



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

TESIS

**ESTUDIO DE LA NUCLEACIÓN Y OPTIMIZACIÓN
EN EL CRECIMIENTO CRISTALINO POR MEDIO
DE UN MODELO DE MATERIA GRANULAR**

Para obtener el grado de

Doctora en Ciencias de los Materiales

PRESENTA

M.C. María de los Ángeles Escobar López

Director:

Dr. Jesús García Serrano

Codirector:

Dr. Fernando Donado Pérez

Comité tutorial:

Dr. Jesús García Serrano

Dr. Fernando Donado Pérez

Dra. Ana María Herrera González

Dr. Felipe Pacheco Vázquez

Mineral de la Reforma, Hidalgo, Febrero del 2023

*Dedicado a mi familia, quienes siempre han estado ahí cuando los
necesito, dispuestos a hacer lo necesario para apoyarme.
A las mujeres de mi vida: mis hermanas, prima, abuelita y tía,
personas fuertes y valientes que con su ejemplo y dedicación
han contribuido a ser la persona que ahora soy.
Pero de manera muy especial a mi madre,
la mujer que me ha impulsado a ser la mejor versión de mí.
Por todo eso y mucho más, GRACIAS TOTALES.*

Agradecimientos

Deseo agradecer al Dr. Fernando Donado Pérez, quien con toda su paciencia y compromiso me guió durante todo el tiempo en que se desarrolló la presente Tesis. Así como por todos los conocimientos compartidos de manera profesional, por su compromiso y perseverancia. Al Dr. Jesús García Serrano por todas las asesorías, las clases impartidas y las atinadas ideas para mejorar el trabajo. Así como a la Dra. Ana María Herrera González y al Dr. Felipe Pacheco Vázquez por darse el tiempo para revisar el proyecto aportando con sus valiosas sugerencias.

Agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Institución que me dio los medios para culminar de manera exitosa el *Doctorado en Ciencias de los Materiales* y de este modo crecer personal y profesionalmente. También agradezco al CONACyT por la beca otorgada con el número 856600, sin este apoyo no hubiera sido posible la obtención de dicho grado.

A todas las personas que conocí durante el Doctorado que contribuyeron con sus consejos y muestras de afecto. En especial a mis compañeros de generación, que se convirtieron en grandes amigos.

Finalmente, pero no menos importante, agradezco a todos los que de manera directa o indirecta hicieron una contribución a este trabajo.



Mineral de la Reforma, Hgo., a 18 de enero de 2023

Número de control: ICBI-D/040/2023
 Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKI ROCIO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

El Comité Tutorial de la tesis titulada “**Estudio de la nucleación y optimización en el crecimiento cristalino por medio de un modelo de materia granular**” realizado por el sustentante **María de los Ángeles Escobar López** con número de cuenta **387741**, perteneciente al programa de **Doctorado en Ciencias de los Materiales (tradicional)**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
 “Amor, Orden y Progreso”

El Comité Tutorial

Dr. Jesús García Serrano
 Director de tesis

Dr. Fernando Donado Pérez
 Codirector

Dra. Ana María Herrera González
 Titular

Dr. Felipe Pacheco Vázquez
 Suplente

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
 Director del ICBI



ICBI
 Ciudad del Conocimiento
 Carretera Michica-Tulancingo km 4.5 Colonia
 Mineral de la Reforma, Hidalgo,
 México, C.P. 42184
 Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

