

Microreología pasiva para procesos fuera de equilibrio termodinámico

Orlando Joaquín Jaime

Asesor

Dr. Magdaleno Medina Noyola

Coasesor

Dr. Ricardo Peredo Ortiz



Instituto de Física
Universidad Autónoma de San Luis Potosí
3 de febrero de 2022

Microreología pasiva para procesos fuera de equilibrio termodinámico by Orlando Joaquín Jaime is licensed under [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/) 

Resumen

Una frontera de la física estadística y de la ciencia de los materiales es la comprensión teórica de las propiedades de los materiales amorfos, como los vidrios, los geles, las espumas sólidas, etc. El problema fundamental que presentan estos materiales extremadamente comunes, es que no se encuentran en estados de equilibrio termodinámico. Por lo tanto, a diferencia de los gases, los líquidos, y los sólidos cristalinos, cuya fenomenología es explicada por la termodinámica clásica y estadística que todo físico conoce, la fenomenología experimental de los sólidos amorfos es en esencia puramente experimental y por muchas décadas ha constituido un misterio para la física estadística convencional. Sólo hasta hace una década surgió una teoría mecánico estadística molecular de las propiedades estructurales y dinámicas de estos materiales. Desafortunadamente, las propiedades que describe esta teoría de no-equilibrio no son las más próximas a las mediciones experimentales, mientras que lo que existe en abundancia son datos experimentales registrados con instrumentos y técnicas mucho más comunes. El mejor ejemplo son las abundantes mediciones de propiedades reológicas y viscoelásticas de estos materiales, las cuales permiten registrar sin ambigüedad sus huellas digitales de no-equilibrio, como son los fenómenos de envejecimiento (o “aging”). En este contexto, el presente trabajo de tesis tiene como objetivo general sentar las bases para la construcción de un puente entre dicha teoría fundamental del comportamiento de estos materiales y su fenomenología experimental, representada por las abundantes mediciones de sus propiedades reológicas. Más concretamente, en esta tesis nos proponemos iniciar el estudio reológico de suspensiones coloidales formadoras de vidrios y geles a partir de la teoría de primeros principios referida como Teoría Autoconsistente de la Ecuación Generalizada de Langevin, en su extensión fuera del equilibrio termodinámico. De la misma manera, hacemos una ampliación a la definición de viscosidad en términos de la correlación del tensor de esfuerzos a una descripción genuinamente fuera de condiciones de equilibrio, creando de esta forma la primera versión del esperado puente entre la teoría NE-SCGLE y la reología experimental. A manera de ejemplo, conectamos la mencionada teoría con la descripción de la respuesta viscosa y elástica de sistemas coloidales formadores de vidrios y geles, logrando una comparación cualitativa satisfactoria entre nuestras predicciones teóricas y los datos experimentales encontrados en la literatura.

Índice general

1. Conceptos generales: estructura y dinámica de sistemas en equilibrio.	11
1.1. Propiedades estructurales	11
1.1.1. Ecuación de Ornstein-Zernike (OZ)	12
1.1.2. Factor de estructura	13
1.1.3. Esfera dura	13
1.2. Propiedades dinámicas	14
1.2.1. Proceso de Ornstein-Uhlenbeck	15
1.2.2. Ecuación Generalizada de Langevin (GLE)	16
1.3. Teoría auto consistente	18
1.3.1. SCGLE	18
2. Propiedades reológicas de sistemas en equilibrio.	21
2.1. Propiedades reológicas en equilibrio	21
2.1.1. Modelo de Maxwell	21
2.1.2. Microreología pasiva y activa	24
2.1.3. Propiedades Viscoelásticas	25
3. Microreología del sistema de esferas duras en equilibrio.	29
3.1. Viscosidad de un sistema coloidal debido a interacciones entre partículas	29
3.1.1. Tratamiento numérico para la obtención del módulo de viscoelasticidad	35
3.1.2. Diferentes regímenes obtenidos	36
3.2. Comparación con experimentos	38
4. Propiedades reológicas fuera de equilibrio	41
4.1. NE-SCGLE	41
4.2. Propiedades viscoelásticas fuera de equilibrio	43
4.2.1. Viscosidad efectiva de corte	43
4.3. Proceso de envejecimiento para un sistema de esferas duras	46
4.3.1. Viscosidad	46
4.3.2. Módulo dinámico de corte	47
5. Conclusiones y perspectivas	51

A. Conceptos generales	53
A.1. Propiedades termodinámicas	53
A.2. Condiciones de equilibrio para $n(\mathbf{r})$	55
A.3. Fluctuaciones térmicas y su covarianza	56
A.4. Propiedades de la GLE	57
B. Propiedades reológicas	59
B.1. Módulo dinámico de corte dependiente del tiempo de espera $G(\omega; t_w)$	59
B.2. Aproximación de $\Delta\eta^*(\tau) \approx \Delta\zeta^*(\tau)$	59
B.3. Demostración de $\Delta\eta(\tau; t_w)$	60
BIBLIOGRAFÍA	65

Índice de figuras

1.1.	La función $g(r)$ describe la variación de la densidad media a partir de una partícula de referencia, esto entre r y $r + dr$	12
1.2.	Factor de estructura estático para un sistema de esferas duras a diferentes fracciones de empaquetamiento ϕ	14
2.1.	Acoplamiento en serie de un muelle con un embolo (disipador de energía). . .	22
2.2.	Representación gráfica de los módulos viscoelásticos del modelo de Maxwell, donde el modulo de almacenamiento se representa con una linea punteada, por otro lado el modulo de disipación o visco se representa con una linea continua.	23
2.3.	Comportamiento fenomenológico general de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ [28].	24
3.1.	A bajas densidades la parte imaginaria de la viscosidad dinámica en las tres curvas tiene la misma forma, pero la SCGLE tiene un pico más alto, en cambio la parte real cruza la parte imaginaria, lo cual en las otras dos teoría no pasa.	30
3.2.	Parte real e imaginaria de $\Delta\eta(\omega)$ en difusión libre, a una fracción de volumen de $\phi = 0,001$	32
3.3.	Como vimos a bajas densidades las teoría auto consistente y MCT se asemejaban bastante, pero conforme aumenta la densidad la teoría SCGLE tanto la parte real e imaginaria se manifiestan a menores frecuencia, muy semejante a la simulaciones, por otro lado MCT no parece tener un cambio significativo.	33
3.4.	En esta gráfica podemos observar el comportamiento de $\Delta\zeta^*(\tau)$ y $\Delta\eta^*(\tau)$ como función del tiempo de correlación, donde las lineas punteadas de color rojo representan el arresto dinámico el cual sucede a una fracción de volumen de $\phi = 0,582$, a diferencia de las otras las cuales pasan de un estado de relajación a otro. Experimentalmente fue demostrado que para un sistema de esferas duras la vitrificación se da a una fracción de volumen de $\phi = 0,58$ [36].	34
3.5.	Comportamiento fenomenológico de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ para diferentes fracciones de empaquetamiento ϕ	36
3.6.	Tiempo de relajación característico τ_M , tal que $G'(\omega) = G''(\omega)$ y tiempo de relajación característico de la parte auto de la función de dispersión intermedia τ_α , esto sucede cuando $F^s = exp(-1)$	38

3.7.	A la izquierda podemos observar el comportamiento fenomenológico para un sistema de esferas suaves a diferentes fracciones de volumen, manteniendo fija la temperatura. En cambio en el lado derecho encontramos la fenomenología para un sistema de esferas duras a diferentes fracciones de volumen.	40
4.1.	Evolución de la viscosidad total del sistema de esferas duras con el tiempo de espera t_w , a una fracción de volumen inicial $\phi_i = 0,4$ hasta ϕ_f , en la cual la NE-SCGLE predice que $\phi_c = 0,582$	47
4.2.	Evolución de los módulos viscoelásticos para la compresión de un sistema de esferas duras.	49
A.1.	Subdivisión de las componentes extensivas del sistema.	55

Introducción

La reología es el estudio de la deformación y flujo de la materia [42]. En la literatura existe una enorme abundancia de datos experimentales medidos con instrumentos y técnicas reológicas. Las propiedades reológicas y viscoelásticas, junto con las propiedades termodinámicas, estructurales, dinámicas y de transporte, han sido siempre de enorme interés para la física. Su medición y entendimiento en términos de los conceptos fundamentales de esta ciencia son cruciales para el desarrollo de tecnologías basadas en estos materiales. Los fundamentos de esta interrelación se han establecido desde hace más de un siglo tratándose de materiales que pueden alcanzar su estado de equilibrio termodinámico, como los gases, los líquidos y los sólidos cristalinos. En increíble contraste, tratándose de materiales como los geles, los vidrios y muchos sólidos amorfos, con los que el ser humano convive cotidianamente, esta interrelación experimento-teoría fundamental no ha podido ser establecida.

La razón de lo anterior es que estos materiales se encuentran atrapados (o “arrestados”) en estados que no maximizan su entropía, por lo que la física estadística ha tenido severas dificultades para identificar los principios físicos fundamentales que gobiernan su comportamiento. Existen diferentes propuestas empíricas para modelar las propiedades de estos materiales, particularmente su viscosidad efectiva [45]. Desafortunadamente, ninguna logra ir más allá de una extensión anclada en la termodinámica irreversible lineal [10], o en teoría de respuesta lineal [8]. Debido a que muchos de estos trabajos tienen como base el concepto de equilibrio termodinámico, resultan sumamente limitados, dada la naturaleza misma de la reología.

Para ampliar un poco más el contexto de las mediciones experimentales, es importante mencionar que el modo tradicional de acceder a la medición de la viscosidad de un sistema coloidal es intrínsecamente invasivo [23, 32], y en consecuencia, fuera del equilibrio termodinámico. Actualmente, sin embargo, existe una variedad de técnicas, las cuales se dividen principalmente en dos ramas: la primera es conocida como *macroreología*, la cual consiste en el estudio y caracterización macroscópica de la respuesta viscosa y elástica de fluidos complejos; la segunda es conocida como *microreología*, la cual parte de la observación y/o manipulación de una partícula de prueba inmersa en el fluido de interés. Así mismo, diferenciamos entre microreología *pasiva* y *activa* dependiendo de si nos limitamos únicamente a observar el desplazamiento de la partícula de prueba (microreología *pasiva*) o si ejercemos una fuerza sobre la misma (microreología *activa*). En cualquier caso, interpretar los innumerables datos empíricos obtenidos con estos enfoques experimentales, en términos de las interacciones moleculares del sistema, ha sido por muchas décadas un formidable reto

mecánico estadístico.

Sin embargo, en el año 2010, en una tesis doctoral desarrollada en este mismo programa de posgrado en física, emergió un novedoso enfoque teórico que logró romper esta severa limitación a condiciones de equilibrio termodinámico, permitiendo describir y predecir las propiedades de estos materiales que no están en equilibrio termodinámico. Esta teoría de no-equilibrio, sin embargo, involucra directamente propiedades estructurales y dinámicas cuya determinación experimental requiere de técnicas muy específicas, de más difícil acceso que las propiedades reológicas y viscoelásticas de estos materiales, las cuales permiten registrar fácilmente y sin ambigüedad los fenómenos de envejecimiento (o “aging”), característicos de los materiales amorfos en estados arrestados. En este contexto, podemos decir que el objetivo general de este trabajo de tesis es sentar las bases para la construcción de un puente que nos permitan estudiar las propiedades reológicas de un líquido en condiciones genuinas fuera del equilibrio termodinámico, a partir de la teoría de primeros principios referida como Teoría Autoconsistente de la Ecuación Generalizada de Langevin de no-equilibrio (NE-SCGLE) [43].

El aporte de este trabajo consistirá en poner en marcha un esfuerzo de largo plazo hacia la la reformulación del estudio tradicional de la microreología *pasiva*, desde una perspectiva de la termodinámica fuera del equilibrio. Para ello, extendemos la definición de la viscosidad de un líquido en términos de las correlaciones de las componentes del tensor de esfuerzos [25], y utilizamos la mencionada teoría de la NE-SCGLE [38, 37].

Los sistemas coloidales con una alta densidad de partículas exhiben una gran diversidad de comportamientos en sus propiedades reológicas [25, 42]. Este tipo de sistemas se conocen como materiales viscoelásticos y se encuentran en nuestro día a día. Ejemplo de ellos son pinturas, tintas, recubrimientos, alimentos, pegamentos, pastas, latex, solventes, celulosa, y un gran etcétera. A pesar de lo comunes que son, muchos de estos sistemas no pueden ser descritos por la termodinámica de equilibrio, debido a que se encuentran en constante cambio desde el momento de su preparación.

La viscosidad de estos materiales es una de las características de más fácil acceso desde una perspectiva macroscópica, la cual nos proporciona una primera noción del estado de agregación de cualquier tipo de sistema. Por definición, dicha propiedad es una medida de la resistencia de un fluido al cambio provocado por la aplicación de un esfuerzo o tensión. Un experimento sumamente sencillo que podemos realizar es el colocar una muestra del material entre las yemas de un par de dedos y frotar una contra la otra. Materiales como el aceite de cocina ofrecerá menos resistencia que la miel. Así mismo, el gel desinfectante que usamos diariamente, resulta mas sencillo de aplicar si la temperatura ambiente es más elevada. Éstas características tienen su origen físico en las interacciones entre las partículas que componen al sistema, las cuales juegan un papel fundamental. De dichas interacciones se desprenden propiedades como la cohesión y la adhesión. En consecuencia, la experiencia diaria nos indica que la viscosidad de un material depende de diferentes propiedades físicas como el tipo de componentes, la densidad o la temperatura del mismo.

Existe toda una industria dedicada únicamente en la caracterización viscosa y elástica de diferentes materiales de uso cotidiano [53]. La industria de polímeros, pinturas o alimentos

tienen especial interés en este tipo de estudios debido a que durante los procesos de control de calidad, la viscosidad de un producto puede proporcionar información asociada al tiempo de vida del mismo [53, 50]. Si bien estas técnicas están sumamente estandarizadas, no dejan de ser técnicas invasivas que de alguna manera alteran el estado del material [53]. Este tipo de mediciones se realizan a partir de reómetros sumamente sofisticados y laboratorios como Anton paar, Eralytics o Grabner Instruments aprovechan este enorme mercado. Un reómetro típico funciona a partir de dos piezas: la primera es una cámara contenedora del material y la segunda es un elemento giratorio. Al tener un control sobre la torca que el elemento giratorio ejerce sobre el material, este transmite un momento a la cámara contenedora y en función del desplazamiento angular podemos estimar la viscosidad a partir de una relación de estrés-deformación. Dependiendo de la configuración del experimento podemos caracterizar diferentes propiedades del material. Estos experimentos están diseñados para reflejar propiedades macroscópicas efectivas del material y existe toda una colección de metodologías, tecnologías y protocolos para una caracterización una vez que **el material ha sido fabricado**. En consecuencia, para intentar modificar alguna propiedad en particular del material termina siendo una búsqueda *a prueba y error*.

Estratégicamente siempre es valioso tener la capacidad de **modificar** las propiedades de un material como función de los componentes del mismo. Para esto se requiere una formulación teórica de primeros principios que capture la fenomenología de un problema fuera del equilibrio termodinámico, la cual tome en cuenta a las interacciones entre las partículas del mismo y derivar propiedades de transporte que puedan ser medidas en un laboratorio.

En este sentido, la *Teoría Autoconsistente de la Ecuación Generalizada de Langevin*, o SCGLE por sus siglas en inglés, proporciona un marco teórico que parte de la teoría de fluctuaciones de Onsager-Machlup [6], y su extensión a procesos fuera del equilibrio (NE-SCGLE) [37, 38], estudia entre otras cosas, los procesos de solidificación y envejecimiento de sistemas coloidales [40]. Desafortunadamente, hasta el presente, esta teoría no se ha aplicado a la descripción de propiedades reológicas, a pesar que una de las propiedades centrales en la misma es la movilidad de las partículas del sistema coloidal, la cual está íntimamente relacionada con la viscosidad efectiva. Esto, por otra parte, sí ha sido logrado por otra teoría de propiedades dinámicas, llamada teoría de acoplamiento de modos, o mode coupling theory (MCT) [26]. Sin embargo, esta teoría está limitada a describir solo propiedades de sistemas en equilibrio.

Dado que es precisamente esa limitación la que la teoría NE-SCGLE ha logrado remover, resulta muy tentador explorar la posibilidad de aplicar esta teoría de no-equilibrio, a la descripción y predicción de propiedades reológicas de sistemas en estados arrestados que no están en equilibrio, como los vidrios y los geles. Esto permitiría aportar una interpretación teórica microscópica basada en principios físicos fundamentales, de las abundantes mediciones experimentales empíricas, generadas hasta ahora por métodos de ensayo y error. La motivación fundamental de la presente tesis es, por lo tanto, la posibilidad de construir un puente entre la frontera de la física teórica que representa la teoría NE-SCGLE, y la frontera de la ciencia e ingeniería de los materiales amorfos fuera de equilibrio, representada en esa

riqueza de información fenomenológica de sus propiedades reológicas.

Por lo tanto, el objetivo general de este trabajo de tesis es sentar las bases para el estudio de primeros principios de la microreología de un líquido formador de vidrios y geles, en condiciones genuinas fuera del equilibrio termodinámico, a partir de la teoría NE-SCGLE de los procesos irreversibles y del arresto dinámico [43]. De manera concreta, en esta tesis derivamos expresiones analíticas generales para la descripción de propiedades reológicas y viscoelásticas de tales sistemas, basadas en la teoría NE-SCGLE. Así mismo, en esta tesis presentamos los primeros resultados de la aplicación de estas expresiones, e iniciamos su comparación con los correspondientes datos experimentales.

Para esto, en este trabajo de tesis se hace una revisión de la teoría NE-SCGLE, la cual se adapta para hacer una descripción de la microreología de un sistema coloidal. Los siguientes capítulos están organizados de la siguiente manera: El primer capítulo está estructurado para darnos una inmersión a los conceptos de teoría de líquidos tales como la ecuación de Orstein-Zernike [13], el factor de estructura para esferas duras, las cuales pertenecen a propiedades estáticas, por otro lado tenemos las propiedades dinámicas como lo es la ecuación Langevin, todo esto con el objetivo de sentar las bases para la teoría de la SCGLE; en el segundo capítulo abordaremos conceptos fundamentales acerca de las propiedades reológicas con la intención de familiarizarnos con dichas propiedades, todo esto a partir del modelo más simple que podemos encontrar en la literatura; en el tercer capítulo se reporta una comparativa entre las teorías SCGLE, MCT y simulaciones de dinámica Browniana [26, 18]. Además se reporta el comportamiento fenomenológico de los módulos viscoelásticos, el cual comparamos con experimentos obteniendo resultados satisfactorios; en el capítulo 4 nos adentraremos en la teoría de la NE-SCGLE. La cual nos permitirá acceder a estados de la reología fuera de equilibrio. Posteriormente reportaremos la viscosidad de un sistema genuinamente fuera de equilibrio, la cual nunca había sido reportada en un modelo de primeros principios. A manera de ejemplo reportamos el análisis de la microreología para un proceso de compresión de esferas duras en la viscosidad, así como el envejecimiento para los módulos viscoelásticos, en el cual solo reportamos la fenomenología del sistema; finalmente en el capítulo cinco cerramos nuestra discusión con algunas conclusiones y perspectivas a futuro.

Capítulo 1

Conceptos generales: estructura y dinámica de sistemas en equilibrio.

Para tener un mejor entendimiento sobre el tema de interés, es necesario conocer más acerca del sistema físico en el cual se estará trabajando. Por lo que es necesario introducir propiedades estructurales estáticas, las cuales se usaran como condiciones iniciales para la teoría auto consistente. Por lo que empezaremos hablando de la ecuación de Ornstein-Zernike [13], con la cual podremos derivar el factor de estructura. Además usaremos la solución analítica de Wertheim [11], la cual sera de ayuda más adelante. De esta manera dejaremos un camino bien establecido para adentrarnos más en las propiedades dinámicas, por ello empezaremos hablando del proceso de Ornstein-Uhlenbeck [15], lo cual nos introducirá conceptos matemáticos útiles para nuestra discusión; ya que nos familiaricemos con estos conceptos estaremos listos para hablar sobre la ecuación de Langevin así como su ecuación generalizada, y por ultimo y mas importante la teoría fuera de equilibrio de la ecuación generalizada de Langevin auto consistente (NE-SCGLE).

1.1. Propiedades estructurales

Uno de los elementos clave de la NE-SCGLE es el factor de estructura estático, y existen diferentes metodologías para tener acceso a este dependiendo del sistema de interés. Estas incluyen mediciones directas a partir de técnicas de dispersión de luz o simulaciones por computadora [35, 27], métodos numéricos para resolver la ecuación de OZ [13], o soluciones analíticas que parten de una serie de aproximaciones [10]. Dependiendo del grado de precisión que se requiera para el estudio de líquido podemos optar por cualquiera de los métodos mencionados. Sin pérdida de generalidad, utilizaremos la solución analítica a la ecuación de Ornstein-Zernike que proviene de la aproximación de Percus-Yevick para un sistema de esferas duras.

1.1.1. Ecuación de Ornstein-Zernike (OZ)

En el año de 1914 Ornstein y Zernike introducen una relación fundamental para la teoría de líquidos en equilibrio y esta mide las correlaciones entre las posiciones de sus componentes moleculares [13]. Dicha relación calcula la función de correlación directa entre partículas $c(r)$ y la función de correlación total $h(r)$. Estas cantidades están relacionadas con la función de distribución radial de dos partículas $g^{eq}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, la cual es una medida del perfil de densidades respecto de alguna partícula del sistema. Otra lectura común que se hace a esta función es que indica una probabilidad condicional de encontrar una partícula en \mathbf{r} y otra \mathbf{r}' , podemos ver un ejemplo en la figura 1.

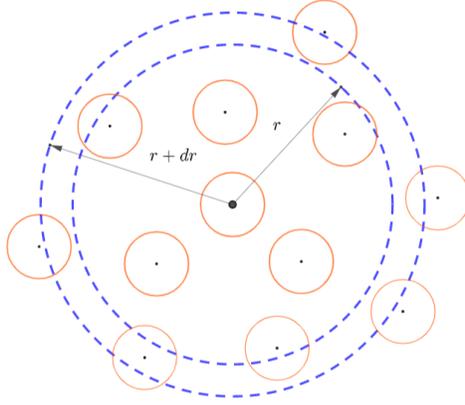


Figura 1.1: La función $g(r)$ describe la variación de la densidad media a partir de una partícula de referencia, esto entre r y $r + dr$.

Para poder determinar la ecuación de OZ es necesario escribir el segundo momento o covarianza de las fluctuaciones a la densidad respecto a un valor estacionario $\sigma^{eq}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, la cual está directamente relacionada con la función de distribución par a partir de

$$\sigma^{eq}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n^{eq}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + n^{eq}(\mathbf{r})n^{eq}(\mathbf{r}')[g^{eq}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1]. \quad (1.1.1)$$

Al combinar dicha relación junto a una colección de consideraciones termodinámicas (A.3.1) - (A.3.3)(discutidas en el apéndice A), se obtiene la ecuación integral de OZ

$$h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int d\mathbf{r}'' c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')n^{eq}(\mathbf{r}'')h(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \quad (1.1.2)$$

donde $h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g^{eq}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1$, es la función de correlación total y $c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv c^{(2)}[\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n, T]$.

Para sistemas espacialmente homogéneos e isotrópos estas relaciones se simplifican considerablemente, la dependencia espacial es únicamente función de la separación entre las partículas, es decir, $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$. Con esto, el perfil de densidades es uniforme, $n^{eq}(\mathbf{r})$ ya no depende espacialmente de \mathbf{r} , de tal manera que $n^{eq}(\mathbf{r}) = n = N/V$. Con estas consideraciones la ecuación de OZ toma un aspecto mas familiar

$$h(r) = c(r) + n \int d\mathbf{r}' c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(r') \quad (1.1.3)$$

el cual será de especial interés en la sección siguiente.

