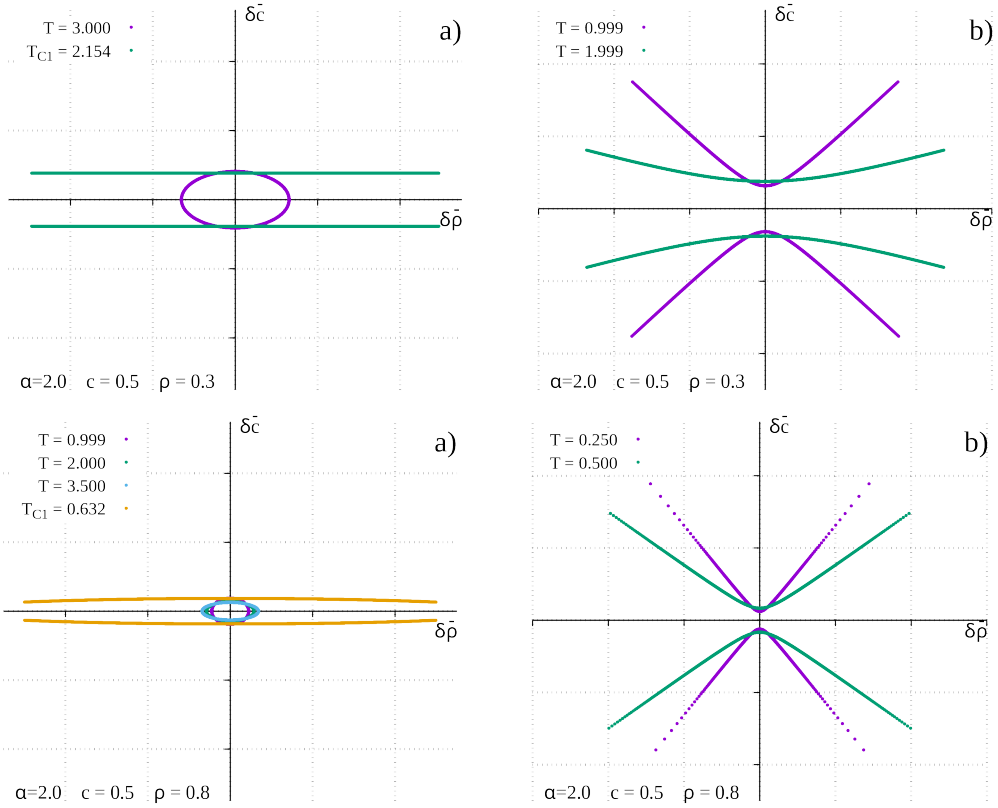


Figura 4.3: Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 2.0$ a concentración $C = 0.5$.

La Figura 4.3 nos muestra los resultados de caracterizar las inestabilidades por medio de los eigenvectores utilizando la ecuación 3.29 para valores de $\rho = 0.3, 0.8$.

Tenemos que iniciar la discusión hablando de la orientaciones de las figuras, ya que, como se mencionó en la sección anterior, el ángulo ϑ nos dirá la inestabilidad predominante. Al ocupar la ecuación (3.29) perdemos un poco información respecto a su rotación por debajo de la primer inestabilidad, pues al calcular el ángulo ϑ obtenemos un ángulo de $\pi/4$ (ambas inestabilidades en la misma cantidad), cosa que no sucede al emplear el resto de ecuaciones obtenidas, sin embargo, representa lo esperado al estar por encima de las curvas de inestabilidad. No es el objetivo extender la discusión sobre estas ecuaciones si no poder descartar posibles errores a concentraciones bajas, donde se notan saltos de la línea λ y la separación entre la curva de eigenvalores y la curva espinodal. Las figuras están orientadas con respecto al eje $\delta\overline{\rho}$, es decir, $\vartheta = \pi/2$ indicándonos que solo existe la inestabilidad de condensado.

Continuando con la discusión, las formas obtenidas en el espacio real de fluctuaciones tienen un significado físico muy importante. Las elipses que corresponden a valores de T por encima de las inestabilidades, indican que el sistema se encuentra en una región estable, es decir, el sistema puede restaurarse ante las fluctuaciones termodinámicas y justamente la energía que le toma hacer eso es igual al valor de los puntos de la elipse, siendo $1/\sqrt{\lambda_1}$ la mayor cantidad de energía requerida para restaurarse (en este caso por fluctuaciones en la densidad) y $1/\sqrt{\lambda_2}$ el mínimo de energía requerida (ocupada para fluctuaciones en la concentración).

Las líneas rectas se dan cuando alcanzamos las temperaturas críticas (las curvas de inestabilidades); de la Figura a) para $\rho = 0.8$ podemos observar como las líneas surgen de hacer que la excentricidad de la elipse vaya aumentando, en otras palabras, de como la elipse se alarga con respecto al eje de la fluctuación predominante. En este caso, podemos ver que

la energía necesaria para poder restaurarse tras las fluctuaciones en el sistema, en este caso $\delta\rho$ tiende a infinito o, expresado de otra manera, el sistema se vuelve incapaz de restaurarse ante la presencia de dicho fenómeno, provocando la condensación; por otro lado, podemos observar que el sistema sigue teniendo esta *"fuerza restauradora"* ante las fluctuaciones de la concentración y justamente es inversamente proporcional a la raíz del tamaño del semieje menor.

Las hipérbolas observadas en las Figuras "b)", aparecen por debajo de las inestabilidades debido a que el eigenvalor λ_1 se vuelve negativo. Esto igual nos ofrece una visión valiosa sobre el comportamiento del sistema sobre las fluctuaciones y, por ende, sobre las inestabilidades. A temperaturas relativamente altas, las hipérbolas se asemejan a líneas paralelas, mientras que bajas temperaturas cerca de la segunda línea de inestabilidad (en este caso la curva λ) estas figuras siguen cerrandose hasta casi solaparse (en los casos que se mostrarán a continuación, cuando la inestabilidad de desmezclado surge, se podrá ver con mayor detalle), creando una línea recta con respecto al eje contrarío. Esto se debe a que conforme disminuimos T, el sistema requiere de mayor energía *"restauradora"* para conservar la estabilidad ante esas fluctuaciones.

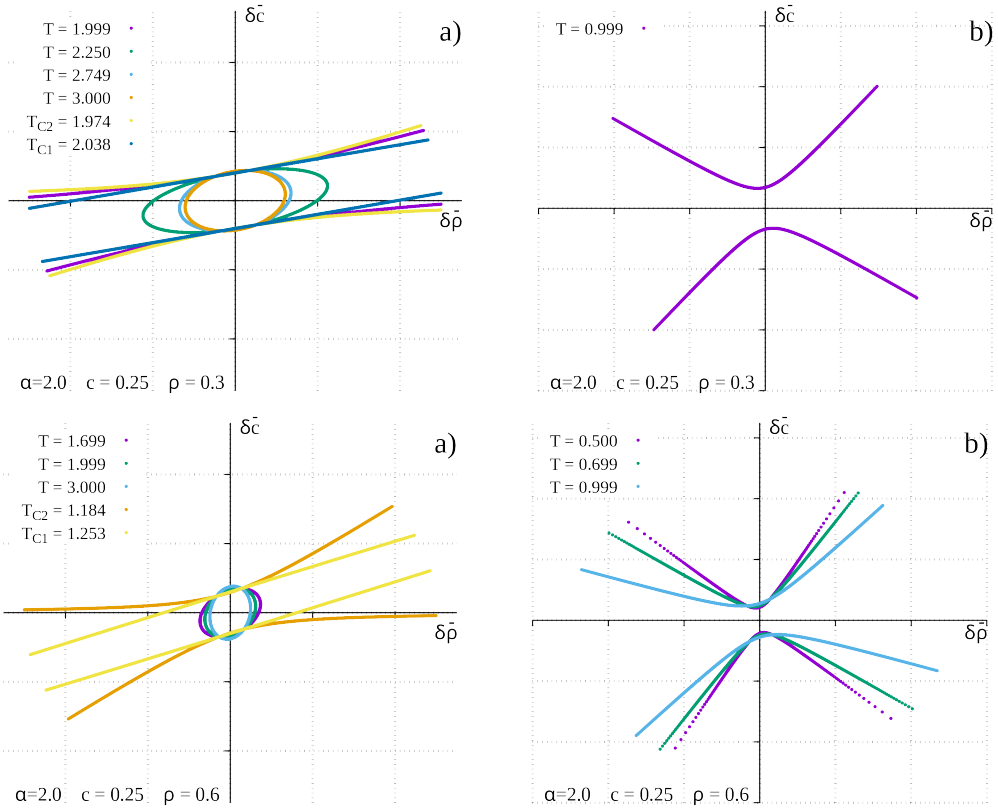


Figura 4.4: Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 2.0$ a concentración $C = 0.25$.

El siguiente caso está dado por $c = 0.25$, al continuar con el mismo valor del parámetro α y analizando la Figura 4.2 esperaríamos obtener el mismo caso que las Figuras 4.3, lo que señalaría que estas "discontinuidades" de la línea λ son productos de la solución numérica escogida.

De la Figura 4.4 obtenemos información relevante sobre las inestabilidades implicadas, esto gracias a la inclinación de dichas figuras con respecto a los ejes; observando la Figura a)

para $\rho = 0.3$, notamos una inclinación con respecto del eje $\delta\overline{\rho}$ o, de forma más consistente, $\pi/4 < \vartheta < \pi/2$ lo que indica, en un principio, que existen ambos tipos de inestabilidades, pero la condensación es la predominante; comparando con la Figura 4.2.b, nos da indicios para suponer que los "saltos" de la línea de desmezclado podrían no ser errores numéricos. Por otro lado, atendamos las líneas T_{C1} y T_{C2} en la figura anterior, la primera es dada por el método de eigenvalores[6], mientras que el segundo es por el criterio de la segunda derivada de la energía libre de Gibbs; en el caso $c = 0.5$ ambas líneas coinciden, sin embargo, en este nuevo caso vemos que una aparece por debajo de la otra tomando una forma hiperbólica.

El detalle anterior sobre las discrepancias de las temperaturas criticas obtenidas por dos métodos diferentes nos indica posibles errores numéricos por las múltiples raíces de la solución. En lo que sigue del capítulo seremos cautelosos al hablar de estos saltos, pues la naturaleza de dichas discrepancias se podrá analizar cuando se ocupe una teoría fuera del equilibrio.

Analizar la Figura 4.4.a con $\rho = 0.6$ nos puede ayudar a entender más este fenómeno. A esta densidad ocurre uno de los saltos de la línea λ, observando el comportamiento de las elipses a temperaturas altas (~ 3.0) notamos una predisposición a alinearse con el eje $\delta\overline{c}$, sin embargo, al bajar la temperatura el ángulo ϑ comienza a crecer, mostrando la coexistencia de las dos inestabilidades.

Nuevamente, la Figura 4.4.b con $\rho = 0.6$ nos da una información similar ya que las hipérbolas no están completamente alineadas unas con respecto a las otras.

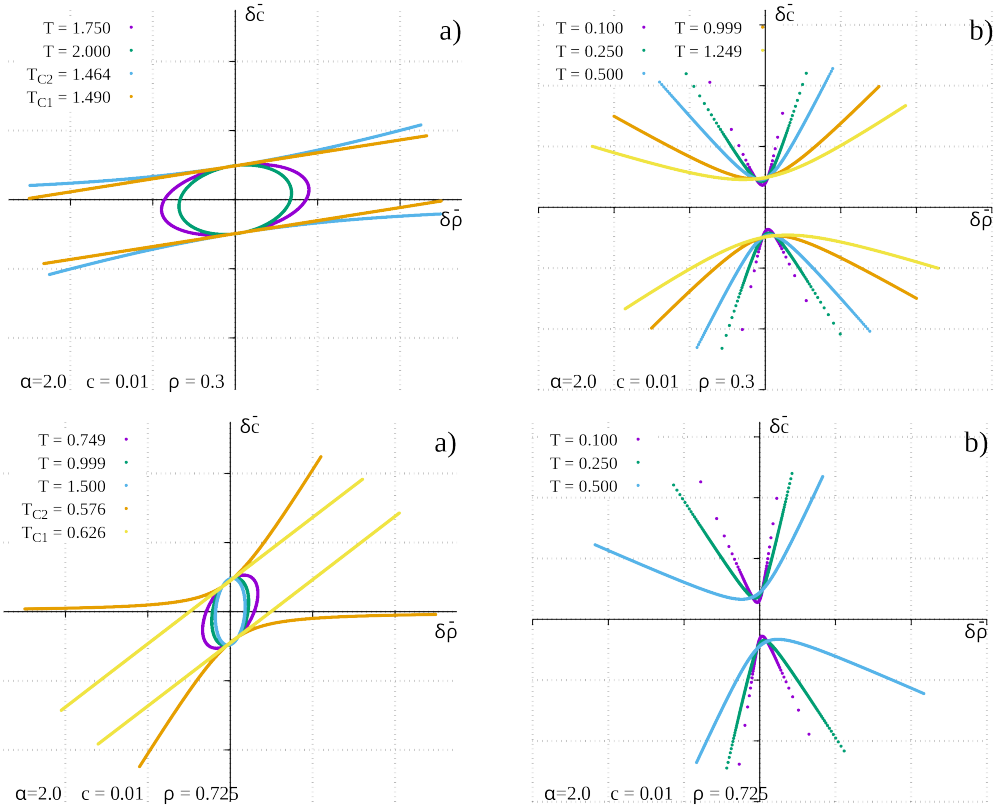


Figura 4.5: Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 2.0$ a concentración $C = 0.01$.

La Figura 4.5 es el último caso que al igual que el anterior, nos indica una combinación de inestabilidades y una separación entre las líneas provistas por las dos metodologías anteriores. En la Figura b) a $\rho = 0.725$, punto donde ocurre uno de los saltos, muestran de mejor forma

está coexistencia de inestabilidades y separación de líneas.

4.2.2. Tipo I: $\alpha = 0.8$

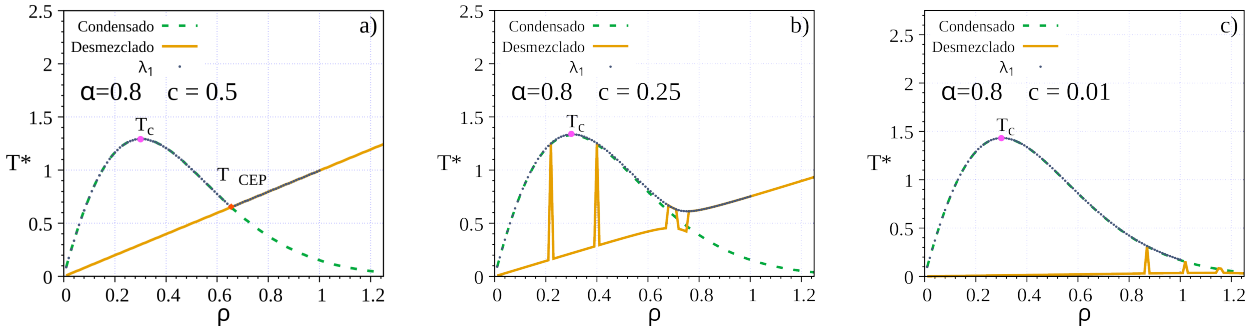


Figura 4.6: Topología *I*. La interacción cruzada es menor que entre partículas de la misma especie. Surge el fenómeno de desmezclado.

Iniciando con las topologías reportadas en el trabajo de Tavares y colaboradores[4], el primer caso se da cuando $\alpha = 0.8$. La línea de desmezclado comienza a surgir y penetra a la espinodal por un costado, notamos una dominación del fenómeno de condensación. A continuación veremos la caracterización de este caso.

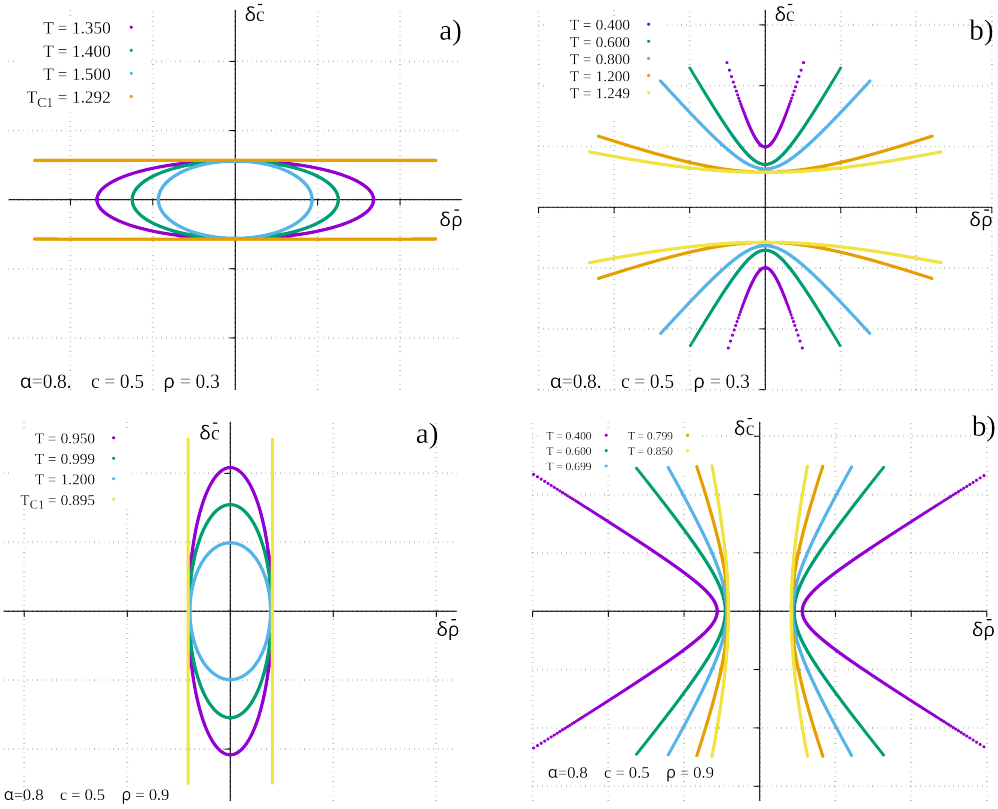


Figura 4.7: Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.8$ a concentración $C = 0.5$.

Para $c = 0.5$ en la Figura 4.7.a y 4.7.b, para $\rho = 0.3$, nos proporciona la misma información

que la Figura 4.3, la única inestabilidad existente es la condensación; por otro lado, las Figuras a) y b) con $\rho = 0.9$ muestran que solo hay desmezclado.

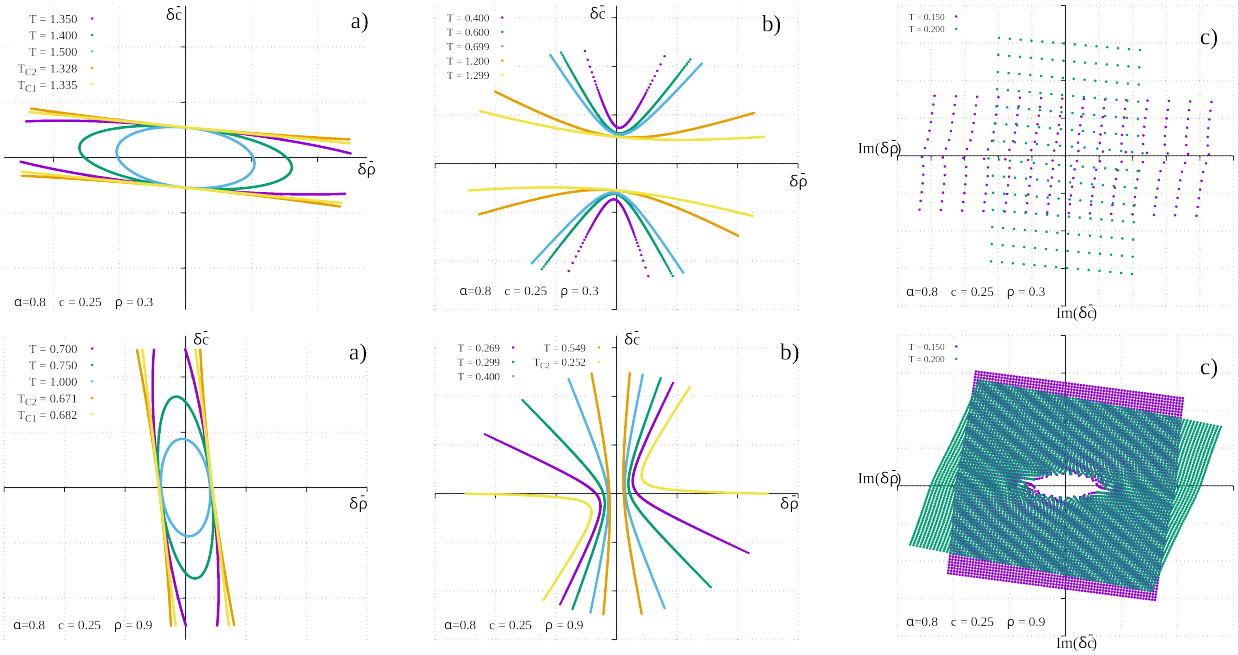


Figura 4.8: Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.8$ a concentración $C = 0.25$.

Por otro lado, las imágenes a) y b) de la Figura 4.8 nos proveen de información similar a las mostradas anteriormente, sin embargo, su inclinación nos permite entender que para los primeros casos a $\rho = 0.3$ la inestabilidad que predomina es la de condensación, mientras que a densidades más altas, $\rho = 0.9$, predomina el desmezclado.

Lo novedoso de este nuevo caso sucede al atravesar ambas líneas de inestabilidad ya que obtenemos un nuevo caso. Las soluciones de la ecuación (3.31) nos regresan una nueva superficie en el espacio complejo con una singularidad en el centro con forma de elipse; esto nos representa la frontera geométrica donde la parte real de la fluctuación de la energía libre cambia de signo. Por el momento no nos concentraremos tanto en los detalles geométricos, pues el interés de este trabajo es estudiar y observar el comportamiento de los fenómenos termodinámicos contra los dinámicos de los sistemas SBM, por lo cual este resultado se propone para una futura investigación centrada en las inestabilidades de dicho sistema; por lo pronto, tomaremos estas figuras como una caracterización de los fenómenos termodinámicos de nuestro espacio.