OAAS/IBO



Resumen

Se estudia el proceso de nucleación y crecimiento cristalino por medio de un sistema de materia granular magnética bajo un campo magnético alternante. El campo dependiente del tiempo fluidiza las partículas y mediante su amplitud se controla la temperatura efectiva. El sistema se caracterizó por medio de cantidades estructurales como el parámetro orientacional de orden 6, la función de distribución radial, el análisis fractal y el factor de empaquetamiento. En cuanto a la caracterización de la dinámica, se empleó el desplazamiento cuadrático medio y el coeficiente de difusión. El estudio inicia con el análisis a nivel de partículas individuales de la formación inicial del núcleo. Los experimentos se efectuaron en una superficie cóncava que produce una fuerza gravitatoria que atrae las partículas al centro del contenedor. Se observa un proceso de nucleación y crecimiento cristalino en dos pasos, en el que inicialmente se forma un denso agregado amorfo de partículas, y luego en una segunda etapa, este agregado se reorganiza internamente para formar un núcleo ordenado. Se emplearon superficies con diferentes curvaturas para estudiar el efecto que estas producen sobre el proceso de cristalización. Al aumentar el efecto del potencial gravitatorio las partículas tienen más contacto y atracción entre ellas. Esto propicia la agregación temprana de las partículas, incluso a altas temperaturas. Por el contrario, si el efecto gravitatorio es menor las partículas se distribuyen aleatoriamente por toda la superficie y las colisiones constantes dificultan la aglomeración, por lo que la cristalización ocurre a temperaturas menores. Posteriormente, se optimizó el proceso sustituyendo la ruta de enfriamiento lineal por una escalonada con descensos de temperatura a pasos grandes. En cada paso, la temperatura se mantuvo constante durante un tiempo determinado. Se descubrió que el tiempo de cristalización se redujo notablemente cuando se usa este método y se encuentran los parámetros óptimos. Por último, se analizó el efecto del confinamiento espacial sobre la cristalización en un plano con una ligera inclinación. Se consideraron tres geometrías diferentes, hexagonal, circular y rectangular. Los resultados mostraron que el confinamiento espacial reduce el tiempo de cristalización, y si se combina con un perfil de enfriamiento escalonado, el tiempo de cristalización se reduce aún más. El confinamiento espacial impone restricciones externas sobre la configuración final de las partículas. Mientras que la celda hexagonal favorece la disposición hexagonal cerrada, la celda rectangular impone el orden cuadrado, y la celda circular favorece la formación de estructuras en forma de anillos apilados unos sobre otros.

Publicaciones

Artículos publicados

- **A. Escobar, C. Tapia-Ignacio, F. Donado, J. L. Arauz-Lara and R. E. Moctezuma**, *Glass- and crystal-forming model based on a granular two-dimensional system*, Phys. Rev. E, **101**, 052907 (2020).
- **A. Escobar, F. Donado, R. E. Moctezuma and Eric R. Weeks**, *Direct observation of crystal nucleation and growth in a quasi-two-dimensional nonvibrating granular system*, Phys. Rev. E, **104**, 044904 (2021).

Artículo aceptado

- **M. Ledesma-Motolinia, J. L. Carrillo-Estrada, A. Escobar, F. Donado, Pavel Castro-Villarreal**, *Magnetized granular particles running and tumbling on S1*, Phys. Rev. E, (2023).

Artículos en preparación

- **A. Escobar, M. Ledesma-Motolinía, J. L. Carrillo-Estrada, and F. Donado**, *Effect of parabolic potential depth over the two-steps crystallisation process in a magnetic active matter system*.
- **A. Escobar, F. Donado, J. Garcia-Serrano and R. E. Moctezuma.**, *Optimization of the crystallization process through stage cooling in a non-vibrating granular system*.
- **A. Escobar, and F. Donado**, *Effect of spatial confinement on crystallization time and structural arrangement*.
- **A. Escobar, and F. Donado**, *Novibrating granular system: An ideal macroscopic model to study fluid processes at particle level*.

Participación en eventos académicos

1. Participación en XLIX Winter Meeting on Statistical Physics Taxco, México, enero 14-17, 2020. Con el póster “*Analysis of nucleation process and phase transition using a nonvibrating granular system*”.
2. Presentación del Póster “*Análisis del proceso de cristalización por medio de un sistema granular no vibrado*” en el 4to. Simposio en Ciencia e Ingeniería de Materiales, celebrado en el Centro Universitario del 27 al 30 de octubre del 2020 en modalidad virtual.
3. Participación en el XXIX International Materials Research Congress llevado a cabo en Cancún, México del 15 al 20 de agosto, 2021, con el póster “*Crystal growth in a granular two-dimensional system*”.
4. Participación en el L Winter Meeting on Statistical Physics, de manera virtual del 13-14 de enero, 2022. Con el póster titulado “*Crystallization process time-optimization through staggered cooling in a nonvibrating granular system*”.
5. Participación en el congreso XXX International Materials Research Congress, de manera virtual del 14 - 19 de Agosto, 2022. Con el tema “*System confinement as a means of optimizing the crystallization process in a nonvibrating granular matter system*”.
6. Presentación del póster titulado “*Supersaturation control in the crystallization in a nonvibrating granular system*”, en el LI Winter Meeting on Statistical Physics, del 11-14 de enero, 2023.