1.1.2. Factor de estructura

Para resolver la ecuación de OZ es necesario añadir una cerradura, en particular, la cerradura de Percus-Yevick

$$\begin{aligned} h(r) &= -1 & \text{para } r < \sigma \\ c(r) &= 0 & \text{para } r > \sigma \end{aligned}$$

la cual es de suma utilidad para completar el sistema de ecuaciones de dos variables $h(r)$ y $c(r)$. Escritos en términos de la transformada de Fourier, la ecuación (1.1.2) se reduce a

$$h(k) = c(k) + nh(k)c(k) \quad (1.1.4)$$

de esta ecuación (1.1.4), se obtiene el factor de estructura estático, $S(k) = 1 + nh(k)$, o como comúnmente se denota,

$$S(k) = \frac{1}{1 - nc(k)} \quad (1.1.5)$$

esta forma funcional es la que utilizaremos como entra termodinámica dentro del marco teórico de la SCGLE.

1.1.3. Esfera dura

En el año de 1963 M. S. Wertheim [10], desarrollo una solución analítica para el factor de estructura usando el modelo de esferas duras (HS) con la cerradura de Percus-Yevick (PY) [33], este modelo es uno de los más usados en teoría de líquidos y es con el que nosotros trabajaremos posteriormente. Utilizaremos esta solución que resulta suficiente para mostrar la capacidad predictiva de la SCGLE [40]. La solución que planteo Wertheim esta dada por un potencial par entre partículas, la cual tiene la siguiente estructura,

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$

donde $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ es la distancia que existe entre las partículas, haciendo el cambio de variable $x = r/\sigma$, da como resultado la siguiente ecuación analítica a la ecuación de Percus-Yevick,

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

donde las constantes van a estar dadas en función de la fracción de volumen $\phi = \frac{\pi}{6}\sigma^3 n$ y siendo n la densidad de partículas,

$$\begin{aligned}\alpha &= -\frac{(1+2\phi)^2}{(1-\phi)^4} \\ \beta &= 6\phi\frac{(1-\frac{\phi}{2})^2}{(1-\phi)^4} \\ \gamma &= 0 \\ \delta &= -\phi\frac{(1+2\phi)^2}{(1-\phi)^4}.\end{aligned}\tag{1.1.6}$$

Cabe mencionar que para obtener este resultado fueron necesarias las funciones de correlación determinadas por OZ. Para poder determinar el factor de estructura es necesario calcular la transformada de Fourier de $c(x)$,

$$c(k) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} c(r).\tag{1.1.7}$$

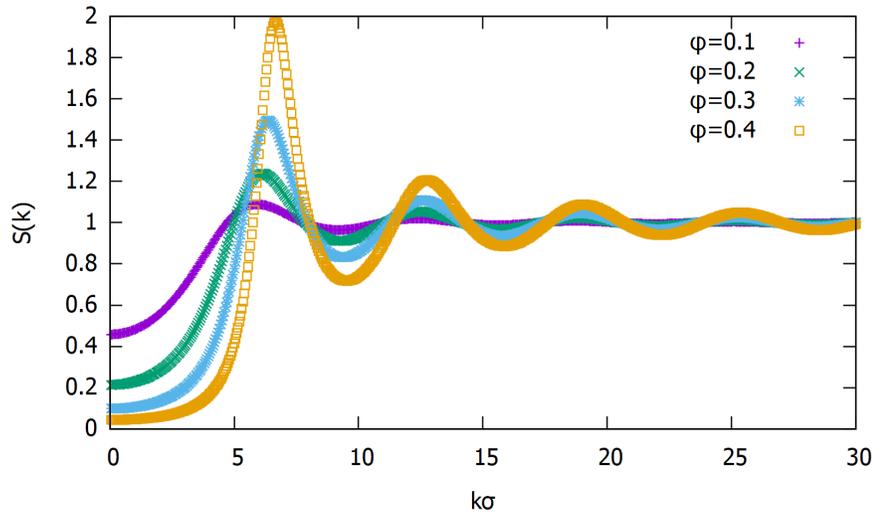


Figura 1.2: Factor de estructura estático para un sistema de esferas duras a diferentes fracciones de empaquetamiento ϕ .

1.2. Propiedades dinámicas

En 1827 el botánico escocés Robert Brown con ayuda de un microscopio observó el comportamiento de partículas de polen en agua, sus resultados mostraron el movimiento de amoloplastos y esferosomas de forma irregular y que hoy en día conocemos como movimiento

Browniano [13]. No fue hasta el año de 1905 cuando Einstein [7], explico este fenómeno en términos de la interacción de las moléculas de agua con las micromoléculas de polen. Esto fue verificado experimentalmente por Jean Perrin en 1908 y fue un paso importante para la descripción atómica de la materia [1]. Este mismo año P. Langevin presento un método alterno al presentado por Einstein para la descripción del movimiento Browniano [24]. Langevin propuso una solución basada en la segunda ley de Newton, esta ecuación es bien conocida y se puede escribir como,

$$M \frac{dv(t)}{dt} = -\zeta v(t) + f(t) \quad (1.2.1)$$

esta ecuación constituye uno de los modelos fenomenológicos más simples de movimiento aleatorio de una partícula Browniana. El primer termino representa la fricción de la partícula Browniana con el líquidos portador, mientras que el segundo es un una fuerza de naturaleza totalmente estocástica. En la teoría clásica de fluidos $f(t)$ es postulado como un proceso de Wiener [15]. En escénica, la generalización de este tipo de procesos nos lleva a una descripción más completa de los fenómenos presentes en la naturaleza. La ecuación (1.2.1) a sido de enorme relevancia no solo en física, sino también campos como economía [12], genética [39] o sociología [44]. En el área de la física a sido de gran relevancia ya que dio lugar para desarrollar teorías más complejas a partir de este simple modelo. La generalización de este modelo fue llevada a cabo por Onsager y Machlup en una serie de trabajos desde 1935 hasta 1956 [5, 6]. Esta serie de trabajos ha sido de suma importancia para el desarrollo de diferentes proposiciones para extender los conceptos de la termodinámica a escenarios fuera del equilibrio [15, 9]. La NE-SCGLE es uno de estos esfuerzos que ha sido fuertemente inspirado por el libro de Joel Kaizer [15].

1.2.1. Proceso de Ornstein-Uhlenbeck

Para un proceso de OU [2], consideraremos un vector (columna) $\mathbf{a}(t)$ con N-componentes, todas las componentes son variables aleatorias $a_i(t)$ (con $i=1,2,3,\dots,N$) que dependen del tiempo. Este vector cumple con las condiciones iniciales $\bar{a}^0(t=0) = a^0 = cte$ y $\bar{a}^{ss} = \bar{a}^0(t \rightarrow \infty)$, donde "ss", se refiere a estados estacionarios. Lo más relevante para nuestro presente propósito es definir un proceso estocástico de OU en términos de el ensamble estacionario constituido por todas las posibles *realizaciones* de el proceso estocástico, el cual corresponde a todas las posible soluciones de una ecuación diferencial estocástica lineal con ruido aditivo para las fluctuaciones $\delta\mathbf{a}(t) \equiv \mathbf{a}(t) - \bar{\mathbf{a}}^{ss}$. Estas ecuación diferencial puede ser escrita como:

$$\frac{d\delta\mathbf{a}(t)}{dt} = \mathcal{H} \circ \delta\mathbf{a}(t) + \mathbf{f}(t) \quad (1.2.2)$$

Con \mathcal{H} siendo una matriz de relajación de $N \times N$, el símbolo \circ , es el producto interno esto implica la suma (o integral) bajo la especie en común y la posición de los índices y $\mathbf{f}(t)$ un vector con N-componentes siendo un ruido blanco, i.e., un proceso estocástico, estacionario y gaussiano, donde su valor esperado es cero:

$$\overline{\mathbf{f}(t)} = 0 \quad (1.2.3)$$

Y delta correlacionado, i.e., tal que:

$$\overline{\mathbf{f}(t)\mathbf{f}^\dagger(t')} = \gamma 2\delta(t - t'). \quad (1.2.4)$$

Donde la barra superior indica el promedio sobre todas las posibles realizaciones del ruido $\mathbf{f}(t)$. Asumiendo que la condición inicial $\delta a(0)$ es una variable aleatoria, independiente del ruido, $\overline{\mathbf{f}(t)\delta a^\dagger(t)} = 0$. El proceso estocástico $\delta a(t)$ puede demostrarse que es gaussiano, markoviano (cuando hablamos de un proceso de Markov nos referimos a un proceso el cual no depende de procesos anteriores o en otras palabras que no tiene memoria y solo depende del proceso actual) y estacionario, i.e., para ser un proceso de OU. Con esta introducción uno puede derivar sencillamente las propiedades más relevantes, tales como la ecuaciones deterministas de la evolución del tiempo para $\bar{a}^0(t)$ y $\sigma(t)$ las cuales podemos encontrar en el trabajo por publicar de M. Medina Noyola [54], y además encontraremos una lista de las propiedades más relevantes de un proceso de OU.

Una segunda aplicación de este modelo, nos describe la base principal de la teoría de Onsager [3, 4], en la cual hace una descripción de las leyes termodinámicas irreversibles lineales. Lars Onsager postulo la universalidad de la relación lineal entre la velocidad de cambio en el tiempo, $J_i \equiv (da_i(t)/dt)$ de las variables termodinámicas extensivas $a_i(t)$ ($1 \leq i \leq \nu$) (J_i también es conocido como flujo), y las fuerzas termodinámicas, i.e., $\Delta F_j(t) = F_j(t) - F_j^{eq}$ de la variable intensiva conjugada $F_j(t)$ donde F_j^{eq} es su valor de equilibrio. Estas relaciones lineales pueden ser escritas de una manera más elegante usando la siguiente notación, $\mathcal{J} = \mathcal{L} \cdot \Delta \mathbf{F}(t)$, por lo que si tomamos en cuenta todas sus componentes esta relación puede ser escrita como,

$$\frac{da_i(t)}{dt} = \sum_{1 \leq j \leq \nu} \mathcal{L}_{ij} \Delta F_j(t) \quad (1.2.5)$$

donde la matriz de proporcionalidad \mathcal{L} es la matriz de Onsager con coeficientes cinéticos \mathcal{L}_{ij} . Para ese tiempo, muchos ejemplos de leyes fenomenológicas de transporte, tales como la ley de Fick de difusión o la ley de Fourier de la propagación de calor, habían sido experimentalmente bien establecidas. Por lo que en el año de 1968 Onsager fue galardonado por el premio novel en química, por el descubrimiento de las relaciones reciprocas que llevan su nombre, las cuales son fundamentales para los procesos termodinámicos irreversibles.

1.2.2. Ecuación Generalizada de Langevin (GLE)

Es necesario tener un mejor entendimiento acerca de lo que es el modelo de Langevin, por lo que a continuación, explicaremos brevemente el aspecto físico con el cual se desarrollo y pasar directamente al modelo matemático de la ecuación generalizada de Langevin. Para ello empezaremos utilizando los siguientes argumentos: la velocidad condicionada $\bar{\mathbf{V}}(t)$ (o velocidad media macroscópica observada) obedece la misma ecuación que gobierna el movimiento macroscópico de las partículas bajo la influencia de la resistencia la fricción de el solvente $\mathbf{R}[\bar{\mathbf{V}}(t)]$.

$$M \frac{d\bar{\mathbf{V}}(t)}{dt} = -\zeta \mathbf{R}[\bar{\mathbf{V}}(t)] \quad (1.2.6)$$

Donde M es la masa de la partícula y $\mathbf{R}[\bar{\mathbf{V}}(t)]$ es la funcional dependiente en la velocidad $\mathbf{V}(t)$ (es la velocidad instantánea de la partícula la cual podemos escribir como la suma de dos términos, $\mathbf{V}(t) = \bar{\mathbf{V}}(t) + \delta\mathbf{V}(t)$, donde $\delta\mathbf{V}(t)$ son las fluctuaciones térmicas instantáneas alrededor de su promedio), en general esta funcional no es lineal. Sin embargo, es aproximadamente lineal, $\mathbf{R}[\bar{\mathbf{V}}(t)] \approx -\zeta \bar{\mathbf{V}}(t)$, donde ζ es el coeficiente de fricción de la partícula, por lo que estas condiciones nos lleva a una ecuación de relajación para la velocidad condicionada $\bar{\mathbf{V}}(t)$,

$$M \frac{d\bar{\mathbf{V}}(t)}{dt} = -\zeta \bar{\mathbf{V}}(t) \quad (1.2.7)$$

las solución a esta ecuación es, $\bar{\mathbf{V}}(t) = \exp[-(\zeta/M)t] \bar{\mathbf{V}}(t=0)$, la cual a tiempos muy largos se desvanece, $\bar{\mathbf{V}}^{ss} \equiv \bar{\mathbf{V}}(t \rightarrow \infty) = \mathbf{0}$, esta condición nos dice que las partículas coloidales y el solvente están en equilibrio térmico. Con esto en mente tenemos que la fluctuaciones térmicas, $\delta\mathbf{V}(t) = \mathbf{V}(t) - \bar{\mathbf{V}}^{ss} = \mathbf{V}(t)$, ahora podemos identificar la ecuación de Langevin,

$$M \frac{d\mathbf{V}(t)}{dt} = -\zeta \mathbf{V}(t) + \mathbf{f}(t) \quad (1.2.8)$$

en la cual se añadió el termino $\mathbf{f}(t)$, este termino representa la fuerza fluctuante térmica aleatoria ejercida por el solvente, este termino debe de ser indistintamente positivo o negativo y con magnitud tal que mantenga la agitación de la partícula, que la resistencia viscosa detendría sin ella, una manera física intuitiva empleada por Langevin es asumir que $\mathbf{f}(t)$, es estacionaria y un ruido δ -correlacionado.

Hoy en día podemos usar la infraestructura matemática vista en las secciones anteriores para describir la teoría de Langevin mas eficientemente. Por ejemplo si nosotros suponemos que $\mathbf{V}(t)$ constituye un proceso de OU con $\bar{\mathbf{V}}^{ss} = \bar{\mathbf{V}}^{eq} = \mathbf{0}$, y especificando que la matriz de relajación es diagonal $\mathcal{H} = -(\zeta/M)\mathbf{I}$ y la covarianza estacionario $\sigma^{ss} = \overline{\mathbf{V}(t)\mathbf{V}(t)}$, proporcionada por el teorema de equipartición de termodinámica estadística en equilibrio, $\overline{\mathbf{V}(t)\mathbf{V}(t)} = (k_B T/M)\mathbf{I}$

Para la ecuación generalizada de Langevin, la suposición de que $\mathbf{f}(t)$ sea un ruido blanco puede ser una limitación altamente restrictiva e innecesaria. Muchos procesos no pueden ser descritos por la ecuación (1.2.2), ya que los procesos exhiben efectos de memoria. Por lo que es necesario definir una nueva ecuación estocástica lineal mas general la cual incluya efectos de memoria la cual podemos escribir como,

$$\frac{d\delta\mathbf{a}(t)}{dt} = \int_0^t dt' \mathbf{H}(t-t') \cdot \delta\mathbf{a}(t') + \mathbf{f}(t) \quad (1.2.9)$$

donde nuevamente consideramos que $\mathbf{a}(t)$ es un proceso estocástico y esta definido por el conjunto estacionario de las soluciones para las fluctuaciones $\delta\mathbf{a} \equiv \mathbf{a}(r) - \bar{\mathbf{a}}^{ss}$, de una ecuación lineal estocástica. Además $\mathbf{H}(r-r')$ es una función matricial de $N \times N$ y con ruido aditivo

$\mathbf{f}(t)$ asumiendo que no necesariamente sea Gaussiano y δ correlacionado, pero necesariamente estacionario y con media cero $\overline{\mathbf{f}(t)} = \mathbf{0}$ y la función de correlación temporal esta dada por,

$$\overline{\mathbf{f}(t)\mathbf{f}^\dagger(t')} = \mathbf{\Gamma}(t - t') \quad (1.2.10)$$

esta función generalmente tiene una forma diferente a $\gamma 2\delta(t - t')$. Por ultimo asumiremos que el ruido $\mathbf{f}(t)$ no esta correlacionado con la condición inicial, $\overline{\mathbf{f}(t)\delta\mathbf{a}(0)} = 0$. De el conjunto de las condiciones anteriores podemos escribir el proceso estacionario $\delta\mathbf{a}(t)$ y determinar sus principales propiedades [16]. Las cuales podemos encontrar en el apéndice A.

1.3. Teoría auto consistente

La descripción de las propiedades dinámicas de suspensiones coloidales es un problema de interés frecuente tanto experimentalmente como teóricamente, por ejemplo podemos encontrar propiedades como el coeficiente de difusión, viscosidad, entre otro tipo de propiedades, dado que no es posible describir estas propiedades a partir de RTF, es necesario adentrarnos a teorías en las cual puedan describir este tipo de fenomenología. No fue sino hasta el siglo pasado que nacieron teorías pioneras como la teoría de acoplamiento de modos o pos sus ciclas en ingles MCT [34, 46]. Este tipo de teorías nos permite estudiar las propiedades dinámicas de los líquidos en equilibrio, la cual es capaz de determinar los limites en el espacio de estados del sistema entre la región fluida termodinámicamente estable y la región dinámica arrestada (con arresto dinámico nos referimos a las propiedades que se quedan en el mismo estado y no pueden salir de el). En ambas teorías MCT como SCGLE ambas se enfocan en determinar funciones de Van Hove $G(r, t) = V\overline{\delta n(\mathbf{r}', 0)\delta n(\mathbf{r}, t)}$ (con $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$) de un fluido Browniano, es más común encontrarnos con su transformada de Fourier, la cual es mas conocida como la función de dispersión intermedia (FDI). Ya que esta función contiene en principio toda la información dinámica de un sistema en suspensión en equilibrio. Cabe mencionar que la FDI es diferente para MCT que para SCGLE, esto es debido al hecho de que MCT parte de un Hamiltoniano con el cual se construye las propiedades dinámicas en cambio SCGLE parte del modelo matemático de fluctuaciones de OM que se derivo a partir de la fenomenología. El estudio de SCGLE presenta un esquema teórico auto-consistente que nos permite calcular $F^{eq}(k, t)$ y su contra parte auto o *self* $F_s^{eq}(k, t)$, dada las interacciones efectivas de un potencial par $u(r)$ entre partículas coloidales y las correspondientes propiedades estructurales en equilibrio.

1.3.1. SCGLE

En el año 2000 L. Yeomans y M. M. Noyola [30, 31], determinaron una función de memoria en términos de la composición estructural de un sistema coloidal, la cual se puede escribir como,

$$\Delta\zeta^{*eq}[\tau; \rho, T] = \frac{\Delta\zeta}{\zeta^0} = \frac{D_0}{24\pi^3 n} \int d\mathbf{k} k^2 \left[\frac{S^{eq}(k; \rho, T) - 1}{S^{eq}(k; \rho, T)} \right] F^{eq}(k, \tau) F_s^{eq}(k, \tau) \quad (1.3.1)$$

donde $\Delta\zeta^{*eq} = \Delta\zeta/\zeta^0$ es una función adimensional con ζ^0 siendo el coeficiente de fricción de la partícula trazadora en ausencia de interacciones directas y $\Delta\zeta$ es la función de fricción que describe los efectos de interacción directa en el movimiento Browniano de la partícula trazadora y $D_0 = k_B T/\zeta^0$ es el coeficiente de difusión libre de cada partícula. Por lo que podemos escribir a hora de una manera mas compacta, usando la transformada de Laplace para encontrar $F^{eq}(k, z)$ y $F_s^{eq}(k, z)$, por lo que

$$F^{eq}(k, z) = \frac{S(k)}{z + \frac{k^2 D_0 S^{-1}(k)}{1 + \lambda(k) \Delta\zeta^*(z)}} \quad (1.3.2)$$

$$F_s^{eq}(k, z) = \frac{1}{z + \frac{k^2 D_0}{1 + \lambda(k) \Delta\zeta^*(z)}} \quad (1.3.3)$$

donde $\lambda(k)$ es una función de interpolación,

$$\lambda(k) \equiv \frac{1}{1 + \left(\frac{k}{k_c}\right)^2} \quad (1.3.4)$$

siendo k_c un parámetro determinado empíricamente por lo que para este trabajo estaremos usando $k_c = 1,305(2\pi)/\sigma$, con σ el diámetro de la coraza dura. Con las ecuaciones (1.3.1), (1.3.2) y (1.3.3) a hora tenemos un sistema de ecuaciones auto-consistentes cerrado para $\Delta\zeta^{*eq}$, $F^{eq}(k, z)$ y $F_s(k, z)$.

En esencia, la SCGLE estudia el movimiento de una partícula que denominamos como *trazadora* y a partir de esta es posible obtener herramientas para describir la relajación estructural de líquidos formadores de vidrios. En el siguiente capítulo iniciamos nuestra discusión de las propiedades reológicas de un sistema coloidal con el propósito de familiarizarnos tanto con el lenguaje utilizado por la gente interesada en reología como para construir herramientas conceptuales que nos permitan interpretar de manera adecuada los resultados obtenidos.

Capítulo 2

Propiedades reológicas de sistemas en equilibrio.

2.1. Propiedades reológicas en equilibrio

En esta secciones abordaremos conceptos fundamentales acerca de las propiedades reológicas, tales como tensión cortante, viscosidad de corte, entre otras cosas. El objetivo de este capitulo es inducirnos a partir de uno de los modelos más básicos, es conocido como modelo de Maxwell, el cual presenta por separado las propiedades viscosa y elástica de un solido. Una vez inducidos en dichas propiedades, nos adentraremos en el trabajo realizado por Nägele y Banchio [26].

2.1.1. Modelo de Maxwell

Para poder introducir algunos conceptos asociados a las propiedades viscoelásticas, vamos a trabajar con el modelo de sólido de Maxwell, el cual describe desde una perspectiva macroscópica la respuesta de un elemento diferencial de volumen ante un esfuerzo externo. Este modelo asigna a cada elemento diferencial de un sólido un sistema compuesto por un resorte (el cual representa la capacidad de restitución del material) y un amortiguador (el cual representa la capacidad del sistema para disipar energía). Dependiendo de cómo se dispongan este resorte y amortiguador obtendremos diferentes versiones del modelo [28]. Originalmente en el modelo de Maxwell se colocan dichos elementos en serie como se muestra en la figura 2.1.

En términos de un esfuerzo σ y una deformación ε , la capacidad restitutiva obedecerá la ley de Hooke $\sigma_1 = E\varepsilon_1$ donde E es constante de resorte y la capacidad de disipación estará dada por una relación de fricción $\sigma_2 = \eta d\varepsilon_2/dt$ donde η es la viscosidad del amortiguador. Debido a que las componentes del modelo se colocan en serie decimos que la deformación total que se provoca en el sistema completo es la suma de ambas deformaciones $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$, mientras que el esfuerzo de mantiene constante para todo el sistema $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$. Con este par de relaciones podemos escribir lo siguiente,

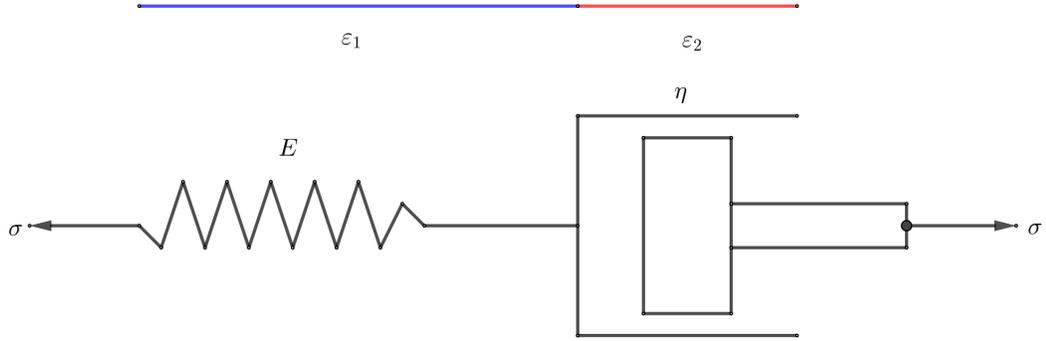


Figura 2.1: Acoplamiento en serie de un muelle con un embolo (disipador de energía).