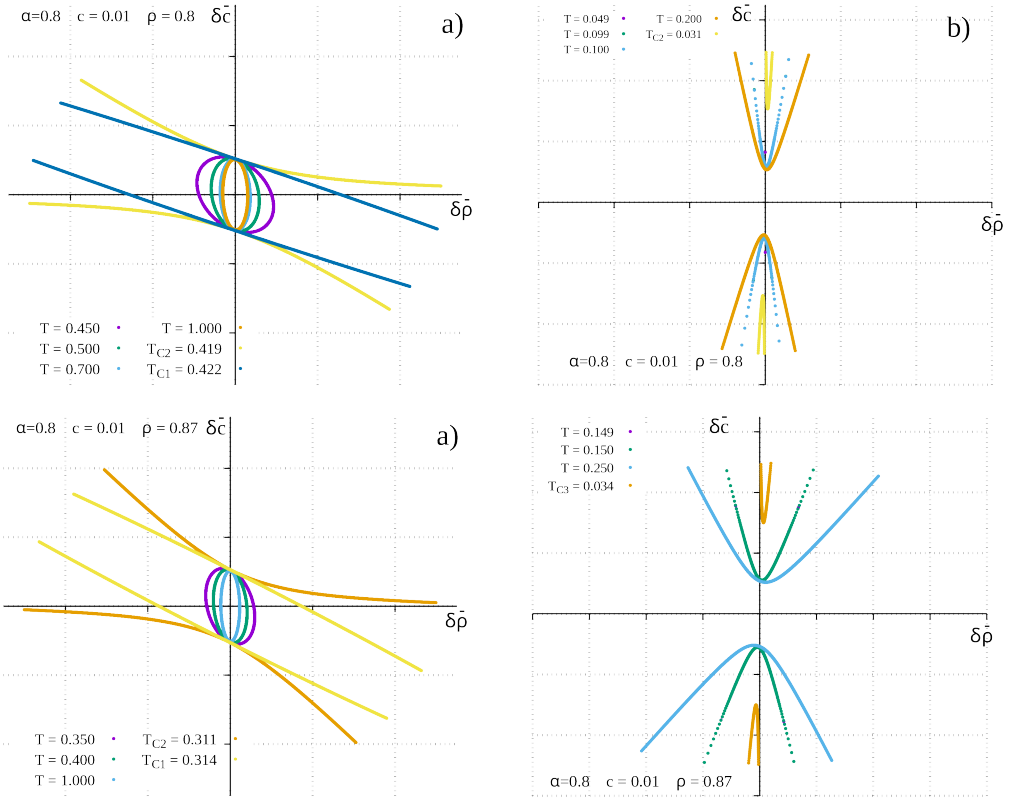


Figura 4.9: Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.8$ a concentración $C = 0.01$.

Para la ultima Figura, 4.9, se calcularon las soluciones a densidades altas, especialmente cerca de donde ocurren los saltos de la línea λ ($\rho = 0.8$ y $\rho = 0.87$); los datos graficados muestran nuevamente ambos tipos de inestabilidades con una interpretación similar dada para el caso de $\alpha = 2.0$.

4.2.3. Tipo II

Dentro de la topología de tipo II existen dos casos; el B, que sucede cuando $\alpha = 0.6$, y el A, con $\alpha = 0.5$. El caso general de tipo II se caracteriza por un el aumento en la dominación de la curva de desmezclado que a su vez perfora el domo de la línea espinodal.

4.2.3.1. Tipo II-B: $\alpha = 0.6$

El tipo $II - B$ y $II - A$ presentan formas muy similares, la principal diferencia es el punto donde la línea λ penetra a la espinodal. Como podemos apreciar en la Figura 4.10.a, los puntos críticos T_c y T_b se encuentra lo suficientemente separados para crear dos puntos de coexistencia, por un lado tenemos el punto T_c, máximo de la curva espinodal y binodal que se juntan de forma tangencial, creando un lugar del espacio termodinámico donde estados metaestables e inestables coexisten, además, por encima de esa temperatura, nuestro sistema se encuentra en equilibrio. El punto T_b marca la separación de la curva de inestabilidad, bifurcándose en condensación y desmezclado, en dicho punto podemos encontrar la coexistencia entre las inestabilidades, por ejemplo, podemos tener el desmezclado L-L entre especies y a su vez la condensación de una de ellas.

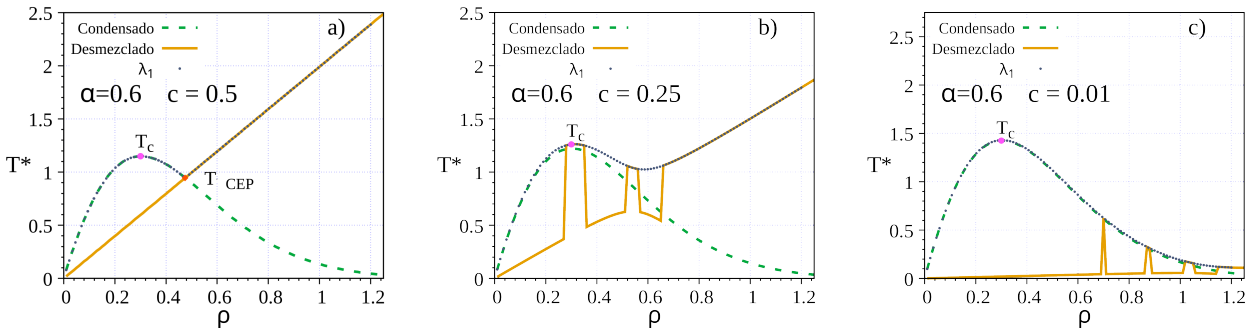


Figura 4.10: Topología $II - B$. La inestabilidad de desmezclado penetra el domo de la curva espinodal.

Para el caso de la Figura b), los eigenvalores se "suavizan" creando una transición continua entre los dos tipos de inestabilidades, en contraste con la forma brusca del caso $c = 0.5$, esto indica una región de coexistencia para dichos fenómenos. Por último, la Figura c), a concentraciones bajas de 0.1, retornamos al caso monodisperso. Continuamos con la caracterización del espacio.

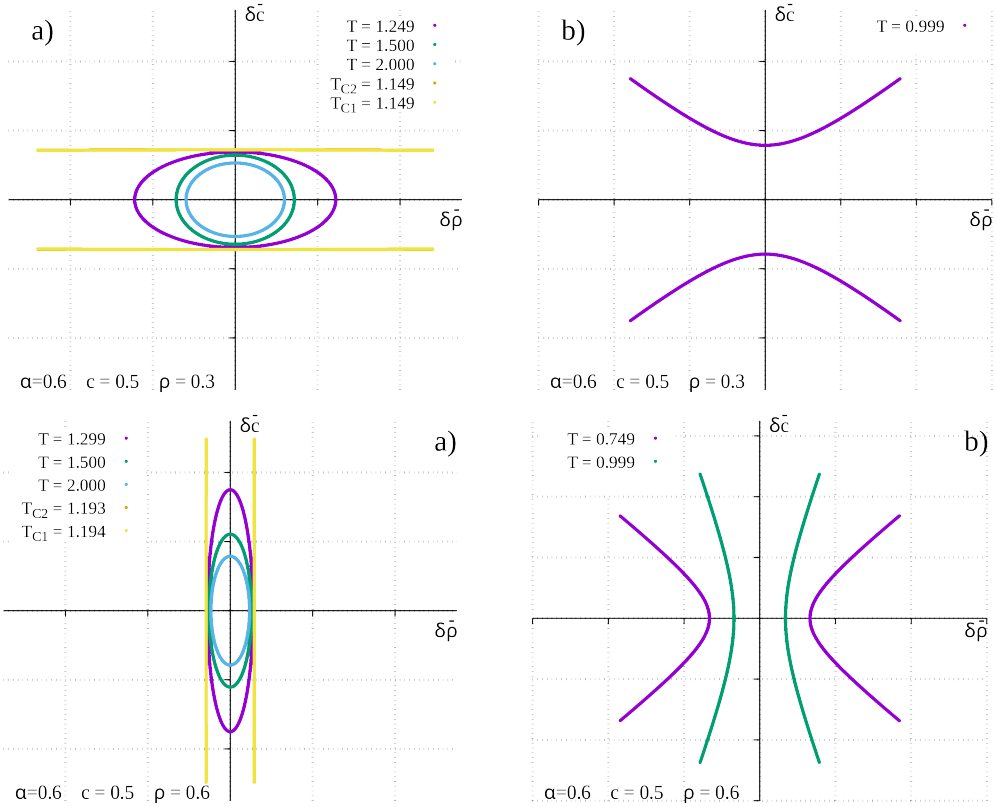


Figura 4.11: Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.6$ a concentración $C = 0.5$.

El caso $c = 0.5$, en general, muestra a ambos fenómenos separados.

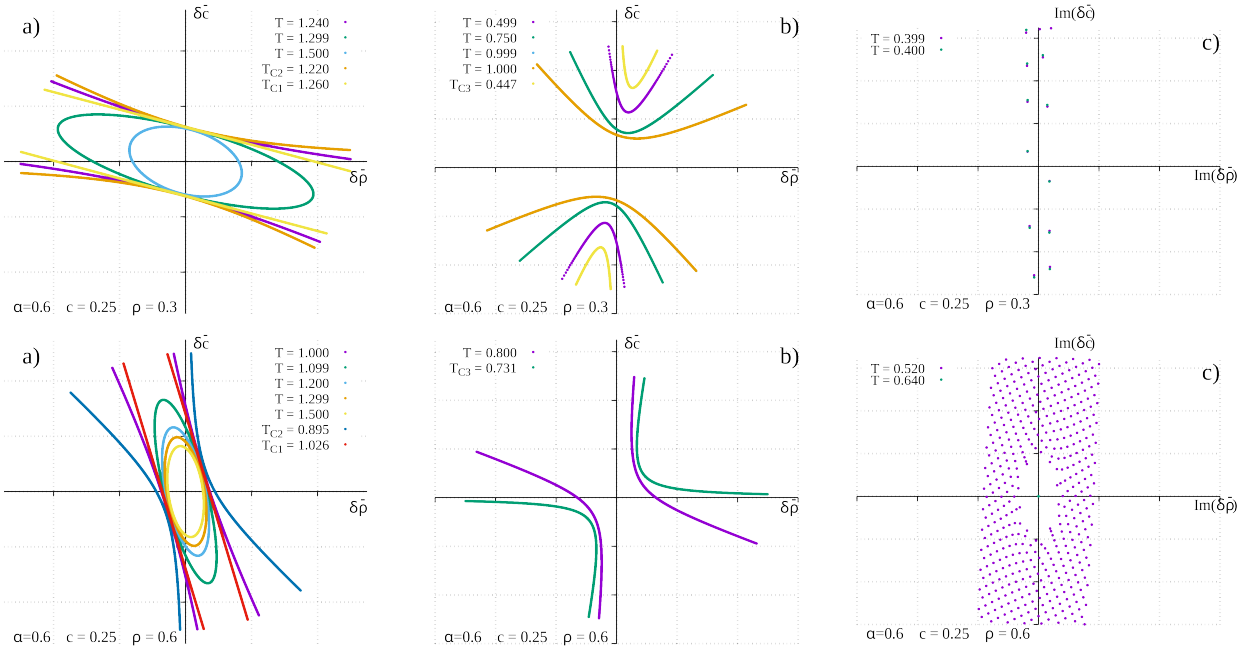


Figura 4.12: Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.6$ a concentración $C = 0.25$.

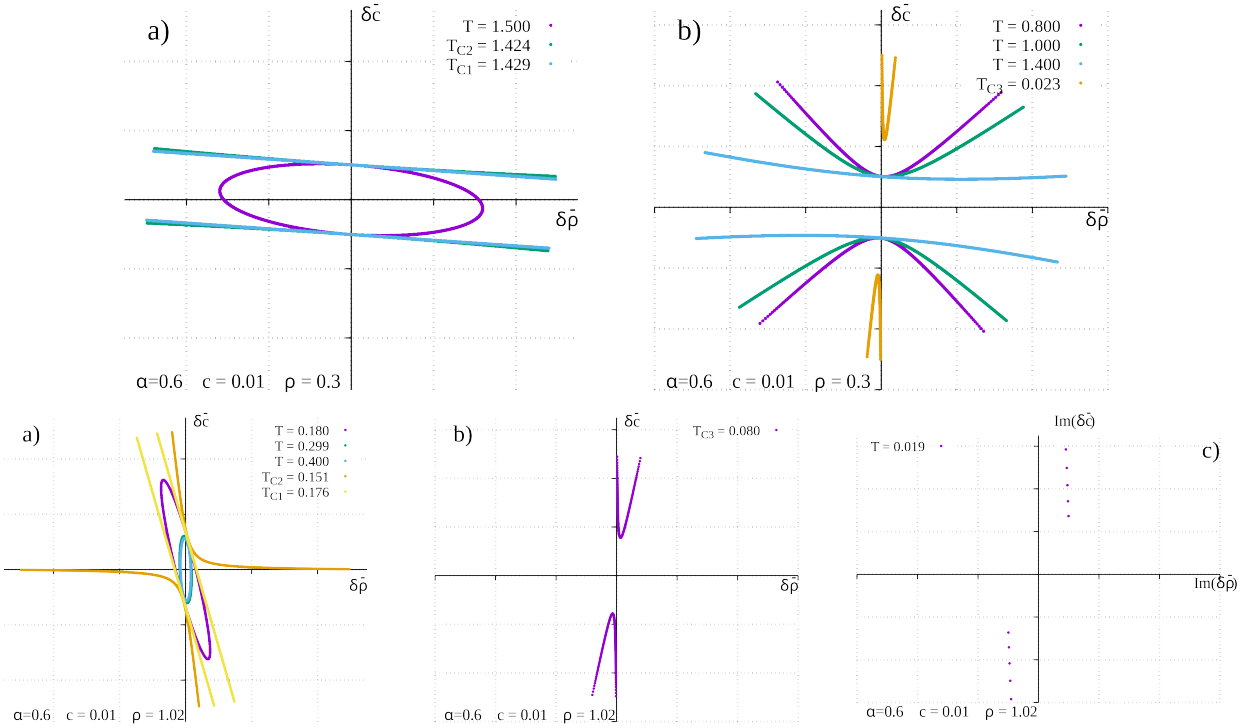


Figura 4.13: Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.6$ a concentración $C = 0.01$.

Las Figuras 4.12 y 4.13 nos indican que a densidades bajas, la inestabilidad predominante es la condensación, mientras que a densidades altas, predomina el desmezclado. Enfocándonos

en el caso complejo y comparando con el caso visto en $\alpha = 0.8$, observamos cierta consistencia en la orientación de las superficies complejas, pues en la Figura 4.8 se observa la singularidad orientada sobre el eje $Im(\delta\overline{\rho})$ que coincide con la ultima inestabilidad que penetra al revisar el diagrama termodinámico (4.6); mientras que la superficie de la Figura 4.12 está orientada con respecto al eje $Img(\delta\overline{c})$, coincidiendo con la orientación dada por la última curva que atraviesa.

4.2.3.2. Tipo II-A: $\alpha = 0.5$

Para el caso del tipo $II - A$ el punto de coexistencia T_b está muy por encima del anterior caso, $\alpha = 0.6$. La Figura 4.14.a, nos muestra que los puntos de coexistencia T_c y T_b se acercan uno a otro, provocando que la barrera de mínima estabilidad sea a densidades bajas ($\rho < 0.3$) y haciendo que el punto de coexistencia entre fases estables, metaestables e inestables colapsen en un solo punto; esto ultimo se puede apreciar con mayor detalle al bajar la concentración a $c = 0.25$ ya que la curva de valores propios se suaviza desde el punto T_c.

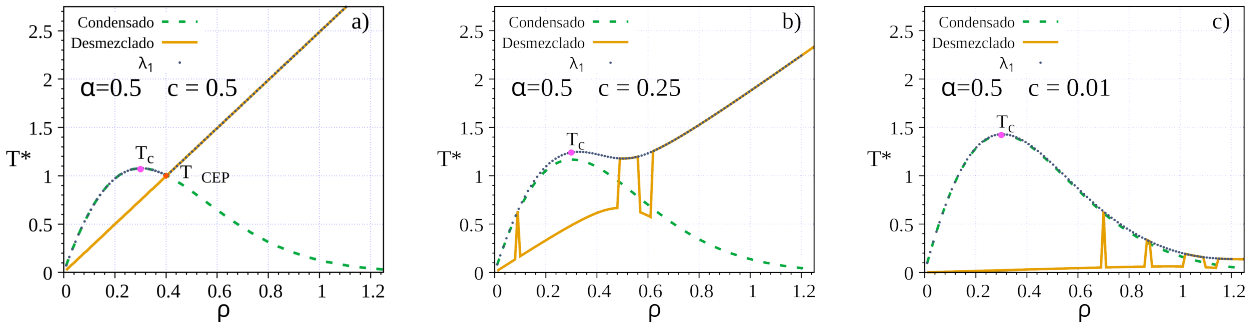


Figura 4.14: Topología $II - A$. El punto crítico T_b se acerca al punto T_c.

A continuación se mostraran los resultados de caracterizar el espacio termodinámico por el método de elipses.

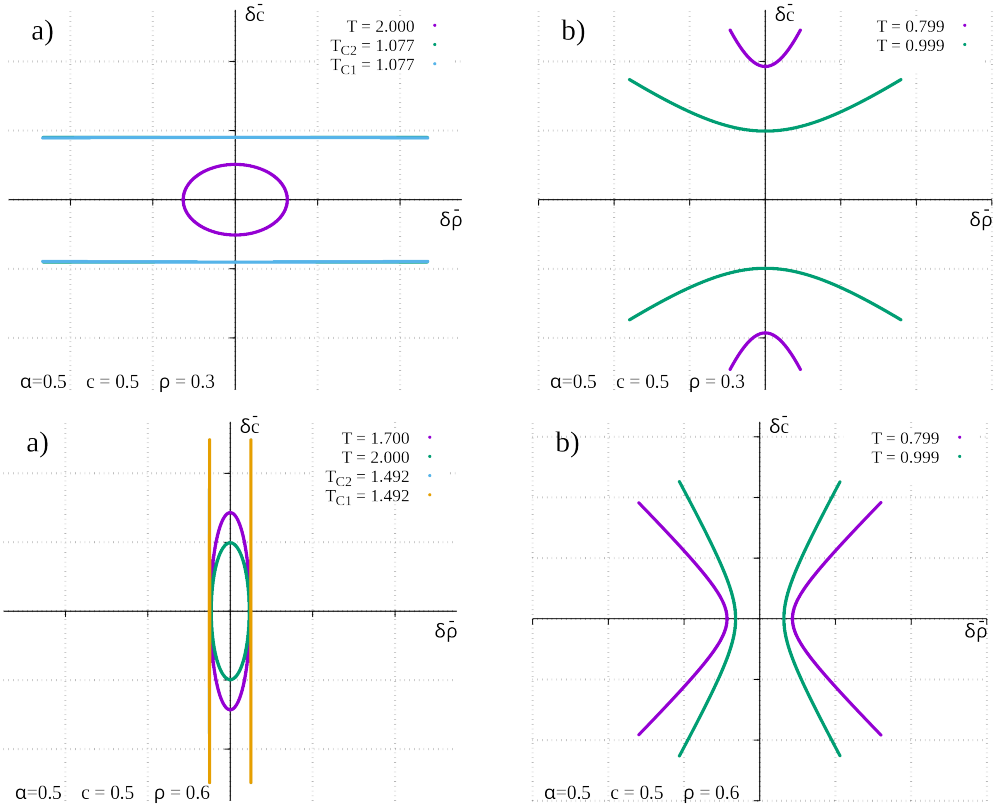


Figura 4.15: Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.5$ a concentración $C = 0.5$.

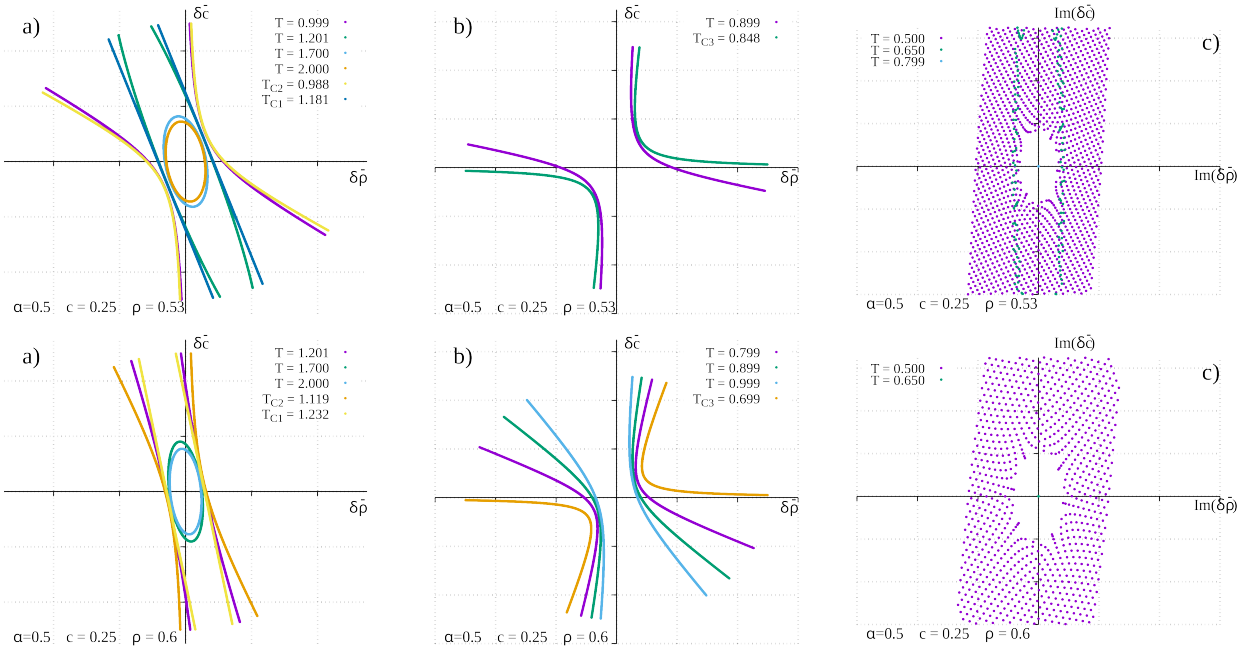


Figura 4.16: Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.5$ a concentración $C = 0.25$.