Símbolos y acrónimos

B_c	Campo magnético constante
B_0	Campo magnético alterno
CNT	Teoría clásica de nucleación
D	Coefficiente de difusión
F_D	Dimensión fractal
FFT	Transformada de Fourier Rápida
F_E	Factor de empaquetamiento
f	Frecuencia
fl	Distancia focal
fps	Cuadros o imágenes por segundo
G	Gauss
MSD	Desplazamiento cuadrático medio
N	Número de partículas
N_B	Número de enlaces o coordinación
N_N	Número de vecinos cercanos
r	Radio de la partícula
$g(r)$ ó RDF	Función de distribución radial
ψ_6	Parámetro orientacional de orden 6
ψ'_6	Parámetro orientacional de orden 6 calculado a partir de N_B
σ	Diámetro de la partícula

Índice general

Resumen	I
Publicaciones	II
Participación en eventos académicos	III
Símbolos y acrónimos	IV
INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES	4
1.1. Cristalización	4
1.2. Nucleación y crecimiento	6
1.2.1. Teorías de nucleación	9
1.2.2. Crecimiento cristalino	11
1.2.3. Cristalización por enfriamiento	13
1.2.4. Cristalización en confinamiento	14
1.3. Caracterización del proceso de cristalización	16
1.4. Descripción de un sistema granular bajo un campo magnético alter- nante usado como modelo para estudiar el proceso de cristalización	18
2. MÉTODOS Y CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL	43
2.1. Metodología experimental	43
2.2. Intensidad del campo magnético como una medida de la temperatura efectiva	44
2.2.1. Variaciones de la configuración experimental	46
2.3. Metodología teórica	50
2.3.1. Caracterización estructural del sistema	50
2.3.2. Caracterización dinámica del sistema	56
3. FORMACIÓN INICIAL DE UN NÚCLEO Y CRECIMIENTO CRISTA- LINO	62
3.1. Análisis considerando todas las partículas	62
3.2. Análisis estructural considerando solo las partículas del agregado	70

3.3. Formación inicial del núcleo	71
4. EFECTO DE UN POTENCIAL PARABÓLICO SOBRE EL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN	83
4.1. Caracterización estructural del sistema	84
4.1.1. Dimensión fractal	92
4.1.2. Función de distribución radial	92
4.2. Caracterización dinámica del sistema	96
4.2.1. Desplazamiento cuadrático medio	96
5. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN A TRAVÉS DE UN ENFRIAMIENTO ESCALONADO EN GRANDES PASOS	101
5.1. Descripción del protocolo de enfriamiento	102
5.2. Caracterización estructural y dinámica del sistema	105
5.3. Condiciones de saturación necesarias para inducir la cristalización en el sistema	114
6. EFECTO DEL CONFINAMIENTO ESPACIAL SOBRE EL TIEMPO DE CRISTALIZACIÓN Y ARREGLO ESTRUCTURAL	120
6.1. Caracterización estructural del sistema	121
6.2. Caracterización dinámica del sistema	129
CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS	133
Bibliografía	136

INTRODUCCIÓN

El proceso de solidificación de un fluido mediante un proceso de enfriamiento controlado es un tema fundamental tanto desde el punto de vista científico como tecnológico. La solidificación puede dar como resultado un vidrio, un cristal o un sistema heterogéneo que contiene fases amorfas y cristalinas [1–4]. Si el proceso de solidificación pudiera entenderse y controlarse por completo, podrían fabricarse materiales con propiedades magnéticas, ópticas y eléctricas específicas, y emplearse en innumerables aplicaciones industriales. Un cristal es un sólido con una estructura ordenada que se puede obtener de un líquido mediante un proceso de enfriamiento, o de un sólido amorfo mediante un proceso de recocido. Aunque actualmente hay mucha información sobre el proceso de cristalización, la observación directa del movimiento de átomos (“partículas”) mientras se forma un cristal, es aún un desafío. Los métodos para obtener una resolución espacial y temporal necesarios, aún no se han desarrollado [5]. Se han empleado diferentes técnicas de dispersión de ondas electromagnéticas o de partículas para estudiar la cristalización, sin embargo, la información obtenida sigue siendo insuficiente. Por lo tanto, es necesario utilizar técnicas complementarias para comprender a profundidad el proceso.

El uso de sistemas macroscópicos para modelar procesos en fluidos, puede ayudar a profundizar en la comprensión del mecanismo de cristalización, ya que algunos sistemas permiten una descripción detallada a nivel de partículas [6–17]. Estos sistemas exhiben diferentes fases cuando se varía una cantidad física. Se han realizado experimentos variando la fracción de volumen, la viscosidad, la temperatura o la concentración de partículas. Bajo algunas condiciones particulares se ha logrado la formación de estructuras cristalinas [18–22]. Algunos de estos modelos macroscópicos son sistemas granulares [9, 15, 21, 22]. Otros sistemas en cambio son sistemas basados en partículas coloidales. En estos casos de sistemas granulares y coloidales, el inverso de la concentración de partículas actúa como un parámetro de control de la temperatura efectiva. En sistemas granulares vibrados, la agitación también actúa como un parámetro de control directo de la temperatura efectiva [15, 23, 24]. Tanto en sistemas granulares como en los coloidales, las propiedades estructurales y las dinámicas pueden estudiarse fácilmente porque las resoluciones espacial y temporal necesarias pueden lograrse utilizando técnicas estándar de video-microscopía [8, 9, 14–16, 22, 23].