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt} \quad (2.1.1)$$

calculando la derivada temporal para la componente elástica y despejando de la componente viscosa obtenemos,

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma_1}{dt} + \frac{1}{\eta} \frac{d\sigma_2}{dt} \quad (2.1.2)$$

esta relación se puede reescribir como una ecuación integral de la forma

$$\sigma(t) = E\varepsilon(t) + E \int_0^t \exp\left[-\frac{E}{\eta}(t-t')\right] \frac{d\varepsilon}{dt'} dt', \quad (2.1.3)$$

escrito de esta forma, tenemos una dependencia de la respuesta del material en términos del tipo de estímulo al que se encuentra sujeto. Se define el módulo viscoelástico $G(t)$ a partir de la relación

$$\sigma(t) = E\varepsilon(t) + \int_0^t dt' G(t-t') \frac{d\varepsilon}{dt'} \quad (2.1.4)$$

siempre que se practique un **esfuerzo oscilatorio**. De esta forma para un esfuerzo de la forma $\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$ se espera una deformación de la forma $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$ donde ω es la frecuencia con que se deforma al material y δ la fase entre el estímulo y la respuesta del material. En términos de la frecuencia de deformación ω el módulo de viscoelasticidad es una cantidad compleja $G(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ donde

$$G'(\omega) = \frac{(\tau\omega)^2}{(\tau\omega)^2 + 1} E \quad (2.1.5)$$

$$G''(\omega) = \frac{\tau\omega}{(\tau\omega)^2 + 1} E, \quad (2.1.6)$$

siendo $\tau = E/\eta$ el tiempo característico del material.

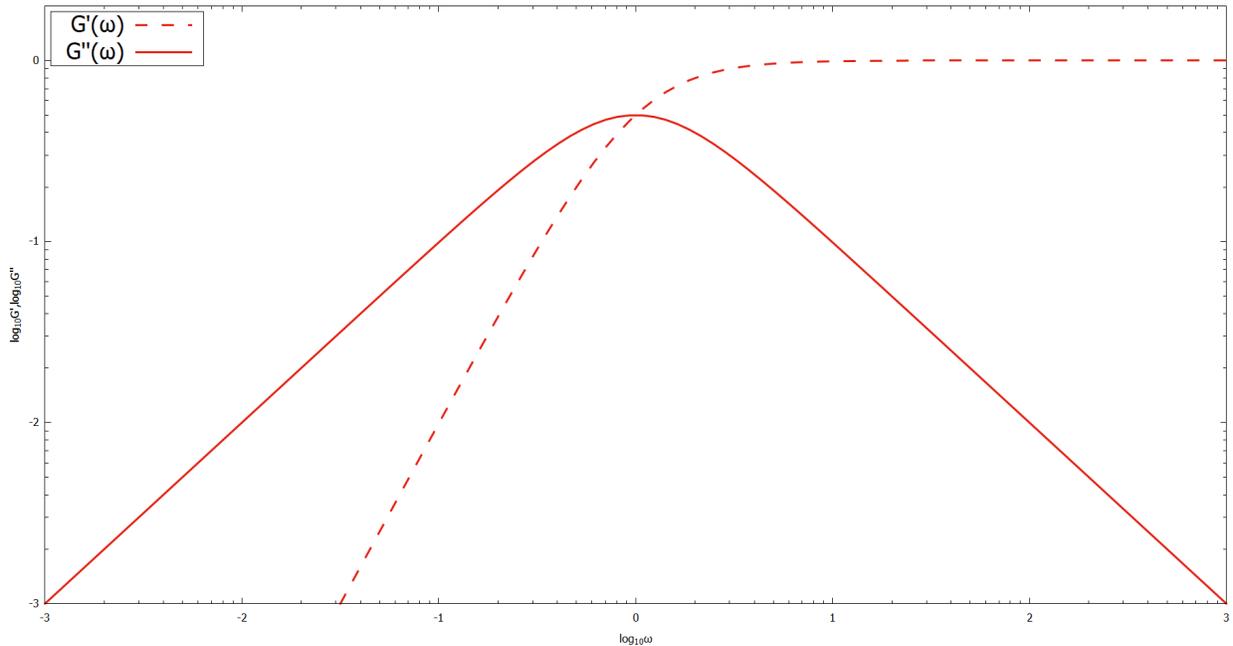


Figura 2.2: Representación gráfica de los módulos viscoelásticos del modelo de Maxwell, donde el modulo de almacenamiento se representa con una línea punteada, por otro lado el modulo de disipación o visco se representa con una línea continua.

En la figura 2.2 podemos observar una componente de tipo solido en cualquier frecuencia particular se caracteriza por el *modulo de almacenamiento* G' , esta parte en el modelo de Maxwell se relaciona con el resorte y el comportamiento tipo liquido es descrito por el *modulo de perdida* G'' , donde G'' , se relaciona con el disipador de energía. Las unidades de medida de estas dos componentes están dadas en Pascal.

Dependiendo del modelo utilizado uno puede observar ciertas similitudes, una de las formas más generales de estos módulos esta dada en la figura 2.3.

Si seguimos la figura 2.3 de izquierda a derecha tenemos cinco secciones las cual cada una de ellas describe comportamientos diferentes, más adelante cuando entremos en el modelo de esferas duras podremos reproducir las primeras tres a cuatro secciones de la imagen en estados de equilibrio por lo que más adelante cuando entremos a los estados fuera de equilibrio veremos algo semejante a la figura, con esto en cuanta se dará una idea general de las cinco regiones:

- a La región viscosa o terminal, donde G' predomina y el comportamiento viscoso prevalece. Todos los materiales tiene dicha región, incluso los solidos (ya que a tiempos largos presentan fluencia), pero la frecuencia donde es visto a menudo es tan bajo que la gran mayoría de los instrumentos no pueden detectar esta parte de la curva. A frecuencias suficientemente bajas, G'' es lineal con el incremento de la frecuencia y G' es

cuadrática.

- b La región de transición a un flujo, es llamada así por que cuando nos movemos a frecuencias más altas (donde el comportamiento elástico domina, $G' > G''$), el modulo de perdida que describe el comportamiento viscoso se vuelve significativo.
- c La región gomosa o plateau es donde el comportamiento elástico domina. En esta región el valor de G'' siempre es más pequeño que el de G'
- d En esta región se observa nuevamente otro cruce, donde debido a mecanismos de disipación y relajación de altas frecuencias, el valor de G'' asciende nuevamente, esta vez más rápido que G' .
- e A frecuencias muy altas uno encuentra regiones vidriosas, donde G'' predomina y continua ascendiendo más rápido que G' .

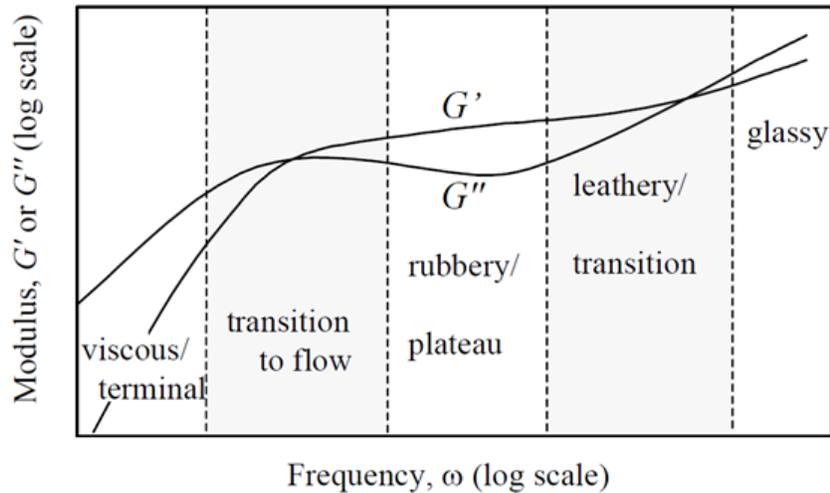


Figura 2.3: Comportamiento fenomenológico general de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ [28].

2.1.2. Microreología pasiva y activa

Como ya hemos dicho con anterioridad la reología es la ciencia que se encarga del estudio del flujo y deformación de la materia. En cambio cuando hablamos de micro-reología es un poco más complejo que la macro-reología, esta idea fue propuesta como una técnica para obtener propiedades de la materia condensada a partir del movimiento microscópico de una partícula coloidal de prueba, ya sea libremente difundándose en un medio o sujeta a fuerzas externas. El caso anterior es conocido como micro-reología *pasiva*, y esta basado en la generalización de Stokes-Einstein, entre la fricción experimentada por la partícula prueba y el medio viscoso [20, 22].

Por otro lado tenemos la micro-reología *activa*, esta puede ser descrita a partir de la ecuación microscópica de movimiento para todo el sistema incluyendo ambas el fluido de las partículas y la trazadora; La ecuación de Smoluchowski para muchos cuerpos en el caso de suspensión coloidal. A bajas densidades del fluido, esto puede ser simplificado a una ecuación de dos partículas, la cual nos permite calcular el coeficiente de fricción con la entrada de la distribución de la densidad alrededor de la trazadora [23, 32].

2.1.3. Propiedades Viscoelásticas

El sistema en el cual estamos trabajando para aplicar todos los conceptos anteriores fue desarrollado por Nägele y Bergenholtz [26], el cual se enfoca en la micro-reología pasiva. Este sistema se componen de la suspensión homogénea de N partículas esféricas confinadas en un volumen V finito, sujetas a una oscilación débil del flujo en el liquido con una amplitud de velocidad de corte $\dot{\gamma}$. El rango de frecuencias permitido está restringido por los valores $\omega \ll \tau_\eta^{-1}$, donde $\tau_\eta = na^2\eta_0$ es un estimado del tiempo requerido para una onda viscosa cortante se propague una distancia igual al radio a de la partícula, n es la densidad y η_0 es la viscosidad Newtoniana de corte del solvente. Para pequeñas velocidades de corte, el numero de Péclet, $\mathbf{Pe} = \dot{\gamma}\tau_a \ll 1$, es una medida de la fuerza relativa de las fuerzas de cortantes frente a las fuerzas Brownianas y el sistema solo esta ligeramente perturbado de su micro-estructura de equilibrio isotrópico. Con $\tau_a = a^2/D_0$ siendo el tiempo de relajación estructural, y el coeficiente de difusión de Stokes-Einstein esta dado por $D_0 = k_B T/6\pi\eta_0 a$. Y además con la condición de \mathbf{Pe} podemos asumir que existe una relación lineal entre las componentes xy del tensor de estrés en una suspensión macroscópica a un tiempo de correlación τ y una velocidad de amplitud de corte $\dot{\gamma}$,

$$\Sigma_{xy}(\tau) = \dot{\gamma} \left[\eta'_\infty + \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' \Delta\eta(\tau - \tau') e^{i\omega\tau} \right] = \Sigma_{xy}^H(\tau) + \Sigma_{xy}^T(\tau) \quad (2.1.7)$$

donde η'_∞ , es la viscosidad en el límite de altas frecuencias o tiempos cortos, y $\Delta\eta(\tau)$ es la función de relajación del esfuerzo cortante la cual describe la parte no instantánea del esfuerzo cortante de la micro-estructura ligeramente distorsionada por el corte en el límite de la velocidad del corte esta se desvanece. De la ecuación (2.1.7), tenemos dos distintas contribuciones que componen al esfuerzo cortante. En la escala de tiempo de interés, la parte hidrodinámica $\Sigma_{xy}^H(\tau)$ del esfuerzo cortante se aplica a la velocidad de corte $\dot{\gamma} \cos \omega\tau$ instantáneamente, dando lugar a la viscosidad de corte en el límite de altas frecuencias η'_∞ . Esta parte es puramente hidrodinámica debido a que las partículas no son deformables. A primer orden en la fracción de volumen $\phi = (4/3)na^3$, donde n es la densidad del numero de partículas, η'_∞ esta dada por el por el resultado de Einstein $\eta'_\infty/\eta_0 = 1 + 2,5\phi$. La parte no instantánea es la contribución termodinámica $\Sigma_{xy}^T(\tau)$ en la cual, el esfuerzo cortante macroscópico se retrasa con respecto a la velocidad de deformación, esto da lugar a la restauración de las fuerzas tanto potencial como Browniana. Estas fuerzas resisten la distorsión inducida por el flujo y se esfuerzan por retener la micro-estructura en equilibrio isotrópico. La relajación no instantánea de la micro-estructura distorsionada por el corte hacia el equilibrio se

describe mediante la función de relajación de corte $\Delta\eta(\tau)$. La ecuación (2.1.7), puede ser reescrita en términos los valores complejos de las viscosidad dinámica de corte $\eta(\omega)$ como,

$$\Sigma_{xy}(\tau) = \eta(\omega)\dot{\gamma}e^{i\omega\tau} \quad (2.1.8)$$

donde

$$\eta(\omega) = \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega\tau} \eta(\tau) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega). \quad (2.1.9)$$

Por otro lado cuando hablamos de propiedades visco-elásticas en la dispersión de partículas coloidales existen propiedades que caracterizan el sistema, dichas propiedades se componen de la parte real $\eta'(\omega)$ e imaginaria $\eta''(\omega)$ de la viscosidad dinámica $\eta(\omega)$. Estas funciones determina la tensión macroscópica inducida en una suspensión tras la aplicación de una deformación de frecuencia cortante oscilatoria de baja amplitud. Esta propiedad esta relacionada de manera directa con el módulo dinámico de corte $G(\omega)$ por,

$$G(\omega) = i\omega\eta(\omega) \quad (2.1.10)$$

donde $\eta(\omega)$ es la transformada de Fourier-Laplace (FL) de la función de relajación total del esfuerzo cortante $\eta(\tau)$, la cual puede ser descompuesta en su parte de interacción hidrodinámica instantánea $2\eta'_\infty\delta(\tau)$ siendo η'_∞ la viscosidad a frecuencias altas o cortos tiempo, más su componente más lenta $\Delta\eta(\tau)$ la cual describe la relajación no instantánea,

$$\eta(\tau) = 2\eta'_\infty\delta(\tau) + \Delta\eta(\tau) \quad (2.1.11)$$

entonces, si escribimos la viscosidad en términos de la frecuencias recuperamos la ecuación 2.1.7,

$$\eta(\omega) = \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega\tau} \eta(\tau) = \eta'_\infty + \Delta\eta(\omega) \quad (2.1.12)$$

donde $\Delta\eta(\omega)$ esta dada por la transformada de FL,

$$\Delta\eta(\omega) = \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega\tau} \Delta\eta(\tau) \quad (2.1.13)$$

por otro lado cuando tenemos frecuencias altas η'_∞ , dicha función no puede ser conocida de manera exacta, pero podemos encontrar aproximaciones más eficientes que la de Einstein. Esta tarea fue realizada por Lionberger y Russel [19], los cuales determinaron una expresión semi-empírica para un sistema de esferas duras, la cual se lee como,

$$\frac{\eta'_\infty}{\eta_0} = \frac{1 + 1,5\phi(1 + \phi - 0,189\phi^2)}{1 - \phi(1 + \phi - 0,189\phi^2)} \quad (2.1.14)$$

la cual funciona de manera eficiente a fracciones de volumen bajas. Por lo que ahora introduciremos las siguientes propiedades las cuales nos ayudaran más adelante,

$$\begin{aligned} R(\omega) &= \frac{\eta'(\omega) - \eta'_\infty}{\eta - \eta'_\infty} \\ I(\omega) &= \frac{\eta''(\omega)}{\eta - \eta'_\infty} \end{aligned} \quad (2.1.15)$$

dichas propiedades son conocidas como funciones de viscosidad dinámica reducidas. Donde el valor $\eta(\omega = 0) - \eta'_\infty = \int_0^\infty d\tau \Delta\eta(\tau)$, es el factor de normalización y estaremos utilizando más adelante. Además $R(\omega)$ y $I(\omega)$ corresponden respectivamente a la parte real, $\mathbf{Re}\Delta\eta(\omega)$ y la parte imaginaria, $\mathbf{Im}\Delta\eta(\omega)$, la cuales podemos determinar de la ecuación (12).

Regresando a la ecuación (9) podemos separar el modulo dinámico de corte $G(\omega)$, en sus respectiva parte real e imaginaria,

$$G(\omega) = G'(\omega) - iG''(\omega) \quad (2.1.16)$$

recordemos que G' nos dice que tanta energía se esta almacenando en nuestro sistema, por otro lado G'' nos dice que tanta energía se pierde en el sistema. De la ecuación (9) y (11), tenemos que G' tiene la siguiente forma,

$$G'(\omega) \equiv \omega\eta''(\omega) = \omega \int_0^\infty \sin(\omega\tau)\Delta\eta(\tau)d\tau \quad (2.1.17)$$

y

$$G''(\omega) \equiv \omega\eta'(\omega) = \omega \left[\eta'_\infty + \int_0^\infty \cos\omega\tau\Delta\eta(\tau)d\tau \right]. \quad (2.1.18)$$

Este conjunto de ecuaciones a sido estudiado por teorías como MCT [34] y simulaciones de dinámica Browniana (BD) [18] que en condiciones de equilibrio han mostrando resultados satisfactorios [25, 29]. Para poder ampliar nuestro panorama iniciaremos el estudio de la NE-SCGLE en su versión de equilibrio térmico y compararemos nuestros resultados con lo que reporta MCT [26].

Cabe resaltar que para el estudio de la dinámica de sistemas coloidales podemos diferenciar entre formulaciones de primeros principios y un conjunto de modelos teóricos. Si bien la teoría SCGLE predice el mismo escenario que MCT para sistemas en equilibrio termodinámico, la primera a logrado describir envejecimiento de líquidos formadores de vidrios y geles en su versión de no equilibrio [40], así como una enorme variedad de sistemas como interacción de tipo Yukawa [49], de esferas duras con dipolos [51], mezclas atómicas [47], entre otros [52]. En el siguiente capítulo compararemos las predicciones teóricas de la SCGLE tanto con MCT como con resultados de simulaciones de dinámica Browniana finalizando con resultados experimentales.

Capítulo 3

Microreología del sistema de esferas duras en equilibrio.

En el presente capítulo utilizaremos la definición de Banchio, Nägele y Bergenholtz para la viscosidad en términos de la función de dispersión intermedia y el factor de estructura estático [25], para la descripción reológica del sistema más sencillo de modelar, es decir, el sistema coloidal de esferas duras. También haremos una comparación entre lo predicho por la SCGLE, MCT y simulaciones de dinámica Browniana. Finalmente, calcularemos los módulos de viscoelasticidad de un sistema de esferas duras y compararemos con resultados experimentales.

3.1. Viscosidad de un sistema coloidal debido a interacciones entre partículas

Como primera comparación de la teoría SCGLE con MCT y simulaciones de BD. Realizaremos un estudio ya hecho por MCT y BD a un sistema de esferas duras a diferentes fracciones de empaquetamiento [26]. Para poder llevar a cabo dicha comparación, fue necesario tomar en cuenta una renormalización en el eje de las frecuencias, $\omega \rightarrow \omega\tau_a$, donde $\tau_a = a^2/D_0$ es el tiempo requerido para una partícula esférica no interactiva de radio a se difunda a una distancia comparable con su propio tamaño y D_0 siendo el coeficiente de difusión. Además es necesario relacionar el coeficiente de Stokes-Einstein, $D_0 = k_B T / (6\pi\eta_0 a)$, con nuestra función, para así poder obtener una función de viscosidad de corte que solo depende del tiempo. Es necesario tomar en cuenta que en la SCGLE usualmente se escala con el diámetro, a diferencia del trabajo mencionado que utilizan el radio de la esfera, por lo que nuestra relación de Stokes-Einstein toma la forma, $D_0 = k_B T / (3\pi\eta_0 \sigma)$, donde η_0 nos referimos a la viscosidad del solvente. La expresión desarrollada por Nägele y colaboradores puede ser escrita de la siguiente manera,

$$\Delta\eta^*(\tau) = \frac{1}{20\pi} \int_0^\infty dk k^4 \left[\frac{d}{dk} \ln S(k) \right]^2 \left[\frac{F(k, \tau)}{S(k)} \right] \quad (3.1.1)$$

siendo $\Delta\eta^*(\tau) = \Delta\eta(\tau)/\eta_0$, por convención $D_0 = 1$ y $\sigma = 1$. Entonces una vez que tomemos la transformada de Fourier-Laplace a la ecuación (3.1.1) y la insertemos en la ecuación (2.1.12), podemos obtener su parte real e imaginaria como en la ecuación (2.1.15), por lo que podemos escribir un poco más explícito como,

$$\begin{aligned} \mathbf{Re}(\Delta\eta(\omega)) &= \frac{\eta'(\omega) - \eta'_\infty}{\eta - \eta'_\infty} \\ \mathbf{Im}(\Delta\eta(\omega)) &= \frac{\eta''(\omega)}{\eta - \eta'_\infty} \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

ahora es posible hacer una comparación más clara entre las teorías, por lo que primeramente haremos un tratamiento a bajas densidades. Donde nuestro sistema ya no es un líquido sino un gas, con la fracción de empaquetamiento $\phi = 0,001$, como lo podemos observar en la figura 3.1.

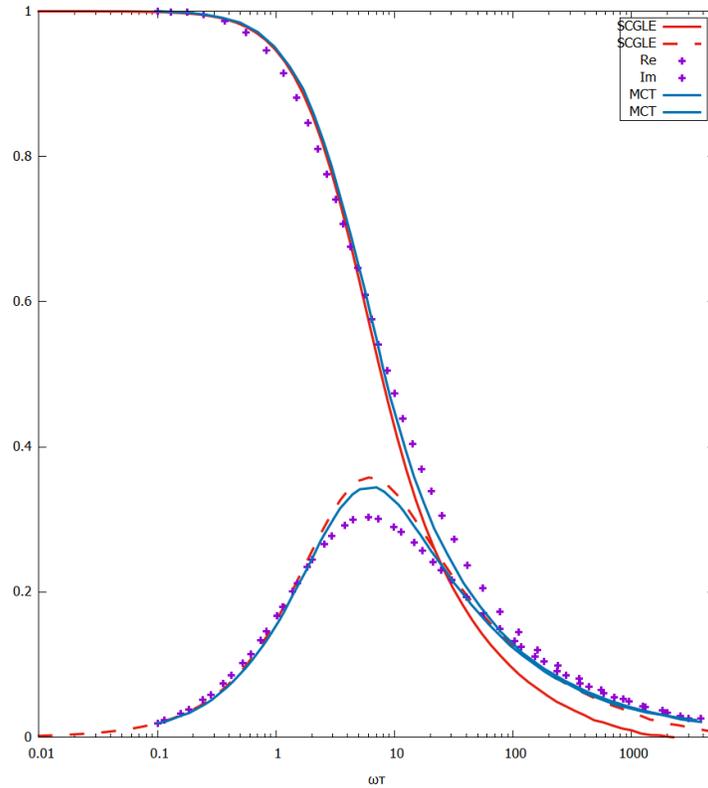


Figura 3.1: A bajas densidades la parte imaginaria de la viscosidad dinámica en las tres curvas tiene la misma forma, pero la SCGLE tiene un pico más alto, en cambio la parte real cruza la parte imaginaria, lo cual en las otras dos teorías no pasa.