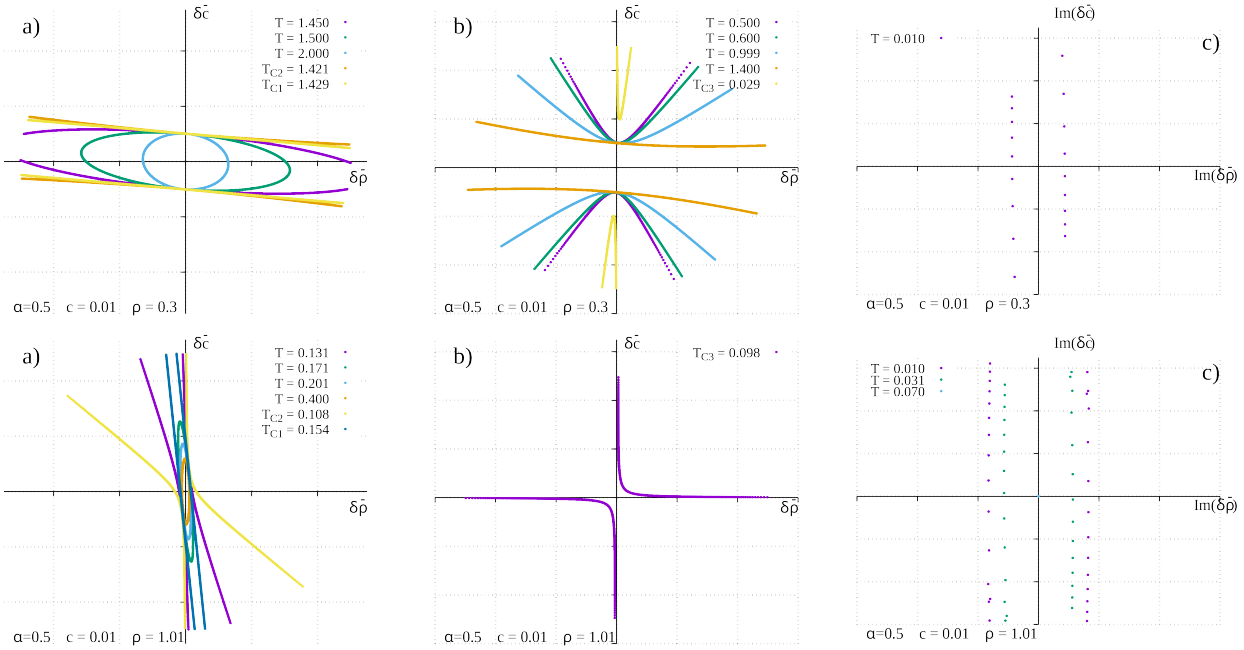


Figura 4.17: Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.5$ a concentración $C = 0.01$.

4.2.4. Tipo III: $\alpha = 0.3$

La topología de tipo III nos muestra una predominancia del desmezclado para concentraciones de 0.5 y 0.25 (Figuras 5.6.a y 5.6.b), para bajas concentraciones retornamos al caso monodisperso, provocando que la espinodal sea nuevamente el fenómeno dominante.

La Figura 4.18.a nos muestra que a muy bajas densidades predomina el efecto de condensación, sin embargo, el desmezclado crece rápidamente y se antepone; además, la línea λ impide la aparición del punto T_C, es decir, de la coexistencia de estados metaestables e inestables, en su lugar, solo se obtiene el punto critico T_b.

El caso de $c = 0.25$ (4.18 b)) nos muestra un caso más interesante pues la curva de eigenvalores se suaviza mucho más con respecto a la curva espinodal y de desmezclado, evitando no solo la aparición del punto T_C, si no también del punto T_b y en su lugar mostrando una región de coexistencia de inestabilidades mayor.

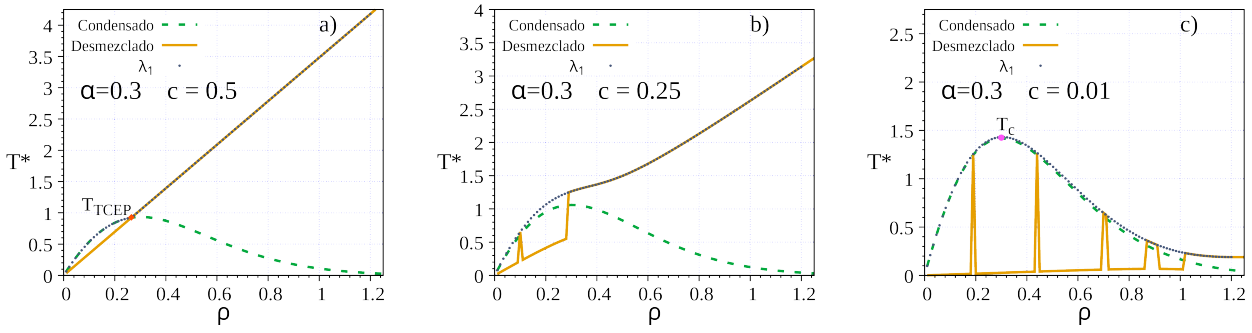


Figura 4.18: Topología III. El desmezclado predomina.

Las siguientes figuras muestran la caracterización del sistema para este tipo de topología.

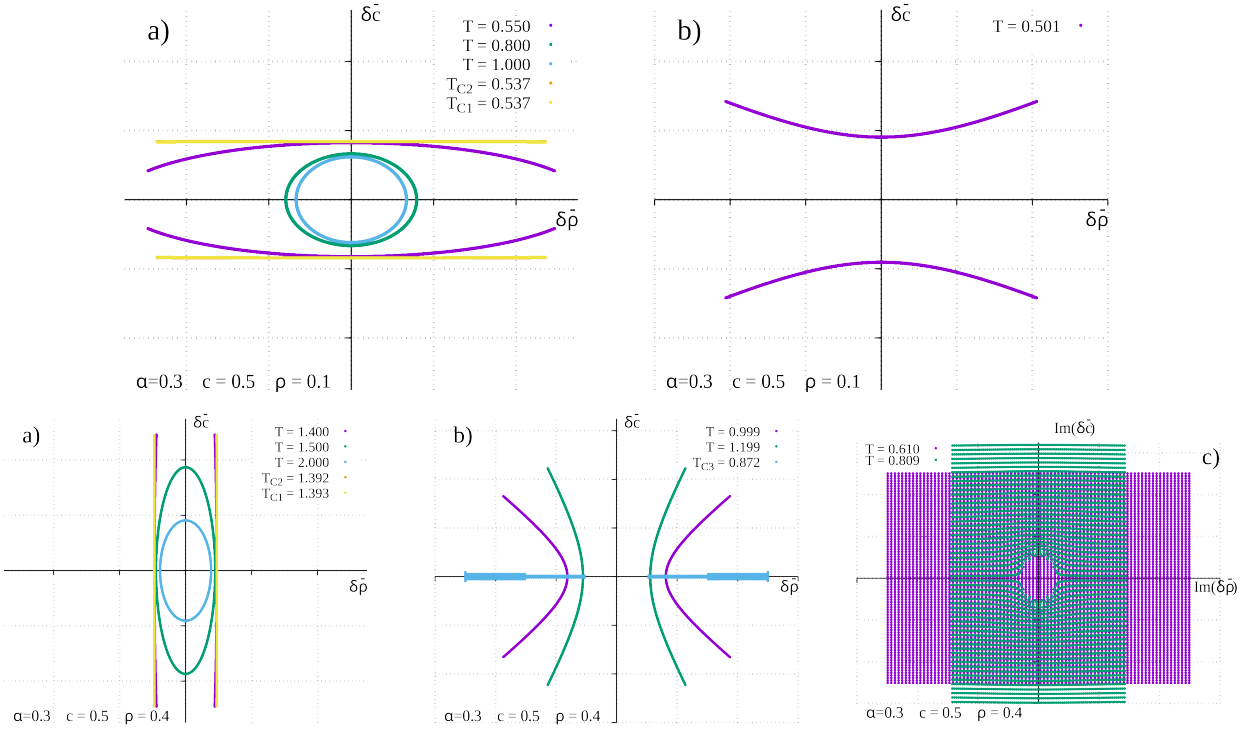


Figura 4.19: Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.3$ a concentración $C = 0.5$.

Omitiremos lo casos ya explicados en las secciones anteriores y nos centraremos en las nuevas formas obtenidas. En la Figura 4.19.b podemos observar la temperatura crítica dada al cruzar la última línea de inestabilidad (antes de los casos complejos) exhibiendo la forma de una línea recta discontinua. Esta forma nos permite tener una interpretación matemática interesante sobre el caso complejo; las figuras analizadas hasta el momento pertenecen al conjunto matemático conocido como **"cónicas"**, pues pueden ser obtenidas al cortar un cono con un plano. La única forma de obtener una línea recta es posicionar el plano en la generatriz del cono, en otras palabras, sacar el plano por completo, razón por el cual abandonamos el plano real para valores de T por debajo de esta línea. La Figura c) para el caso de $\rho = 0.4$, nos muestra dos superficies, la abierta ya fue discutida con anterioridad, la nueva forma, una superficie cerrada, es obtenida a una temperatura muy baja, posiblemente por una separación más grande al espacio real.

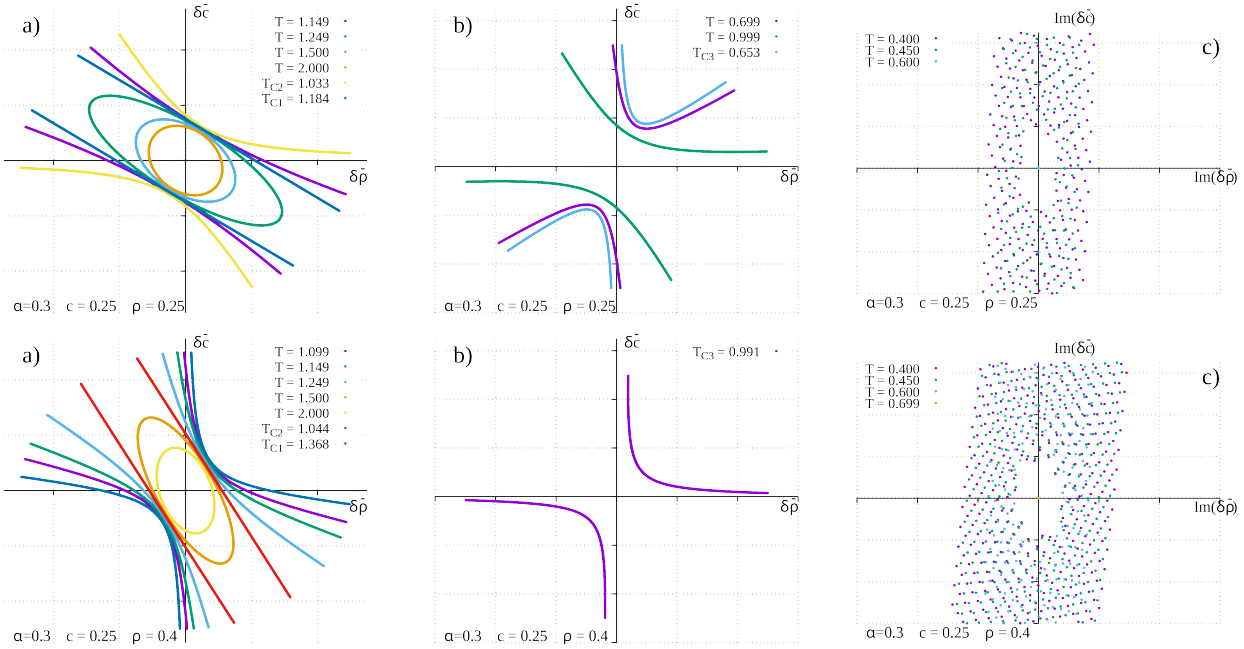


Figura 4.20: Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.3$ a concentración $C = 0.25$.

Para los últimos casos reportados, Figuras 4.20 y 4.21, observamos formas similares a las discutidas anteriormente.

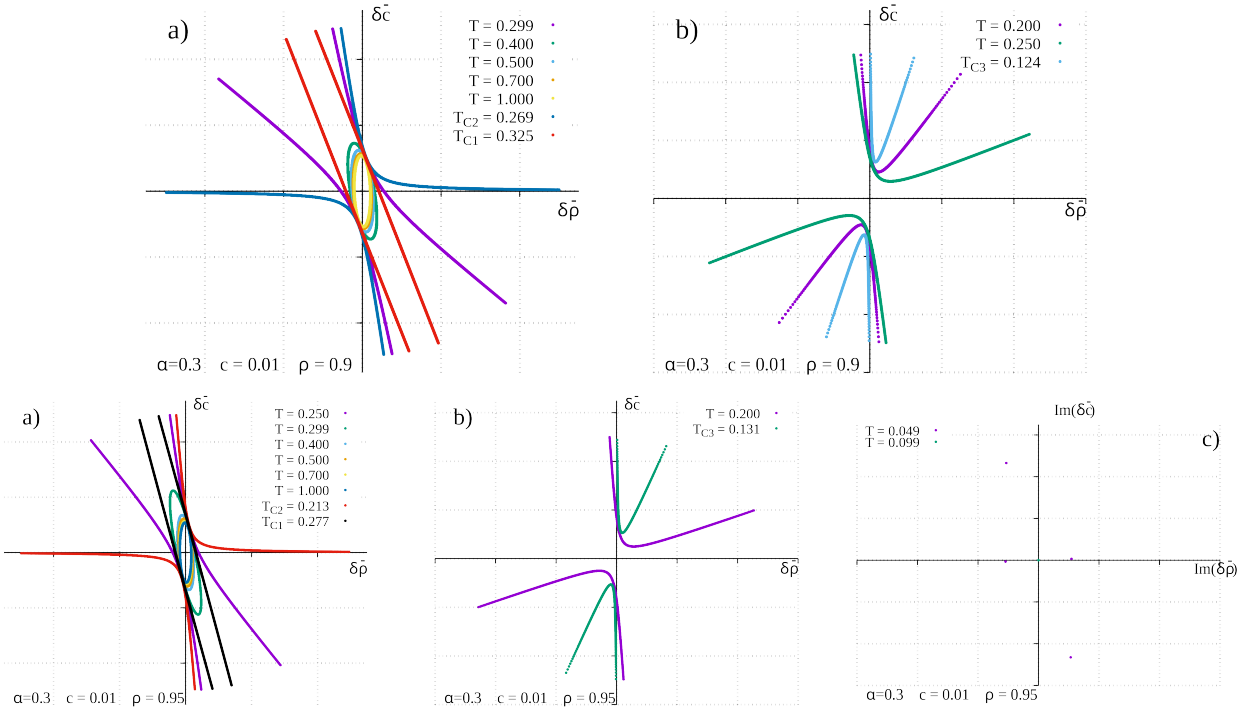


Figura 4.21: Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.3$ a concentración $C = 0.01$.

4.2.5. Tipo IV: $\alpha = 0.0$

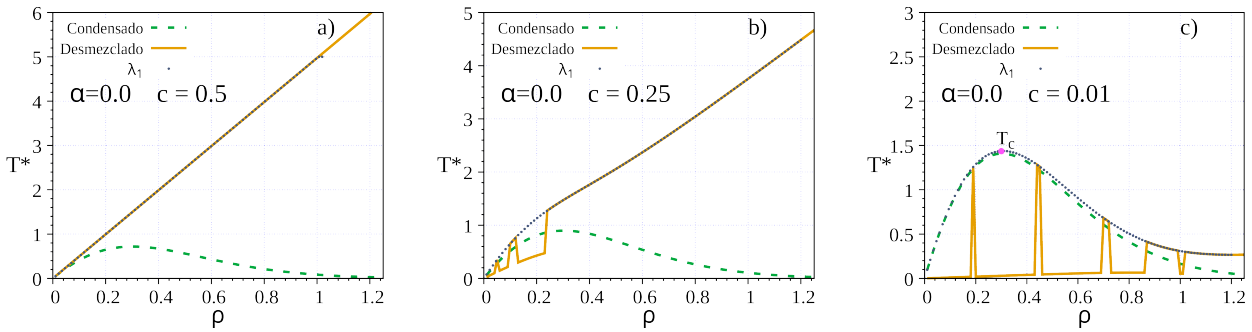


Figura 4.22: Topología IV. Al contrario que el caso $\alpha = 2.0$, la inestabilidad de desmezclado se produce antes que la condensación para concentraciones de 0.5 y 0.25; a concentraciones pequeñas se recupera el caso monodisperso.

Para esta última topología tenemos el caso contrarío que el visto para $\alpha = 2.0$; como se puede ver en la Figura 4.22 la inestabilidad predominante es el desmezclado, para $c = 0.5$ y $c = 0.25$ la curva λ se sobrepone a la espinodal, mientras que a densidades bajas recuperamos el caso mono disperso donde la condensación predomina en el sistema. Para el caso equimolar la línea λ esta por encima de la espinodal, suprimiendo los puntos de coexistencia, sin embargo, para el caso de $c = 0.25$ existe una pequeña curvatura en la superficie de valores propios, lo que se puede interpretar como una zona de coexistencia de inestabilidades. Por último, para el caso mono disperso, recuperamos los puntos de coexistencia.

A continuación se mostrarán los resultados de la caracterización del espacio termodinámico.

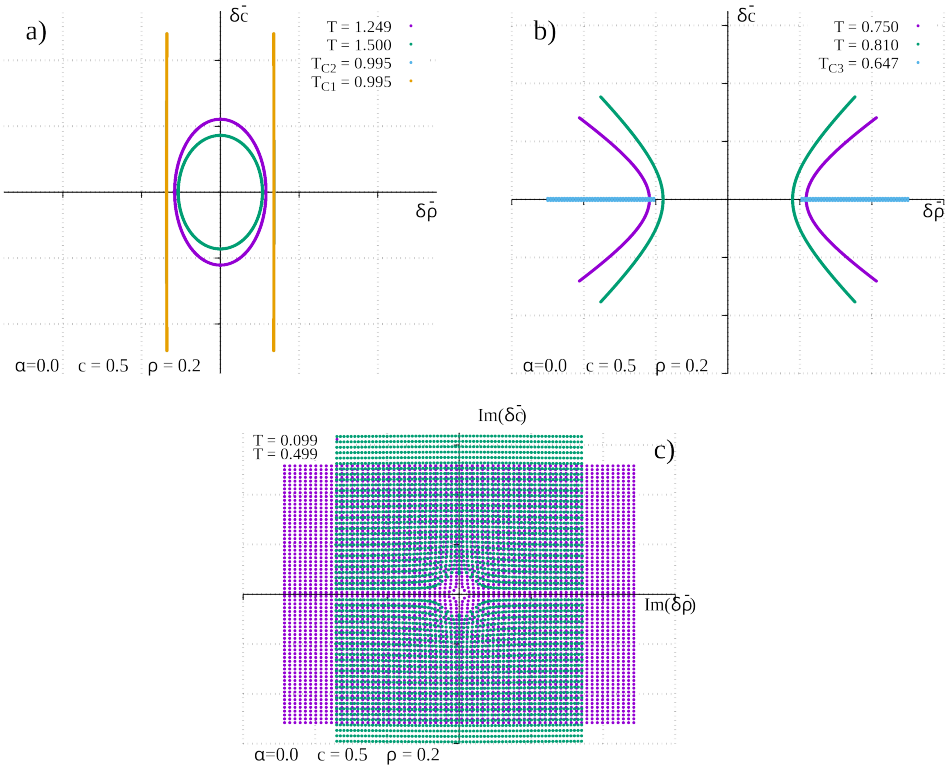


Figura 4.23: Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.0$ a concentración $C = 0.5$.

Para el primer caso donde $c = 0.5$, tenemos un ángulo de $\vartheta = 0$, lo que nos dice la misma información que la Figura 5.7.a, es decir, que la única inestabilidad que encontramos es la dada por la línea λ. El caso complejo (Figura c)) nuevamente exhibe estas superficies perforadas en dirección de la última inestabilidad cruzada.