En la mayoría de estos modelos es necesario sacudir, vibrar o calentar el recipiente para mantener el movimiento de las partículas. Sin embargo, esto implica que no siempre se tendrán las condiciones de homogeneidad en la distribución espacial de las partículas o de su energía. En particular, la gravedad en varios de estos modelos introduce grandes heterogeneidades en la concentración de partículas. Por lo que, es deseable compensar la gravedad para disminuir o suprimir estas variaciones [25–27]. Para ello se han utilizado diferentes plataformas como vuelos en parábola, cohetes sonda, torres de lanzamiento, etc. También se ha agregado una excitación estocástica magnética adicionalmente a las vibraciones para hacer levitar partículas diamagnéticas, ferromagnéticas o paramagnéticas [25, 28, 29].

En particular, Donado et al. desarrollaron un sistema granular magnético bidimensional no-vibrante, compuesto por esferas de acero. El sistema se somete a un campo magnético alternante como excitación externa, lo que provee de energía cinética a las partículas. [17, 19, 31–33]. La ventaja de esta forma de excitación es que no se necesita que el sistema sea sometido a vibraciones o sacudidas, ya que este tipo de excitación estocástica es suficiente para lograr un sistema donde todas las partículas reciben energía de manera homogénea. Además, por la naturaleza del experimento, la gravedad y la fricción no son un problema; por el contrario, son factores importantes para obtener la fluidización de las partículas. En este sistema, las esferas tienen dipolos magnéticos permanentes y el campo magnético oscila verticalmente, haciendo que las partículas roten para reorientar sus dipolos y coincidir con el campo. Al rotar, dado que están en contacto con la superficie y existe la fricción, ruedan desplazándose horizontalmente. Cuando desciende la intensidad del campo magnético la energía de las partículas disminuye, experimentando el sistema de esta forma, un proceso de enfriamiento. Si el valor del campo magnético se mantiene constante, el sistema alcanza un estado estacionario y de acuerdo a la teoría de procesos de Ornstein–Uhlenbeck, las partículas exhiben un comportamiento similar al descrito por partículas Brownianas [31]. Esto posibilita el uso de las herramientas clásicas de la mecánica estadística originalmente desarrollados para sistemas en equilibrio térmico.

Durante los trabajos previamente reportados, se ha utilizado el sistema para estudiar la transición vítrea y el envejecimiento [34]. También, se utilizó para el estudio de la formación de pequeños cristales en una superficie plana [20]. Usando un plano inclinado y un proceso de enfriamiento lineal, se observó la formación de un monocristal con algunos defectos como vacancias y dislocaciones [17]. Al emplearse una superficie cóncava, que equivale a someter al sistema a un potencial parabólico, se estudió el comportamiento de las partículas bajo diferentes razones de enfriamiento, encontrándose la formación de vidrios, cristales y estados mixtos [19]. En este

trabajo se obtuvo evidencia experimental en favor de un proceso no clásico para la formación de un núcleo y del crecimiento cristalino. Se observó que previamente a que las partículas adquieran sus posiciones finales en la red cristalina, ocupan posiciones arrestadas desordenadas. El ordenamiento surge por un comportamiento colectivo que lleva a las partículas a finalmente ocupar sus posiciones de mínima energía. Sin embargo, este estudio no profundizó en este aspecto, ya que su objetivo fue determinar las diferentes fases obtenidas con diferentes razones de enfriamiento, y no se analizó a detalle el proceso de agregación cristalina. *El objetivo del actual Trabajo de Tesis es: estudiar experimental y teóricamente el proceso de cristalización, desde el nacimiento del núcleo y el crecimiento cristalino, hasta la optimización del proceso por medio de diferentes rutas de enfriamiento y condiciones de confinamiento espacial, usando un modelo basado en materia granular magnética.* El modelo granular no-vibrante es ideal para estudiar la solidificación a nivel de partículas, ya que permite seguir el desplazamiento de esferas de manera individual tanto en regímenes de tiempos cortos, como de tiempos largos. La caracterización estructural se determinará por medio del parámetro orientacional de sexto orden, la función de distribución radial, la dimensión fractal y el factor de empaquetamiento. En el caso de cantidades dinámicas se seguirán las trayectorias de las partículas para calcular el desplazamiento cuadrático medio y el coeficiente de difusión.