Ya que en la figura 3.1 es muy complicado leer físicamente lo que está pasando solo queremos observar las tendencias fenomenológicas con otras teorías por lo que las líneas continuas y los trazos de color rojo, pertenecen a la teoría auto consistente, los puntos de

color morado pertenecen a Chichok y Ferewolf [17], y por ultimo tenemos los resultados de MCT [26].

Dadas las condiciones de nuestro problema presenta a baja fracción de volumen, el sistema debe parecerse mucho a un gas ideal, por lo que nuestro sistema carece de memoria o en otras palabras se encuentra en difusión libre, tomando en consideración esto podemos escribir la función de dispersión intermedia de la siguiente manera,

$$F(k, \tau) = S(k)e^{-D_0 k^2 \tau} \quad (3.1.3)$$

sustituyendo (3.1.3) en (3.1.1), obtenemos

$$\Delta\eta^*(\tau) = \frac{1}{20\pi} \int_0^\infty dk k^4 e^{-2D_0 k^2 \tau} \left[\frac{d}{dk} \ln S(k) \right]^2 \quad (3.1.4)$$

tomando la transformada de Fourier-Laplace,

$$\Delta\eta^*(\omega) = \frac{1}{20\pi} \int_0^\infty dk k^4 \left[\frac{d \ln S(k)}{dk} \right]^2 \left[\frac{1 - \exp \left\{ -\epsilon \left(\frac{2k^2}{S(k)} + i\omega \right) \right\}}{\frac{2k^2}{S(k)} + i\omega} \right] \quad (3.1.5)$$

donde $\epsilon \rightarrow \infty$. Tomando el limite cuando $\lim_{\epsilon \rightarrow \infty}$, la ecuación (3.1.5) puede ser reescrita como,

$$\Delta\eta^*(\omega) = \frac{1}{20\pi} \int_0^\infty dk k^4 \left[\frac{d \ln S(k)}{dk} \right]^2 \left[\frac{\frac{2k^2}{S(k)} - i\omega}{\left(\frac{2k^2}{S(k)} \right)^2 + \omega^2} \right] \quad (3.1.6)$$

donde la ecuación (3.1.6) va tomando una forma semejante a las ecuaciones del modelo de Maxwell, tomando la parte real e imaginaria de la ecuación (3.1.6),

$$\begin{aligned} \mathbf{Re}(\Delta\eta(\omega)) &= \frac{1}{10\pi} \int_0^\infty dk \frac{k^6}{S(k)} \left[\frac{d \ln S(k)}{dk} \right]^2 \left[\frac{1}{\left(\frac{2k^2}{S(k)} \right)^2 + \omega^2} \right] \\ \mathbf{Im}(\Delta\eta(\omega)) &= -\frac{1}{20\pi} \int_0^\infty dk k^4 \left[\frac{d \ln S(k)}{dk} \right]^2 \left[\frac{\omega}{\left(\frac{2k^2}{S(k)} \right)^2 + \omega^2} \right] \end{aligned} \quad (3.1.7)$$

comparando con la teoría auto consistente, se puede observar un mejor acoplamiento que en las dos teorías anteriores, esto se observa en la figura 3.2. Por lo que en este caso limite se a observado un comportamiento esperado.

Para cerrar esta parte de los módulos viscoelásticos reducidos, se hace la comparación a altas densidades, esto es a una fracción de empaquetamiento de $\phi = 0,45$, como se muestra en la figura 3.3. Las líneas continuas y punteadas rojas pertenecen a la teoría SCGLE, por otro lado tenemos la simulaciones de dinámica Browniana (BD) [18] y Mode Coupling Theory (MCT) [26], se puede observar que en varias regiones las teorías BD y SCGLE coinciden, por otro lado MCT se desplaza a la derecha y tanto la parte real como imaginaria en ningún momento se cruzan.

Por otro lado, podemos regresar a la ecuación (3.1.1), en la cual podemos realizar una aproximación de $\Delta\zeta^*(\tau) \approx \Delta\eta^*(\tau)$, la cual fue propuesta por Mason y Weitz [21], en términos

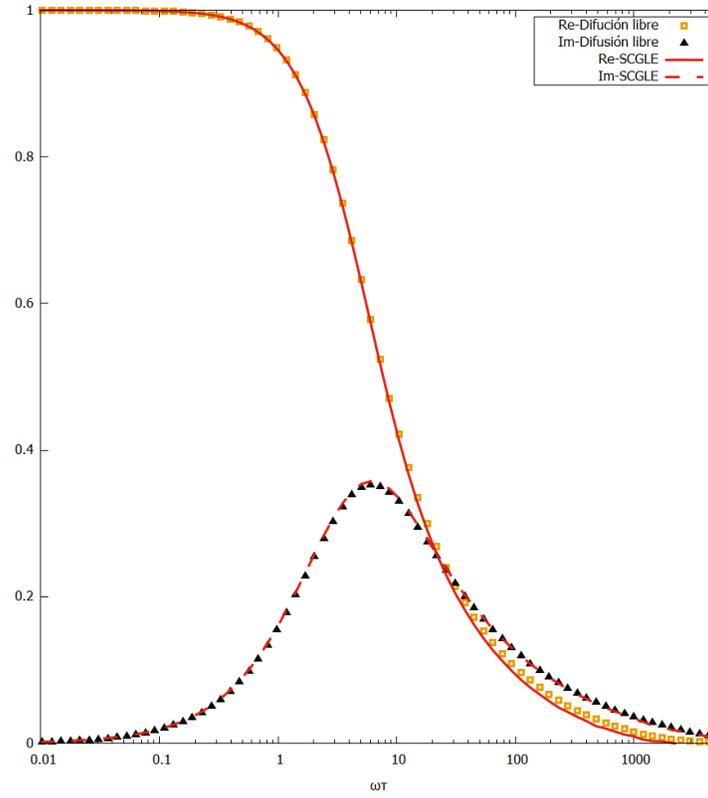


Figura 3.2: Parte real e imaginaria de $\Delta\eta(\omega)$ en difusión libre, a una fracción de volumen de $\phi = 0,001$.

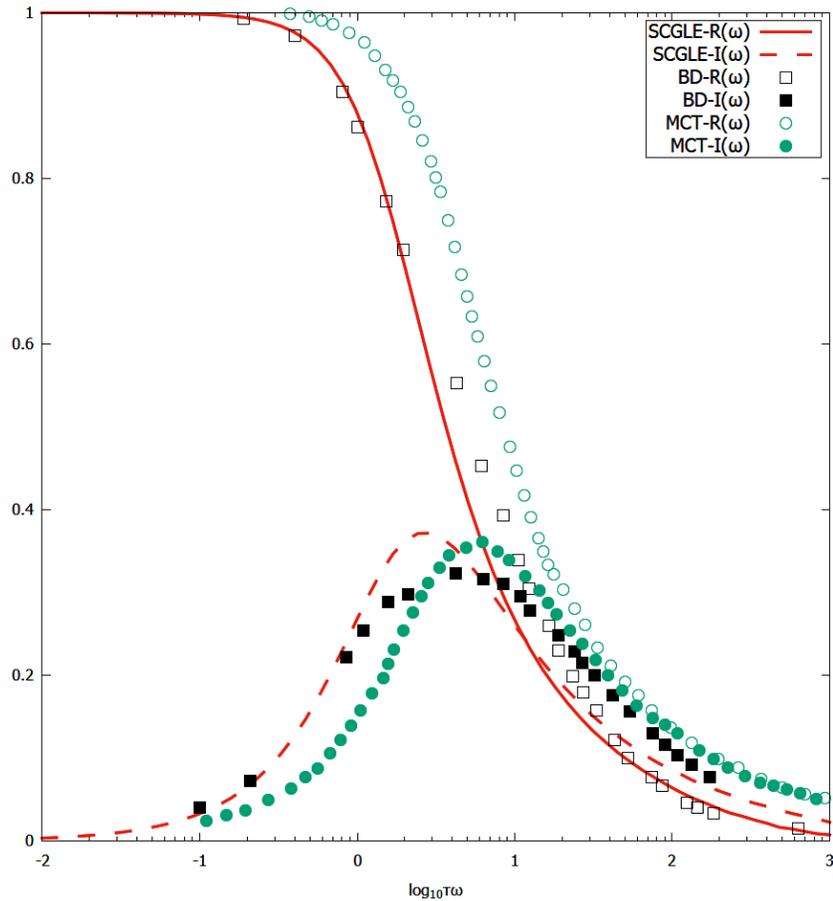


Figura 3.3: Como vimos a bajas densidades las teoría auto consistente y MCT se asemejaban bastante, pero conforme aumenta la densidad la teoría SCGLE tanto la parte real e imaginaria se manifiestan a menores frecuencia, muy semejante a la simulaciones, por otro lado MCT no parece tener un cambio significativo.

de $\zeta(\tau)$ y $\eta(\tau)$, dicha relación es una expresión generalizada de Stokes, con la función de memoria $\zeta(\tau)$ de la ecuación generalizada de Langevin $M(d\mathbf{v}(\tau)/d\tau) = -\int_0^\tau \zeta(\tau - \tau')\mathbf{v}(\tau')d\tau' + \mathbf{f}(\tau)$ de una partícula trazadora, esta puede ser escrita como,

$$\zeta(\tau) \approx 6\pi a\eta(\tau) \quad (3.1.8)$$

esto debe cumplirse para fracciones de volumen baja y debe de ser exacta para un fluido viscoso puro. Por lo que si esto sucede entonces podemos reescribir nuestras funciones $\zeta(\tau)$ y $\eta(\tau)$ para bajas densidades, por lo que también debe cumplirse que

$$\Delta\eta^*(\tau) \approx \Delta\zeta^*(\tau). \quad (3.1.9)$$

Para más detalle se puede consultar en el Apéndice B, por lo que si comparamos los resultados de $\Delta\eta^*(\tau)$ y $\Delta\zeta^*(\tau)$ de la teoría SCGLE, se espera que su resultado numérico sea muy semejante uno del otro y que ambas se arresten en la misma fracción de volumen.

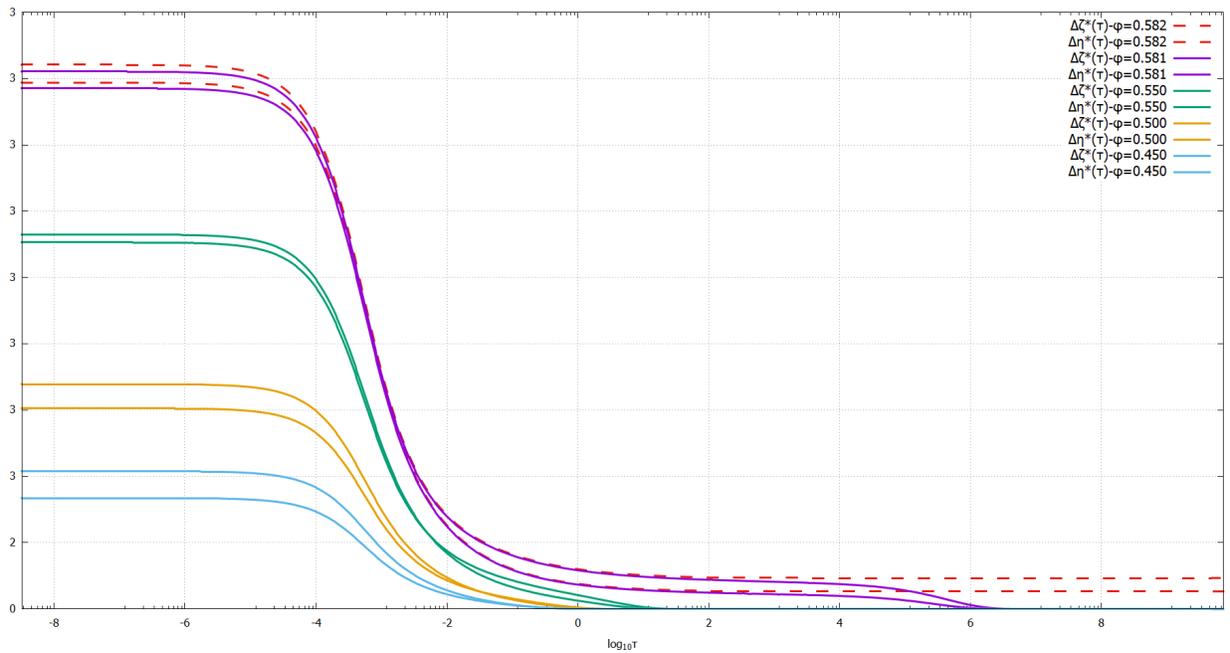


Figura 3.4: En esta gráfica podemos observar el comportamiento de $\Delta\zeta^*(\tau)$ y $\Delta\eta^*(\tau)$ como función del tiempo de correlación, donde las líneas punteadas de color rojo representan el arresto dinámico el cual sucede a una fracción de volumen de $\phi = 0,582$, a diferencia de las otras las cuales pasan de un estado de relajación a otro. Experimentalmente fue demostrado que para un sistema de esferas duras la vitrificación se da a una fracción de volumen de $\phi = 0,58$ [36].

3.1.1. Tratamiento numérico para la obtención del módulo de viscoelasticidad

Uno de los problemas en lo que nos hemos estado enfrentando continuamente es obtener el modulo viscoelástico, o mejor dicho su parte de almacenamiento (elástico) y su modulo viscoso (pérdida) de las ecuaciones (2.1.17) y (2.1.18), ya que para obtener resultados en la parte de la transformada de Fourier-Laplace, existe una gran dificultad a la hora de realizar métodos numéricos necesarios para resolver estas ecuaciones para frecuencias altas, esto debido a que solo se conoce la función en un intervalo de tiempo finito, por lo que conduce a errores en dichas regiones. Por lo que Thomas G. Mason en el año 2000 [29], a partir del desplazamiento cuadrático medio pudo determinar el modulo viscoelástico, para ello es necesario tomar en consideración dos cosas;

1. No debemos aplicar ningún corte externo sobre el sistema, ya que si realizamos dichos cortes, las excitaciones térmicas de equilibrio impulsan el movimiento de las esferas a todas las frecuencias, por lo que solo el régimen lineal reológico es aceptado.
2. El tamaño de las esferas coloidales son muy pequeñas por que podemos despreciar su inercia, con esto el fluido viscoelástico complejo puede ser medido a grandes frecuencias.

Las ecuaciones a la que llego Masón esta dada a partir de la fenomenología de la ecuación generalizada de Stokes-Einstein (GSE), estas ecuaciones pueden ser escritas como

$$G'(\omega) = |G^*(\omega)| \cos[\pi\alpha(\omega)/2] \quad (3.1.10)$$

$$G''(\omega) = |G^*(\omega)| \sin[\pi\alpha(\omega)/2] \quad (3.1.11)$$

donde

$$|G^*(\omega)| \approx \frac{k_B T}{\pi a \langle \Delta r^2(1/\omega) \rangle \Gamma[1 + \alpha(\omega)]}, \quad (3.1.12)$$

dependiendo de los valores de $\alpha(\omega) = d \ln \langle \Delta r^2(t) \rangle / d \ln t |_{t=1/\omega}$, es posible saber en que regiones nos encontramos, si $\alpha(\omega)$ se acerca a uno $G''(\omega)$ domina en el sistema, por otro lado cuando nos acercamos a cero, $G'(\omega)$ domina. Siempre que podamos generar un desplazamiento cuadrático medio podremos aplicar este método. Dentro de la SCGLE calculamos esta propiedad a partir de la función de memoria esta dado por:

$$W(\tau) = \frac{\langle \Delta r^2(\tau) \rangle}{2n} = \int_0^\tau d\tau' D(\tau') \quad (3.1.13)$$

Usando la ecuación generalizada de Stokes-Einstein, $D(\tau) = \frac{k_B T}{3\pi\sigma\eta(\tau)}$, podemos reescribir esta ecuación como,

$$D(\tau) = \frac{k_B T}{3\pi\sigma[\eta'_\infty + \delta\eta(\tau)]} = \frac{D_0 3\pi\sigma\eta_0}{3\pi\sigma[\eta'_\infty + \delta\eta(\tau)]} = \frac{D_0}{\eta'_\infty/\eta_0 + \delta\eta(\tau)/\eta_0} \quad (3.1.14)$$

donde $\delta\eta(\tau) = \int_0^\tau d\tau' \Delta\eta(\tau')$. Este será el método que utilizaremos para el cálculo del módulo de viscoelasticidad en términos de una viscosidad debida a la interacción entre partículas coloidales.

La contraparte al modelo de sólido de Maxwell discutido en el capítulo anterior la encontramos en un sistema completamente fluido. Siguiendo esta metodología es de esperar el desplazamiento cuadrático sea de la forma

$$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = 6D^L\tau \quad (3.1.15)$$

donde D^L es el coeficiente de difusión a tiempos largos. Al aplicar la metodología descritas por las ecuaciones (3.1.10)-(3.1.12) obtenemos que el módulo de viscoelasticidad es $G^*(\omega) = ik_B T\omega/6\pi aD^L$. En consecuencia el módulo de viscoelasticidad es únicamente su componente imaginaria, o en otras palabras tenemos únicamente al módulo de disipación presente.

3.1.2. Diferentes regímenes obtenidos

Aplicamos la SCGLE para obtener la evolución temporal de la función de dispersión intermedia para evaluar la viscosidad efectiva $\Delta\eta(\tau)$ para un sistema de esferas duras. Posteriormente evaluamos el coeficiente de difusión y en términos de este, obtenemos el módulo de viscoelasticidad bajo el esquema descrito por las ecuaciones (3.1.10)-(3.1.12).

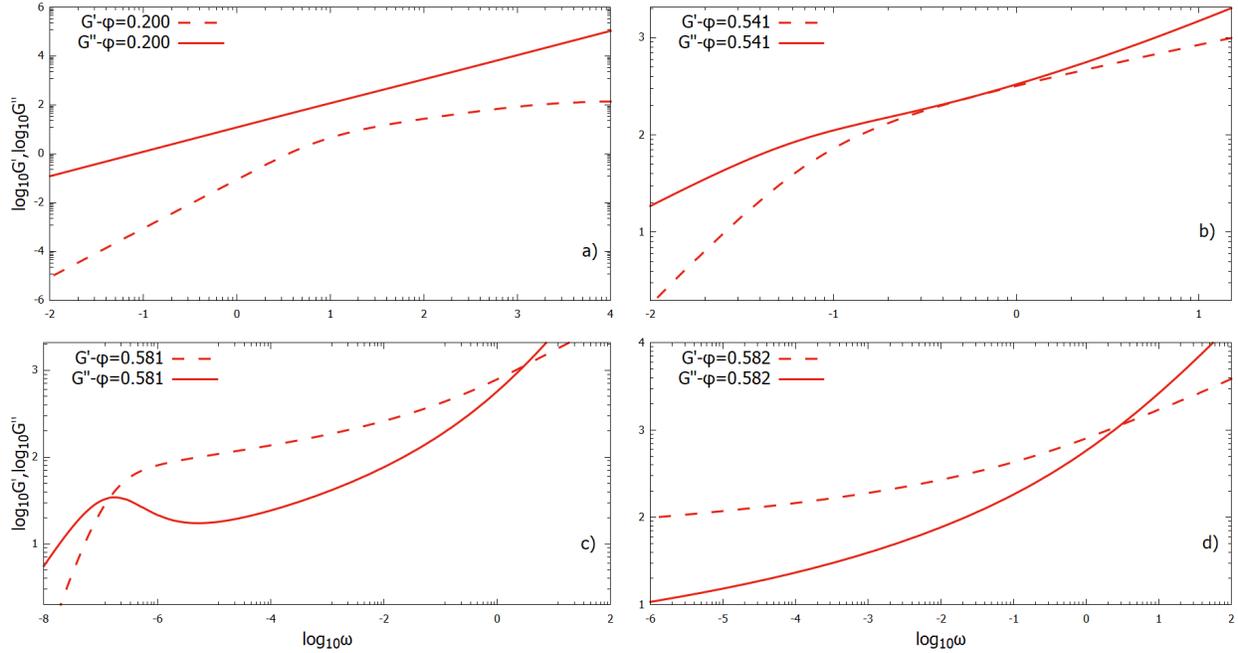


Figura 3.5: Comportamiento fenomenológico de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ para diferentes fracciones de empaquetamiento ϕ .

Como se observa en la figura 3.5 identificamos cuatro diferentes comportamientos para el módulo de viscoelasticidad como función de la fracción de volumen del sistema de esferas du-

ras. En cada subfigura se indica con un línea a trazos el módulo de almacenamiento y con una línea continua al módulo de disipación. En la figura a) mostramos un sistema relativamente diluido donde el dominio de la componente de disipación $G''(\omega)$ perdura independientemente de la frecuencia con que se estimule al sistema, esto es consistente con el límite de un fluido viscoso. Para esta fracción de volumen ya aparece una componente de almacenamiento $G'(\omega)$ diferente de cero pero aún sin ser del todo determinante en el comportamiento del fluido. Este comportamiento prevalece hasta el siguiente caso. En la figura b) la fracción de volumen aumenta a $\phi = 0,541$ y para esta encontramos una coincidencia en el valor de los módulos de viscoelasticidad. Aún siendo un sistema fluido debido al dominio del módulo de disipación en cada frecuencia esta fracción de volumen inicia un régimen donde el sistema empieza a comportarse como un sistema sólido. En la figura c) mostramos el comportamiento del módulo viscoelástico en una región ambivalente: A pesar de ser una fase fluida, para frecuencias bajas el sistema se comporta como un sólido de Maxwell, sin embargo, conforme la frecuencia de oscilación aumenta el sistema se comporta un vez más como un sistema fluido. Finalmente en la figura d), de acuerdo a la teoría de equilibrio de la SCGLE la componente de almacenamiento dominará a la componente de para las frecuencias típicas accesibles a los experimentos [29, 53]. En vista de estos resultados podemos identificar tres regímenes diferentes para el sistema de esferas duras:

- Región fluida viscosa para $\phi \in [0, 0,541)$
- Región intermedia para $\phi \in [0,541, 0,582)$
- Región arrestada para $\phi \geq 0,582$.

En el modelo de sólido de Maxwell la frecuencia tal que $G'(\omega) = G''(\omega)$ define un tiempo de relajación característico del sistema $\tau_M = 1/\omega$. Este resultó es exclusivo de la región intermedia y observamos un corrimiento a frecuencias más altas conforme aumentamos la fracción de volumen. La SCGLE en consecuencia predice una regla de proporcionalidad entre el tiempo de relajación y la fracción de volumen que va como $\tau_M \propto (\phi_c - \phi)^\mu$ donde ϕ_c es la fracción de volumen de transición de 0,582.

En la figura 3.6, podemos observar que el tiempo de relajación característico del sistema τ_M efectivamente es exclusivo de la región intermedia, ya que si $\tau_M < \phi = 0,542$ el tiempo de relajación característico del sistema no existe, esto es claro en la figura 3.5, siendo más específicos esto lo podemos observar en los paneles a) y b), ya que en ningún momento $G'(\omega) = G''(\omega)$ por lo que nuestro sistema se comporta completamente como un fluido. En el otro extremo encontramos otro tipo de comportamiento en nuestro sistema, este comportamiento esta bien definido para fracciones de volumen mayores a $\phi = 0,582$, por lo que nuestro sistema se encuentra completamente arrestado. Una de las formas de probar que nuestros datos son consistentes es mediante la ayuda de la parte auto de la función de dispersión intermedia ya que el tiempo característico τ_M debe comportarse de una manera similar a τ_α , y como se mostró en la figura 3.6 su comportamiento es muy semejante una de otra.