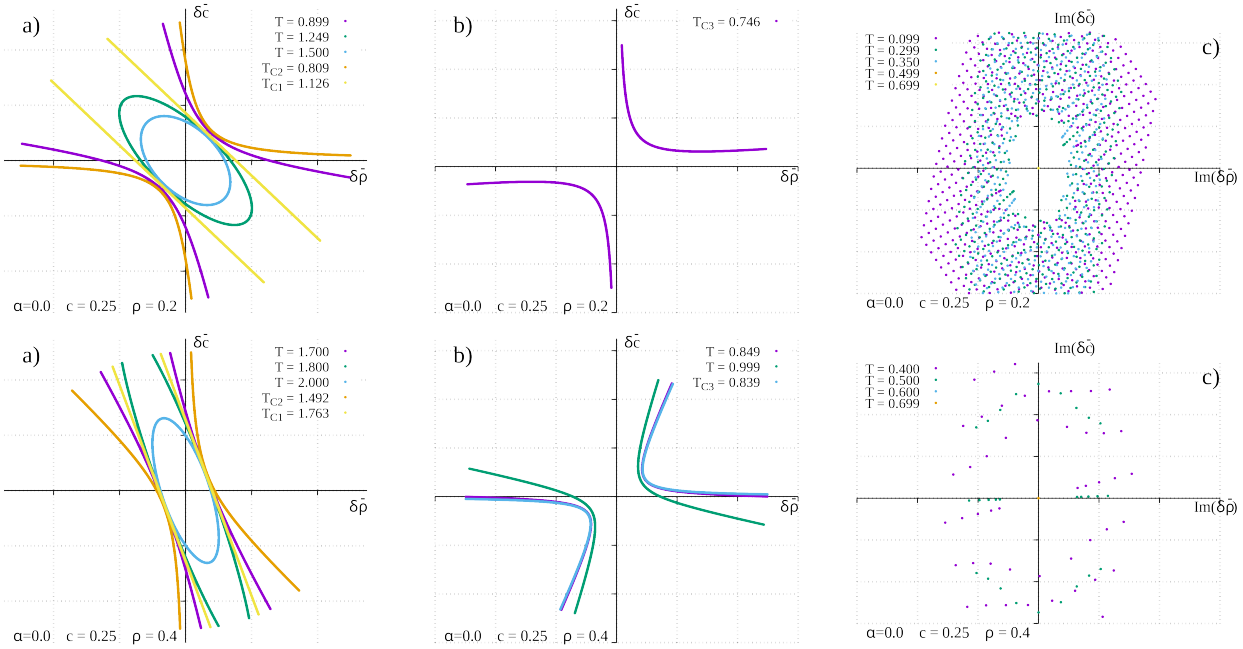


Figura 4.24: Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.0$ a concentración $C = 0.25$.

Para el caso $c = 0.25$ se caracterizó sobre una isoterma donde la línea de desmezclado decae drásticamente ($\rho = 0.2$) y en otra donde se pega a los eigenvalores ($\rho = 0.4$); para el primer caso observamos casi la misma proporción de inestabilidades, mientras que en el segundo predomina el desmezclado.

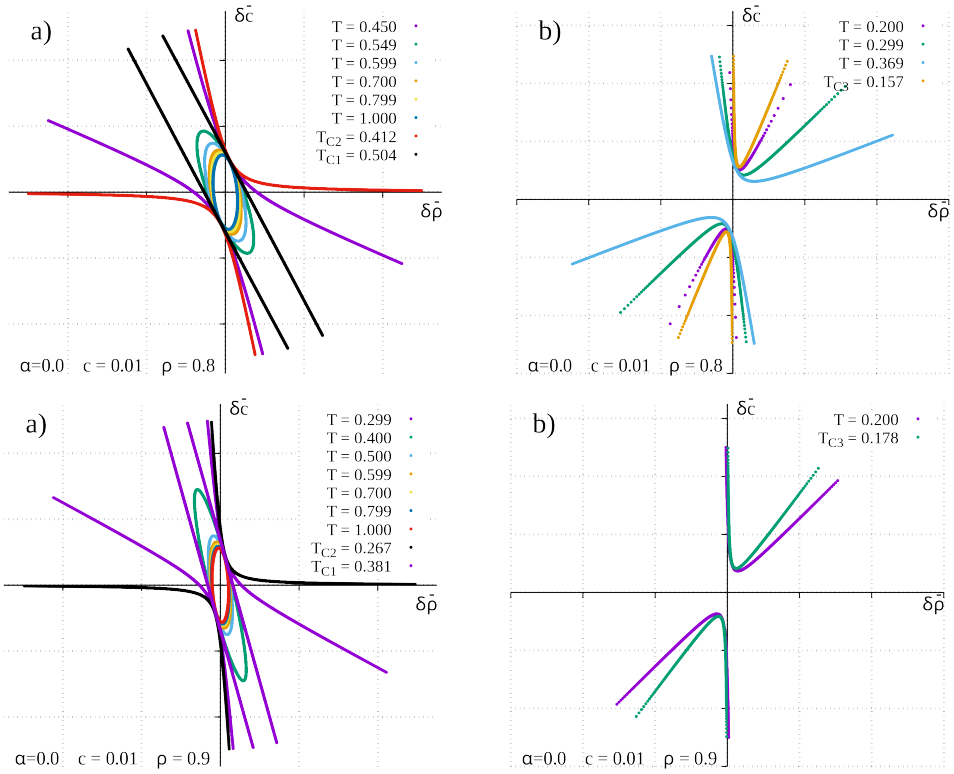


Figura 4.25: Caracterización de inestabilidades para el caso $\alpha = 0.0$ a concentración $C = 0.01$.

Para este último caso encontramos los mismos argumentos expuestos anteriormente.

Capítulo 5

Arresto dinámico: una consecuencia de la cinética

La termodinámica del sistema dada por las imágenes 4.1 y su posterior análisis a concentración constante y caracterizada por las cónica nos revelan bastante información sobre lo que sucede en el sistema a causa de las fluctuaciones espontaneas en su densidad y concentración, sin embargo, para obtener un panorama completo de la física debemos de contemplar los fenómenos ocasionados por la cinética de las partículas que lo conforman.

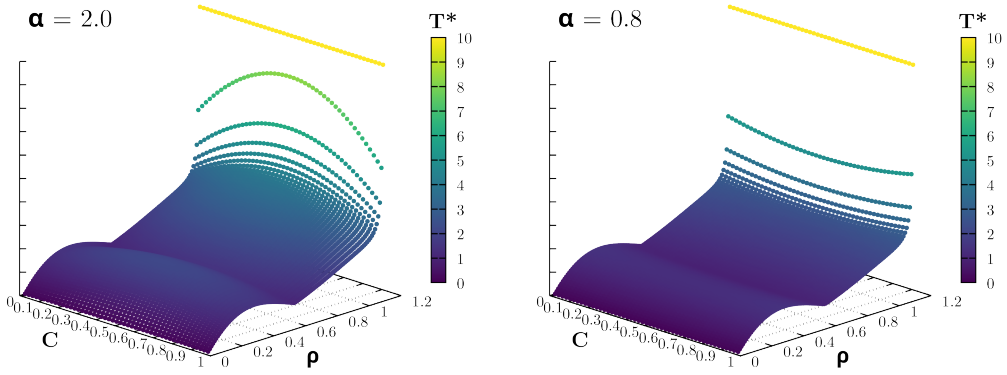
5.1. Arresto dinámico

La interacción que existe entre las partículas coloidales, son determinantes si deseamos estudiar por completo el espacio termodinámico del sistema. La *"cinética"* de las partículas provocan lo que se conoce como "arresto dinámico"; si disminuimos la temperatura o aumentamos la fracción de volumen (que está íntimamente relacionada con la densidad) hasta ciertos valores críticos, microscópicamente, las interacciones interpartícula incrementan la fricción efectiva del medio, restringiendo paulatinamente el espacio libre de difusión hasta dar lugar a un estado estructuralmente arrestado (*"geles"* o *"vidrios"*).

Como primer acercamiento para caracterizar el arresto dinámico usaremos el formalismo dado por la teoría *"Auto-consistente de la Ecuación Generalizada de Langevin"* (SCGLE por sus sigla en inglés)[10]. Para determinar el límite del arresto, calculamos la *longitud de localización* γ_i, donde $i = A, B$ (especies)[11]. Esta cantidad es definida como el límite asintótico a tiempos largos del desplazamiento cuadrado medio y su solución se puede escribir como un sistema de ecuaciones acopladas:

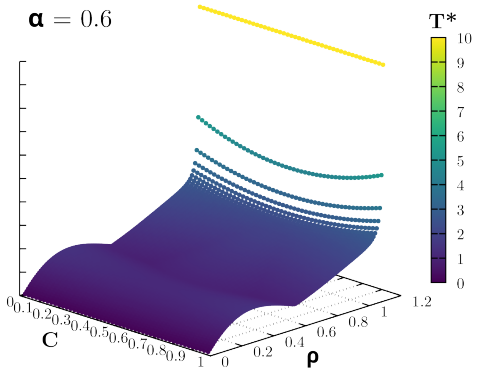
$$\frac{1}{\gamma_i} \equiv \frac{1}{\lim_{\tau\to\infty} \langle|\Delta \boldsymbol{r}_i(\tau)|^2\rangle} = \frac{1}{3(2\pi)^3} \int d^3k k^2 [\boldsymbol{\Lambda}(\boldsymbol{\Lambda} + k^2\boldsymbol{\gamma})^{-1}]_{ii} [\boldsymbol{c}\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{S}\boldsymbol{\Lambda}(\boldsymbol{S}\boldsymbol{\Lambda} + k^2\boldsymbol{\gamma})^{-1}\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{h}]_{ii}, \tag{5.1}$$

donde $\boldsymbol{S}$ es la matriz de factores de estructura estáticos, $\boldsymbol{h}$ la matriz de correlación total, $\boldsymbol{c}$ la matriz de correlación directa, $[\sqrt{\boldsymbol{\rho}}]_{ij} = \delta_{ij}\rho_i$, con δ_{ij} la delta de Kronecker, y $\boldsymbol{\Lambda}$ es una matriz diagonal de funciones de interpolación definida como $\Lambda_{ij}(k) = \delta_{ij}[1 + (k/k_c^{(i)})^2]^{-1}$, con el vector de onda de corte dado por $k_c^{(i)} = 1.305(2\pi/\sigma_i)$. A continuación se mostraran los resultados obtenidos de la inversa de la longitud de localización para los mismos casos expuestos en el anterior capítulo.

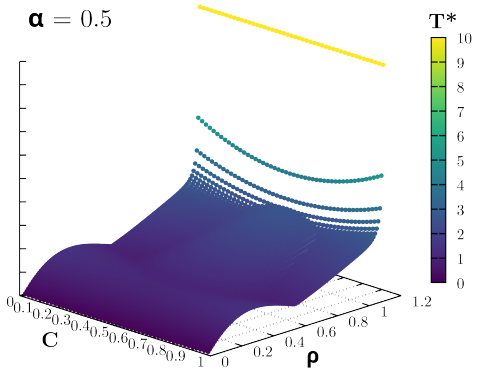


(a) $\alpha > 1$

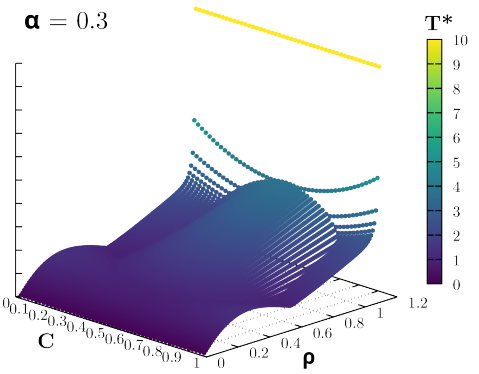
(b) Arresto para tipo I.



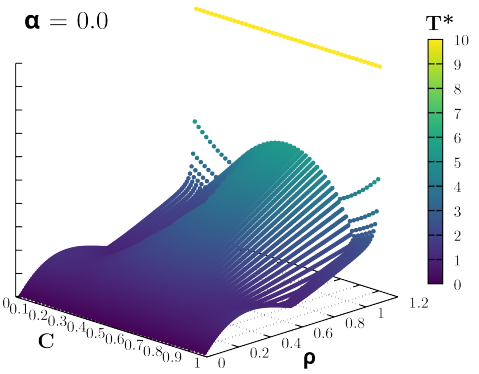
(c) Arresto para tipo II-B.



(d) Arresto para tipo II-A.



(e) Arresto para tipo III.



(f) Arresto para tipo IV.

Figura 5.1: Superficies de arresto dinámico para las cinco topologías.

Las superficies mostradas en las Figuras 5.1 muestran las superficies de arresto para los mismos casos de α mostrados en la Figura 4.1. En estas figuras vemos claras diferencias con su contraparte termodinámica, principalmente que a densidades altas la superficie muestra una divergencia que se puede interpretar como la transición vitria ideal. A su vez, para ρ pequeña, vemos la forma de la curva espinodal. Observando los casos para $\alpha \leq 0.5$, a partir de la Figura 5.1.d, notamos un leve levantamiento en la superficie pasando la curva de condensación, esta forma nos indica que el fenómeno de desmezclado sucede antes del arresto dinámico.

5.2. Competencia entre termodinámica y dinámica

Comparando las imágenes en 4.1 con las vistas en 5.1 podemos intuir cierta competencia entre la superficie de arresto y la de inestabilidades, concretamente entre la línea λ y el arresto en densidades altas. Incluso, podemos observar al comparar la Figura 5.1.c con 5.1.d que para valores de $\alpha \geq 0.6$ la dinámica de las partículas se antepone a la termodinámica del sistema, provocando que las partículas se restrinjan antes de poder separarse en Líquido-Líquido. Para $\alpha \leq 0.5$ vemos que los tres fenómenos coexisten.

Al igual que en el capítulo anterior, estas superficies son complejas de analizar, por lo cual haremos cortes a concentraciones constantes para poder observar mejor el comportamiento de este fenómeno. Además, compararemos con los resultados termodinámicos expuestos anteriormente para observar el mapa termodinámico completo del sistema SBM que analizamos y profundizar en la competencia que existe entre estos dos tipos de eventos físicos.

5.2.1. $\alpha = 2.0$

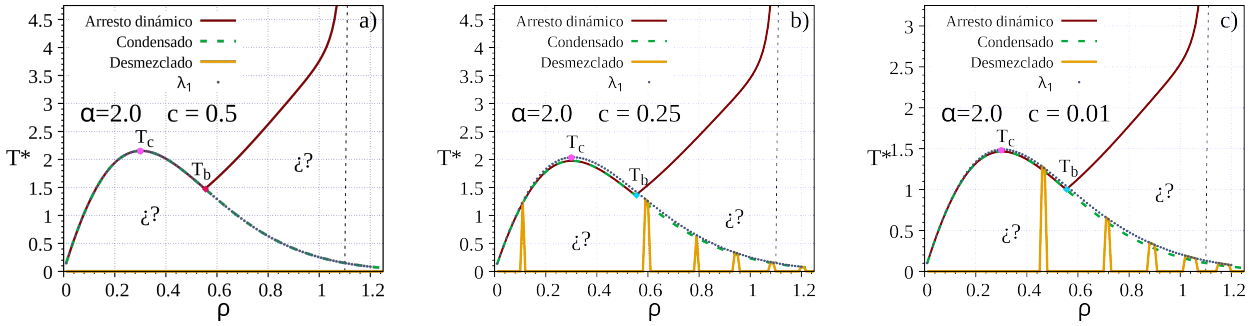


Figura 5.2: $\alpha = 2.0$. Los únicos fenómenos exhibidos por el sistema son la condensación, dada por la espinodal, y el arresto dinámico (dad por la curva roja), además de la posible aparición de la curva λ

Cuando $\alpha > 1$ el sistema exhibe unicamente la inestabilidad de condensado y arresto dinámico. la línea sólida roja indica los efectos de la cinética de las partículas, es decir, el arresto dinámico; para calcularla se ocupó el formalismo de la SCGLE. Los valores de esta línea, como se esperaba al ver las Figuras 4.1 y 5.1, son uno a uno con la línea de condensación; otro hecho que podemos observar en las figuras es una divergencia en densidades altas lo que coincide con la transición vitria ideal de esfera dura (línea punteada vertical) en $\rho_c^{HS} \approx (6/\pi\sigma^3)0.582 \approx 1.11$. De esta forma podemos identificar dos regiones principales en nuestro espacio termodinámico con ayuda de la ecuación (5.1); la región *ergódica* que se da cuando $1/\gamma i = 0$ (indicando que la longitud de localización es infinita y por lo tanto las partículas se difunden) y la región *no ergódica* dada cuando $1/\gamma_i > 0$ (en este caso $\gamma_i \to 0$, por lo cual podemos "localizar" a nuestra partícula en ciertas regiones del espacio).

5.2.2. $\alpha = 0.8$

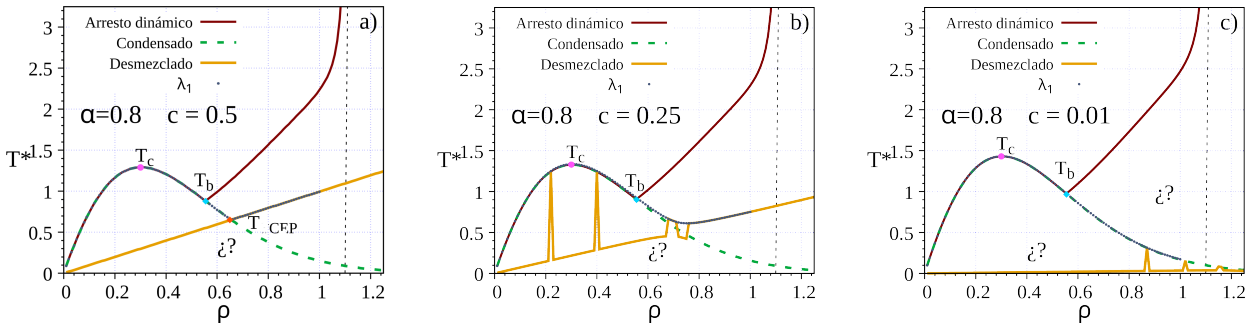


Figura 5.3: $\alpha = 0.8$. El sistema se arresta antes de desmezclarse (separación L-L).

La línea de desmezclado comienza a surgir, sin embargo, en todos los casos ($c = 0.5, 0.25, 0.01$) permanece por debajo de la curva de arresto y la curva espinodal, como se puede apreciar en la Figura 5.3. Esto nos sugiere que, por lo menos a densidades altas, la inestabilidad de desmezclado se ve frustrada por la dinámica de las partículas, es decir, el arresto suprime y evita la separación de fases L-L. A su vez, el punto T_{CEP} y la región de coexistencia (dada por la suavidad de los eigenvalores a $c = 0.25$) no logran surgir.

Por otro lado, a densidades bajas, los datos dados por la termodinámica nos indica el surgimiento de la línea λ, como se vio en el capítulo anterior, sin embargo, para asegurar dicha fenomenología es necesario emplear teorías fuera del equilibrio.

5.2.3. $\alpha = 0.6$

A diferencia de los dos anteriores casos ($\alpha = 2.0$ y 0.8) donde la separación liquido-liquido no ocurre o se ve frustrada por el arresto dinámico, para $\alpha = 0.6$, a partir de los resultados obtenidos, empezamos a intuir la competencia entre la dinámica y el termodinámica de la mezcla.

Para este caso y los restantes, notaremos que la curva de arresto dinámico y de desmezclado se solapan en algunos valores de la concentración y en ciertos rangos de la densidad; generalmente para densidades bajas o medias tendremos este comportamiento y posteriormente en valores altos de ρ, cerca de la transición vitria, estas se separarán. Para $\alpha = 0.6$, la Figura 5.4.a, en el caso equimolar, muestra a la línea de desmezclado solapándose con la curva de arresto. Sin embargo, esta figura no nos muestra mucha información física de lo que realmente ocurre, más allá de dividir nuestro espacio termodinámico en una región ergodica y otra prohibida; en un principio podemos decir que la inestabilidad de desmezclado sucede antes de que el sistema se arreste y con el enfoque de la SCGLE, al ser una teoría dentro del equilibrio termodinámico, no podemos localizar la línea de arresto dinámico ya que la ecuación (5.1) diverge ($1/\gamma_i \to \infty$) cuando aparecen las inestabilidades.

Es posible ver el arresto dinámico en estos casos por debajo de las inestabilidades ($T < T_{dm}$) con el uso de herramientas y marcos teóricos fuera del equilibrio termodinámico como es la "Teoría de No Equilibrio de la Ecuación Auto-consistente Generalizada de Langevin" o *NESCGLE*[12] por sus siglas en inglés. Por el momento se presentarán los resultados obtenidos por la teoría SCGLE, analizando los datos que podemos obtener con una teoría dentro del equilibrio.

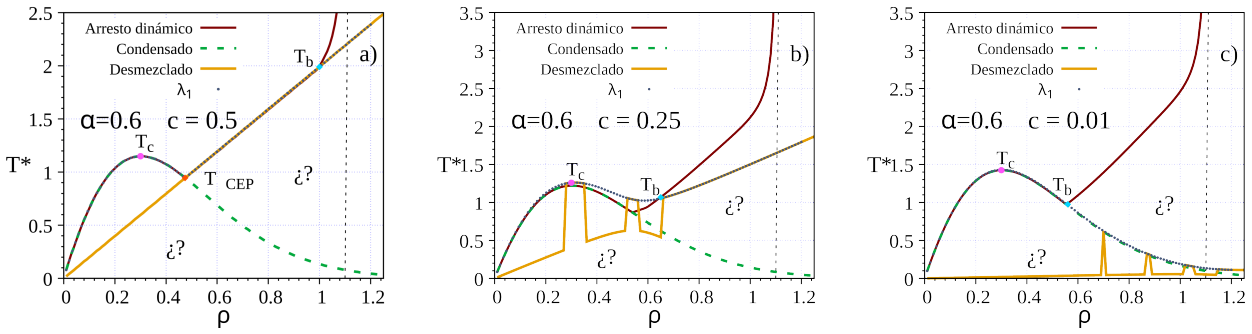


Figura 5.4: $\alpha = 0.6$. La inestabilidad de desmezclado aparece por primera vez y penetra la curva espinodal. Primeros indicios de la competencia entre dinámica y termodinámica del sistema.

Para el caso de $c = 0.25$ (Figura b)) si prestamos atención a la curva de eigenvalores (puntos), en la región donde se suaviza, vemos que se encuentra por encima de la curva de arresto, lo que nos permite suponer que hay una región del espacio termodinámico donde la separación de fase G-L y L-L coexisten antes de que el sistema se congele; para densidades más altas ($\rho \sim 0.7$) el arresto predomina, evitando esta descomposición de fases.

En $c = 0.01$ (Figura c)) retomamos el caso monodisperso con un leve levantamiento de la curva de desmezclado, sin embargo se encuentra por debajo de la curva de arresto.