La estructura del trabajo se detalla a continuación. El Capítulo 1 aborda los antecedentes en torno al proceso de la cristalización y las herramientas empleadas para su caracterización y análisis. También se hace una revisión de los trabajos previos del sistema granular no-vibrante. En el Capítulo 2 se describe la metodología experimental implementada para el desarrollo de la investigación y la metodología teórica utilizada para la interpretación de los resultados. A lo largo del Capítulo 3, se detallan los resultados obtenidos del estudio del nacimiento del núcleo y el posterior crecimiento cristalino, usando un enfriamiento lineal. El Capítulo 4 explora el efecto de la profundidad del potencial parabólico sobre el proceso de agregación. Se observan diferencias en el tiempo de formación del agregado inicial según la profundidad del potencial parabólico. El Capítulo 5 se centra en encontrar las condiciones óptimas para cristalizar el sistema más rápidamente por medio de una ruta de enfriamiento escalonado. Se determinó la altura y ancho de paso más convenientes para obtener cristales en menor tiempo. En el Capítulo 6 se estudió el efecto combinado del confinamiento espacial y de un enfriamiento escalonado sobre la configuración final de las partículas y el tiempo de cristalización. Se identificaron estructuras diferentes a la hexagonal compacta que dependen de la forma del contenedor. El tiempo de procesamiento se redujo considerablemente bajo estas condiciones experimentales. Finalmente, se presentan las conclusiones y perspectivas de trabajo a futuro.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

Los cristales han llamado la atención de la civilización humana desde tiempos remotos debido a sus peculiares formas y a su belleza. Por un largo tiempo, la cristalización ha sido objeto de estudio en diferentes áreas de la ciencia, ya que se trata de un proceso ampliamente utilizado tanto en la industria como en la vida diaria. Una de las primeras aproximaciones al estudio del crecimiento cristalino la propuso Kepler en 1611 cuando correlacionó la morfología cristalina y su estructura. Posteriormente, Nicolaus Steno catalogó la variedad de formas externas. En el siglo XIX, con los primeros descubrimientos de cristalografía y con ayuda de la difracción de rayos X, Bravais determinó catorce celdas unitarias en las que pueden ubicarse los átomos de un cristal [35]. Con el avance la tecnología, actualmente la atención de la cristalografía está sobre el proceso de cristalización y la obtención de cristales de mayor calidad. Para esto, se proponen teorías acerca de la nucleación y del crecimiento cristalino en diferentes condiciones. Cabe destacar que, debido a las escalas de tiempo y espacio involucradas en la caracterización de cristales, la mayoría de los estudios son necesariamente realizados por técnicas indirectas; por ejemplo, a través de la dispersión de ondas electromagnéticas. Como consecuencia, aún no se tiene una descripción detallada a nivel de partículas del proceso de cristalización y preguntas importantes siguen sin ser resueltas; por ejemplo, ¿Cuáles son las condiciones óptimas que llevan a un sistema a cristalizar en el menor tiempo y con la mejor calidad? [36].

1.1. Cristalización

Se puede definir un *cristal* como un sólido con un alto índice de regularidad en la disposición de las moléculas que lo integran [37]. La cristalización se produce cuando se dan las condiciones necesarias para lograr configuraciones ordenadas de moléculas, átomos o iones, formadas debido a la tendencia que tienen las partículas a adquirir configuraciones de mínima energía [39].