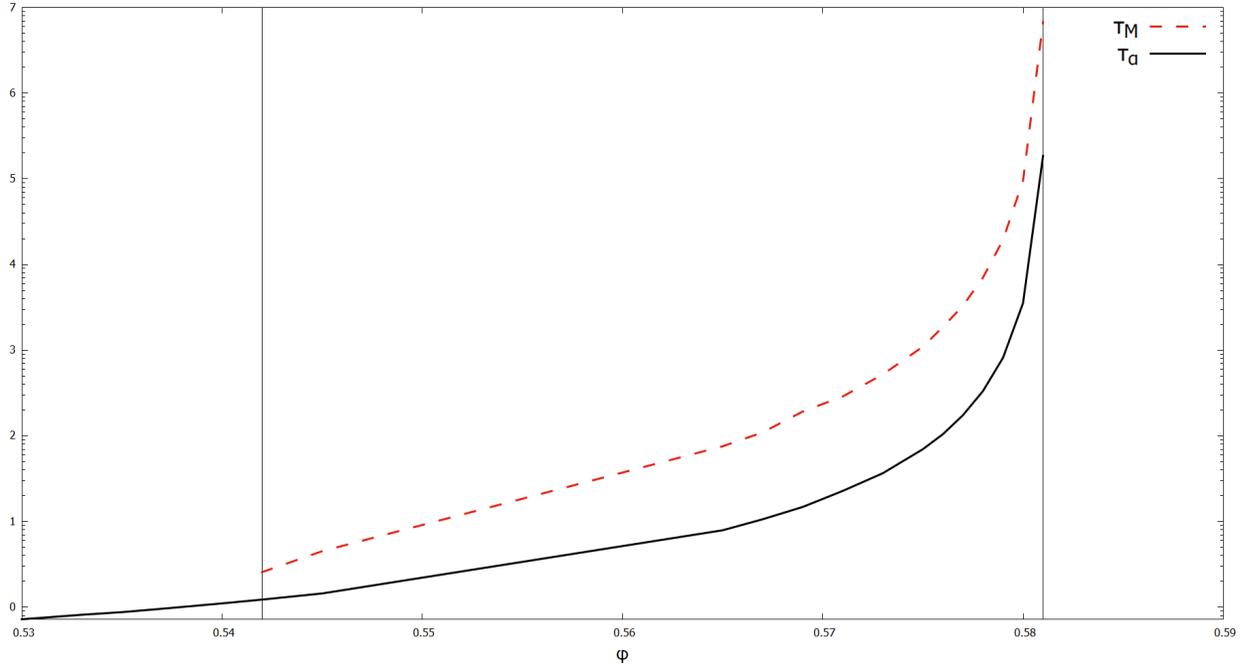


Figura 3.6: Tiempo de relajación característico τ_M , tal que $G'(\omega) = G''(\omega)$ y tiempo de relajación característico de la parte auto de la función de dispersión intermedia τ_α , esto sucede cuando $F^s = \exp(-1)$.

3.2. Comparación con experimentos

Como un comparativo del poder descriptivo de la teoría hemos seleccionado un trabajo experimental que se asemeja a las condiciones planteadas en este trabajo. Este trabajo fue realizado por Yu Ho Wen y colaboradores en 2015 [43] y trabajan con un sistema de partículas nanométricas de SiO_2 llamado *LUDOX SM-30*, *Sigma-Aldrich* el cual se encuentra recubierto con Polietilenglicol (PEG) de modo que el sistema está compuesto por partículas con cierta suavidad con un diámetro del orden de 10 ± 2 nm, dichas partículas son suspendidas en un fluido Newtoniano, compuesto de oligómeros de mPEG (methoxy polyethylene glycol) no enredados, este fluido tiene un índice de refracción muy similar al de la Silica por lo que reduce las interacciones de van der Waals entre las partículas de Silica evitando la agregación. Para estas mediciones el único parámetro de control es la fracción de volumen de las partículas coloidales y en condiciones que la interacción entre partículas es meramente repulsiva. No reportan la formación de cúmulos u otro tipo de heterogeneidades que nos hagan pensar que la comparación no sea equivalente. Si bien el sistema con el que comparamos es un sistema de esferas suaves, la comparación que buscamos hacer es meramente cualitativa con miras a entender la fenomenología del sistema más simple que podemos analizar. En un trabajo posterior esperamos contar un factores de estructura que nos permitan capturar la fenomenología de un sistema suave y atender detalles importantes que tal vez desaparezcan en el sistema de esferas duras.

En la figura 3.7, observamos una secuencia de paneles que muestran el comportamiento de los módulos de almacenamiento $G'(\omega)$ y el de disipación $G''(\omega)$ como función de la fracción de volumen del sistema. En el mismo trabajo identifican a los primeros como una región líquida, consistente con lo observado en la sección anterior y en los últimos una región que se comporta como un vidrio. Como podemos observar de esta secuencia, dentro de la ventana de observación experimental existe una región intermedia donde es clara la aparición de un tiempo de relajación característico como mencionamos en la sección anterior.

En la figura 3.7 mostramos los resultados obtenidos a partir de la versión de equilibrio de la teoría. Ajustamos la ventana de observación para poder enfatizar las similitudes entre los dos métodos. En general, el comportamiento del módulo de viscoelasticidad está descrito por los escenarios de la sección anterior. De la misma forma que en el caso experimental podemos observar un comportamiento fluido donde el dominio del módulo viscoso $G''(\omega)$ domina sobre el módulo de elasticidad $G'(\omega)$ para fracciones de volumen bajas, mientras que conforme entramos en fracciones de volumen correspondientes a la región intermedia las componentes viscosa y elástica son comparables. Finalmente para fracciones de volumen altas el sistema se comporta como un sistema vítreo.

Cabe mencionar que si bien los datos accesibles en el experimento no nos permite identificar con claridad la fracción de volumen de transición, esta parece estar en un punto diferente al de la esperada para un sistema de esferas duras con $\phi_c = 0,582$. Los autores del trabajo experimental atribuyen este comportamiento a la presencia del polímero resultando en una fracción de volumen efectiva. El comportamiento prácticamente independiente de la frecuencia para fracciones de volumen alta que se reporta se atribuye a estados tipo gel, los cuales suelen estar asociados a componentes atractivas dentro del potencial de interacción entre partículas [49]. A pesar de estas diferencias, la fenomenología predicha por la teoría captura gran parte del comportamiento descrito por este experimento.

Es necesario resaltar que la consistencia entre las predicciones teóricas de la SCGLE y las observaciones experimentales sienta una base sólida para el estudio microreológico de líquidos coloidales; esto únicamente partiendo de una definición en equilibrio de la viscosidad [25]. En el siguiente capítulo nos enfocaremos únicamente a la extensión de la definición de viscosidad para un sistema coloidal a condiciones fuera del equilibrio térmico.

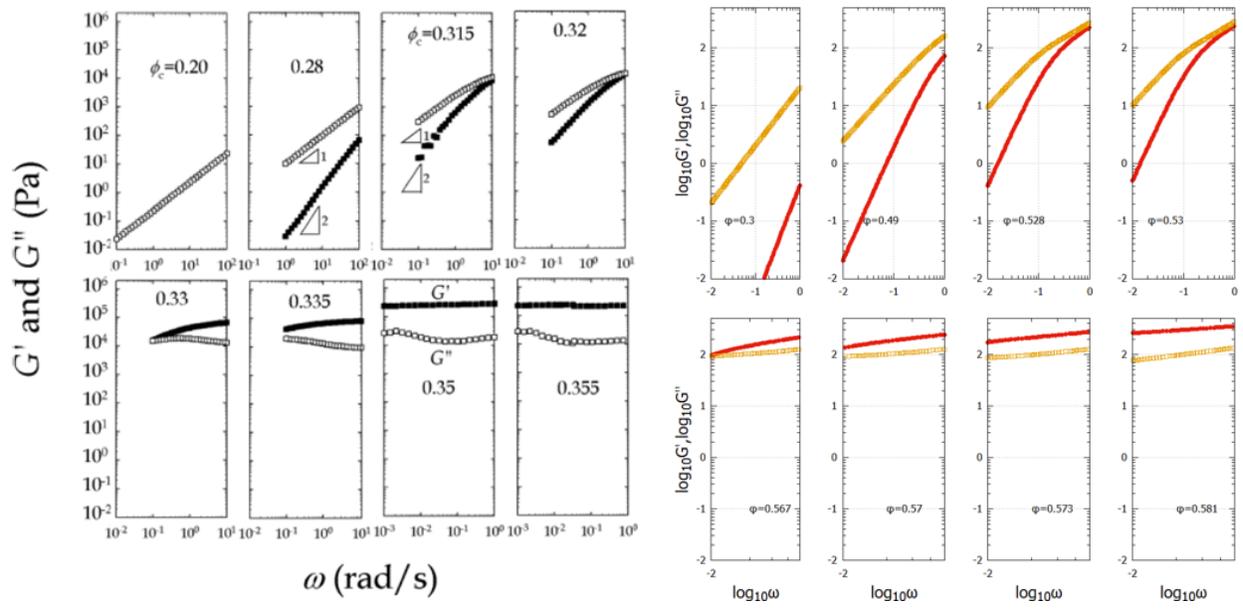


Figura 3.7: A la izquierda podemos observar el comportamiento fenomenológico para un sistema de esferas suaves a diferentes fracciones de volumen, manteniendo fija la temperatura. En cambio en el lado derecho encontramos la fenomenología para un sistema de esferas duras a diferentes fracciones de volumen.

Capítulo 4

Propiedades reológicas fuera de equilibrio

Una vez que hemos logrado hacer una descripción reológica en condiciones de equilibrio a partir de la SCGLE, estamos en posición de hacer una extensión a condiciones fuera del equilibrio termodinámico. En el presente y último capítulo presentaremos algunos rasgos fundamentales de la extensión fuera del equilibrio de la SCGLE. Así mismo, presentamos los primeros resultados obtenidos para la mencionada extensión

4.1. NE-SCGLE

La extensión a la teoría auto consistente NE-SCGLE fue concebida en el año 2010 por los autores P. Ramirez y M. Medina [37, 38]. La teoría NE-SCGLE nos permite predecir la información más fundamental que caracteriza las propiedades termodinámicas y de transporte durante procesos de relajación. Este tipo de teorías son muy útiles en sistemas como geles coloidales, concentración de emulsiones, etc. Por lo que en el presente trabajo estudiamos un fluido mono-componente de HS, por lo que estamos considerando N partículas esféricas en un volumen V las cuales interactúan a través de un potencial par $u(r)$. Asumiendo que en ausencia de campos externos está inicialmente preparado en estados de equilibrio por lo que la densidad media $\bar{n}^0 = N/V$ y la temperatura T_i . A continuación enfriamos instantáneamente el sistema hasta la temperatura final T_f , dejando la densidad n fija.

La ecuación de evolución temporal del factor de estructura estático $S(k, t_w)$ para $t_w > 0$, es esencialmente lo que se describió en el enfriamiento del sistema por lo que esta función se puede escribir como,

$$\frac{\partial S(k; t_w)}{\partial t_w} = -2k^2 D^0 b(t_w) \bar{n} \mathcal{E}_f(k) [S(k; t_w) - 1/\bar{n} \mathcal{E}_f(k)] \quad (4.1.1)$$

donde cabe aclarar ciertas cosas, primero cuando nos referimos a t_w , nos referimos a t_w como tiempo de envejecimiento o de espera, la dependencia de $S(k; t_w)$, $F(k, \tau; t_w)$ y $F_s(k, \tau; t_w)$ en t caracteriza la evolución de no equilibrio del sistema con τ siendo el tiempo de correlación.

Además $\mathcal{E}_f(k) \equiv \mathcal{E}_h(k; \bar{n}, t_f)$ es la TF de la deriva funcional termodinámica $\mathcal{E}[\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n, T]$, la cual recordemos que puede ser también escrita como las ecuaciones (A.3.2) u (A.3.3), esto en términos de la energía libre de Helmholtz. Si hablamos en términos de la densidad local $n(\mathbf{r}, t_w)$, tenemos dos observables importantes las cuales son su primer momento o densidad local promedio $\overline{n(\mathbf{r}, t_w)}$ y su segundo momento o covarianza $\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t_w) \equiv \overline{\delta n(\mathbf{r}, t_w) \delta n(\mathbf{r}', t_w)}$, por lo que estas de estas dos observables nosotros nos interesa su segundo momento ya que $S(k; t_w) \equiv \sigma(k; t_w)/n$. Por otro lado, tenemos la función de movilidad $b(t_w)$ la cual puede ser escrita como,

$$b(t_w) = [1 + \int_0^\infty d\tau \Delta\zeta^*(\tau, t_w)]^{-1} \quad (4.1.2)$$

esta función físicamente representa que tanto se pueden mover las partículas del sistema, en estados de equilibrio normalmente se asocia con la difusión, $b^{eq} = D_L(n, T)/D_0$, desde el punto de vista de este trabajo nos indica que tan viscoso puede llegar a ser el sistema, esto es si la movilidad de las partículas es baja, entonces tenemos un sistema viscoso. Al resolver la ecuación (4.1.1) podemos predecir la evolución de no equilibrio del factor de estructura de un líquido de esferas duras por ejemplo. Lo que se esperaría en su solución asintótica estacionaria a tiempos muy largos de t es que las ecuaciones regresen a sus estados de equilibrio, por ejemplo si $S(k; t_w \rightarrow \infty)$ esta tiende a $S^{eq}(k) = 1/n\mathcal{E}_f(k)$, la cual es la ecuación de OZ. Pero esto no es así ya que podría pasar que tenga otras soluciones asintóticas estacionarias a tiempos largos que no satisfacen la ecuación anterior, pero es posible obtenerlas ya que $b(t_w)$ se hace cero a tiempos largos. Este tipo de soluciones corresponde a estados solidos amorfos del sistema (vidrios, geles, etc.) este tipo de existencias solo han podido lograr verse en la teoría NE-SCGLE por lo que b^{eq} no tiene acceso a estos estados. Con estas dos nuevas funciones escribir las función de fricción y la función de dispersión son muy semejantes a su parte de equilibrio, por lo que podemos escribir la función de fricción de la siguiente manera,

$$\Delta\zeta(\tau, t_w) = \frac{D_0}{24\pi^3\bar{n}} \int d\mathbf{k} k^2 \left[\frac{S(k; t_w) - 1}{S(k; t_w)} \right]^2 F(k, \tau; t_w) F_s(k, \tau; t_w) \quad (4.1.3)$$

y su función de dispersión intermedia $F(k, z; t)$ tanto $F_s(k, z; t)$ con su transformada de Laplace,

$$F(k, z; t_w) = \frac{S(k; t_w)}{z + \frac{k^2 D^0 S^{-1}(k; t_w)}{1 + \lambda(k) \Delta\zeta^*(z, t_w)}} \quad (4.1.4)$$

y

$$F_s(k, z; t_w) = \frac{1}{z + \frac{k^2 D^0}{1 + \lambda(k) \Delta\zeta^*(z, t_w)}} \quad (4.1.5)$$

donde $\lambda(k)$ sigue siendo la ecuación (1.3.4).

4.2. Propiedades viscoelásticas fuera de equilibrio

En el capítulo anterior utilizamos la definición de Nägele de la viscosidad [26] y encontramos una significativa consistencia entre las predicciones teóricas de la SCGLE y datos experimentales. Este subcapítulo tiene como propósito fundamental crear el puente entre la teoría NE-SCGLE y la reología, para ello se hace una extensión de la definición de viscosidad en términos del tensor de esfuerzos para condiciones fuera del equilibrio termodinámico.

4.2.1. Viscosidad efectiva de corte

Dada la definición de la viscosidad total del sistema (2.1.11), solo es necesario extender la viscosidad efectiva de corte $\Delta\eta(\tau)$ a no equilibrio, la cual nos dará acceso a las demás propiedades viscoelásticas.

La derivación de la viscosidad en términos de la función de dispersión intermedia $F(k, \tau)$ y el factor de estructura estático $S(k)$ se remonta al año de 1986, cuando Geszti [14], haciendo uso la teoría de *Mode Coupling Theory* (MCT), deriva una expresión en términos de la correlación entre diferentes componentes del tensor de esfuerzos, y es conocida como viscosidad de corte $\Delta\eta(\tau)$. En años posteriores Nagele y Bergenholtz 1998 [25], extendieron dicha expresión para describir propiedades viscoelásticas de mezclas coloidales. Esta expresión se lee como,

$$\Delta\eta(\tau) = \frac{k_B T}{60\pi^2} \int_0^\infty dk k^4 \left[\frac{d}{dk} \ln S(k) \right]^2 \left[\frac{F(k, \tau)}{S(k)} \right]^2 \quad (4.2.1)$$

sin embargo se limita a sistemas en equilibrio. Por lo que la idea principal de este presente trabajo es no limitarnos a estados de equilibrio, haciendo uso de la teoría NE-SCGLE, vamos a desarrollar una expresión la cual se puede aproximar a estados de no equilibrio para la viscosidad de corte $\Delta\eta(\tau; t_w)$. Para ello comenzaremos extendiendo la ecuación (32) de Nägele y Bergenholtz 1998 [25], considerando ahora que el sistema se encuentra fuera de equilibrio termodinámico, a partir de la siguiente definición:

$$\Delta\eta(\tau, t_w) = \frac{\beta}{V} \langle \sigma^{xy}(\tau + t_w) \sigma^{xy}(t_w) \rangle \quad (4.2.2)$$

Donde el braket $\langle \dots \rangle$, representa el promedio en el ensamble formado por diferentes realizaciones del sistema fuera de equilibrio (No confundir con el promedio en el ensamble de equilibrio $\langle \dots \rangle^{eq}$), además $\beta = 1/k_B T$. La variable dinámica σ^{xy} , es la versión microscópica para el tensor de estrés, en ausencia de interacciones hidrodinámicas, se lee como

$$\sigma^{xy} = - \sum_{i=1}^N R_i^x F_i^y \quad (4.2.3)$$

donde F_i^y , es el gradiente de un potencial, $F_i^y = -\nabla u(R_{ij})$ y R_i^x , representa la i -ésima coordenada cartesiana en dirección x . Por lo que si reescribimos esta ecuación,

$$\sigma^{xy}(t_w) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' (x - x') \frac{du(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{d(y - y')} \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t_w)) \sum_{i \neq j=1}^N \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t_w)) \quad (4.2.4)$$

ya que la distribución de las N partículas esta bien definida podemos sustituir $n(\mathbf{r}; t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t))$ y $n(\mathbf{r}' | \mathbf{r}; t) = \sum_{i \neq j=1}^N \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t))$. Con esto podemos escribir el tensor de estrés con la nueva notación de tal manera que la ecuación 4.2.2, a hora tiene la siguiente forma,

$$\Delta\eta(\tau; t_w) = \frac{\beta}{4V} \int \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \mathbf{r}_3 \mathbf{r}_4 (x_1 - x_2) \frac{du(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{d(y_1 - y_2)} (x_3 - x_4) \frac{du(|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4|)}{d(y_3 - y_4)} \times \langle n(\mathbf{r}_1; t_w + \tau) n(\mathbf{r}_2 | \mathbf{r}_1; t_w + \tau) n(\mathbf{r}_3; t_w) n(\mathbf{r}_4 | \mathbf{r}_3; t_w) \rangle \quad (4.2.5)$$

reorganizando nuestro último término podemos escribir el promedio en el ensamble de la densidad de partículas si el tiempo de correlación es más grande que el tiempo de relajación, si esto es así entonces podemos escribir el ensamble de la concentración de partículas como [25],

$$\langle n(\mathbf{r}_1; t_w + \tau) n(\mathbf{r}_2 | \mathbf{r}_1; t_w + \tau) n(\mathbf{r}_3; t_w) n(\mathbf{r}_4 | \mathbf{r}_3; t_w) \rangle \approx G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3, \tau; t_w) G(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_4, \tau; t_w) + G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_4, \tau; t_w) G(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3, \tau; t_w) \quad (4.2.6)$$

(En el apéndice A, se demuestra que las funciones al ser integradas se llega al mismo resultado por lo que tenemos dos veces la misma función), donde las G , son funciones de distribución dependientes del tiempo, las cuales son conocidas como funciones de Van Hove. Y reescribiendo el potencial junto con las coordenadas, se tiene

$$\Delta\eta(\tau, t_w) = \frac{\beta i^4}{4V(2\pi)^6} \int d\mathbf{k} \int d\mathbf{k}' \nabla_{\mathbf{k}} [\mathbf{k} u(k)] \nabla_{\mathbf{k}'} [\mathbf{k}' u(k')] \times \left[\int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}_3 e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2)} e^{-i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2)} \right] \times \left[\int d\mathbf{r}_1 e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3)} G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3, \tau; t_w) \right] \left[\int d\mathbf{r}_4 e^{-i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_4)} G(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_4, \tau; t_w) \right], \quad (4.2.7)$$

donde $nF(k, \tau; t_w) = \int d\mathbf{r}_1 \exp -i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3, \tau; t_w)$ y además $nF(-k', \tau; t_w) = \int d\mathbf{r}_4 \exp -i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_4) G(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_4, \tau; t_w)$, con $F(k, \tau; t_w)$ denotando la función de dispersión intermedia. Integrando el segundo termino, $\int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}_3 e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot (\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2)} = (2\pi)^3 V \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}')$, obtenemos lo siguiente:

$$\Delta\eta(\tau, t_w) = \frac{\beta n^2}{4(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} [\nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{k} u(k)]^2 [F(k, \tau; t_w)]^2. \quad (4.2.8)$$

Como se explico anteriormente el resultado completo para la viscosidad esta dado por,

$$\Delta\eta(\tau, t_w) = \frac{\beta n^2}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} [\nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{k} u(k)]^2 [F(k, \tau; t_w)]^2 \quad (4.2.9)$$

dadas las condiciones físicas que se presentan en el esfuerzo cortante sobre el plano $x - y$, es posible reescribir la ecuación anterior de la siguiente manera,

$$\Delta\eta(\tau, t_w) = \frac{\beta n^2}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \left[\frac{\partial}{\partial k_x} k_y u(k) \right]^2 [F(k, \tau; t_w)]^2 \quad (4.2.10)$$

Por otro lado, la relación de Wertherm-Lovett originalmente derivada como condición exacta de equilibrio, puede demostrarse que es una consecuencia de la estacionaridad. Durante la formación de un vidrio, el sistema no puede considerarse como un estado estacionario. Sin embargo, se puede asumir que el estado instantáneo al tiempo de espera t_w es aproximadamente estacionario alrededor del valor medio instantáneo. Entonces, es posible describir el proceso de relajación como la concatenación de estados estacionarios locales respecto al tiempo de espera. Esta es la aproximación fundamental de la teoría NE-SCGLE.