5.2.4. $\alpha = 0.5$

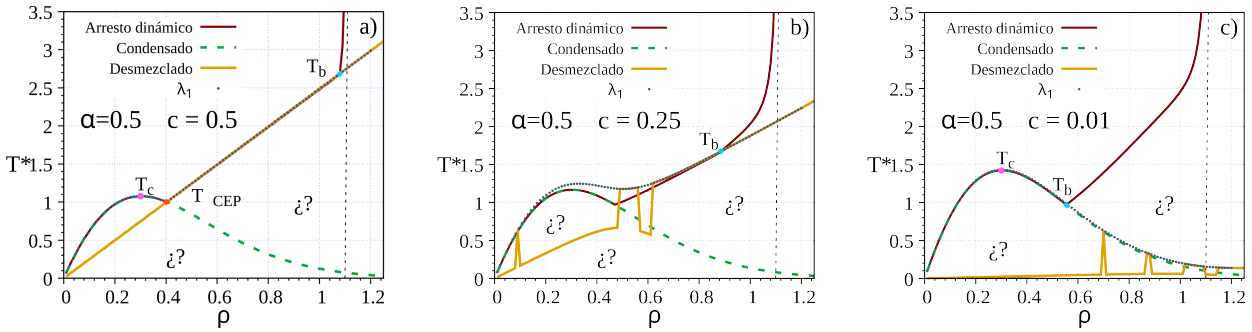


Figura 5.5: $\alpha = 0.5$. Este caso muestra una mayor competencia entre los fenómenos termodinámicos y dinámicos.

Los casos para $c = 0.5$ y $c = 0.01$ nos dan la misma información cualitativa que en $\alpha = 0.6$. Por otro lado, para una concentración de 0.25 observamos una mayor competencia entre las separaciones de fase y el arresto dinámico. Como se analizó anteriormente, vemos que el punto T_{CEP} se transforma en una región de coexistencia (dada por la suavidad de la curva), ahora, con el panorama extendido que nos da la línea de arresto, observamos que las inestabilidades ocurren antes del arresto, a densidades entre ~ 0.4 y ~ 0.6. Posteriormente ocurre este solapamiento y en $\rho \sim 0.9$ el arresto se antepone a la termodinámica del sistema.

5.2.5. $\alpha = 0.3$

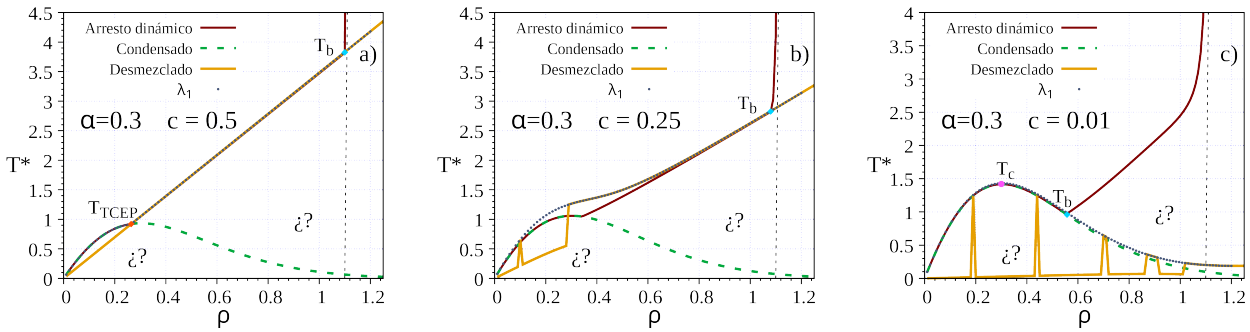


Figura 5.6: $\alpha = 0.3$. El desmezclado y el arresto dinámico dominan ante la condensación para $c = 0.5$ y $c = 0.01$.

Para este caso, $\alpha = 0.3$, la atracción entre especies es muy pequeña, lo que promueve que partículas de la misma especie se segreguen con respecto a las demás con mayor facilidad. Esto produce que haya mayor predisposición a desmezclarse que a condensarse, sin embargo, estos fenómenos suceden a temperaturas bajas o densidades altas (5.6 a)) donde la interacción de las partículas, así como su cinética, terminan frenando y restringiendo su movimiento, frustrando su separación.

El caso más interesante se da para $c = 0.25$ donde vemos como estas inestabilidades logran llevarse a cabo para una región más amplia que para el caso $\alpha = 0.5$ (al rededor de $\rho \sim 0.1$ a $\rho \sim 0.7$). Además, podemos interpretar que la curva de arresto suprime en gran medida la separación G-L.

5.2.6. $\alpha = 0.0$

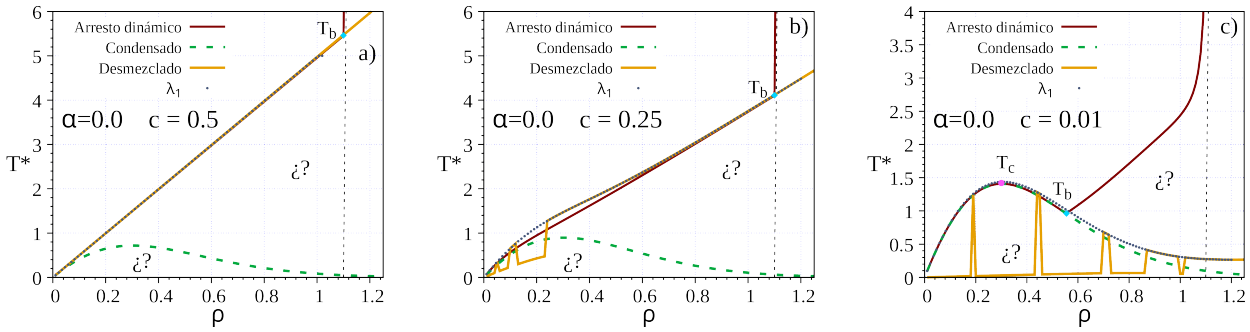


Figura 5.7: $\alpha = 0.0$. Para concentraciones de 0.5 y 0.25, el efecto dominante es el desmezclado, seguido del arresto dinámico, suprimiendo en gran medida la espinodal. Para $c = 0.01$ regresamos al caso monodisperso.

Este es el caso opuesto al dado con $\alpha = 2.0$. La atracción cruzada es apagada, lo que provoca una dominancia del fenómeno de desmezclado para concentraciones de 0.5, donde la espinodal se encuentra por completo por debajo de la línea λ (5.7 a)), y 0.25, donde observamos una pequeña coexistencia con el fenómeno de condensación (5.7 b)) gracias a la línea punteada de los eigenvalores. En estos nuevos diagramas, vemos la importancia de

la línea de arresto, ya que, en un principio, esta suprimiría aparentemente el condensado, evitando que el sistema se separe en Gas-Líquido en caso equimolar.

La Figura 5.7 nos indica que separación de fases G-L solo es posible para los casos donde $c = 0.25$ y $c = 0.01$.

Es importante acentuar que al usar teorías dentro del equilibrio termodinámico no podemos concluir por completo que no sucede esta separación de fases dada por la espinodal, ya que la región por debajo de la primera línea de inestabilidades (λ en este caso) y la línea de arresto es una zona prohibida donde las ecuaciones convencionales fallan al intentar caracterizarla. Por otro lado, para el caso equimolar, podría ocurrir que exista una pequeña región por debajo de la línea de desmezclado en la que el sistema se termina condensado antes de vitrificarse o gelificarse.

En el siguiente capítulo exploraremos más acerca de esta región prohibida con ayuda de la "Teoría de No Equilibrio de la Ecuación Auto-consistente Generalizada de Langevin".

Capítulo 6

Más allá del equilibrio: Teoría de No Equilibrio de la Ecuación Auto-Consistente Generalizada de Langevin

Los anteriores capítulos de este trabajo nos permitieron establecer las bases y delimitar el problema central de investigación (capítulo 1), así como las metodologías[6, 10] que se llevaron a cabo para explorar los fenómenos resultantes del modelo físico (capitulo 2 y 3), culminando en el mapeo del espacio termodinámico (Figuras 4.1 y 5.1) regido por la competencia energética del sistema, parámetro α, recuperando las topologías descritas en la literatura[4]; además de caracterizar el tipo de fenomenología existente en distintas partes del espacio termodinámico (figuras de elipses, líneas, hipérbolas y el plano complejo), incluyendo la posible exploración de estos fenómenos dentro de las regiones fuera del equilibrio termodinámico con la metodología expuesta en el capítulo 3.

Hasta el momento, todos los resultados expuestos en el capítulo 3 están dados por teorías dentro del equilibrio termodinámico llevadas a sus posibles límites predictivos, por lo cual resultados como la caracterización dentro de la región ergodica y los mapas termodinámicos para $\alpha \leq 0.6$ deben de ser tomadas con precaución al momento de hablar de la fenomenología real del sistema.

6.1. Límites de las teorías dentro del equilibrio termodinámico

Para entender el problema de ocupar teorías dentro del equilibrio termodinámico para explorar regiones no ergódicas, debemos de remitirnos a los primeros conceptos expuestos en el capitulo dos de este trabajo. Uno de los resultados más importantes en el área de la materia blanda es la ecuación exacta de Ornstein-Zernike (2.1), cuya solución nos dice la forma en como se acomodan las partículas del sistema al alcanzar el equilibrio termodinámico; sin embargo, dicha ecuación es estacionaria (para estados que no dependen del tiempo), en otras palabras, la formulación clásica de O-Z parte de la hipótesis de que existe tiempo suficiente para que las partículas que conforman el sistema puedan alcanzar el estado que maximice la entropía, lo cual se cumple para regiones dentro del equilibrio termodinámico[2].

La primera dificultad se tiene cuando avanzamos a regiones de bajas temperaturas o altas densidades. Como se apreció en las imágenes del factor de estructura estático (referencia a las imágenes) expuestas en el capítulo 2, a medida que nos acercamos a estas regiones la función $S(k)$ comienza a diverger, esto nos permite trazar una línea exponiendo regiones prohibidas (que en los capítulos 4 y 5 reconocemos como la línea espinodal, la curva λ y el arresto dinámico); es justamente la divergencia de esta función la que nos prohíbe tener soluciones física del sistema a partir de esta región y por debajo de ella[3][28].

Es importante considerar que al tocar la región de inestabilidad termodinámica y arresto dinámico, la ecuación de O-Z exhibe soluciones físicamente imposibles, pero matemáticamente tratables. En específico, si obtenemos el factor de estructura estático por medio de la ecuación (2.18) para temperaturas iguales a T_S (temperaturas donde aparece la espinodal), en el límite termodinámico, este diverge, es decir $S(k \to 0) \to \infty$; si continuamos calculando la función $S(k)$ para regiones por debajo de la línea espinodal ($T < T_S$), el factor de estructura toma valores negativos ($S(k) < 0$), lo que física es imposible, pero matemáticamente es una solución valida.

Para comenzar a extraer información real del sistema a partir de estas soluciones matemáticas, debemos de alejarnos de la interpretación física del factor de estructura estático, la cual se habló en el capítulo 2, y acercarnos su equivalencia con la matriz de estabilidad $\mathcal{E}$ desglosada en el Anexo 1. A partir de esto y con la "teoría funcional de la densidad" (DFT por sus siglas en inglés), podemos conectar la función $S(K)$ con la energía libre de Helmholtz F[2], de forma más concreta, con su segunda derivada. Como se vio en el capítulo 3,

$$\mathcal{F} = \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \propto \chi^{-1} \qquad \Rightarrow \qquad \mathcal{F} \propto S^{-1}(k \to 0). \tag{6.1}$$

En los puntos de la espinodal, tenemos que $S(k \to 0) \to \infty$, lo que implica que $\mathcal{F} \to 0$; al disminuir la temperatura, obtendremos cantidades negativas ($\mathcal{F} < 0$), matemáticamente este cambio de signo lo podemos entender como el cambio en la concavidad de la energía libre de Helmholtz (F). La Figura 6.1 muestra el ejemplo visual de la idea de cambio de concavidad.

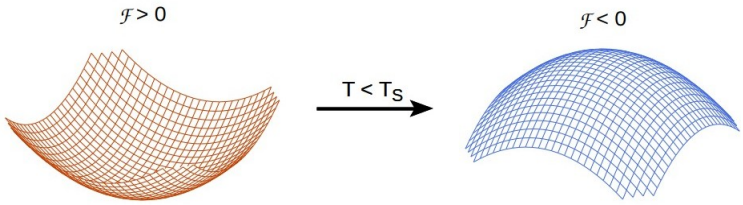


Figura 6.1: Representación gráfica del cambio de concavidad de la energía libre de Helmholtz por el criterio de cambio de signo de su segunda derivada ($\mathcal{F}$).

El Anexo 1 se nos muestran los fundamentos matemáticos detrás de la discusión previa, mostrando la conexión entre el factor de estructura estático ($S(k)$) y la matriz de estabilidad termodinámica ($\mathcal{E}$). Con este cambio sobre la física que describe la función $S(k)$, podemos comenzar a estudiar el formalismo de la NESCGLE.

[3] Como veremos más adelante, existen soluciones matemáticas de la S(k) en estas regiones.

6.2. Marco teórico de la NESCGLE

Comencemos por suponer el caso más general de una mezcla de l componentes o especies, compuesta por N_α partículas de la especie α ($\alpha = 0, 1, ..., l$) dentro de un volumen V. Supongamos que el sistema se prepara inicialmente en un estado de equilibrio termodinámico con $T = T_i$, de forma que los factores de estructura parciales son $S^0_{\alpha\beta}(k) = S^{eq}_{\alpha\beta}(k; \boldsymbol{\rho}, T_i)$ con $\boldsymbol{\rho} = (\rho_1, \rho_2, ..., \rho_l)$; ahora, imaginemos que se realiza un proceso de enfriamiento ideal al tiempo $t = 0$, de forma que pasamos de una temperatura T_i a otra que denotaremos T_f de forma instantánea, durante este proceso haremos la restricción de que la densidad local promedio del sistema permanece constante y uniforme ($\overline{\rho_\alpha(\boldsymbol{r}, t)} = \overline{\rho_\alpha} = N_\alpha/V$), en otras palabras, es independiente de la posición y del tiempo, a su vez, esta restricción nos impone que $T(\boldsymbol{r}, t) = T_f$.

Con todo lo anterior la siguiente cuestión es preguntarse la evolución de los factores de estructura parciales $S_{\alpha\beta}(k; t)$ para $t > 0$ durante el proceso de enfriamiento ($T_i \to T_f$). En este trabajo nos limitaremos a hablar sobre las ecuaciones que rigen el comportamiento del factor de estructura dependiente del tiempo de espera; para profundizar más a detalle sobre la teoría *NESCGLE*, sus fundamentos y algunas aplicaciones se recomienda revisar las referencias [12, 29, 30] y su extensión para mezclas dadas en [3]. Dichas propiedades dinámicas se pueden describir en términos de la relajación de fluctuaciones de la densidad local de las partículas coloidales $\delta\rho_\alpha(\boldsymbol{r}, t)(\delta\rho_\alpha(\boldsymbol{r}, t) = \rho_\alpha(\boldsymbol{r}, t) - \overline{\rho_\alpha(\boldsymbol{r}, t)})$ al rededor de su valor de equilibrio, de forma que podemos escribir el factor de estructura parcial como $S_{\alpha\beta}(k; t) \equiv (1/N) \langle \delta\rho_\alpha(k, t)\delta\rho_\beta(-k, t)\rangle^{ss}$, donde $\langle ...\rangle^{ss}$ indica el promedio sobre un estado estacionario[13]. La evolución temporal de la ecuación del factor de estructura fuera del equilibrio, $\boldsymbol{S}(k; t)$, está dada por la siguiente ecuación diferencial[13]

$$\frac{\partial \boldsymbol{S}(k;t)}{\partial t} = \boldsymbol{H}(t)\left\{\boldsymbol{S}(k;t) - \left[\sqrt{\boldsymbol{\rho}^f}\mathcal{E}\sqrt{\boldsymbol{\rho}^f}\right]^{-1}\right\} + \left\{\boldsymbol{S}(k;t) - \left[\sqrt{\boldsymbol{\rho}^f}\mathcal{E}\sqrt{\boldsymbol{\rho}^f}\right]^{-1}\right\}\boldsymbol{H}^\dagger(t), \quad (6.2)$$

donde $\boldsymbol{H}(t) = -k^2\boldsymbol{D}^0\boldsymbol{b}(t)\left[\sqrt{\boldsymbol{\rho}^f}\mathcal{E}\sqrt{\boldsymbol{\rho}^f}\right]^{-1}$ es la matriz de tasa de relajación de dimensión $l \times l$. $\boldsymbol{D}^0$ y $\boldsymbol{b}(t)$ son matrices diagonales que representan los coeficientes de auto-difusión a tiempos cortos y las funciones de movilidad dependientes del tiempo de las partículas respectivamente.

Antes de profundizar en las demás ecuaciones que constituyen la *NESCGLE*, notemos que la ecuación (6.2) nos ofrece dos soluciones estacionarias, es decir, $\frac{\partial \boldsymbol{S}(k;t)}{\partial t} = 0$.

La primera solución estacionaria sucede cuando el enfriamiento termina en un valor de T tal que el sistema se mantiene en equilibrio termodinámico; es este caso $S_{\alpha\beta}(k; T_f) = S^{eq}_{\alpha\beta}(k; T_f)$ y de acuerdo al Anexo 1 (y la sección 3.1) se cumplen las condiciones suficientes para establecer la igualdad $\boldsymbol{S}(k; t) = \left[\sqrt{\boldsymbol{\rho}^f}\mathcal{E}\sqrt{\boldsymbol{\rho}^f}\right]^{-1}$, esto produce que los términos dentro de las llaves sean cero.

Por otro lado, la segunda solución estacionaría se da cuando la movilidad de las partículas es prácticamente cero, es decir, $b(t)_{\alpha\alpha} \approx 0$; esto nos ofrece casos más interesantes pues implica que el estado final del sistema, $\boldsymbol{S}(k; t) \neq \boldsymbol{S}^{eq}(k; t)$, se encuentra arrestado[4], evitando que alcance su estado de máxima entropía.

El caso de interés para esta investigación es el segundo, cuando $b_{\alpha\alpha}(t) \approx 0$, pues el objetivo es

[4] Nos encontramos dentro de la región de arresto dinámico.

explorar y caracterizar los fenómenos que ocurren en la región no ergódica y de inestabilidades termodinámicas. Los elementos de la matriz $[\boldsymbol{b}(t)]_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} b_{\alpha\alpha}(t)$ nos sirven como parámetro de estado que gobierna la dinámica del sistema. Los elementos de la diagonal se pueden escribir como

$$b_{\alpha\alpha}(t) = \left[1 + \int_0^\infty d\tau \Delta\zeta_{\alpha\alpha}(\tau; t)\right]^{-1} \tag{6.3}$$

donde la función de memoria $\Delta\zeta_{\alpha\alpha}$ es obtenida al solucionar el esquema auto-consistente, definido por el siguiente sistema de ecuaciones

$$\Delta\zeta_{\alpha\alpha}(\tau; t) = \frac{D^0_{\alpha\alpha}}{3(2\pi)^3} \int d^3k k^2 \left[\boldsymbol{F}^s(k, \tau; t)\right]_{\alpha\alpha} \left[\boldsymbol{h}(k; t)\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{S}^{-1}(k; t)\boldsymbol{F}(k, \tau; t)\boldsymbol{S}^{-1}(k; t)\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{h}(k; t)\right]_{\alpha\alpha}, \tag{6.4}$$

con $\boldsymbol{h}(k; t) = \sqrt{\boldsymbol{\rho}^{-1}}(\boldsymbol{S}(k; t) - \boldsymbol{I})\sqrt{\boldsymbol{\rho}^{-1}}$ la matriz de correlación total dependiente del tiempo, $\boldsymbol{I}$ es la matriz identidad de $l \times l$. En el espacio de Laplace la autofunción de dispersión intermedia, $\boldsymbol{F}^s(k, \tau; t)$, y la colectiva, $\boldsymbol{F}(k, \tau; t)$, están dadas respectivamente por

$$\boldsymbol{F}^{(s)}(k, z; t) = \left\{z\boldsymbol{I} + k^2\boldsymbol{D}^0\left[\boldsymbol{I} + \boldsymbol{\Lambda}(k)\boldsymbol{\Delta\zeta}(z; t)\right]^{-1}\right\}^{-1} \tag{6.5}$$

y

$$\boldsymbol{F}(k, z; t) = \left\{z\boldsymbol{I} + k^2\boldsymbol{D}^0\left[\boldsymbol{I} + \boldsymbol{\Lambda}(k)\boldsymbol{\Delta\zeta}(z; t)\right]^{-1}\boldsymbol{S}^{-1}(k; t)\right\}^{-1}\boldsymbol{S}^{-1}(k; t), \tag{6.6}$$

los elementos de la matriz $\boldsymbol{\Lambda}(k)$ están dados como $\Lambda_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}[1 + (k/k^{(c)}_\alpha)]$, con $k^{(c)}_\alpha = 1.305(2\pi)/\sigma_\alpha$ el vector de onda de corte obtenido de forma empírica.

Las ecuaciones (6.2), (6.4), (6.5) y (6.6), junto a (6.3), constituyen las ecuaciones de la teoría *NESCGLE* y por lo tanto las ecuaciones a resolver para obtener las propiedades dinámicas fuera del equilibrio del sistema.

6.3. Aplicando la NESCGLE para el sistema de HSSW

La sección anterior no solo nos otorga las herramientas matemáticas que utilizaremos en esta sección, además, nos menciona de forma implícita los insumos que necesitamos para emplear el formalismo mencionado.

A diferencia del caso expuesto y utilizado previamente en el capítulo 5, con el formalismo de la teoría *SCGLE*, donde nuestro insumo principal y necesario es el factor de estructura estático $S(k)$; ahora, las ecuaciones de la teoría *NESCGLE* nos pide dos insumos.
Por un lado requerimos de una condición inicial dada por $S^0_{\alpha\beta}(k) = S^{eq}_{\alpha\beta}(k)$, es decir, el factor de estructura estático en un punto del espacio termodinámico dentro de la región ergódica, en nuestro caso (c, ρ, T^*).
El segundo requerimiento es conocer el proceso que se lleva a cabo para pasar del punto (c_i, ρ_i, T^*_i) al punto final (c_f, ρ_f, T^*_f). A este proceso lo llamaremos "Protocolo de Preparación" (PP). La Figura 6.2 es una representación gráfica de estas dos ideas.