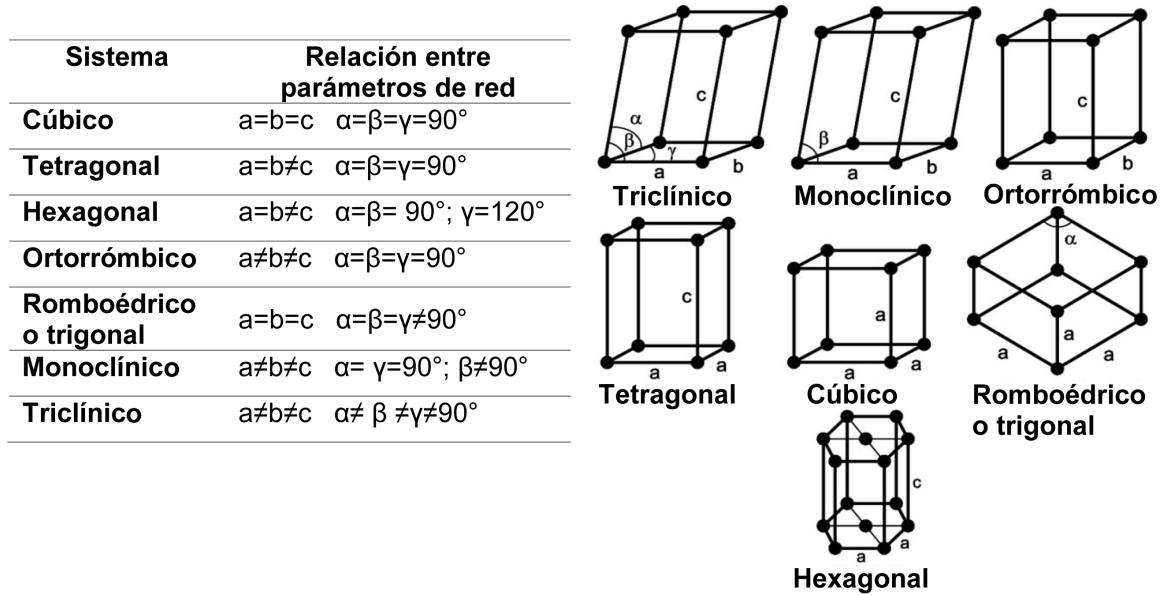


Figura 1.1: Figura adaptada de [41]. Descripción de siete sistemas cristalinos.

En general, en un sistema las partículas pueden adquirir diferentes arreglos, dependiendo principalmente de la temperatura. Cuando las moléculas carecen de orden y se distribuyen aleatoriamente, se habla de un estado gaseoso. En los líquidos, las moléculas mantienen un orden de corto alcance, pero aún pueden desplazarse con facilidad. Los sólidos amorfos se caracterizan por mantener un orden de corto alcance. En esta fase, las moléculas están arrestadas y solo vibran alrededor de posiciones fijas. En cambio, si se presenta un patrón de átomos que se repite en todo el material con un orden de largo alcance, se dice que es un cristal. En materiales policristalinos el orden solo sucede en regiones limitadas (granos).

Un arreglo cristalino tridimensional de átomos forma una red de puntos denominada red, que para cada material es distinta de acuerdo con el tamaño de las partículas y el enlace interatómico. Se han descrito 14 redes de Bravais repartidas en siete sistemas cristalinos (ver figura 1.1) en los que los átomos o moléculas de un material cristalino pueden presentarse. El orden en el material determina una parte importante de su comportamiento físico [40]. En dos dimensiones se han definido 5 tipos de redes. Las relaciones en la longitud a, b y el ángulo γ entre dos vectores de red se presentan en la Figura 1.2.

El uso de los materiales en alguna aplicación en particular está determinado por sus propiedades, su composición, la pureza elemental, el ordenamiento de sus partículas y por sus defectos estructurales. En el caso de materiales cristalinos, los defectos son

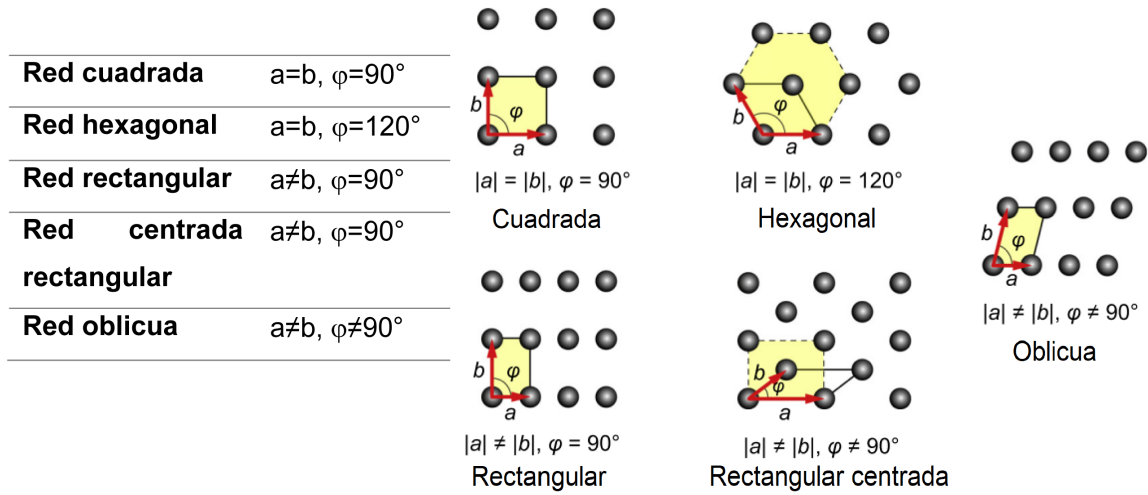


Figura 1.2: Descripción de 5 redes bidimensionales. Figura adaptada de [42]