Un caso de estos es la densidad local media $\langle n(\mathbf{r}, t_w) \rangle$ alrededor de una partícula en el origen (La cual es la fuente de un potencial par $u(\mathbf{r})$) con la función de correlación temporal igual $\sigma \equiv \langle n(\mathbf{r}; t_w)n(\mathbf{r}'; t_w) \rangle - \langle n(\mathbf{r}; t_w) \rangle \langle n(\mathbf{r}'; t_w) \rangle$, por lo que

$$\nabla n(\mathbf{r}, t_w) = -\beta \int d\mathbf{r}' \sigma(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) [\nabla u(\mathbf{r}')] \quad (4.2.11)$$

donde asumimos que $\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t_w) = \sigma(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ es isotrópico y homogéneo. Tomando en cuenta que la densidad local $\langle n(\mathbf{r}, t_w) \rangle$ puede ser escrita como $\langle n(\mathbf{r}; t_w) \rangle = ng(\mathbf{r}; t_w)$, así que $\nabla n(\mathbf{r}, t_w) = nh(\mathbf{r}, t_w)$, con $g(\mathbf{r}, t_w) = h(\mathbf{r}, t_w) + 1$, siendo la función de distribución radial de no equilibrio y la transformada de Fourier de $\sigma(\mathbf{r}; t_w)$ es esencialmente el factor de estructura de no equilibrio, $\sigma(k; t_w) = nS(k; t_w)$, entonces tenemos,

$$i\mathbf{k}h(k; t_w) = -\beta S(k; t_w)[i\mathbf{k}u(k)] \quad (4.2.12)$$

o

$$k_y u(k) = -k_B T S^{-1}(k; t_w)[k_y h(k; t_w)]. \quad (4.2.13)$$

Si tomamos estas ecuaciones y las usamos en (4.2.10), tenemos que:

$$\Delta\eta(\tau, t_w) = \frac{k_B T}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \left[\frac{k_x k_y}{k} \right]^2 \left[\frac{\partial}{\partial k} \ln S(k; t_w) \right]^2 \left[\frac{F(k, \tau; t_w)}{S(k; t_w)} \right]^2 \quad (4.2.14)$$

entonces tenemos una integral tipo $\int d\mathbf{k} \left(\frac{k_x k_y}{k} \right)^2 f(k)$, teniendo en cuenta que vamos a integrar sobre una superficie esférica,

$$\Delta\eta(\tau; t_w) = \frac{k_B T}{60\pi^2} \int_0^\infty dk k^4 \left[\frac{\partial}{\partial k} \ln S(k; t_w) \right]^2 \left[\frac{F(k, \tau; t_w)}{S(k; t_w)} \right]^2 \quad (4.2.15)$$

y con esto incluimos la dependencia del tiempo de espera t_w a la definición de viscosidad de corte en términos de cantidades que tenemos acceso gracias a la NE-SCGLE como el factor de estructura dependiente del tiempo de espera $S(k; t_w)$ o la función de dispersión intermedia como función del tiempo de espera $F(k, \tau; t_w)$.

Esta última expresión es uno de los resultados originales de este trabajo de tesis. El desarrollo analítico muestra que la fórmula deducida por Geszti y colaboradores [14] no está anclada a definiciones propias de MCT como el operador de evolución o sus operadores de proyección y que únicamente a partir de su definición en términos del tensor de esfuerzos se obtiene una extensión natural a una descripción fuera del equilibrio termodinámico. En el siguiente capítulo utilizaremos esta reformulación para describir el proceso de vitrificación de un sistema de esferas duras y aplicaremos las herramientas de reología desarrolladas en el capítulo anterior.

4.3. Proceso de envejecimiento para un sistema de esferas duras

En esta sección utilizamos la extensión de la definición de viscosidad desarrollada en la sección anterior y a manera de ejemplo describiremos el proceso de compresión de un sistema de esferas duras utilizando la NE-SCGLE.

4.3.1. Viscosidad

La NE-SCGLE, entre otras cosas, proporciona la evolución del factor de estructura estático como función del tiempo de espera y del protocolo de preparación. Recordando la ec. (4.1.1)

$$\frac{\partial S(k; t_w)}{\partial t_w} = -2k^2 D^0 b(t_w) \bar{n} \mathcal{E}_f(k) [S(k; t_w) - 1/\bar{n}_f \mathcal{E}_f(k)], \quad (4.3.1)$$

la cual tiene como solución

$$S(k, t_w) = S^{(i)}(k) \exp[-\alpha(k)u(t_w)] + [\bar{n}_f \mathcal{E}_f(k)]^{-1} \{1 - \exp[-\alpha(k)u(t_w)]\} \quad (4.3.2)$$

donde $S^{(i)}(k)$ es el factor de estructura de equilibrio de la condición inicial, la función $\alpha(k) = 2k^2 D^0 \bar{n}_f \mathcal{E}_f(k)$ y además

$$u(t_w) = \int_0^{t_w} dt' b(t'). \quad (4.3.3)$$

Para cada tiempo de espera t_w obtendremos una función diferente del factor de estructura estático y en consecuencia podremos calcular bajo el mismo esquema de la versión de equilibrio de la teoría las propiedades descritas en el capítulo anterior.

En este sentido, estamos en posición de poder calcular la viscosidad de un sistema de esferas duras a partir de la ecuación (4.2.15) la cual reescribimos a continuación

$$\Delta\eta^*(\tau; t_w) = \frac{1}{20\pi} \int_0^\infty dk k^4 \left[\frac{\partial}{\partial k} \ln S(k; t_w) \right]^2 \left[\frac{F(k, \tau; t_w)}{S(k; t_w)} \right]^2. \quad (4.3.4)$$

Siguiendo el procedimiento del capítulo anterior. Evaluamos la fricción total del sistema de partículas como función del tiempo de espera

$$\frac{\delta\eta(\tau; t_w)}{\eta_0} = \int_0^\tau d\tau' \Delta\eta^*(\tau'; t_w) \quad (4.3.5)$$

para poder evaluar el desplazamiento cuadrático medio

$$\frac{\langle \Delta r^2(\tau; t_w) \rangle}{2n} = \int_0^\tau d\tau' \frac{D^0}{\eta'_\infty/\eta_0 + \delta\eta(\tau'; t_w)/\eta_0} \quad (4.3.6)$$

y con esto evaluar los módulos de viscoelasticidad como función del tiempo de espera.

Iniciaremos la discusión de estos resultados mostrando la evolución en el tiempo de espera para una serie de diferentes procesos de compresión. En la figura 4.1 mostramos el valor de

la viscosidad obtenida de la ec. (4.3.5) en el límite de $\tau \rightarrow \infty$. Todo esto para un proceso de compresión del sistema de esferas duras desde una fracción de volumen de $\phi_i = 0,4$ hasta diferentes fracciones de volumen final ϕ_f . En esta podemos observar dos comportamientos bien diferenciados para antes y después de cruzar la fracción de volumen crítica ϕ_c consistente con el comportamiento reportado para la movilidad del sistema y el tiempo de relajación estructural [40]. Para compresiones que no pasan de ϕ_c (graficados con líneas continuas) observamos que después de esperar un tiempo finito la viscosidad total aumenta monóticamente a un valor constante. A estos procesos donde requerimos un tiempo finito para alcanzar un segundo estado de equilibrio se les conoce como sub-envejecimiento [48]. Para procesos que sobrepasan la fracción de volumen crítica observamos un crecimiento divergente en la viscosidad del material. A este tipo de procesos se les conoce como super-envejecimiento.

Estos resultados son consistentes con la noción que tenemos de un proceso de compresión: Si pasamos de un estado fluido a otro fluido esperamos que la viscosidad del sistema aumente a un valor finito; si comprimimos demasiado al sistema y formamos un vidrio la viscosidad del sistema deberá ser tal que las partículas pierdan toda su movilidad.

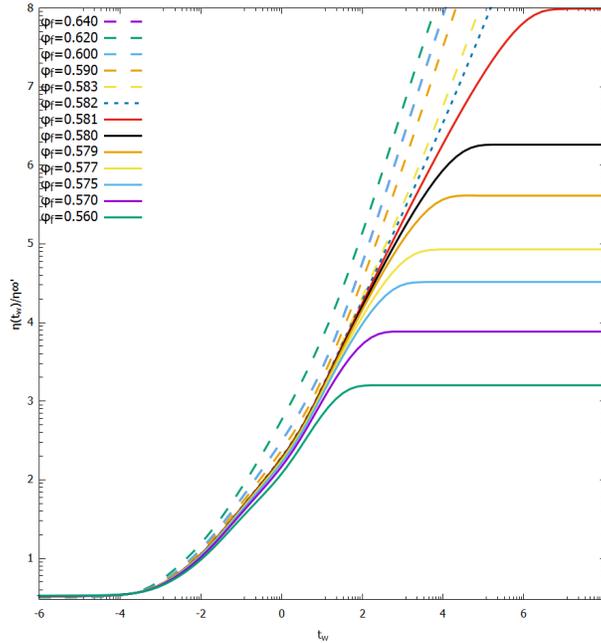


Figura 4.1: Evolución de la viscosidad total del sistema de esferas duras con el tiempo de espera t_w , a una fracción de volumen inicial $\phi_i = 0,4$ hasta ϕ_f , en la cual la NE-SCGLE predice que $\phi_c = 0,582$.

4.3.2. Módulo dinámico de corte

Al evaluar el desplazamiento cuadrático medio en un proceso de compresión obtenemos un módulo dinámico de corte dependiente del tiempo de espera $G(\omega; t_w)$. En consecuencia,

el modulo elástico $G'(\omega; t_w)$ y viscoso $G''(\omega; t_w)$ también mostrarán una evolución con el paso del tiempo de espera. Entonces, para finalizar este capítulo hacemos un recuento de los resultados obtenidos.

Al realizar un proceso de equilibración (o de sub-envejecimiento) y aplicar la metodología de las ecuaciones (3.1.10) - (3.1.12) observamos simplemente el desplazamiento de los módulos elástico $G'(\omega)$ y viscoso $G''(\omega)$ a la siguiente configuración esperada en equilibrio luego de un tiempo finito. Únicamente observamos una transición del comportamiento descrito por el régimen fluido al intermedio. Un aporte original de este trabajo de tesis es el mostrar la evolución de estos módulos para un proceso de super-envejecimiento.

A manera de ejemplo realizamos una compresión desde una fracción de volumen de $\phi = 0,1$ hasta la fracción de volumen crítica $\phi_c = 0,582$. En la figura 4.2 hemos colocado una colección de paneles que muestran el comportamiento de los módulos viscoelásticos para diferentes tiempos de espera que van desde $t_w = 10^{-5}t_B$ hasta $t_w = 10^6t_B$ y el límite asintótico de tiempo de espera infinito. En la figura a) observamos que para tiempos cortos el módulo viscoso $G''(\omega; t_w)$ no tiene prácticamente cambios mientras que se observa un incremento en la componente elástica $G'(\omega; t_w)$. En la figura b) observamos que para tiempos antes de llegar a $t_w \approx t_B$ los módulos tienden al comportamiento del inicio de la región intermedia discutida en el capítulo anterior. En la figura c) podemos apreciar un comportamiento similar al de la región intermedia, además de poder apreciar la competencia entre comportamientos viscoso y elástico para diferentes dominios de frecuencias. Finalmente en el panel d) podemos apreciar como el tiempo de relajación τ_M resulta ser una función del tiempo de espera al hacer un corrimiento a frecuencias cada vez más bajas.

Este es el primer paso para la descripción de sistemas de mayor complejidad. A pesar de lo sencillo que puede ser el sistema de esferas duras ha logrado exhibir una enorme riqueza de propiedades. En un trabajo futuro esperamos poder utilizar otro tipo de insumos estructurales como sistemas con atracciones o insumos multicomponentes como esferas duras con dipolos o mezclas.

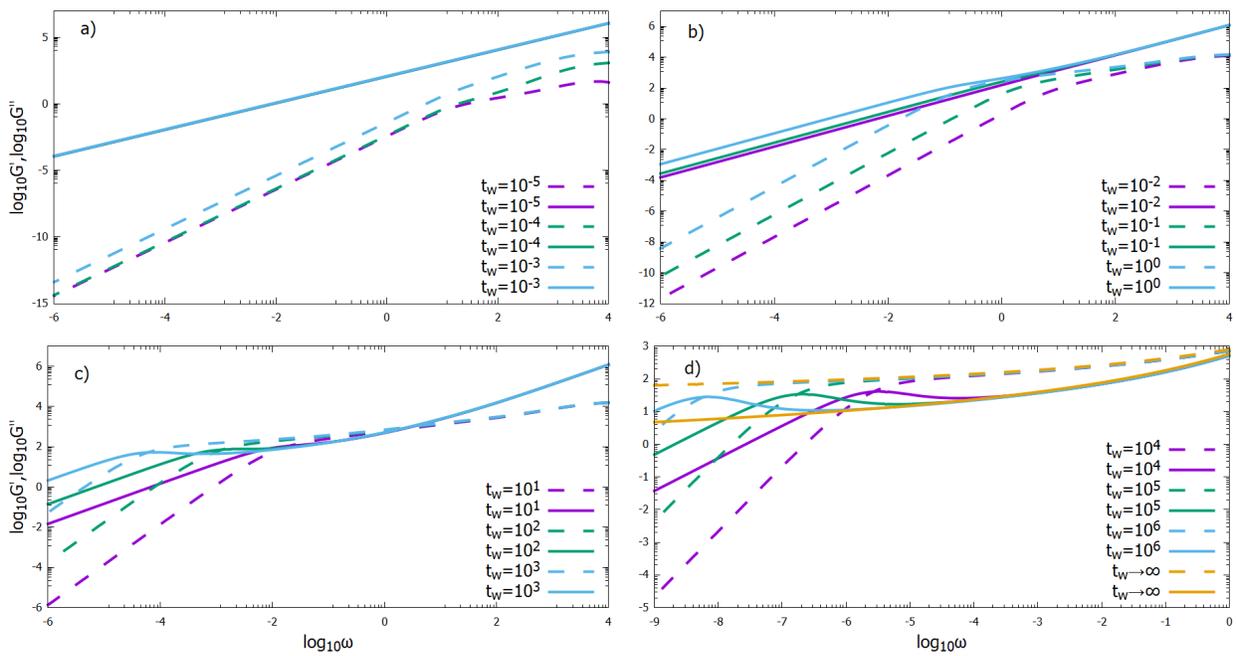


Figura 4.2: Evolución de los módulos viscoelásticos para la compresión de un sistema de esferas duras.

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

En el trayecto que tuvimos para desarrollar esta tesis no fue sencillo, dado que es la primera vez en la cual el grupo de investigación dirigido por el Dr. Magdaleno Medina Noyola, nos adentramos a este nuevo tema de microreología pasiva fuera de equilibrio, la cual es una rama de la reología, esta se encarga de estudiar el flujo y la deformación de la materia, es sumamente interesante todo lo que se ha aprendido a lo largo de estos 10 meses para realizar este trabajo. Para poder presentar los resultados numéricos fue necesario aprender a manejar y modificar el siguiente repositorio <https://github.com/Riperedo/HandsOnNESCGLLE>, ya que sin este no se habrían obtenido todos los resultados numéricos que se muestran. En resumidas cuentas el este trabajo de tesis se conforma de 4 capítulos. En el primer capítulo nos enfocamos en las herramientas necesarias, ya que estas son las entradas a la teoría de no equilibrio de la ecuación generalizada de Langevin autoconsistente. El segundo capítulo es una introducción acerca de las propiedades reológicas de la materia con las cuales se trabajara en los siguientes capítulos. Posteriormente en el capítulo 3 desarrollamos numéricamente la viscosidad total del sistema para el modelo más simple de teoría de líquidos como lo es el de esfera dura. Durante este desarrollo encontramos cosas muy interesantes las cuales nos tomo bastante tiempo entenderlas dado que es la primera vez que vemos este tipo de resultados. En este mismo capítulo nos topamos con estas funciones de viscosidad dinámica reducida, en la cual a bajas densidades la visión de la teoría SCGLE coincide mucho cuando hablamos de difusión libre, por otro lado cuando comparamos con teorías y simulación, nos percatamos que nuestras funciones se asemejan mucho a las simulaciones. Otra cosa interesante con la cual no encontramos fue en el artículo de Mason [22] ya que demostró que existe una versión de la relación Stoke's-Einstein entre la viscosidad efectiva de corte con la memoria del sistema, la cual a la hora de comparar las dos existe cierta similitudes, como lo es su comportamiento. Para poder obtener los módulos viscoelásticos no fue nada sencillo dado que es necesario hacer una transformada de Fourier por lo que esto nos ocasiono muchos problemas ya que numéricamente es muy inestable, nuevamente Mason [29] nos ayudo a resolver este problema al hacer el tratamiento numérico, pero aquí hubo un debate dado que la transformada de Fourier es soluble a frecuencias cortas pero a altas frecuencias no, esto lo corrigió Mason a partir del desplazamiento cuadrático medio, una vez resueltas numéricamente nuestros datos de la transformada de Fourier con el tratamiento de Mason no coincidían a bajas frecuencias

o tiempos largos, por lo que hubo que decidir cual fue mejor. Para ello haciendo uso del tiempo de relajación τ_α , logramos concluir que el método de Mason era mejor para determinar los módulos viscoelásticos. A partir de este tratamiento numérico logramos obtener varias regiones bien definidas, estas regiones nos indican la fenomenología del sistema con el cual se esta trabajando. En la literatura podemos encontrar artículos como el de Yu Ho Wen y colaboradores [43], los cuales reportan un sistema el cual se asemeja al del modelo de esferas duras, por lo que logramos hacer una cierta comparación fenomenológica entre los dos sistemas. Por ultimo en el capítulo 4 finalmente empezamos a hablar sobre la NE-SCGLE la cual sera de gran ayuda en este capítulo. Posteriormente se hizo un aporte muy importante a la reología fuera de equilibrio, el cual nos da la viscosidad efectiva de corte para un sistema de N partículas coloidales en suspensión fuera de equilibrio. Para finalizar realizamos una compresión a nuestro sistema, el cual usando la teoría NE-SCGLE podemos ver como el sistema evoluciona con el tiempo de envejecimiento ya sea en la viscosidad o con los módulos viscoelásticos. Este trabajo a abierto un nuevo campo de investigación dentro del grupo, el cual vamos a seguir explotando con la finalidad de poder predecir el comportamiento de lo materiales viscoelástico fuera de equilibrio, y no solo reportar la fenomenología sino también reportar el acoplamiento con trabajos experimentales. Otro objetivo es lograr extender la viscosidad efectiva de corte para sistemas de múltiples competentes. Ya que en el día a día nos encontramos con sistemas que tienen no son solo sistemas de una sola componente sino que son de múltiples componentes.

Apéndice A

Conceptos generales

A.1. Propiedades termodinámicas

Cuando uno trabaja con la termodinámica es necesario conocer la base fundamental es la existencia de la función de estado de la entropía. Ya que S , tiene dependencia con propiedades extensivas como lo son la energía, volumen y número de partículas, esto es conocido como la relación fundamental de la termodinámica (RTF). Normalmente en libros de texto donde los sistemas no son muy complejos podemos encontrar que la entropía se puede escribir como $S = S[E, V, N]$ ó $E = E[S, V, N]$. Si se conoce la RTF del sistema es posible conocer cualquier variable termodinámica. Cuando hablamos de sistemas macroscópicos es necesario conocer el postulado fundamental de Boltzmann, $S[E, V, N] = k_B \ln W[E, V, N]$. Donde W es la cantidad de estados microscópicos accesibles, este tipo de sistemas en la literatura, es conocido como mecánica estadística. Un ejemplo sencillo que podemos encontrar, es el gas ideal clásico, para calcular la entropía es necesario conocer W , y dado que este ejemplo no involucra interacciones intermoleculares el Hamiltoniano del sistema está dado por $H(q_\nu, p_\nu) = \sum_{\nu=1}^{3N} \frac{p_\nu^2}{2m}$, entonces:

$$W[E, V, N] = \int_{H(q_\nu, p_\nu) \leq E} d^{3N} p d^{3N} q \quad (\text{A.1.1})$$

Ya que podemos resolver analíticamente (A.1.1), es posible determinar la RTF, entonces tenemos:

$$S[E, V, N]/k_B N = \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{E}{N} \right)^{3/2} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) + \frac{5}{2} \quad (\text{A.1.2})$$

Una vez obtenida la RTF es posible encontrar las propiedades térmicas, mecánicas y la ecuación química de un gas ideal para ello es necesario derivar la entropía, también es posible conocer más FTR por ejemplo con la transformada de Legendre es posible encontrar la energía libre de Helmholtz $F = E - TS$. Recordemos que a partir de la ecuación de estado

es fácil demostrar que, $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$, $\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}$ y $-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N}$, tenemos que:

$$\begin{aligned} E &= \frac{3}{2}Nk_B T \\ pV &= Nk_B T \\ \mu/k_B T &= \ln \frac{N}{V} + \ln \lambda(T)^3 \end{aligned} \tag{A.1.3}$$

Donde $\lambda = (\frac{h^2}{2\pi mk_B T})^{1/2}$. El problema con este tipo de resultados es que el conjunto de problemas que se pueden resolver analíticamente y determinar la RTF son muy limitados, una de las principales razones es por la interacciones intermolecular, por lo que se han desarrollado nuevas metodologías. Una de estas metodologías que estudiaremos es la teoría de las funcionales de la densidad.

Dadas las limitaciones anteriores de las variables extensivas estas son que no pueden describir estados espacialmente no-uniformes, esto es cuando tenemos presencia de campos externos o durante transiciones fuera de equilibrio se requiere incluir la distribución espacial de la energía y masa en la descripción de los estados macroscópicos. Para poder incluir no-uniformidad espacial vamos a partir el volumen V , en C porciones o celdas pequeñas, como se muestra en la figura A.1. Cuya energía interna, numero de partículas y volumen los denotaremos como $E^{(r)}$, $N^{(r)}$ y $V^{(r)}$, respectivamente, con $r = 1, 2, 3 \dots C$. Entonces, la RTF del sistema se lee $S = S[\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{N}]$, donde \mathbf{E} , \mathbf{N} y \mathbf{V} , son C -dimensionales con componentes $E^{(r)}$, $N^{(r)}$ y $V^{(r)}$. Este problema es como tener una cámara la cual puede tener una resolución alta o pobre dependiendo de los píxeles en nuestro caso el numero de celdas que nosotros tenemos seria la cantidad de píxeles, por ejemplo si nosotros tenemos un solo píxel que seria la resolución mas pobre nosotros no se aprecia con claridad la fotografía o el comportamiento del sistema en cambio cuando uno tiene una alta resolución puede apreciar con claridad la fotografía o el sistema.

Por simplicidad supongamos que todas las porciones de volumen $V^{(r)}$, son iguales, entonces $V^{(r)} = \Delta V = V/C$, de tal manera que solo las variables $[\mathbf{E}, \mathbf{N}]$, son necesarias para describir el estado termodinámico. A hora definamos los vectores $\vec{\rho}$ y \mathbf{e} , cuyas componentes son la densidad local de partículas $n^{(r)} \equiv \frac{N^{(r)}}{\Delta V}$ y de energía $e^{(r)} \equiv E^{(r)}/\Delta V$. En lugar de etiquetar las celdas con el índice discreto r , la etiquetaremos con el vector \mathbf{r} , de su centro de esta manera $n^{(r)} \rightarrow n(\mathbf{r})$.

En el limite de celdas muy pequeñas, \mathbf{r} varia continuamente en el volumen, por lo tanto las componentes del vector $n^{(r)}$ y $e^{(r)}$, con $r = 1, 2, 3, \dots, C$, a hora se convierten en funciones $n(\mathbf{r})$ y $e(\mathbf{r})$ del vector de posición \mathbf{r} . Como consecuencia funciones como la entropía la cual tenia las componentes \mathbf{E} , \mathbf{V} y \mathbf{N} a hora se convierten en funcionales de modo que podemos escribir la RTF como, $\mathcal{S} = \mathcal{S}[e(\mathbf{r}), \rho(\mathbf{r})]$, esta función varia espacialmente en e y ρ .