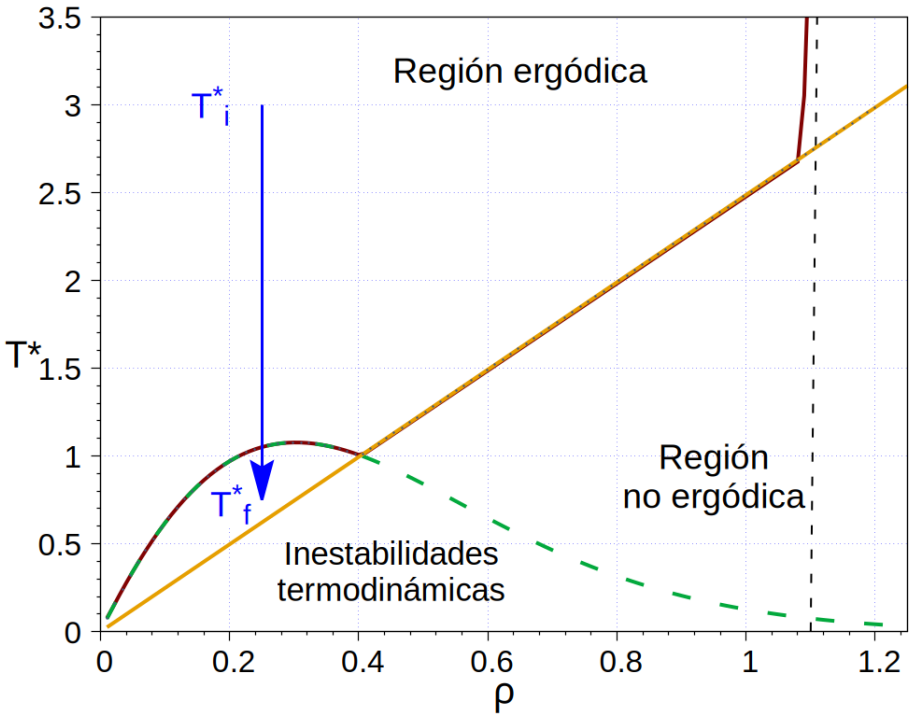


Figura 6.2: Representación esquemática de un proceso de enfriamiento.

Por una parte en la imagen vemos la condición inicial dada por el punto T_i^* en la región ergódica, de forma que tenemos $S_{\alpha\beta}(k;t) = S_{\alpha\beta}^{(eq)}(k;\rho_0,T_i^*)$. La flecha azul representa un proceso de enfriamiento del punto inicial al punto final dentro de la región de inestabilidades dada por T_f^*, es decir, $S_{\alpha\beta}(K;t_f) = S_{\alpha\beta}(k;\rho_0,T_f^*)$, para ello, debemos de calcular la matriz termodinámica $\boldsymbol{\mathcal{E}}_f$.

Para este trabajo nos limitamos a explorar el escenario equimolar para tres casos específicos: 1. $\alpha = 2.0$. 2. $\alpha = 0.5$. 3. $\alpha = 0.0$. Además, se consideraron procesos isocóricos instantáneos (***quench***)[5] partiendo de una temperatura inicial T_i^* $(t < 0)$ hasta una temperatura final T_f^* $(t > 0)$; se realizó este proceso para diferentes valores de ρ.

Las mezclas binarias simétricas (SBM) nos ofrecen una gran ventaja al analizar las ecuaciones constituyentes de la NESCGLE; debido al tamaño idéntico de las partículas, los coeficientes de auto-difusión a tiempos cortos son iguales, en otras palabras, $D_1^0 = D_2^0 = D^0$. Por otro lado, al partir del supuesto de que la concentración de las partículas es igual a 0.5, la simetría del sistema nos dice que no existe distinción entre la dinámica de las dos especies[3, 13], por lo cual la función de movilidad es idéntica para ambas especies $b_1(t) = b_2(t) = b(t)$; lo anterior implica que el arresto dinámico, si sucede, afectará al mismo tiempo a ambas especies, por lo tanto este trabajo excluye los casos como *single-glass*[6].

Bajos las condiciones mencionadas en el párrafo anterior y al resolver la ecuación (6.2) para un proceso instantáneo, obtenemos la siguiente solución[3, 13]

[5] Este será nuestro PP.
[6] Proceso en que una especie se encuentra arrestada mientras que la otra fluye.

$$\boldsymbol{S}(k;u) = \left[\sqrt{\boldsymbol{\rho}_f}\boldsymbol{\mathcal{E}}^f\sqrt{\boldsymbol{\rho}_f}\right]^{-1} + e^{-\boldsymbol{A}(k,u)}\left\{\boldsymbol{S}(k;t=0) - \left[\sqrt{\boldsymbol{\rho}_f}\boldsymbol{\mathcal{E}}^f\sqrt{\boldsymbol{\rho}_f}\right]^{-1}\right\}e^{-\boldsymbol{A}^\dagger(k,u)}, \tag{6.7}$$

donde $\boldsymbol{A}(k,u) = uk^2\boldsymbol{D}^0\left[\sqrt{\boldsymbol{\rho}_f}\boldsymbol{\mathcal{E}}^f\sqrt{\boldsymbol{\rho}_f}\right]^{-1}$, llamada matriz de decaimiento, con la matriz de estabilidad termodinámica como función del estado termodinámico final $\boldsymbol{\mathcal{E}}^f = \boldsymbol{\mathcal{E}}(\rho_f, T_f)$. El tiempo material, o tiempo interno, $u(t)$ se define como

$$u(t) = \int_0^t dt' b(t') \tag{6.8}$$

y representa la acumulación de la movilidad del sistema. Por argumentos de simetría dados anteriormente, se conserva que $u_1(t) = u_2(t) = u(t)$.

Analicemos el factor de estructura asintótico definido como

$$\boldsymbol{S}^{(a)}(k) \equiv \boldsymbol{S}(k; t\to\infty), \tag{6.9}$$

bajo las condiciones de equilibrio, por encima de las líneas de inestabilidades y de arresto dinámico, el tiempo material diverge, $\lim_{t\to\infty} u(t) \to \infty$, ocasionando que los elementos de la matriz de decaimiento diverjan, $A_{ij}(k, u\to\infty)\to\infty$, y por lo tanto la exponencial de la ecuación (6.7) tienda a cero. Por lo tanto, la solución para el factor de estructura asintótico es $\boldsymbol{S}^{(a)}(k) = \left[\sqrt{\boldsymbol{\rho}_f}\boldsymbol{\mathcal{E}}^f\sqrt{\boldsymbol{\rho}_f}\right]^{-1}$, lo cual es termodinamicamente consistente dentro de la región ergódica.

Veamos ahora el caso cuando atravesamos las líneas de transición. En esta región el tiempo material se vuelve finito, por lo cual no podemos ignorar el segundo termino del lado derecho de la ecuación (6.7) o, dicho de otra forma, $\boldsymbol{S}^{(a)}(k)$ depende del protocolo de preparación que se llevó a cabo para alcanzar el estado termodinámico dado por (ρ_f, T_f^*). Para determinar este factor de estructura asintótico, podemos evaluar la longitud de localización γ_i:

$$\frac{1}{\gamma_i} \equiv \frac{1}{\lim_{\tau\to\infty}\langle|\Delta\boldsymbol{r}_i(\tau)|^2\rangle} = \frac{1}{3(2\pi)^3}\int d^3k k^2[\boldsymbol{\Lambda}(\boldsymbol{\Lambda}+k^2\boldsymbol{\gamma})^{-1}]_{ii}[\boldsymbol{c}(t)\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{S}(t)\boldsymbol{\Lambda}(\boldsymbol{S}(t)\boldsymbol{\Lambda}+k^2\boldsymbol{\gamma})^{-1}\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{h}(t)]_{ii}. \tag{6.10}$$

La cual es obtenida en el limite asintótico $\tau\to\infty$ al resolver las ecuaciones (6.4)-(6.6). Notemos que a diferencia de la ecuación (5.1), en (6.10) tenemos que la función de correlación total, directa y el factor de estructura dependen del tiempo de espera.

Como en la ecuación (6.7) representamos el factor de estructura en términos del tiempo material, debemos transformar la longitud de localización en una función de u, $\gamma_i = \gamma_i(u)$. En equilibrio termodinámico, $\gamma_i(u)$ diverge para todo valor de u. Por otro lado, en la región de no equilibrio, u se vuelve finito y por consecuencia $\gamma_i(u)$ pasa a un valor finito. Con lo anterior, observemos que la solución de la ecuación (6.10) nos muestra dos posibles escenarios:

- $\frac{1}{\gamma_i^{(a)}} = 0$: en la región ergódica.
- $\frac{1}{\gamma_i^{(a)}} > 0$: debajo de las curvas de transición (inestabilidades termodinámicas y arresto dinámico).

Estos valores límite definen el tiempo material asintótico dado por $u^{(a)} \equiv \lim_{t\to\infty} u(t)$, de forma que $\gamma^{(a)} = \gamma(u^{(a)})$.

6.3.1. Resultados de no equilibrio: competencia entre termodinámica y dinámica

En esta última sección se mostrarán los resultados obtenidos al explorar la región prohibida y no ergódica de nuestro sistema SBM con potencial HSSW empleando el formalismo de la teoría NESCGLE, utilizando primordialmente las ecuaciones (6.7) y (6.10). Además de presentar un nuevo parámetro que nos permitirá identificar y caracterizar el fenómeno físico debajo de las curvas de transición.

Al igual que en los capítulos 4 y 5, lo primero que debemos de realizar es delimitar el espacio termodinámico, encontrando y dibujando las líneas de transición.

Por un lado, la termodinámica del sistema se sigue rigiendo por la metodología y las ecuaciones dadas en el capítulo 3, por lo cual los resultados expuestos en el capítulo 4 nos siguen ofreciendo la termodinámica del sistema (o por lo menos las líneas de transición a la región de inestabilidades).

Por otro lado, la curva de arresto obtenida por el marco teórico de la *SCGLE* y los resultados expuestos en el capítulo 5 nos muestran un primer acercamiento para encontrar la región no ergódica, sin embargo dichas líneas de transición se detienen o empalman al tocar las curvas de inestabilidades termodinámicas; ahora, con las herramientas que nos ofrece la teoría *NESCGLE* podemos apreciar mejor la trayectoria de la curva de arresto.

Empleando la ecuación (6.10), podemos establecer las distintas regiones del espacio termodinámico (c, ρ, T^*) incluso dentro de la región de inestabilidades o la de arresto expuesta en el capítulo anterior. Diremos que encontramos una línea de transición cuando se cumpla que $1/\gamma_i^{(a)} > 0$.

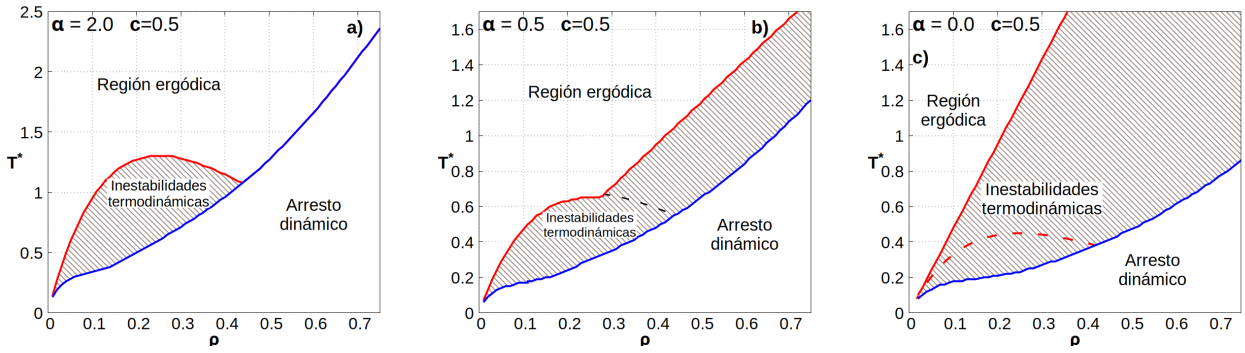


Figura 6.3: Regiones resultantes de la delimitación del espacio termodinámico bajo diferentes valores de $\alpha(= 2.0, 0.5$ y $0.0)$ para el caso equimolar. En general, podemos observar el surgimiento de una región por debajo de las inestabilidades, dicha curva nos representa los estados arrestados.

La Figura 6.3 nos muestra los resultados obtenidos al aplicar las condiciones de la función $1/\gamma_i^{(a)}$ mencionadas en la sección anterior.

Este nuevo estudio nos revela dos trayectorias de la curva de arresto dinámico, uno que ya pudimos apreciar anteriormente con la teoría SCGLE y otro que penetra las curvas de inestabilidades y se mantiene por debajo, proporcionando más información sobre la física del sistema.

La Figura a) corresponde al caso de control dado por $\alpha = 2.0$, en este únicamente aparece la inestabilidad de condensación (dada por la curva espinodal) y el arresto dinámico. Obser-

vamos que la curva de arresto surge a densidades y temperaturas altas para posteriormente bifurcarse en el punto T_b, donde una parte envuelve la espinodal y la otra continúa su trayecto por debajo. Este fenómeno en el que la curva de arresto y la espinodal se empalman se conoce como "descomposición espinodal arrestada" y nos indica una competencia directa entre la termodinámica y la dinámica del sistema; al entrar en esta región el movimiento de las partículas decrece rápidamente provocando que la separación de fase se vea "congelada", evitando que alcance su estado de mínima energía. Esto propicia la creación de geles coloidales impulsados por las fluctuaciones en la densidad[13]. Por otro lado, la segunda curva que penetra el domo de la espinodal y continua su trayectoria, nos muestra el arresto dinámico de las partículas, por lo cual no pueden difundirse libremente.

La Figura 6.3.b, por otro lado, nos ofrece una mayor complejidad. El caso para $\alpha = 0.5$ nos muestra la anteposición de la curva de desmezclado sobre la línea de arresto. Sin embargo, al igual que el caso anterior, tenemos que el arresto se separa en dos trayectorias; por un lado tenemos la envolvente a la curva de inestabilidad ocasionando nuevamente la formación de geles coloidales y frustrando la separación de fases, no obstante, la forma de esta y los argumentos dados en la exploración realizada en el capítulo 4, con el marco teórico de Chen y Fortsmann, nos hace intuir que estas formaciones están impulsadas tanto por fluctuaciones en la densidad como en la concentración. La segunda curva nos muestra nuevamente el arresto de las partículas.

Por último, para $\alpha = 0.0$, Figura c), tenemos una interpretación similar al primer caso. La inestabilidad de desmezclado predomina en el sistema y una de las trayectorias de la curva de arresto la envuelve, ocasionando la creación de geles, pero esta vez impulsada por las fluctuaciones en la concentración. Con todo, la última conclusión podría ser un poco precipitada, pues a diferencia del primer caso donde la inestabilidad de desmezclado se encuentra completamente suprimida, para $\alpha = 0.0$ existen los suficientes argumentos termodinámicos para plantearnos la posibilidad de que a temperaturas bajas, por debajo de la primera curva, suceda una coexistencia entre los fenómenos de condensación y desmezclado. En este caso el gel producido podría ser impulsado tanto por fluctuaciones en la concentración como en la densidad.

Estos nuevos "mapas" termodinámicos nos hablan de una visión más completa del sistema, no obstante, aún nos queda entender los procesos físicos que suceden en estas regiones. Aunque ya discutimos un poco sobre su interpretación al hablar sobre geles impulsados por las fluctuaciones termodinámicas, debemos de caracterizarlas para profundizar en la física detrás de ellas, principalmente para los casos de $\alpha = 0.5$ y 0.0 donde podríamos encontrar una combinación de ambos procesos de formación de geles.

Para comenzar con su caracterización es importante regresar a la ecuación (6.9) para analizar sus factores de estructura parciales asintóticos y observar el tipo de interacción que predomina en cada caso. No obstante y como se verá más adelante en las Figuras 6.4, analizar esta representación no es muy útil ya que los factores de estructura parciales estándar, dados como $S_{ii}(k)$, no difieren mucho entre sí, por lo cual no podemos obtener mucha física de ellos para este caso en conciso. La alternativa es ocupar su representación en el espacio de concentraciones y densidades, es decir, $S_{\rho\rho}(k)$ y $S_{cc}(k)$, también llamados *"factores de estructura de Bhatia-Thornton"*[6, 31]. Para ello, tenemos las siguientes expresiones

$$S^{(a)}_{\rho\rho}(k) = c_A S^{(a)}_{AA}(k) + c_B S^{(a)}_{BB}(k) + 2\sqrt{c_A c_B} S^{(a)}_{AB}(k) \tag{6.11a}$$

$$S^{(a)}_{cc}(k) = c_B S^{(a)}_{AA}(k) + c_A S^{(a)}_{BB}(k) - 2\sqrt{c_A c_B} S^{(a)}_{AB}(k) \tag{6.11b}$$

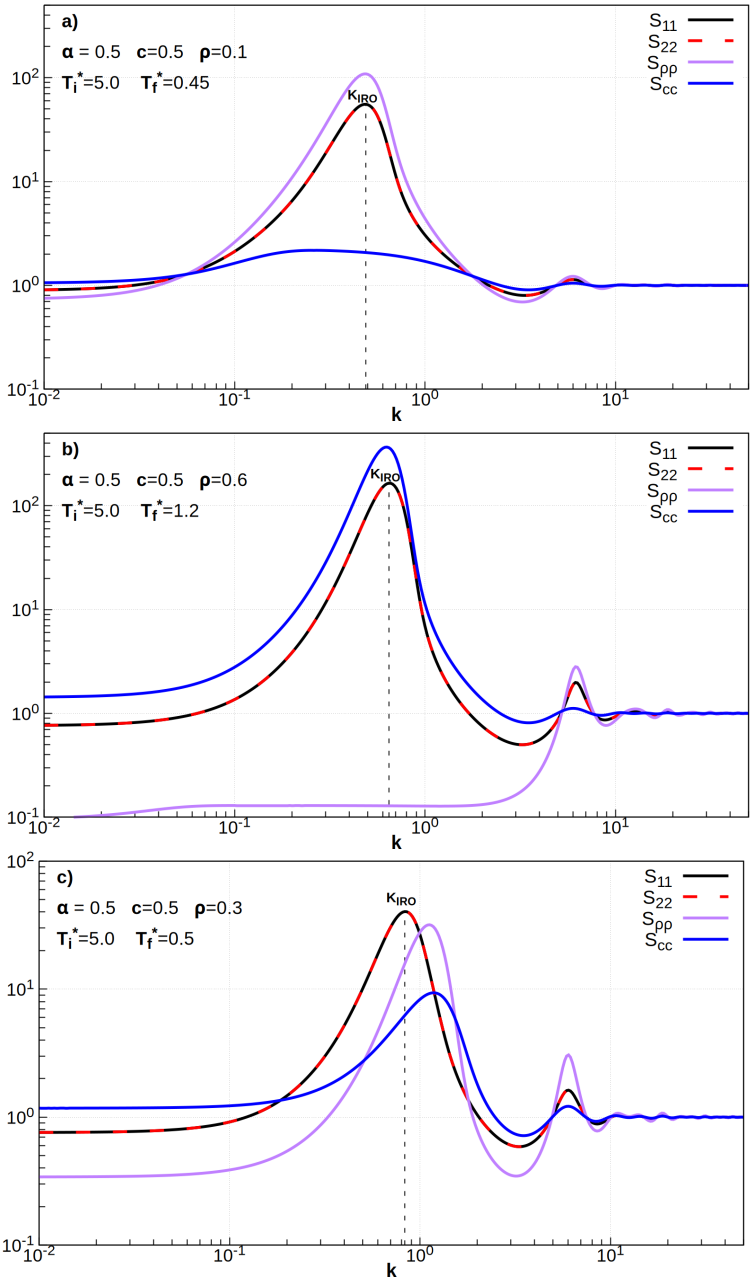


Figura 6.4: Comparación entre los factores de estructura estáticos estándar, S_{ij}, y los factores de estructura de Bhatia-Thornton, $S_{\rho\rho}$ y $\mathcal{S}_{cc}$.

Sin perdida de generalidad, las imágenes de la Figura 6.4 solo muestran el caso para $\alpha = 0.5$.

Para la primera Figura, inciso a), tenemos un ***quench*** a densidad de $\rho = 0.1$ con temperatura final de $T^*_f = 0.45$, donde la inestabilidad de condensado domina y por lo tanto la correlación en las densidades son predominantes. La Figura nos permite observar como el

pico principal de $S_{\rho\rho}(k)$ es mayor que $S_{cc}(k)$, consistente con lo mencionado anteriormente.

En la Figura 6.4.b, observamos como el caso se invierte. Al estar cerca de la curva de desmezclado ($\rho = 0.6$, $T_f^* = 1.2$), el pico principal de $S_{cc}(k)$ es mayor respecto al de $S_{\rho\rho}(k)$, mostrando mayor correlación en la concentración.

Por último, la Figura 6.4.c nos indica lo que ocurre en la región intermedia entre ambos fenómenos, con $\rho = 0.3$ y $T_f^* = 0.5$, en este caso, las correlaciones en la densidad son mayores que en la concentración, sin embargo, estas ultimas no se pueden despreciar como en los casos anteriores; hay cierta competencia o coexistencia entre ambas.

6.3.1.1. Caracterización de la región fuera del equilibrio termodinámico

Los factores de estructura de Bhatia-Thornton permiten identificar el fenómeno predominante en cualquier punto del espacio termodinámico. Además, facilitan el análisis del mecanismo que promueve o dirige el tipo de gel formado por debajo de la curva de inestabilidades.