perturbaciones en la periodicidad de la red. Los defectos ocasionan cambios en el comportamiento del material, y pueden ser aprovechados para conferir ciertas propiedades mecánicas y químicas a los cristales. Las *dislocaciones* implican un deslizamiento de los átomos en la red, que en el caso de los metales les permite ser deformados sin que se fracturen. Los defectos puntuales son irregularidades en la disposición de los átomos en puntos específicos del cristal. Por ejemplo, la existencia de espacios vacíos en la red se denominan *vacancias*, éstas pueden ser utilizadas para dopar materiales. Los defectos de superficie influyen en el crecimiento cristalino y se originan cuando existen límites que separan regiones con un ordenamiento general de corto alcance, es decir, los átomos siguen un mismo patrón hasta llegar al borde delimitante y al terminar este, el arreglo se da en otra dirección [37].

1.2. Nucleación y crecimiento

El proceso de cristalización para su estudio se ha dividido en dos etapas principales: *nucleación y crecimiento*. La nucleación implica la formación de agregados ordenados (ya sea de átomos o moléculas) dentro de una fase fluida. Estos nuevos cúmulos de partículas surgen debido a fluctuaciones en la concentración provocadas por las variaciones térmicas y presentan la estructura característica del cristal correspondiente. La forma, el tamaño y la estructura de los núcleos afecta en gran medida la producción final del cristal. La nucleación puede ser homogénea si la formación de núcleos sucede de manera espontánea en el interior del sistema o heterogénea si la nucleación es inducida por impurezas o defectos presentes. En la nucleación homogénea las fluctuaciones térmicas favorecen la formación de pequeños cúmulos de partículas.

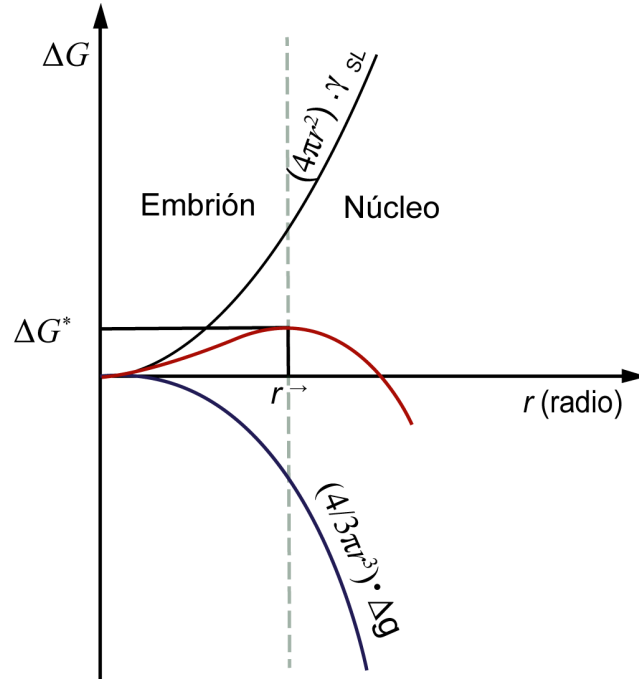


Figura 1.3: Variación de la energía libre durante el proceso de cristalización. Cuando no se supera el radio crítico el agregado se denomina embrión, pero si se sobrepasan los valores críticos ya se ha formado un núcleo. Esquema extraído de [38].

Si la temperatura está por debajo del punto de fusión, los agregados pueden convertirse en núcleos una vez que han rebasado las condiciones críticas. Para superar esta barrera de energía es necesario que la energía libre de Gibbs de la nueva fase sea menor que la del líquido $g_s < g_l$, en este caso el cambio de la energía es negativo. Sin embargo, también existe una energía de oposición que es la energía superficial Y_{SL} , la cual es siempre positiva. De esta manera, la variación total de la energía libre de un agregado esférico está dada por:

$$\Delta G = \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)\Delta g + (4\pi r^2)Y_{SL}, \quad (1.1)$$

donde $\frac{4}{3}\pi r^3\Delta g$ es la variación de la energía por unidad de volumen del clúster esférico y $(4\pi r^2)Y_{SL}$ corresponde al área superficial. El esquema (fig. 1.3) representa la variación de la energía libre requerida para superar el radio crítico y formar un núcleo. Los agregados que tienen un radio menor que el considerado como radio crítico se denominan embriones y tienden a disolverse por las variaciones energéticas del sistema. Por el contrario, los agregados con un radio mayor que r^* serán estables, su crecimiento continuará de manera espontánea y se convertirán en núcleos. Como se mencionó anteriormente, el proceso de cristalización puede ser impulsado por la existencia de fases extrañas en el sistema, siendo entonces una nucleación heterogénea. Diferentes