Otra manera de escribir la RTF al igual que la transformada de Legendre $F = E - TS$, es posible escribir la energía libre de Helmholtz de una manera mas detallada la cual es una funcional la cual se lee, $F = \mathcal{F}[\rho, T]$, donde la energía libre de Helmholtz a hora es una funcional de la temperatura local $T(\mathbf{r})$ y la densidad de partículas $\rho(\mathbf{r})$. La energía libre

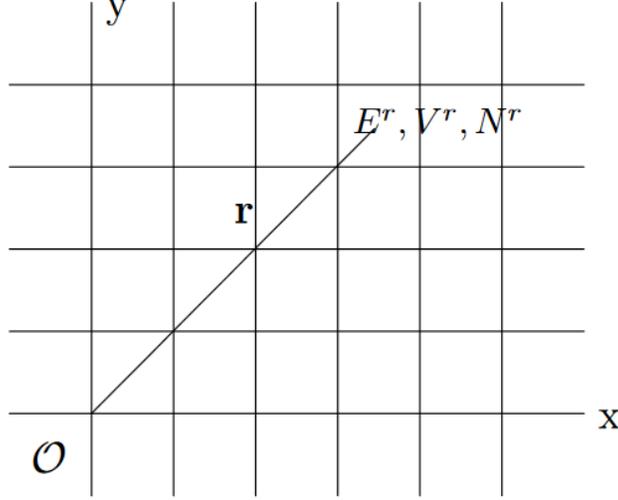


Figura A.1: Subdivisión de las componentes extensivas del sistema.

funcional $\mathcal{F}^{id}[\rho, T]$ de un gas ideal se puede escribir analíticamente]] como:

$$\mathcal{F}^{id}[\rho, T] = k_B \int d\mathbf{r} T(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \left[\ln \lambda^3(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) - 1 \right] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1.4})$$

Donde $\lambda(\mathbf{r}) = \left(\frac{h^2}{2m\pi k_B T(\mathbf{r})} \right)^{1/2}$, es la longitud de onda térmica local de de Broglie y $\psi(\mathbf{r})$ es la energía potencial de una partícula en la posición \mathbf{r} , debido a campos externos. En este enfoque los efectos de las interacciones entre partículas se incluyen como una contribución aditiva \mathcal{F}^{int} a la energía libre de Helmholtz por lo que:

$$\mathcal{F}[\rho, T] = \mathcal{F}^{id} + \mathcal{F}^{int} \quad (\text{A.1.5})$$

Aquí el problema termodinámico estadístico central es entonces la determinación de la funcional \mathcal{F}^{int} . La cual a continuación veremos como determinarla de una manera aproximada.

A.2. Condiciones de equilibrio para $n(\mathbf{r})$

La primera derivada de la funcional \mathcal{F}^{int} define la parte no ideal del potencial electrostático $\mu[\mathbf{r}; n, T]$ de las ecuaciones (A.1.4) y (A.1.5) es claro que μ es función de la posición \mathbf{r} y una funcional de $T(\mathbf{r})$ y $n(\mathbf{r})$ y puede escribirse como:

$$\mu[\mathbf{r}; n, T] = \left(\frac{\delta \mathcal{F}[n, T]}{\delta n(\mathbf{r})} \right)_T = k_B T(\mathbf{r}) \ln \lambda^3(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + k_B T \psi(\mathbf{r}) - k_B T(\mathbf{r}) c^{(1)}[\mathbf{r}; n, T] \quad (\text{A.2.1})$$

Donde el termino $-k_B T(\mathbf{r}) c^{(1)}[\mathbf{r}; n, T] \equiv \left(\frac{\delta \mathcal{F}^{int}}{\delta n(\mathbf{r})} \right)_T$. ES la contribución no ideal del potencial electro-químico causado por la interacción entre partículas. Para u sistema en equilibrio

térmico con un reservorio de temperatura T^R , el principio de entropía máxima se convierte en la condición extrémal:

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left(\mathcal{F}[n, T^R] - \mu \int_V n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) = 0 \quad (\text{A.2.2})$$

Sujeta a la restricción $T(\mathbf{r}) = T^R$. Esto es equivalente a la condición de equilibrio químico interno, esto es que el potencial electro-químico local tenga un valor constante μ , en todo el volumen V . En otras palabras, el valor de equilibrio $n^{eq}(\mathbf{r})$ de $n(\mathbf{r})$ es la solución a la ecuación:

$$\mu[\mathbf{r}; n^{eq}, T^R] = k_B T^R \ln(\lambda^3 n^{eq}(\mathbf{r})) + k_B T \psi(\mathbf{r}) - k_B T^R c^{(1)}[\mathbf{r}; n^{eq}, T^R] = \mu. \quad (\text{A.2.3})$$

A.3. Fluctuaciones térmicas y su covarianza

Cabe mencionar que el valor de equilibrio $n^{eq}(\mathbf{r})$, es en realidad el valor medio de la variable $n(\mathbf{r})$, i.e $n^{eq} = \overline{n(\mathbf{r})}^{eq}$, donde el promedio se realiza sobre el ensamble estadístico de equilibrio, cuya distribución de probabilidad es $P^{eq}[n, e] = \exp(\mathcal{S}[n, e] - \mathcal{S}^{eq}[n, e])/k_B$. Después del primer momento $n(\mathbf{r})$, tenemos otra observable física importante la cual es la varianza, la cual esta definida por $\sigma^{eq}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \overline{\delta(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}')^{eq}}$. Donde $\delta n(\mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r}) - \overline{n(\mathbf{r})}^{eq}$. Al igual que en la ecuación (A.2.3) la condición de equilibrio que corresponde al segundo momento puede ser determinada a partir de $P^{eq}[n, e]$. Para un sistema en equilibrio con un reservorio de temperatura T^R , tal condición se puede escribir como:

$$\int d\mathbf{r}'' \sigma^{eq}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathcal{E}[\mathbf{r}'', \mathbf{r}'; n^{eq}, T^R] = \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (\text{A.3.1})$$

Donde $\mathcal{E}[\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n, T^R]$ es la segunda derivada de $\mathcal{F}[n, T]$:

$$\mathcal{E}[\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n, T^R] = \left(\frac{\mathcal{F}[n, T^R]/k_B T^R}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \right)_T \quad (\text{A.3.2})$$

Si usamos la ecuación (A.2.1) \mathcal{E} , se puede escribir como:

$$\mathcal{E}[\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n, T^R] = \frac{\delta \mu[\mathbf{r}; n, T^R]/k_B T^R}{\delta n(\mathbf{r}')} = \frac{\delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{n(\mathbf{r})} - c^{(2)}[\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n, T^R] \quad (\text{A.3.3})$$

Donde $c^{(2)}[\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n, T] = \frac{\delta c^{(1)}[\mathbf{r}; T; n, T]}{\delta n(\mathbf{r}')}$, es la función de correlación de dos partículas. Hasta el momento lo que hemos hecho es transformas el principio fundamental de máxima entropía en dos condiciones de equilibrio exactas (A.2.3) y (A.2.2) para las observables $n^{eq}(\mathbf{r})$ y $\sigma^{eq}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ de las fluctuaciones de la densidad local de partículas. Estas ecuaciones pudiesen resolverse si conociésemos la contribución no ideal $\mathcal{F}^{int}[n, T]$ de la energía libre $\mathcal{F}[n, T]$. Si nosotros lográsemos determinar $\mathcal{F}[n, T]$, seria equivalente a calcular el numero de micro-estados W por lo que es posible calcular la RTF. La manera de evitar calcular W , es idear rutas alternas aproximadas que calculen $\mathcal{F}^{int}[n, T]$, o de sus derivadas funcionales $c^{(1)}[\mathbf{r}; n, T]$ y $c^{(2)}[\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n, T]$.

A.4. Propiedades de la GLE

Enseguida en listaremos algunas de estas propiedades.

1. La solución formal a la ecuación (1.2.8) puede ser escrita como

$$\delta\mathbf{a}(t) = \chi(t) \cdot \delta\mathbf{a}(0) + \int_0^t \chi(t-t') \cdot \mathbf{f}(t') dt' \quad (\text{A.4.1})$$

donde el propagador $\chi(t)$ es la solución homogénea de la ecuación (1.2.8),

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \int_0^t \mathbf{H}(t-t') \cdot \chi(t') dt' \quad (\text{A.4.2})$$

con condiciones iniciales $\chi(0) = \mathbf{I}$. En términos de la transformada de Laplace $\hat{\chi}(z)$ y $\hat{\mathbf{H}}(z)$ de $\chi(t)$ y $\mathbf{H}(t)$, el propagador puede ser escrito como,

$$\hat{\chi}(z) = \left[z\mathbf{I} - \hat{\mathbf{H}}(z) \right]^{-1} \quad (\text{A.4.3})$$

2. Tomando el promedio de la ecuación (A.4.1), podemos encontrar el valor medio condicionado $\overline{\delta\mathbf{a}^0}(t) \equiv \overline{\mathbf{a}^0}(t) - \mathbf{a}^{ss}$ esta dada por

$$[\overline{\mathbf{a}^0}(t) - \mathbf{a}^{ss}] = \chi(t) \cdot [\mathbf{a}^0 - \mathbf{a}^{ss}] \quad (\text{A.4.4})$$

con $\mathbf{a}^{ss} \equiv \overline{\mathbf{a}^0}(t \rightarrow \infty)$. De este resultado uno puede derivar fácilmente la ecuación de evolución temporal para el valor esperado condicionado $\overline{\mathbf{a}^0}(t)$,

$$\frac{d}{dt} [\overline{\mathbf{a}^0}(t) - \mathbf{a}^{ss}] = \int_0^t \mathbf{H}(t-t') \cdot [\overline{\mathbf{a}^0}(t') - \mathbf{a}^{ss}] \quad (\text{A.4.5})$$

3. En contraste con el proceso de OU, de las asunción de la ecuación (1.2.9) y (1.2.10), uno no puede derivar una ecuación análoga simple para la evolución de un proceso no Markoviano para la covarianza $\sigma(t) \equiv \overline{\delta\mathbf{a}(t)\delta\mathbf{a}^\dagger(t)}$.
4. El teorema de estacionariedad, demostrado en la referencia [16], determina que un proceso estocástico $\delta\mathbf{a}(t)$ generado por la ecuación (1.2.8) es estacionario si y solo si una relación precisa de la relación fluctuación disipación entre la función de correlación $\Gamma(t)$ y el kernel de relajación $\mathcal{H}(t)$ se mantiene. Para $t > 0$, la relación FD se escribe,

$$-\mathbf{H}(t) \cdot \sigma^{ss} = [2\delta(t)\omega + \mathbf{\Gamma}] \quad (\text{A.4.6})$$

con ω es una matriz anti-simétrica, $\omega^\dagger = -\omega$, y siendo σ^{ss} la covarianza estacionaria, $\sigma^{ss} = \sigma(t \rightarrow \infty)$.

5. Alternativamente, el teorema de la estacionariedad establece que la estacionariedad por sí sola es una condición necesaria y suficiente para la ecuación (1.2.9), donde esta escrita en un formato puramente matemático,

$$\frac{d\delta\mathbf{a}(t)}{dt} = -\omega \cdot \sigma^{ss-1} \cdot \delta\mathbf{a}(t) - \int_0^t dt' \Gamma(t-t') \cdot \sigma^{ss-1} \cdot \delta\mathbf{a}(t') + \mathbf{f}(t) \quad (\text{A.4.7})$$

donde ω es una matriz anti-simétrica y $\Gamma(t)$ tiene una simetría determinada por la definición de la ecuación (1.2.9),

$$\Gamma(t) = \Gamma^\dagger(-t) = \overline{\mathbf{f}(t)\mathbf{f}^\dagger(0)} \quad (\text{A.4.8})$$

6. Multiplicando la ecuación (1.2.9) por el lado derecho por $\delta\mathbf{a}^\dagger(0)$, tomamos el promedio u asumimos que $\mathbf{f}(t)$ no esta colacionada con $\delta\mathbf{a}(0)$, encontramos que la función de correlación estacionaria $\mathbf{C}(t) \equiv \overline{\delta\mathbf{a}(t)\delta\mathbf{a}^\dagger(0)}$ esta dada por

$$\mathbf{C}(t) = \chi(t) \cdot \sigma^{ss} \quad (\text{A.4.9})$$

con σ^{ss} siendo la covarianza estacionaria. Usando la transformada de Laplace y usando la ecuaciones (A.4.2) y (A.4.5), tenemos que la forma mas general para esta expresión

$$\hat{\mathbf{C}}(z) = \left[z\mathbf{I} + (\omega \cdot \hat{\Gamma}(z)) \cdot \sigma^{ss-1} \right]^{-1} \cdot \sigma^{ss} \quad (\text{A.4.10})$$

de estas ultimas propiedades tenemos que notar que las ecuaciones (1.2.9), (A.4.4), (A.4.5) y (A.4.9), son la versión no Markoviana de las ecuaciones presentadas en el capitulo dos de M. Medina Noyola [54]. De todas estas propiedades, la ecuación estocástica con ruido aditivo y con la estructura de la ecuación (A.4.7) se conoce convencionalmente como la ecuación generalizada de Langevin (GLE). Cabe recordar que este formato es puramente matemático y esta impuesto por la condición de estacionariedad, sin embargo este termino es asociado con la ecuación estocástica formalmente derivada de una descripción dinámica microscópica de muchas partículas (Newtoniana o Browniana) mediante técnicas de operador de proyección para describir las fluctuaciones térmicas dependientes del tiempo de los sistemas en equilibrio termodinámico [41], que de hecho, tiene exactamente el mismo formato que la ecuación (A.4.7). En el caso de la estructura matemática de la GLE, y las reglas de selección impuestas por la propiedades simétricas de las matrices ω y $\Gamma(t)$, nos permite un uso beneficioso del formato robusto de esta ecuación para describir fenómenos dinámicos complejos de una manera bastante simple, con total independencia de la dinámica microscópica detallada de muchas partículas que subyace a la evolución temporal de las fluctuaciones $\delta\mathbf{a}(t)$.

Apéndice B

Propiedades reológicas

B.1. Módulo dinámico de corte dependiente del tiempo de espera $G(\omega; t_w)$

Partiendo de la definición de $G(\omega; t_w)$,

$$G(\omega, t_w) = G'(\omega, t_w) - iG''(\omega; t_w) = i\omega\eta(\tau; t_w) \quad (\text{B.1.1})$$

donde $\eta(\tau; t_w) = 2\delta(\tau) + \Delta\eta(\tau; t_w)$, sustituyendo en (B.1.1), tenemos

$$G(\omega; t_w) = i\omega \left[\eta'_{\infty} + \int_0^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} \Delta\eta(\tau; t_w) \right] \quad (\text{B.1.2})$$

expandiendo los términos del lado derecho, se obtiene

$$G(\omega; t_w) = i\omega \left[\eta'_{\infty} + \int_0^{\infty} d\tau \cos(\omega\tau) \Delta\eta(\tau; t_w) - i \int_0^{\infty} d\tau \sin(\omega\tau) \Delta\eta(\tau; t_w) \right] \quad (\text{B.1.3})$$

por lo que si los separamos en sus respectivos módulos,

$$\begin{aligned} G'(\omega; t_w) &= \omega \mathbf{Im}\{\Delta\eta(\omega; t_w)\} \\ G''(\omega; t_w) &= -\omega [\eta'_{\infty} + \mathbf{Re}\{\Delta\eta(\omega; t_w)\}] \end{aligned} \quad (\text{B.1.4})$$

B.2. Aproximación de $\Delta\eta^*(\tau) \approx \Delta\zeta^*(\tau)$

Partiendo de la ecuación de Mason y Weitz [21],

$$\zeta(\tau) \approx 6\pi a\eta(\tau) \quad (\text{B.2.1})$$

necesitamos reescribir la ecuación para bajas densidades de la siguiente manera, $\eta(\tau) = 2\delta(\tau)\eta_0 + \Delta\eta(\tau)$, además, $\zeta(\tau) = 2\delta(\tau)\zeta^0 + \Delta\zeta(\tau)$, por lo que sustituyendo en la ecuación (B.2.1),

$$2\delta(\tau)\zeta^0 + \Delta\zeta(\tau) \approx 6\pi a \left[2\delta(\tau)\eta_0 + \Delta\eta(\tau) \right] \quad (\text{B.2.2})$$

por otro lado tenemos que la aproximación generalizada de Stokes establece que, $\zeta^0 = 6\pi a\eta_0$, sustituyendo se cancelan términos,

$$\Delta\zeta(\tau) \approx 6\pi a\Delta\eta(\tau) \quad (\text{B.2.3})$$

multiplicando por ζ^0/ζ^0 ,

$$\Delta\zeta^*(\tau) \approx \Delta\eta^*(\tau) \quad (\text{B.2.4})$$

donde $\Delta\zeta^*(\tau) = \Delta\zeta(\tau)/\zeta^0$ y $\Delta\eta^*(\tau) = \Delta\eta(\tau)/\eta_0$.

B.3. Demostración de $\Delta\eta(\tau; t_w)$

Una manera de deducir esta aproximación de no-equilibrio para $\Delta\eta(\tau, t_w)$, es comenzar con la definición de la viscosidad de corte. Considerando ahora que el sistema se encuentra fuera de equilibrio termodinámico:

$$\Delta\eta(\tau; t_w) = \frac{\beta}{V} \langle \sigma^{xy}(\tau + t_w) \sigma^{xy}(t_w) \rangle. \quad (\text{B.3.1})$$

Donde el braket $\langle \dots \rangle$, representa el promedio en el ensamble (No el promedio del ensamble de equilibrio $\langle \dots \rangle^{eq}$), además $\beta = \frac{1}{k_B T}$. La variable dinámica σ^{xy} es la versión microscópica para el tensor de estrés, definido en la Ec. (35) Nagele y Bergenholtz [25] en ausencia de interacciones hidrodinámicas puede ser escrita como

$$\sigma^{xy}(t_w) = - \sum_{i=1}^N R_i^x F_i^y = \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \neq j}^N x_{ij} \frac{du(R_{ij})}{dy_{ij}}, \quad (\text{B.3.2})$$

donde $R_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Esta ecuación puede ser reescrita de la siguiente manera,

$$\sigma^{xy}(t_w) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' (x - x') \frac{du(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{d(y - y')} \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t_w)) \sum_{i \neq j=1}^N \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t_w)). \quad (\text{B.3.3})$$

Para regresar a la ecuación B.3.2 solo es necesario aplicar las deltas de Dirac.

Sustituyendo $n(\mathbf{r}; t_w) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t_w))$ y $n(\mathbf{r}' | \mathbf{r}; t_w) = \sum_{i \neq j=1}^N \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t_w))$, podemos escribir el tensor de estrés de la siguiente manera

$$\sigma^{xy}(t_w) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' (x - x') \frac{du(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{d(y - y')} n(\mathbf{r}; t_w) n(\mathbf{r}'; t_w), \quad (\text{B.3.4})$$

ahora si nosotros insertamos la ecuación (B.3.4) en la ecuación (B.3.1)

$$\Delta\eta(\tau; t_w) = \frac{\beta}{4V} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 (x_1 - x_2) \frac{du(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{d(y_1 - y_2)} (x_3 - x_4) \frac{du(|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4|)}{d(y_3 - y_4)} \times \langle n(\mathbf{r}_1; t_w + \tau) n(\mathbf{r}_2; t_w + \tau) n(\mathbf{r}_3; t_w) n(\mathbf{r}_4; t_w + \tau) \rangle, \quad (\text{B.3.5})$$

reescribiendo el primer termino de nuestro tensor de estrés,

$$(x_1 - x_2) \frac{du(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{d(y_1 - y_2)} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} i\nabla_k [i\mathbf{k}u(k)]. \quad (\text{B.3.6})$$

Nuestra función de viscosidad de corte toma la siguiente forma

$$\Delta\eta(\tau; t_w) = \frac{\beta}{4V(2\pi)^6} \int d\mathbf{k} \int d\mathbf{k}' i\nabla_k [i\mathbf{k}u(k)] i\nabla_{k'} [i\mathbf{k}'u(k')] \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \times \quad (\text{B.3.7})$$

$$e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} e^{-i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4)} \langle n(\mathbf{r}_1; t_w + \tau) n(\mathbf{r}_2; t_w + \tau) n(\mathbf{r}_3; t_w) n(\mathbf{r}_4; t_w) \rangle,$$

llegado a este punto vamos a aproximar el producto de los cuatro puntos de correlación a la suma del producto de dos puntos de correlación [25]

$$\begin{aligned} & \langle n(\mathbf{r}_1; t_w + \tau) n(\mathbf{r}_2; t_w + \tau) n(\mathbf{r}_3; t_w) n(\mathbf{r}_4; t_w) \rangle \approx \\ & \langle n(\mathbf{r}_1; t_w + \tau) n(\mathbf{r}_3; t_w) \rangle \langle n(\mathbf{r}_2; t_w + \tau) n(\mathbf{r}_4; t_w) \rangle + \\ & \langle n(\mathbf{r}_1; t_w + \tau) n(\mathbf{r}_4; t_w) \rangle \langle n(\mathbf{r}_2; t_w + \tau) n(\mathbf{r}_3; t_w) \rangle \equiv \\ & G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3, \tau; t_w) G(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_4, \tau; t_w) + G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_4, \tau; t_w) G(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3, \tau; t_w). \end{aligned} \quad (\text{B.3.8})$$

Antes de reincorporar la ecuación B.3.8 en la B.3.7 dividamos en dos el problema, la primera parte corresponde a las funciones de correlación $G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3, \tau; t_w) G(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_4, \tau; t_w)$, la segunda parte corresponde a $G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_4, \tau; t_w) G(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3, \tau; t_w)$. Para la primera parte necesitamos modificar las exponenciales de la siguiente manera,

$$\begin{aligned} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} e^{-i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4)} \times 1 &= e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_3)} e^{-i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_2)} e^{-i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4)} = \\ & e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3)} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2)} e^{-i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_4)} e^{-i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2)} \end{aligned} \quad (\text{B.3.9})$$

sustituyendo B.3.9 y la primera parte de B.3.8 en B.3.7 tenemos

$$\begin{aligned} \Delta\eta_I(\tau; t_w) &= \frac{\beta i^4}{4V(2\pi)^6} \int d\mathbf{k} \int d\mathbf{k}' \nabla_k [\mathbf{k}u(k)] \nabla_{k'} [\mathbf{k}'u(k')] \times \\ & \left[\int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}_3 e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2)} e^{-i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2)} \right] \times \\ & \left[\int d\mathbf{r}_1 e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3)} G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3, \tau; t_w) \right] \left[\int d\mathbf{r}_4 e^{-i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_4)} G(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_4, \tau; t_w) \right], \end{aligned} \quad (\text{B.3.10})$$

la ecuación anterior se puede reescribir de la siguiente manera,

$$\begin{aligned} \Delta\eta_I(\tau; t_w) &= \frac{\beta}{4V(2\pi)^6} \int d\mathbf{k} \int d\mathbf{k}' \nabla_k [\mathbf{k}u(k)] \nabla_{k'} [\mathbf{k}'u(k')] \times \\ & \left[n^2 F(\mathbf{k}, \tau; t_w) F(-\mathbf{k}', \tau; t_w) \right] \left[V(2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.3.11})$$

Dado que nuestro sistema no tiene interacciones de campos externos, nuestro sistema es isotrópico, esto quiere decir que, $F(\mathbf{k}, \tau; t_w) = F(-\mathbf{k}, \tau; t_w)$ por lo que,

$$\begin{aligned} \Delta\eta_I(\tau; t_w) &= \frac{\beta}{4(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \nabla_k [\mathbf{k}u(k)] \nabla_k [\mathbf{k}u(k)] \times \\ & \left[n^2 F(k, \tau; t_w) F(k, \tau; t_w) \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.3.12})$$

Para la segunda parte es necesario volver a modificar los exponentes pero a hora de la siguiente manera,

$$\begin{aligned} & e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)}e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_4-\mathbf{r}_4)}e^{-i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_2)}e^{-i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_4)} \\ & = e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_4)}e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_4-\mathbf{r}_2)}e^{i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_3)}e^{-i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_4)}. \end{aligned} \quad (\text{B.3.13})$$

Por lo que si sustituimos B.3.13 en la segunda parte de B.3.8 en B.3.7,

$$\begin{aligned} \Delta\eta_{II}(\tau; t_w) &= \frac{\beta}{4V(2\pi)^6} \int d\mathbf{k} \int d\mathbf{k}' \nabla_{\mathbf{k}}[\mathbf{k}u(k)] \nabla_{\mathbf{k}'}[\mathbf{k}'u(k')] \times \\ & \left[\int d\mathbf{r}_3 \int d\mathbf{r}_4 e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_4-\mathbf{r}_2)} e^{i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}_4-\mathbf{r}_2)} \right] \times \\ & \left[\int d\mathbf{r}_1 e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_4)} G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_4, \tau; t_w) \right] \left[\int d\mathbf{r}_2 e^{-i(-\mathbf{k}')\cdot(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_3)} G(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3, \tau; t_w) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.3.14})$$

lo que da como resultado,

$$\begin{aligned} \Delta\eta_{II}(\tau; t_w) &= \frac{\beta}{4V(2\pi)^6} \int d\mathbf{k} \int d\mathbf{k}' \nabla_{\mathbf{k}}[\mathbf{k}u(k)] \nabla_{\mathbf{k}'}[\mathbf{k}'u(k')] \times \\ & \left[n^2 F(k, \tau; t_w) F(-k', \tau, t_w) \right] [V(2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')] \end{aligned} \quad (\text{B.3.15})$$

dadas las condiciones del problema mencionadas anteriormente,

$$\begin{aligned} \Delta\eta_{II}(\tau; t_w) &= \frac{\beta}{4(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \nabla_{\mathbf{k}}[\mathbf{k}u(k)] \nabla_{\mathbf{k}}[\mathbf{k}u(k)] \times \\ & \left[n^2 F(k, \tau; t_w) F(k, \tau, t_w) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.3.16})$$

se obtiene como resultado,

$$\Delta\eta(\tau; t_w) = \Delta\eta_I(\tau; t_w) + \Delta\eta_{II}(\tau; t_w) \quad (\text{B.3.17})$$

por lo que la viscosidad de corte del sistema esta dada por,

$$\Delta\eta(\tau, t_w) = \frac{\beta}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \nabla_{\mathbf{k}}[\mathbf{k}u(k)] \nabla_{\mathbf{k}}[\mathbf{k}u(k)] \left[n^2 F(k, \tau; t_w)^2 \right] \quad (\text{B.3.18})$$

dadas las condiciones físicas que se presentan en el esfuerzo cortante sobre el plano $x - y$, es posible reescribir el la ecuación anterior de la siguiente manera,

$$\Delta\eta(\tau, t_w) = \frac{\beta n^2}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \left(\frac{\partial k_y u(k)}{\partial k_x} \right)^2 \left[F(k, \tau; t_w)^2 \right]. \quad (\text{B.3.19})$$

Por otro lado, la relación de Wertherm-Lovett originalmente derivada como condición exacta de equilibrio, puede demostrarse que es una consecuencia de la estacionaridad, no de equilibrio. Durante la formación de un vidrio, el sistema no puede considerarse como un estado

estacionario. Sin embargo, se puede asumir que el estado instantáneo al tiempo de espera t_w es aproximadamente estacionario alrededor del valor medio instantáneo. Entonces, es posible describir el proceso de relajación como la concatenación de estados estacionarios locales respecto al tiempo de espera. Esta es la aproximación fundamental de la teoría NE-SCGLE.