Para poder responder a la pregunta de qué sucede en esa región del espacio de estados, debemos de recurrir a una nueva métrica que nos ayude a determinar la fenomenología dominante. En el trabajo de Peredo y colaboradores (2026)[13] se propone el *"parámetro ponderado"*, χ, que nos cuantifica la influencia de $S_{\rho\rho}^{(a)}(k)$ y $S_{cc}^{(a)}(k)$ en el resultado del factor de estructura parcial arrestado $S_{ii}^{(a)}(k)$ y se define como

$$\chi = \frac{S_{\rho\rho}^{(a)}(k_{IRO})}{S_{\rho\rho}^{(a)}(k_{IRO}) + S_{cc}^{(a)}(k_{IRO})}, \tag{6.12}$$

donde k_{IRO} indica el orden de alcance intermedio mesoscópico (*mesoscopic Intermediate-Range-Order* (IRO) por sus siglas en inglés).

Nótese que el nuevo parámetro χ se puede entender como una extensión del ángulo de inestabilidad dado por la ecuación (3.14), pero ahora dentro de la región de inestabilidades termodinámicas. Además, el rango χ está dado por el conjunto $[0, 1]$.

Analicemos los casos límites del parámetro ponderado. Para que $\chi = 1$ solo hay dos posibles soluciones, la primera se da cuando $S_{cc}^{(a)}(K_{IRO}) \ll S_{\rho\rho}^{(a)}(K_{IRO})$, de forma que

$$\chi = \frac{S_{\rho\rho}^{(a)}(k_{IRO})}{S_{\rho\rho}^{(a)}(k_{IRO}) + S_{cc}^{(a)}(k_{IRO})} \approx \frac{S_{\rho\rho}^{(a)}(K_{IRO})}{S_{\rho\rho}^{(a)}(K_{IRO})} = 1, \tag{6.13}$$

por otro lado tenemos el caso en que $S_{cc}^{(a)}(K_{IRO}) \approx 0$, llegando a la misma forma que la ecuación (6.13). En ambos casos, la correlación en la densidad es el fenómeno que influye en la creación de geles y, por lo tanto, las fluctuaciones en la densidad predominan, propiciando la separación de fase "Gas-Líquido".

Ahora si $\chi = 0$, significa que $S_{\rho\rho}^{(a)}(K_{IRO}) \approx 0$ o que $S_{\rho\rho}^{(a)}(K_{IRO}) \ll S_{cc}^{(a)}(K_{IRO})$, significando que la correlación en la concentración es mayor, propiciando la separación "Liquido-Liquido" y siendo el mecanismo que promueve la creación de geles.

El tercer posible caso es que $\chi \in (0, 1)$, indicando regiones donde ambos mecanismos físicos coexisten.

Como resumen tenemos que:

- $\chi \to 0$: creación de geles impulsada por las fluctuaciones en la concentración.
- $\chi \to 1$ creación de geles impulsada por las fluctuaciones en la densidad.
- $0 < \chi < 1$: valores intermedios indican la coexistencia de ambos fenómenos.

Los siguientes diagramas muestran los resultados de caracterizar el espacio termodinámico por debajo de las líneas de transición para los casos de $\alpha = 2.0, 0.5$ y 0.0 empleando la métrica mostrada en la ecuación (6.12).

El primer resultado que se muestra a continuación es el caso de control dado por $\alpha = 2.0$ para el caso equimolar; los resultados expuestos anteriormente nos dicen que solo exhibe separación de fase G-L, así que se espera que $\chi \approx 1$ dentro de la región de inestabilidades termodinámicas.

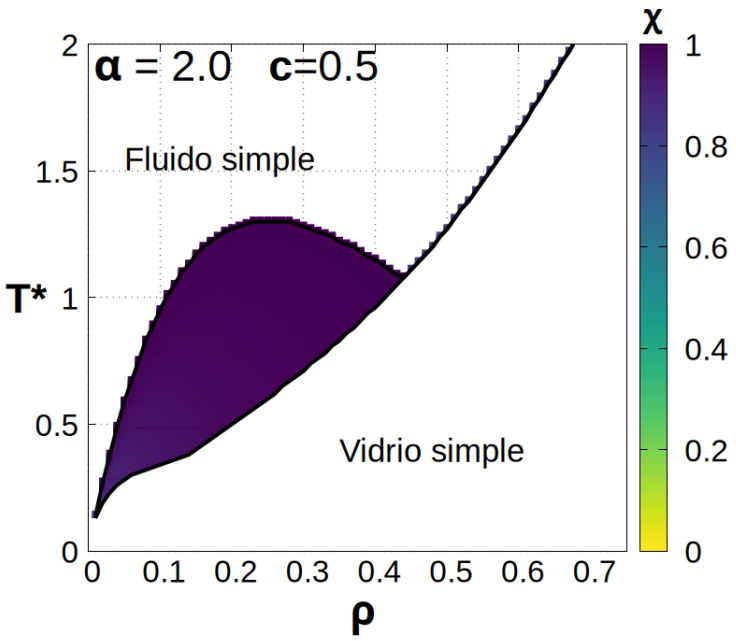


Figura 6.5: Caracterización de la región de inestabilidades para el caso equimolar con $\alpha = 2.0$. El color dentro de la región nos indica los valores que toma el parámetro ponderado, en este caso $\chi \approx 1$ en toda la región (la tonalidad es bastante homogénea) lo que significa que la formación de geles es conducida por las fluctuaciones en la densidad del sistema.

La Figura 6.5 nos revela la física fuera de la región ergódica. Lo primero que podemos advertir es la existencia de dos regiones con sus límites bien definidos, la parte coloreada, debajo de la línea espinodal y arriba de la curva de arresto, donde ocurre una separación de fase producida por las fluctuaciones en la densidad, es decir, $\vartheta \approx \pi/2$ o con el nuevo parámetro $\chi \approx 1$, exhibiendo el fenómeno de condensación o separación G-L. Debajo de esta región nos topamos con la zona de arresto dinámico, es decir, la movilidad de las partículas $b_{\alpha\alpha} \approx 0$ provocando el congelamiento del sistema y por ende la formación de estructuras amorfas como vidrios. Esta región la encontraremos en las demás imágenes, no obstante es de poco interés para esta investigación por lo cual se obviará su análisis en la discusión de las siguientes figuras.

Si nos dirigimos al siguiente caso bajando la interacción cruzada a $\alpha = 0.5$, observamos la aparición de zonas con una fenomenología más compleja.

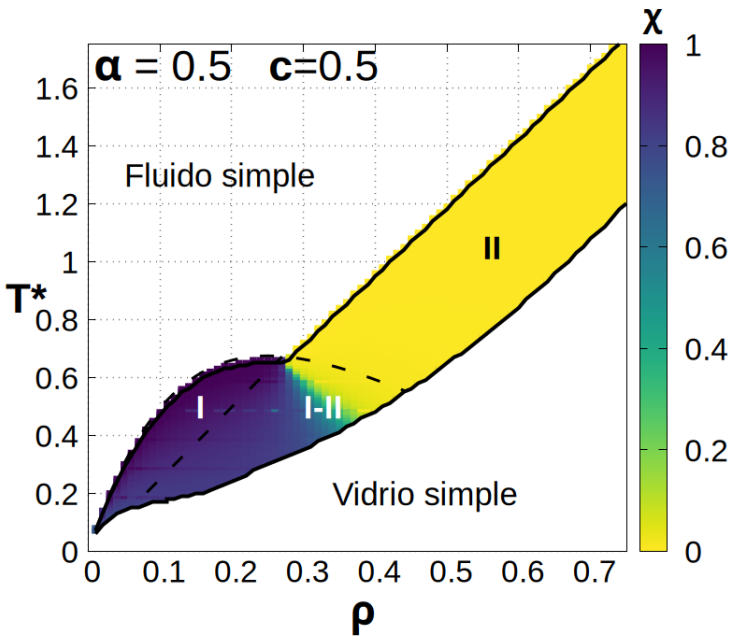


Figura 6.6: $\alpha = 0.5$. La interacción cruzada se vuelve débil, propiciando la segregación entre partículas de diferentes especies y provocando del desmezclado como consecuencia de las fluctuaciones en la concentración. Dentro de la región de inestabilidades termodinámicas la figura nos muestra tres zonas. La primera cerca de la curva espinodal donde $\chi \approx 1$, la segunda por debajo de la curva λ y en los límites de la espinodal (curva punteada) donde $\chi \approx 0$ y otra más en una región intermedia donde $0 < \chi < 1$.

En este caso, tal y como la termodinámica clásica nos dictaba, obtenemos dos regiones fuertemente marcadas por ambos fenómenos de separación. Por un lado, en la región I, a bajas densidades la curva espinodal nos indica una separación de fase gas-líquido producto de las fluctuaciones en la densidad, además, como $\chi \approx 1$ la creación de geles concuerda con este mecanismo de separación. Por otro lado, tenemos que a altas densidades, región II, la curva λ muestra la dominación de las fluctuaciones en la concentración, provocando la separación líquido-líquido o desmezclado, concordando con la información dada por el parámetro ponderado, ya que $\chi \approx 0$.

Por otro lado, este análisis nos revela nueva información al encontrar una tercera región en el espacio, marcada como $I - II$. Por debajo del punto T_{CEP}, mostrado en la Figura 4.14, cerca de los límites de la curva espinodal y próximo a la línea λ, observamos una mezcla de colores verdosos, indicando que χ toma valores intermedios entre 0 y 1, por lo tanto encontramos una región donde coexisten ambos mecanismo físicos en la creación de geles.

Para finalizar nuestro análisis, volvemos al caso extremo donde apagamos la interacción cruzada, $\alpha = 0.0$. Nuestra primera aproximación dada en la última sección del capítulo 4, concluía que el desmezclado terminaba por someter a la curva espinodal, sin embargo, el criterio de Helmholtz (ecuación (3.8)) nos muestra su aparición y la Figura 6.3.c nos dice que el arresto dinámico tampoco interfiere en dicho fenómeno, por lo cual es plausible la idea de que existan remanentes de este mecanismo físico.

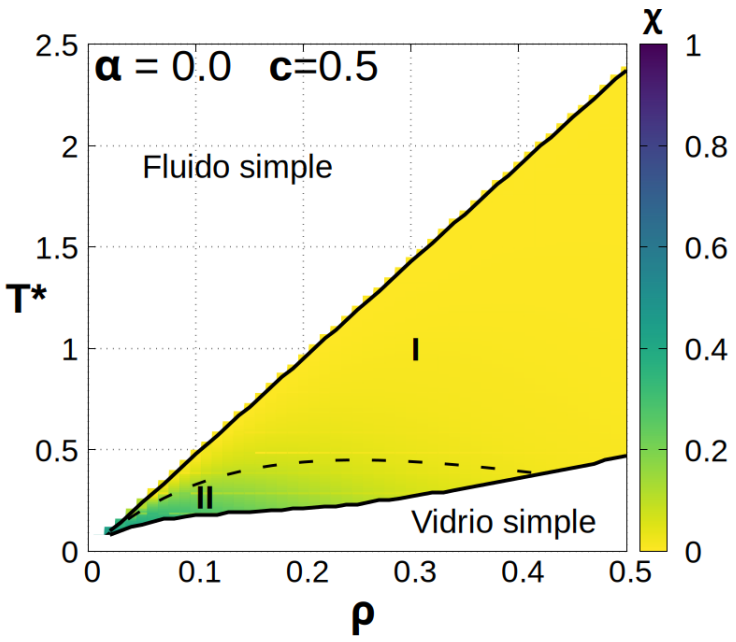


Figura 6.7: $\alpha = 0.0$. Se elimina la interacción cruzada, provocando que el desmezclado domine en el sistema. Las fluctuaciones en la concentración toman el papel principal, sin embargo, pasando la curva espinodal, χ toma valores intermedios entre 0 y 1.

La Figura 6.7 nos muestra en gran medida el panorama esperado en donde la inestabilidad de desmezclado predomina, confirmado por el parámetro ponderado. Notemos que aunque $\chi \to 1$ en casi todo el espacio de estados, a temperaturas bajas, penetrando la curva espinodal dada por el criterio de la segunda derivada de Helmholtz, χ toma valores intermedios entre 0 y 1 (exhibiendo colores verdosos en ciertas zonas de la figura) indicando la coexistencia entre los mecanismos dados por las fluctuaciones en la concentración y al densidad.

Estos nuevos datos resultan ser bastante novedosos, ya que a diferencia de lo que se esperaba (la supresión de la curva espinodal a causa de la línea de desmezclado) encontramos una región de coexistencia entre inestabilidades, en otras palabras, la separación G-L sucede aunque no de forma aislada. Más aún, se pudo recuperar la predicción termodinámica dada por el criterio de la segunda derivada de la energía libre de Helmholtz (que nos permite dibujar la espinodal) a partir de argumentos puramente estructurales obtenidos por el marco teórico de la NESCGLE, como el factor de estructura asintótico (6.9) y el parámetro ponderado (6.12).

El siguiente paso en esta investigación será contrastar nuestros resultados teóricos (principalmente los obtenidos en el último caso para $\alpha = 0.0$) con simulaciones para confirmar nuestra discusión previa. Sin embargo, por la extensión de este trabajo de posgrado, dicha comparación se deja para futuros proyectos.

Capítulo 7

Conclusiones

En este trabajo de tesis se logró mapear con éxito el espacio termodinámico del sistema coloidal de mezcla binaria simétrica atractiva modelada por un potencial de HSSW. Se pudo identificar la región ergódica y la zona de inestabilidades termodinámicas, recreando los resultados conocidos por la literatura para los diferentes valores del parámetro α, además, se exhibió una visión más completa del espacio de estados obteniendo la superficie de arresto.

Al adoptar las metodologías de Chen y Forstmann (1992) y la SCGLE, además del logro anterior, se hizo una primera caracterización del espacio termodinámico, observando los fenómenos dominantes y analizando la coexistencia entre los procesos termodinámicos - condensación y desmezclado - y su competencia con el arresto dinámico. Se discutió sobre el límite de la física que podíamos obtener con estas teorías que parten del equilibrio termodinámico, analizando sus soluciones matemáticas obtenidas al salirnos de la región de estabilidad termodinámica, visto en el caso complejo de las elipses.

Una segunda exploración con la teoría NESCGLE nos permitió extender los resultados previos a la región de inestabilidades y fuera del equilibrio. Se exhibió la caracterización completa del sistema, mostrando las líneas de geles y arresto para el caso equimolar de $\alpha = 2.0, 0.5$ y 0.0, más aún, se analizó la fenomenología con el parámetro χ, discutiendo el mecanismo físico que propiciaba la creación de geles.

El aporte más relevante de este trabajo de tesis fue la caracterización del espacio termodinámico para $\alpha = 0.0$. Visualizar la coexistencia entre la condensación y el desmezclado dentro de la región de inestabilidades nos habla de una fenomenología más compleja e interesante que vale la pena investigar. Tal y como lo dicen los criterios termodinámicos (segundas derivadas de las energías libres) la separación de fase L-L no evita que el sistema se condense por otros procesos; los resultados teóricos de la NESCGLE, a partir de argumentos de índole estructural, nos dicen lo mismo, aparece una región - aunque no tan bien definida como la descrita por la segunda derivada de la energía libre de Helmholtz - donde la separación G-L logra manifestarse.

Por último, una de las aportaciones fundamentales e innegables de este trabajo es la recopilación, condensación y explicación de diferentes marcos teóricos. Este trabajo se estructura de manera consciente iniciando desde los fundamentos de teoría de líquidos, propiedades estructurales, avanzando por teorías dentro del equilibrio termodinámico para explorar el espacio de estados y culminando con una breve introducción a la exploración del sistema desde una perspectiva fuera del equilibrio (NESCGLE); todo esto con el fin de crear un compendio para futuros lectores que buscan iniciar en el estudio de estos fenómenos físicos.

Perspectivas

Este trabajo nos permitió tener un primer acercamiento a sistemas de mezclas coloidales atractivos, explorando el espacio termodinámico de un sistema SBM. No obstante, no se alcanza a cubrir todo el alcance de la teoría NESCGLE, abriendo diversas líneas de investigación, entre las propuestas de investigaciones que se pueden realizar a un futuro tenemos:

- Realizar la exploración para los casos obviados en el capítulo 6 ($\alpha = 0.8, 0.6$ y 0.3) para observar la competencia entre la termodinámica y la dinámica;
- Examinar los casos para $c \neq 0.5$, donde la asimetría en la concentración provoca que las funciones de movilidad de cada especie difieran entre sí ($b_\alpha(t) \neq b_\beta(t)$),propiciando la aparición de casos mixtos, donde una especie se arresta mientras la otra sigue fluyendo. Además, como se observó en este trabajo, emergen zonas de coexistencia que podrían darnos casos complejos al examinarlos con la teoría NESCGLE;
- Observar la física al cambiar el protocolo de preparación del sistema, por ejemplo, cambiando quenches por cooling rates;
- Contrastar los datos obtenidos con experimentos o simulaciones;
- Estudiar las propiedades dinámicas y reologícas del sistema;
- Explorar sistemas más realistas quitando la constricción de la simetría del sistema. Es decir, poner asimetrías en el tamaño de las partículas o en la interacción cruzada de las mismas;
- Aumentar la información del espacio termodinámico añadiendo otras superficies como la binodal.

Anexo 1

Obtención de la ecuación de Ornstein-Zernike a partir de la matriz de estabilidad termodinámica

La relación entre la función de correlación par $c^{(2)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'})$ y la matriz Hessiana es uno de los pilares de la teoría de líquidos, esencialmente de la "Teoría del Funcional de la Densidad" (DFT por sus sigla en inglés). Esta relación nos conecta las fluctuaciones en la densidad local del sistema con las correlaciones estadísticas par entre partículas o moléculas de un fluido[2], en especial, podemos conectarla con la ecuación de O-Z.

Los procedimientos y resultados expuestos en este Anexo fueron tomados del capítulo 3 del libro *"Theory of Simple Liquids"* de Hansen, J. y McDonald, I. 2026[2].

Partiendo del equilibrio termodinámico, la primera derivada funcional de la energía libre intrínseca $\mathcal{F}$ respecto a la densidad local $\rho^{(1)}(r)$ está dado como

$$\frac{\delta \mathcal{F}[\rho^{(1)}]}{\delta \rho^{(1)}(\boldsymbol{r})} = \psi(\boldsymbol{r}), \tag{7.1}$$

donde $\psi(\boldsymbol{r})$ es el potencial químico intrínseco y está dado por la expresión $\psi(\boldsymbol{r}) = \mu - \Phi(\boldsymbol{r})$, con μ el potencial químico global y $\Phi(\boldsymbol{r})$ el potencial externo.

Por otro lado, la matriz Hessiana de la energía libre dicta como cambia el potencial químico local ante fluctuaciones en la densidad local, matemáticamente esto puede escribirse como

$$\mathcal{E}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'}) = \frac{\delta^2 \mathcal{F}[\rho^{(1)}]}{\delta \rho^{(1)}(\boldsymbol{r}) \delta \rho^{(1)}(\boldsymbol{r'})} = \frac{\delta \psi(\boldsymbol{r})}{\delta \rho^{(1)}(\boldsymbol{r'})} \tag{7.2}$$

Por otro lado, la energía libre de Helmholtz intrínseca se puede escribir como

$$\mathcal{F}[\rho^{(1)}] = \mathcal{F}^{id}[\rho^{(1)}] + \mathcal{F}^{ex}[\rho^{(1)}], \tag{7.3}$$

donde $\mathcal{F}^{id}$ es la parte ideal de la energía libre y $\mathcal{F}^{ex}$ es la parte de exceso, es decir, de interacciones.