Un caso de estos es la densidad local media $\langle n(\mathbf{r}, t_w) \rangle$ alrededor de una partícula en el origen (La cual es la fuente de un potencial par $u(\mathbf{r})$) con la función de correlación temporal igual $\sigma \equiv \langle n(\mathbf{r}; t_w)n(\mathbf{r}'; t_w) \rangle - \langle n(\mathbf{r}; t_w) \rangle \langle n(\mathbf{r}'; t_w) \rangle$, por lo que,

$$\nabla \langle n(\mathbf{r}, t_w) \rangle = -\beta \int d\mathbf{r}' \sigma(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) [\nabla u(r')]. \quad (\text{B.3.20})$$

Donde asumimos que $\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t_w) = \sigma(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ es isotrópico y homogéneo. Tomando en cuenta que la densidad local $\langle n(\mathbf{r}, t_w) \rangle$ puede ser escrita como $\langle n(\mathbf{r}; t_w) \rangle = ng(\mathbf{r}; t_w)$, así que $\nabla n(\mathbf{r}, t_w) = nh(\mathbf{r}, t_w)$, con $g(\mathbf{r}, t_w) = h(\mathbf{r}, t_w) + 1$, siendo la función de distribución radial de no equilibrio y la transformada de Fourier de $\sigma(\mathbf{r}; t_w)$ es esencialmente el factor de estructura de no equilibrio, $\sigma(k; t_w) = nS(k; t_w)$ entonces tenemos,

$$[i\mathbf{k}h(k; t_w)] = -\beta S(k; t_w)[i\mathbf{k}u(k)] \quad (\text{B.3.21})$$

o

$$[k_y u(k)] = -k_B T S^{-1}(k; t_w) [k_y h(k; t_w)]. \quad (\text{B.3.22})$$

Además debemos tomar en cuenta que $S(k; t_w) = 1 - nh(k; t_w)$ entonces,

$$\begin{aligned} \Delta\eta(\tau, t_w) &= \frac{\beta n^2}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \left(\frac{\partial(-k_B T S^{-1}(k; t_w)[k_y h(k; t_w)])}{\partial k_x} \right)^2 [F(k, \tau; t_w)]^2 \\ &= \frac{(k_B T)^2 n^2}{2k_B T (2\pi)^3} \int d\mathbf{k} k_y^2 \left(\frac{\partial(S^{-1}(k; t_w)[h(k; t_w)])}{\partial k_x} \right)^2 [F(k, \tau; t_w)]^2 \\ &= \frac{k_B T}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} k_y^2 \left(\frac{\partial(1 - S^{-1}(k; t_w))}{\partial k_x} \right)^2 [F(k, \tau; t_w)]^2 \\ &= \frac{k_B T}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} k_y^2 \left(\frac{1}{S^2(k; t_w)} \frac{\partial(S(k; t_w))}{\partial k_x} \right)^2 [F(k, \tau; t_w)]^2 \\ &= \frac{k_B T}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} k_y^2 \left(\frac{1}{S(k; t_w)} \frac{\partial(S(k; t_w))}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial k_x} \right)^2 \left[\frac{F(k, \tau; t_w)^2}{S(k; t_w)} \right]^2 \\ &= \frac{k_B T}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} k_y^2 \left(\frac{1}{S(k; t_w)} \frac{\partial(S(k; t_w))}{\partial k} \left(\frac{k_x}{k} \right) \right)^2 \left[\frac{F(k, \tau; t_w)^2}{S(k; t_w)} \right]^2 \\ &= \frac{k_B T}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \left(\frac{k_x k_y}{k} \right)^2 \left(\frac{1}{S(k; t_w)} \frac{\partial(S(k; t_w))}{\partial k} \right)^2 \left[\frac{F(k, \tau; t_w)^2}{S(k; t_w)} \right]^2. \end{aligned} \quad (\text{B.3.23})$$

Esta integral tiene la forma $\int d\mathbf{k} \left(\frac{k_x k_y}{k} \right)^2 f(k)$, como se dijo en un inicio se resolverá para una simetría esférica por lo que,

$$\int d\mathbf{k} \left(\frac{k_x k_y}{k} \right)^2 f(k) = \int_0^\infty dk k^2 \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \left(\frac{k_x k_y}{k} \right)^2 f(k) \quad (\text{B.3.24})$$

donde k_x y k_y , en coordenadas esféricas se escribe como:

$$\begin{aligned}k_x &= k \sin \theta \cos \phi \\k_y &= k \sin \theta \sin \phi\end{aligned}$$

sustituyendo k_x y k_y en la integral tenemos,

$$\int d\mathbf{k} \left(\frac{k_x k_y}{k} \right)^2 f(k) = \int_0^\infty dk k^2 \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \left(\frac{k^2 \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi}{k} \right)^2 f(k) \quad (\text{B.3.25})$$

resolviendo para θ y ϕ entonces

$$\begin{aligned}\int d\mathbf{k} \left(\frac{k_x k_y}{k} \right)^2 f(k) &= \int_0^\infty dk k^4 f(k) \int_0^\pi \sin^5 \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \left(\frac{2 \sin \phi \cos \phi}{2} \right)^2 \\&= \int_0^\infty dk k^4 f(k) \int_0^\pi \sin^5 \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \left(\frac{2 \sin \phi \cos \phi}{2} \right)^2 \\&= \left(\frac{16}{15} \right) \int_0^\infty dk k^4 f(k) \int_0^{2\pi} d\phi \left(\frac{\sin^2 2\phi}{4} \right) \\&= \left(\frac{16}{15} \right) \left(\frac{\pi}{4} \right) \int_0^\infty dk k^4 f(k).\end{aligned} \quad (\text{B.3.26})$$

Sustituyendo en la ecuación B.3.23, tenemos:

$$\begin{aligned}\Delta\eta(\tau, t_w) &= \frac{k_B T}{2(2\pi)^3} \left(\frac{16}{15} \right) \left(\frac{\pi}{4} \right) \int dk k^4 \left[\frac{1}{S(k; t_w)} \frac{\partial(S(k; t_w))}{\partial k} \right]^2 \left[\frac{F(k, \tau; t_w)}{S(k; t_w)} \right]^2 \\&= \frac{k_B T}{60\pi^2} \int dk k^4 \left[\frac{1}{S(k; t_w)} \frac{\partial(S(k; t_w))}{\partial k} \right]^2 \left[\frac{F(k, \tau; t_w)}{S(k; t_w)} \right]^2\end{aligned} \quad (\text{B.3.27})$$

o

$$\Delta\eta(\tau, t_w) = \frac{k_B T}{60\pi^2} \int dk k^4 \left[\frac{\partial}{\partial k} \ln S(k; t_w) \right]^2 \left[\frac{F(k, \tau; t_w)}{S(k; t_w)} \right]^2 \quad (\text{B.3.28})$$

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. M. «Die Molekularbewegung und die Brownsche Bewegung». En: *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide* 3.3 (1908), págs. 137-138. DOI: 10.1007/bf01487483.
- [2] G. E. Uhlenbeck y L. S. Ornstein. «On the Theory of the Brownian Motion». En: *Phys. Rev.* 36 (5 sep. de 1930), págs. 823-841. DOI: 10.1103/PhysRev.36.823. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.36.823>.
- [3] Lars Onsager. «Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I.» En: *Phys. Rev.* 37 (4 feb. de 1931), págs. 405-426. DOI: 10.1103/PhysRev.37.405. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.37.405>.
- [4] Lars Onsager. «Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II.» En: *Phys. Rev.* 38 (12 dic. de 1931), págs. 2265-2279. DOI: 10.1103/PhysRev.38.2265. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.38.2265>.
- [5] S. Machlup y L. Onsager. «Fluctuations and Irreversible Process. II. Systems with Kinetic Energy». En: *Phys. Rev.* 91 (6 sep. de 1953), págs. 1512-1515. DOI: 10.1103/PhysRev.91.1512. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.91.1512>.
- [6] L. Onsager y S. Machlup. «Fluctuations and Irreversible Processes». En: *Phys. Rev.* 91 (6 sep. de 1953), págs. 1505-1512. DOI: 10.1103/PhysRev.91.1505. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.91.1505>.
- [7] J Topping. «Investigations on the Theory of the Brownian Movement». En: *Physics Bulletin* 7.10 (1956), págs. 281-281. DOI: 10.1088/0031-9112/7/10/012.
- [8] Ryogo Kubo. «Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems». En: *Journal of the Physical Society of Japan* 12.6 (1957), págs. 570-586. DOI: 10.1143/JPSJ.12.570. eprint: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.12.570>. URL: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.12.570>.
- [9] S. R. de Groot, Péter Mazur y Sangil Choi. «Non-equilibrium thermodynamics,» en: 1962.
- [10] J. Meixner. «S. R. de Groot und P. Mazur: Non-Equilibrium Thermodynamics. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1962. X und 510 Seiten, Preis: Gebunden DM 49,50». En: *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 66.10 (1962), págs. 883-884. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19620661027>.

- [11] M. S. Wertheim. «Exact Solution of the Percus-Yevick Integral Equation for Hard Spheres». En: *Phys. Rev. Lett.* 10 (8 abr. de 1963), págs. 321-323. DOI: 10.1103/PhysRevLett.10.321. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.10.321>.
- [12] GERHARD TINTNER. «EL ENFOQUE ESTOCÁSTICO DE LA ECONOMÍA». En: *Investigación Económica* 30.117 (1970), págs. 91-105. ISSN: 01851667. URL: <http://www.jstor.org/stable/42779320>.
- [13] Donald A. McQuarrie. *Statistical mechanics / Donald A. McQuarrie*. English. Harper Row New York, 1975, xiv, 641 p. : ISBN: 0060443669.
- [14] T Geszti. «Pre-vitrification by viscosity feedback». En: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 16.30 (oct. de 1983), págs. 5805-5814. DOI: 10.1088/0022-3719/16/30/010. URL: <https://doi.org/10.1088/0022-3719/16/30/010>.
- [15] J. Keizer. *Statistical Thermodynamics of Nonequilibrium Processes*. New York: Springer, 1987.
- [16] M. Medina-Noyola y J.L. Del Rio-Correa. «The fluctuation-dissipation theorem for non-Markov processes and their contractions: The role of the stationarity condition». En: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 146.3 (1987), págs. 483-505. ISSN: 0378-4371. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(87\)90281-0](https://doi.org/10.1016/0378-4371(87)90281-0). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378437187902810>.
- [17] B. Cichocki y B. U. Felderhof. «Linear viscoelasticity of semidilute hard-sphere suspensions». En: *Phys. Rev. A* 43 (10 mayo de 1991), págs. 5405-5411. DOI: 10.1103/PhysRevA.43.5405. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.43.5405>.
- [18] David M. Heyes y Paul J. Mitchell. «Self-diffusion and viscoelasticity of dense hard-sphere colloids». En: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 90 (13 1994), págs. 1931-1940. DOI: 10.1039/FT9949001931. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/FT9949001931>.
- [19] R. A. Lionberger y W. B. Russel. «High frequency modulus of hard sphere colloids». En: *Journal of Rheology* 38.6 (1994), págs. 1885-1908. DOI: 10.1122/1.550530. eprint: <https://doi.org/10.1122/1.550530>. URL: <https://doi.org/10.1122/1.550530>.
- [20] T. G. Mason y D. A. Weitz. «Optical Measurements of Frequency-Dependent Linear Viscoelastic Moduli of Complex Fluids». En: *Phys. Rev. Lett.* 74 (7 feb. de 1995), págs. 1250-1253. DOI: 10.1103/PhysRevLett.74.1250. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.74.1250>.
- [21] T. G. Mason y D. A. Weitz. «Optical Measurements of Frequency-Dependent Linear Viscoelastic Moduli of Complex Fluids». En: *Phys. Rev. Lett.* 74 (7 feb. de 1995), págs. 1250-1253. DOI: 10.1103/PhysRevLett.74.1250. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.74.1250>.

- [22] T.G. Mason, Hu Gang y D.A. Weitz. «Rheology of complex fluids measured by dynamic light scattering». En: *Journal of Molecular Structure* 383.1 (1996). Horizons in Small Angle Scattering From Mesoscopic Systems, págs. 81-90. ISSN: 0022-2860. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(96\)09272-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(96)09272-1). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286096092721>.
- [23] Yaniv Almog y H. Brenner. «Non-continuum anomalies in the apparent viscosity experienced by a test sphere moving through an otherwise quiescent suspension». En: *Physics of Fluids - PHYS FLUIDS* 9 (ene. de 1997), págs. 16-22. DOI: 10.1063/1.869158.
- [24] Don S. Lemons y Anthony Gythiel. «Paul Langevin’s 1908 paper “On the Theory of Brownian Motion” [“Sur la théorie du mouvement brownien,” C. R. Acad. Sci. (Paris) 146, 530–533 (1908)]». En: *American Journal of Physics* 65.11 (1997), págs. 1079-1081. DOI: 10.1119/1.18725. eprint: <https://doi.org/10.1119/1.18725>. URL: <https://doi.org/10.1119/1.18725>.
- [25] G. Nägele y J. Bergenholtz. «Linear viscoelasticity of colloidal mixtures». En: *The Journal of Chemical Physics* 108.23 (1998), págs. 9893-9904. DOI: 10.1063/1.476428. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.476428>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.476428>.
- [26] Adolfo J. Banchio, Gerhard Nägele y Johan Bergenholtz. «Viscoelasticity and generalized Stokes–Einstein relations of colloidal dispersions». En: *The Journal of Chemical Physics* 111.18 (1999), págs. 8721-8740. DOI: 10.1063/1.480212. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.480212>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.480212>.
- [27] W. I. Goldberg. «Dynamic light scattering». En: *American Journal of Physics* 67.12 (1999), págs. 1152-1160. DOI: 10.1119/1.19101. eprint: <https://doi.org/10.1119/1.19101>. URL: <https://doi.org/10.1119/1.19101>.
- [28] H.A. Barnes. *A Handbook of Elementary Rheology*. Raymond F. Boyer Library Collection. University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000. ISBN: 9780953803200. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=zBYvAQAIAAJ>.
- [29] Thomas Mason. «Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized Stokes-Einstein equation». En: *Rheologica Acta* 39 (ene. de 2000), págs. 371-378. DOI: 10.1007/s003970000094.
- [30] Medina-Noyola M. Yeomans-Reyna L. «Overdamped van hove function of colloidal suspensions». En: *Phys Rev E* (2000). DOI: 10.1103/physreve.62.3382.
- [31] Laura Yeomans-Reyna y Magdalena Medina-Noyola. «Self-consistent generalized Langevin equation for colloid dynamics». En: *Phys. Rev. E* (2001). DOI: 10.1103/PhysRevE.64.066114. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.64.066114>.
- [32] Patrick T. Reardon et al. «Experimental observations of non-continuum effects in suspensions: Falling-ball versus towed-ball rheometry». En: *Physics of Fluids* 17.9 (2005), pág. 093101. DOI: 10.1063/1.2035547. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.2035547>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.2035547>.

- [33] Jean-Pierre Hansen y Ian R. McDonald. «Chapter 4 - Distribution-function Theories». En: *Theory of Simple Liquids (Third Edition)*. Ed. por Jean-Pierre Hansen y Ian R. McDonald. Third Edition. Burlington: Academic Press, 2006, págs. 78-108. ISBN: 978-0-12-370535-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-012370535-8/50006-9>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123705358500069>.
- [34] W. Götze. *Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids: A Mode-Coupling Theory*. International Series of Monographs on Physics. OUP Oxford, 2008. ISBN: 9780191553042. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=wYMtpxNMP1gC>.
- [35] D El Masri et al. «Dynamic light scattering measurements in the activated regime of dense colloidal hard spheres». En: *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* 2009.07 (jul. de 2009), P07015. DOI: 10.1088/1742-5468/2009/07/p07015. URL: <https://doi.org/10.1088/1742-5468/2009/07/p07015>.
- [36] Peter Pusey et al. «Hard Spheres: Crystallization and Glass Formation». En: *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* 367 (dic. de 2009), págs. 4993-5011. DOI: 10.1098/rsta.2009.0181.
- [37] Pedro Ramírez-González y Magdaleno Medina-Noyola. «Aging of a homogeneously quenched colloidal glass-forming liquid». En: *Phys. Rev. E* 82 (6 dic. de 2010), pág. 061504. DOI: 10.1103/PhysRevE.82.061504. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.82.061504>.
- [38] Pedro Ramírez-González y Magdaleno Medina-Noyola. «General nonequilibrium theory of colloid dynamics». En: *Phys. Rev. E* 82 (6 dic. de 2010), pág. 061503. DOI: 10.1103/PhysRevE.82.061503. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.82.061503>.
- [39] Jin Wang et al. «Quantifying the Waddington landscape and biological paths for development and differentiation». En: *Proceedings of the National Academy of Sciences* (2011). ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.1017017108. eprint: <https://www.pnas.org/content/early/2011/04/26/1017017108.full.pdf>. URL: <https://www.pnas.org/content/early/2011/04/26/1017017108>.
- [40] Luis Enrique Sánchez-Díaz, Pedro Ramirez-González y Magdaleno Medina-Noyola. «Equilibration and aging of dense soft-sphere glass-forming liquids». En: *Phys. Rev. E* 87 (5 mayo de 2013), pág. 052306. DOI: 10.1103/PhysRevE.87.052306. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.87.052306>.
- [41] B.J. Berne. *Statistical Mechanics: Part B: Time-Dependent Processes*. Springer, 2014. ISBN: 9781461579076. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=sFcujgEACAAJ>.
- [42] A M Puertas y T Voigtmann. «Microrheology of colloidal systems». En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 26.24 (mayo de 2014), pág. 243101. DOI: 10.1088/0953-8984/26/24/243101. URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/24/243101>.

- [43] Yu Ho Wen, Jennifer L. Schaefer y Lynden A. Archer. «Dynamics and Rheology of Soft Colloidal Glasses». En: *ACS Macro Letters* 4.1 (2015), págs. 119-123. DOI: 10.1021/mz5006662. eprint: <https://doi.org/10.1021/mz5006662>. URL: <https://doi.org/10.1021/mz5006662>.
- [44] Ricardo Mansilla. *Tratamiento numérico de ecuaciones diferenciales estocásticas con MATLAB*. 2016. DOI: 10.13140/RG.2.1.4574.8081.
- [45] R. Deepak Selvakumar y S. Dhinakaran. «Effective viscosity of nanofluids — A modified Krieger–Dougherty model based on particle size distribution (PSD) analysis». En: *Journal of Molecular Liquids* 225 (2017), págs. 20-27. ISSN: 0167-7322. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.137>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216327350>.
- [46] Liesbeth M. C. Janssen. «Mode-Coupling Theory of the Glass Transition: A Primer». En: *Frontiers in Physics* 6 (2018), pág. 97. ISSN: 2296-424X. DOI: 10.3389/fphy.2018.00097. URL: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fphy.2018.00097>.
- [47] Edilio Lázaro et al. *Glassy dynamics in asymmetric binary mixtures of hard-spheres*. Jul. de 2018.
- [48] Luis Elizondo-Aguilera y Th Voigtmann. «Glass-transition asymptotics in two theories of glassy dynamics: Self-consistent generalized Langevin equation and mode-coupling theory». En: *Physical Review E* 100 (oct. de 2019). DOI: 10.1103/PhysRevE.100.042601.
- [49] José Olais-Govea et al. «Interference between the glass, gel, and gas-liquid transitions». En: *Scientific Reports* 9 (nov. de 2019). DOI: 10.1038/s41598-019-52591-x.
- [50] Pamela C. Cai et al. «Dynamic light scattering microrheology for soft and living materials». En: *Soft Matter* 17 (7 2021), págs. 1929-1939. DOI: 10.1039/D0SM01597K. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/D0SM01597K>.
- [51] Ricardo Peredo-Ortiz et al. «Non-equilibrium relaxation and aging in the dynamics of a dipolar fluid quenched towards the glass transition». En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 34.8 (dic. de 2021), pág. 084003. DOI: 10.1088/1361-648x/ac3b75. URL: <https://doi.org/10.1088/1361-648x/ac3b75>.
- [52] Jesús Zepeda López y Magdaleno Medina Noyola. *Waiting-time dependent non-equilibrium phase diagram of simple glass- and gel-forming liquids*. Abr. de 2021.
- [53] Izumi Sone et al. «Gelation and network structure of acidified milk gel investigated at different length scales with and without addition of iota-carrageenan». En: *Food Hydrocolloids* 123 (2022), pág. 107170. ISSN: 0268-005X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107170>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X21005865>.
- [54] Magdaleno Medina Noyola. «Por publicar». En: ().