Ahora, la energía libre de un gas ideal clásico tiene la forma exacta:

$$\mathcal{F}^{id}[\rho^{(1)}] = k_B T \int \rho^{(1)}(\boldsymbol{r}) \left[ln \left(\Lambda^3 \rho^{(1)}(\boldsymbol{r}) \right) - 1 \right] d\boldsymbol{r}, \tag{7.4}$$

con Λ la longitud de onda térmica de De Broglie. Su primera derivada queda como

$$\frac{\delta \mathcal{F}^{id}}{\delta^{(1)}(\boldsymbol{r})} = k_B T ln\left[\Lambda^3 \rho^{(1)}(\boldsymbol{r})\right]. \tag{7.5}$$

Calculando su segunda derivada aplicando la regla de diferenciación para funcionales locales ($\frac{\delta\rho^{(1)}(\boldsymbol{r})}{\delta\rho^{(1)}(\boldsymbol{r'})} = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'})$, con $\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'})$ la distribución de Dirac), obtenemos

$$\frac{\delta^2 \mathcal{F}^{id}}{\delta\rho^{(1)}(\boldsymbol{r})\delta\rho^{(1)}(\boldsymbol{r'})} = k_B T \frac{\delta ln\left[\Lambda^3\rho^{(1)}(\boldsymbol{r})\right]}{\delta\rho^{(1)}(\boldsymbol{r'})} = \frac{k_B T}{\rho^{(1)}(\boldsymbol{r})}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}). \tag{7.6}$$

Por otro lado, por definición en teoría de líquidos, la función de correlación directa de rango 1, $c^{(1)}(r)$, es la derivada de la energía libre de exceso[2]

$$c^{(1)}(\boldsymbol{r}) = -\beta\frac{\delta\mathcal{F}^{ex}[\rho^{(1)}]}{\delta\rho^{(1)}(\boldsymbol{r})}, \tag{7.7}$$

con $\beta = 1/k_B T$. Ahora, la función de correlación directa par, $c^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})$, se define como la derivada funcional de $c^{(1)}(r)$ con respecto a la densidad local,

$$c^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) = \frac{\delta c^{(1)}(\boldsymbol{r})}{\delta\rho^{(1)}(\boldsymbol{r})} = -\beta\frac{\delta^2\mathcal{F}^{ex}[\rho^{(1)}]}{\delta\rho^{(1)}(\boldsymbol{r})\delta\rho^{(1)}(\boldsymbol{r'})} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\delta^2\mathcal{F}^{ex}[\rho^{(1)}]}{\delta\rho^{(1)}(\boldsymbol{r})\delta\rho^{(1)}(\boldsymbol{r'})} = -k_B T c^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) \tag{7.8}$$

Sumando las ecuaciones (7.6) y (7.8) y sustituyendo con la ecuación (7.2), tenemos

$$\mathcal{E}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) = k_B T\left[\frac{1}{\rho^{(1)}(\boldsymbol{r})}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}) - c^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})\right] = \frac{\delta\psi(\boldsymbol{r})}{\delta\rho^{(1)}(\boldsymbol{r'})}, \tag{7.9}$$

que al despejar $k_B T$, tendremos

$$\beta\frac{\delta\psi(\boldsymbol{r})}{\delta\rho^{(1)}(\boldsymbol{r'})} = \frac{1}{\rho^{(1)}(\boldsymbol{r})}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}) - c^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) = H^{-1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}). \tag{7.10}$$

En este punto aparece una nueva estructura matemática llamada $H^{-1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})$ que es la inversa funcional de la función de correlación de densidad $H(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})$ y está definida por la regla de la cadena del calculo de funcionales

$$\int \frac{\delta\rho^{(1)}(\boldsymbol{r})}{\delta\psi(\boldsymbol{r''})}\frac{\delta\psi(\boldsymbol{r''})}{\delta\rho^{(1)}(\boldsymbol{r})}d\boldsymbol{r''} = \frac{\delta\rho^{(1)}(\boldsymbol{r})}{\delta\rho^{(1)}(\boldsymbol{r'})} = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}), \tag{7.11}$$

si ahora multiplicamos por $k_B T\beta$

$$\int H(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r''})\left[\beta\frac{\delta\psi(\boldsymbol{r''})}{\delta\rho^{(1)}(\boldsymbol{r'})}\right]d\boldsymbol{r''} = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}), \tag{7.12}$$

de forma que el termino entre corchetes es la inversa funcional de $H(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r''})$. Haciendo los cambios de variables correctos, podemos llegar a la definición:

$$H^{-1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) = \beta\frac{\delta\psi(\boldsymbol{r})}{\delta\rho^{(1)}(\boldsymbol{r'})}. \tag{7.13}$$

En este punto llegamos a uno de los resultados más importantes de la DFT, pues hemos

logrado relacionar los elementos de la matriz Hessiana, $\mathcal{H}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})$, con la función de correlación de densidad, $H(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})$, de la siguiente forma:

$$H(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) = k_B T \mathcal{E}^{-1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) \qquad \text{y} \qquad H^{-1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) = \beta\mathcal{E}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) \tag{7.14}$$

Antes de continuar con la matemática, es preciso resaltar el significado físico de $H(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})$ y $H^{-1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})$.

$H(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})$ describe la amplitud de las fluctuaciones de la densidad, además, es proporcional al cambio de la densidad de las partículas, $\rho^{(1)}(\boldsymbol{r})$, cuando se perturba el potencial químico intrínseco, $\psi(\boldsymbol{r'})$. Por otro lado, $H^{-1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})$, conectada de forma directa con la Hessiana, nos dice el costo energético asociado a las fluctuaciones en la densidad.[2]

Continuando con el desarrollo matemático, tenemos que la función de correlación par de la densidad se puede escribir como[2]

$$\begin{aligned} H^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) &= \langle [\rho(\boldsymbol{r}) - \langle\rho(\boldsymbol{r})\rangle]\,[\rho(\boldsymbol{r'}) - \langle\rho(\boldsymbol{r'})\rangle]\rangle \\ &= \rho^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) + \rho^{(1)}(\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}) - \rho^{(1)}(\boldsymbol{r})\rho^{(1)}(\boldsymbol{r'}) \\ &= \rho^{(1)}(\boldsymbol{r})\rho^{(1)}(\boldsymbol{r'})h^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) + \rho^{(1)}(\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}), \end{aligned} \tag{7.15}$$

donde $\rho^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})$ se conoce como función de densidad par y está definida como $\rho^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) = \left\langle \sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)\delta(\boldsymbol{r'}-\boldsymbol{r}_j)\right\rangle$, se puede interpretar como una función de probabilidad que al integrar sobre $d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r'}$ nos dice la probabilidad de encontrar simultáneamente a cualquier partícula del fluido en el volumen $d\boldsymbol{r}$ y a otra distinta en el volumen $d\boldsymbol{r'}$.

En este caso, al aparecer dentro de la función de correlación de densidad par, cuantifica la correlación que existe entre una fluctuación espontánea en la densidad local en el punto $\boldsymbol{r}$ con otra en $\boldsymbol{r'}$.

$h^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})$ es la función de correlación par. Si ahora tomamos la ecuación

$$\int H(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r''})H^{-1}(\boldsymbol{r''},\boldsymbol{r'})d\boldsymbol{r''} = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}) \tag{7.16}$$

y sustituimos las formas dadas por las ecuaciones (7.15) y (7.10), podemos proceder con los siguientes cálculos

$$\begin{aligned} \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}) &= \int \left[\rho^{(1)}(\boldsymbol{r})\rho^{(1)}(\boldsymbol{r''})h^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r''}) + \rho^{(1)}(\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r''})\right]\left[\frac{1}{\rho^{(1)}(\boldsymbol{r''})}\delta(\boldsymbol{r''}-\boldsymbol{r'}) - c^{(2)}(\boldsymbol{r''},\boldsymbol{r'})\right]d\boldsymbol{r''} \\ &= \int \frac{\rho^{(1)}(\boldsymbol{r})\rho^{(1)}(\boldsymbol{r''})h^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r''})}{\rho^{(1)}(\boldsymbol{r''})}\delta(\boldsymbol{r''}-\boldsymbol{r'})d\boldsymbol{r''} - \\ &\quad - \int \rho^{(1)}(\boldsymbol{r})\rho^{(1)}(\boldsymbol{r''})c^{(2)}(\boldsymbol{r''},\boldsymbol{r'})h^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r''})d\boldsymbol{r''} + \\ &\quad + \int \frac{\rho^{(1)}(\boldsymbol{r})}{\rho^{(1)}(\boldsymbol{r''})}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r''})\delta(\boldsymbol{r''}-\boldsymbol{r'})d\boldsymbol{r''} - \\ &\quad - \int \rho^{(1)}(\boldsymbol{r})c^{(2)}(\boldsymbol{r''},\boldsymbol{r'})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r''})d\boldsymbol{r''} \\ &= \rho^{(1)}(\boldsymbol{r})h^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) + \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}) - \rho^{(1)}(\boldsymbol{r})c^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) - \\ &\quad - \rho^{(1)}(\boldsymbol{r})\int \rho^{(1)}(\boldsymbol{r''})c^{(2)}(\boldsymbol{r''},\boldsymbol{r'})h^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r''})d\boldsymbol{r''}, \end{aligned}$$

realizando las operaciones necesarias y reacomodando los términos restantes, obtenemos:

$$h^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) = c^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) + \int \rho^{(1)}(\boldsymbol{r''})c^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r''})h^{(2)}(\boldsymbol{r''},\boldsymbol{r'})d\boldsymbol{r''}, \tag{7.17}$$

que es justamente la ecuación de Ornstein-Zernike.

Es importante aclarar que la derivación realizada sigue los pasos para el caso continuo, donde la Hessiana, $\mathcal{E}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'})$, toma la forma de las segundas derivadas funcionales de la energía libre de Helmholtz intrínseca ($\mathcal{F}$), sin embargo, es fácil demostrar que si tomamos el límite discreto al imaginar que el volumen total del sistema V es dividido en un gran número de celdas microscópicas, cada una con volumen ΔV_i, y discretizamos la densidad local como $\rho_i = N_i/\Delta V_i$ (con N_i el número de partículas en la celda i), podemos pasar del núcleo funcional a la matriz Hessiana, es decir, $\mathcal{E}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) \to E_{ij}$, donde E_{ij} son los elementos de la matriz de segundas derivadas de la energía libre de Helmholtz con respecto a la densidad de las celdas (también llamada matriz de estabilidad termodinámica o matriz Hessina) $E_{ij} = \frac{\partial^2 F}{\partial\rho_i\partial\rho_j}$.

Es crucial dedicar unas líneas más de este apéndice a un resultado que será bastante importante para la discusión del capítulo 6 de este manuscrito. Se logró mostrar la relación entre la Hessiana y la ecuación de O-Z, por lo cual no es difícil imaginar que exista alguna conexión entre el núcleo funcional y el factor de estructura estático $S(k)$.

Partamos de la relación

$$\mathcal{E}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}) = \frac{1}{\rho^{(1)}(\boldsymbol{r})}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}) - c^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'}),$$

aquí hemos agrupado el término k_BT dentro de la Hessiana.

Para un sistema homogéneo, en ausencia de campos externos, la densidad local es igual a la densidad media, $\rho^{(1)}(\boldsymbol{r}) = \rho_0$, y la función de correlación directa solo depende de la distancia relativa $r = |\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|$, de forma que la ecuación queda

$$\mathcal{E}(r) = \frac{1}{\rho_0}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}) - c(r). \tag{7.18}$$

Pasando nuestra ecuación al espacio de Fourier, obtenemos

$$\hat{\mathcal{E}}(k) = \frac{1}{\rho_0}[1-\rho_0\hat{c}(k)]. \tag{7.19}$$

A su vez el factor de estructura estático esta relacionado con la transformada de Fourier de la función de correlación total $\hat{h}(k)$ como

$$S(k) = 1 + \rho_0\hat{h}(k), \tag{7.20}$$

además,

$$\hat{h}(k) = \frac{\hat{c}(k)}{1-\rho_0\hat{c}(k)}, \tag{7.21}$$

sustituyendo en la realción de $S(k)$

$$S(k) = 1 + \rho_0\frac{\hat{c}(k)}{1-\rho_0\hat{c}(k)} = \frac{1}{1-\rho_0\hat{c}(k)} \qquad \Rightarrow \qquad 1-\rho_0\hat{c}(k) = \frac{1}{S(k)}. \tag{7.22}$$

Al sustituir esta ultima expresión en la ecuación de la transformada de Fourier de la Hessiana llegamos a que

$$\hat{\mathcal{E}} = \frac{1}{\rho_0 S(k)}. \tag{7.23}$$

Terminamos relacionando el factor de estructura con la Hessiana.

Este procedimiento lo podemos extender al caso multicomponente reescribiendo las ecuaciones previas en términos de los elementos de las matrices necesarias. Sin entrar en mucho detalle, se presentará el formalismo matemático de esta extensión.

$$\mathcal{E}_{ij}(k) = \frac{\delta_{ij}}{\rho_i} - c_{ij}(k), \tag{7.24}$$

donde los subíndices indican las especies de la mezcla, $\mathcal{E}_{ij}$ es el elemento ij de la matriz Hessiana $\boldsymbol{\mathcal{H}}$, δ_{ij} es la delta de Kronecker, ρ_i es la densidad de la i-esima especie y c_{ij} es el ij elemento de la matriz de de funciones de correlación directa $\boldsymbol{C}$. En su forma matricial tenemos

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}(k) = \boldsymbol{\rho}^{-1} - \boldsymbol{C}(k). \tag{7.25}$$

La ecuación de O-Z e el espacio de Fourier y en su forma matricial es

$$\boldsymbol{H}(k) = \boldsymbol{C}(k) + \boldsymbol{C}(k)\boldsymbol{\rho}\boldsymbol{H}(k), \tag{7.26}$$

donde $\boldsymbol{H}(k)$ es la matriz de funciones de correlación total. Agrupando los términos de $\boldsymbol{H}(k)$, obtenemos

$$\left[\boldsymbol{I} - \boldsymbol{C}(k)\boldsymbol{\rho}\right]\boldsymbol{H}(k) = \boldsymbol{C}(k), \tag{7.27}$$

donde $\boldsymbol{I}$ es la matriz identidad. Por otro lado, tenemos la conexión del factor de estructura estático con la función de correlación total como

$$S_{ij}(k) = \delta_{ij} + \sqrt{\rho_i \rho_j} h_{ij}(k), \tag{7.28}$$

que en notación matricial se ve como

$$\boldsymbol{S}(k) = \boldsymbol{I} + \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{H}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}}, \tag{7.29}$$

si ahora multiplicamos la ecuación (7.25) por la matriz $\sqrt{\boldsymbol{\rho}}$ por la izquierda y derecha, nos queda

$$\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{\mathcal{E}}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}} = \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{\rho}^{-1}\sqrt{\boldsymbol{\rho}} - \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}}. \tag{7.30}$$

Notemos que los elementos de la matriz $\sqrt{\boldsymbol{\rho}} = \delta_{ij}\sqrt{\rho_i}$, por lo cual la primera operación matricial del lado derecho daría como resultado la matriz identidad. Entonces nos queda

$$\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{\mathcal{E}}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}} = \boldsymbol{I} - \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}}. \tag{7.31}$$

Por otro lado, sustituyendo la ecuación (7.27) en (7.29), tenemos

$$\boldsymbol{S}(k) = \boldsymbol{I} + \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\left[\boldsymbol{I} - \boldsymbol{C}(k)\boldsymbol{\rho}\right]^{-1}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}}. \tag{7.32}$$

Ahora procederemos de la siguiente forma multiplicando la última expresión por el término $\left[\boldsymbol{I} - \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\right]$ por la derecha

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{S}(k)\left[\boldsymbol{I} - \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\right] &= \left(\boldsymbol{I} + \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\left[\boldsymbol{I} - \boldsymbol{C}(k)\boldsymbol{\rho}\right]^{-1}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\right)\left[\boldsymbol{I} - \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\right] \\
&= \boldsymbol{I}\left[\boldsymbol{I} - \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\right] + \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\left[\boldsymbol{I} - \boldsymbol{C}(k)\boldsymbol{\rho}\right]^{-1}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\left[\boldsymbol{I} - \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\right] \\
&= \boldsymbol{I} - \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}} + \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\left[\boldsymbol{I} - \boldsymbol{C}(k)\boldsymbol{\rho}\right]^{-1}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}} \\
&\quad - \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\left[\boldsymbol{I} - \boldsymbol{C}(k)\boldsymbol{\rho}\right]^{-1}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}} \\
&= \boldsymbol{I} - \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}} + \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\left[\boldsymbol{I} - \boldsymbol{C}(k)\boldsymbol{\rho}\right]^{-1}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}} \\
&\quad - \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\left[\boldsymbol{I} - \boldsymbol{C}(k)\boldsymbol{\rho}\right]^{-1}\boldsymbol{C}(k)\boldsymbol{\rho}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}} \\
&= \boldsymbol{I} - \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}} + \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\left[\boldsymbol{I} - \boldsymbol{C}(k)\boldsymbol{\rho}\right]^{-1}\left[\boldsymbol{C}(k) - \boldsymbol{C}(k)\boldsymbol{\rho}\boldsymbol{C}(k)\right]\sqrt{\boldsymbol{\rho}} \\
&= \boldsymbol{I} - \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}} + \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\left[\boldsymbol{I} - \boldsymbol{C}(k)\boldsymbol{\rho}\right]^{-1}\left[\boldsymbol{I} - \boldsymbol{C}(k)\boldsymbol{\rho}\right]\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}} \\
&= \boldsymbol{I} - \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}} + \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}} \\
&= \boldsymbol{I}
\end{aligned}$$

$$\therefore S(k) = \left[\boldsymbol{I} - \sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{C}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\right]^{-1} \tag{7.33}$$

Por lo tanto, concluimos que

$$S(k) = \left[\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\boldsymbol{\mathcal{E}}(k)\sqrt{\boldsymbol{\rho}}\right]^{-1} \tag{7.34}$$

Bibliografía

[1] Juárez-Maldonado, R., Arresto dinámico en mezclas coloidales. Doctoral dissertation, Instituto de física Manuel Sandoval Vallarta Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México, 2009.

[2] Hansen, J. y McDonald, I., Theory of Simple Liquids. Academic Press, 2006.

[3] Lázaro-Lázaro, E., Propiedades dinámicas y envejecimiento en líquidos multicomponentes formadores de vidrios. Doctoral dissertation, Instituto de física Manuel Sandoval Vallarta Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México, 2021.

[4] Tavares, J. M., Telo da Gama, M. M., Teixeira, P. I. C., Weis, J. J., y Nijmeijer, M. J. P., "Phase diagram and critical behavior of the ferromagnetic heisenberg fluid from density-functional theory", Phys. Rev. E, vol. 52, pp. 1915–1929, Aug 1995, doi:10.1103/PhysRevE.52.1915.

[5] Schöll-Paschinger, E. y Kahl, G., "Type-iv phase behavior in fluids with an internal degree of freedom", The Journal of Chemical Physics, vol. 123, p. 134508, 10 2005, doi:10.1063/1.2042447.

[6] Chen, X. S. y Forstmann, F., "The demixing and gas–liquid instability of a binary yukawa fluid", The Journal of Chemical Physics, vol. 97, pp. 3696–3703, 09 1992, doi:10.1063/1.462951.

[7] Callen, H., Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. Wiley, 1991.

[8] Köfinger, J., Wilding, N. B., y Kahl, G., "Phase behavior of a symmetrical binary fluid mixture", The Journal of Chemical Physics, vol. 125, p. 234503, 12 2006, doi:10.1063/1.2393241.

[9] Hillert, M., Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis. Cambridge University Press, 2 ed., 2007.

[10] Yeomans-Reyna, L. y Medina-Noyola, M., "Self-consistent generalized langevin equation for colloid dynamics", Phys. Rev. E, vol. 64, p. 066114, Nov 2001, doi:10.1103/PhysRevE.64.066114.

[11] Juárez-Maldonado, R. y Medina-Noyola, M., "Alternative view of dynamic arrest in colloid-polymer mixtures", Phys. Rev. Lett., vol. 101, p. 267801, Dec 2008, doi:10.1103/PhysRevLett.101.267801.

[12] Medina-Noyola, M. y Ramírez-González, P., "Non-equilibrium relaxation and near-arrest dynamics in colloidal suspensions", J. Phys. Condens. Matter, vol. 21, p. 504103, dec 2009.

[13] Peredo-Ortiz, R., Lázaro-Lázaro, E., Medina-Noyola, M., y Elizondo-Aguilera, L. F., "Interference of dynamical arrest, thermodynamic instabilities and energy-scale competition

in symmetric binary mixtures", 2026, https://arxiv.org/abs/2605.14064.

[14] van Konynenburg, P. H. y Scott, R. L., "Critical lines and phase equilibria in binary van der waals mixtures", Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences, vol. 298, pp. 495–540, 12 1980, doi:10.1098/rsta.1980.0266.

[15] J. S. Rowlinson, F. L. Swinton, J. E. B. A. B. y (Auth.), S. D., Liquids and Liquid Mixtures. Butterworth Scientific, 3rd ed., 1982.

[16] Philipse, A. P., "Brownian motion: Elements of colloid dynamics", Undergraduate Lecture Notes in Physics (Springer Nature Switzerland, Cham, 2018), 2018.

[17] Langevin, P., "Sur la théorie du mouvement brownien", Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, vol. 146, pp. 530–533, 1908.

[18] Keizer, J., Statistical thermodynamics of nonequilibrium processes. Springer Science & Business Media, 2012.

[19] McQuarrie, D. A., Statistical Mechanics. New York: Harper & Row, 1973.

[20] Hess, W. y Klein, R., "Generalized hydrodynamics of systems of brownian particles", Advances in Physics, vol. 32, no. 2, pp. 173–283, 1983, doi:10.1080/00018738300101551.

[21] Zepeda-López, J. B. y Medina-Noyola, M., "Waiting-time dependent non-equilibrium phase diagram of simple glass- and gel-forming liquids", The Journal of Chemical Physics, vol. 154, p. 174901, 05 2021, doi:10.1063/5.0039524.

[22] Barrat, J.-L. y Hansen, J.-P., Basic Concepts for Simple and Complex Liquids. Cambridge University Press, 2003.

[23] Sharma, R. y Sharma, K., "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, vol. 89, no. 1, pp. 213–218, 1977, doi:https://doi.org/10.1016/0378-4371(77)90151-0.

[24] Baxter, R. J., "Ornstein–zernike relation and percus–yevick approximation for fluid mixtures", The Journal of Chemical Physics, vol. 52, pp. 4559–4562, 05 1970, doi:10.1063/1.1673684.

[25] DEBENEDETTI, P. G., Metastable Liquids: Concepts and Principles, vol. 1. Princeton University Press, 1996, http://www.jstor.org/stable/j.ctv10crfs5 (visitado el 2026-06-14).

[26] Lehmann, C. H., Geometría analítica. México: Limusa, 1968.

[27] en Mathematical Methods for Physicists (Seventh Edition), pp. 1181–1205, Boston: Academic Press, seventh edition ed., 2013, doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384654-9.00024-4.

[28] Belloni, L., "Inability of the hypernetted chain integral equation to exhibit a spinodal line", The Journal of Chemical Physics, vol. 98, pp. 8080–8095, 05 1993, doi:10.1063/1.464564.

[29] Carretas-Talamante, A. G., Zepeda-López, J. B., Lázaro-Lázaro, E., Elizondo-Aguilera, L. F., y Medina-Noyola, M., "Non-equilibrium view of the amorphous solidification of liquids with competing interactions", The Journal of Chemical Physics, vol. 158, p. 064506, 02 2023, doi:10.1063/5.0132525.

[30] Peredo-Ortiz, R., Lázaro-Lázaro, E., Joaquín-Jaime, O., Medina-Noyola, M., y Elizondo-Aguilera, L., "The nonequilibrium self-consistent generalized langevin equation theory of glasses and gels", Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, vol. 17, no. Volume 17, 2026, pp. 351–373, 2026, doi:https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-100724-073012.

[31] Bhatia, A. B. y Thornton, D. E., "Structural aspects of the electrical resistivity of binary alloys", Phys. Rev. B, vol. 2, pp. 3004–3012, Oct 1970, doi:10.1103/PhysRevB.2.3004.