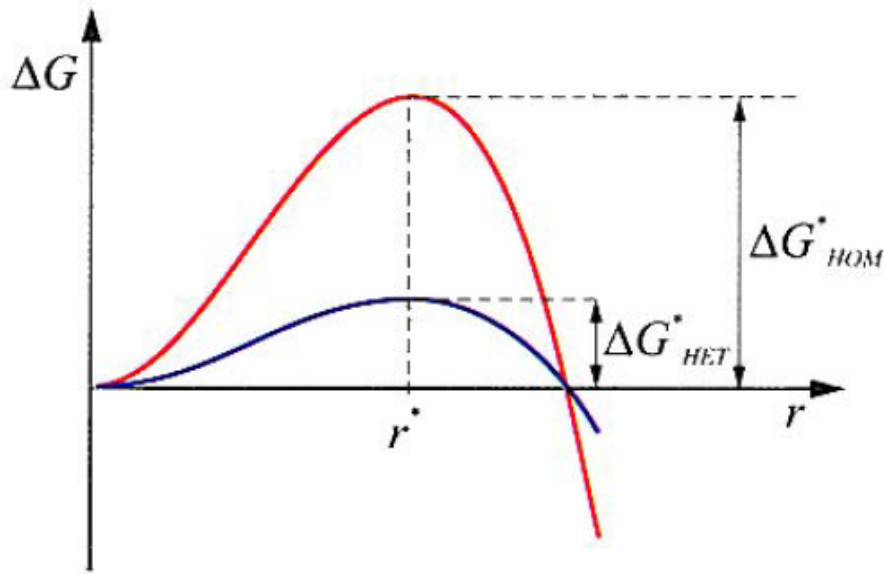


Figura 1.4: Energía libre del proceso de nucleación homogénea y heterogénea contra el radio crítico. Esquema extraído de [38].

defectos como límites de grano o impurezas del sistema, así como la superficie del contenedor, favorecen la nucleación heterogénea. A estas impurezas se les denomina agentes nucleantes o de nucleación. En este caso, el gasto energético para la formación de un núcleo es menor que para la nucleación homogénea, así que las probabilidades de que suceda la cristalización son mayores. La gráfica (Figura 1.4) muestra que el radio crítico es el mismo tanto para la nucleación homogénea como para la heterogénea; sin embargo, la barrera energética para la nucleación heterogénea es menor. La teoría de la nucleación heterogénea se basa en la de la nucleación homogénea. Sin embargo, en este caso se considera que los núcleos no son de forma esférica completamente ya que estos surgen en la superficie de una impureza. El cambio en la energía libre de Gibbs en este caso es

$$\Delta G_{N(HET)}^* = \Delta G_{N(HOM)}^* \cdot f(\theta), \quad (1.2)$$

donde $f(\theta) \leq 1$ es el factor de forma, el cual considera dos energías superficiales extra $Y_{NL}(\text{agente de nucleación-líquido})$ y $Y_{NS}(\text{agente de nucleación-sólido})$. El ángulo de contacto o de mojado θ cuantiza en que medida el núcleo moja a la fase extraña sobre la que se forma [43].

1.2.1. Teorías de nucleación

Considerando el líquido inicial y el sólido final durante la cristalización, se desarrolló la Teoría Clásica de Nucleación (*CNT* por sus siglas en inglés) y ha servido en gran medida para explicar resultados experimentales. La *CNT* surgió hace casi un siglo, comenzando con la descripción de los procesos de nucleación en la condensación de vapor de agua por Volmer y Weber. Posteriormente, aparece la teoría de nucleación para sólidos, conceptualizada inicialmente por Becker y Doring [44]. La teoría en líquidos sobreenfriados describe la formación espontánea de un aglomerado de partículas (átomos o moléculas) separados de la fase líquida [45, 46]. Este aglomerado forma una semilla o núcleo, que actúa como foco central del proceso de crecimiento. Posteriormente las demás partículas se adhieren al núcleo ocupando posiciones de mínima energía en una configuración ordenada hasta formar el cristal. Sin embargo, estudios recientes tanto teóricos como experimentales han demostrado que la formación de centros de nucleación pasa por estados intermedios. En las teorías no clásicas de nucleación, se propone que se puede formar un núcleo a partir de un agregado amorfo de partículas que supera una primera barrera de energía libre; dicho cúmulo debe ser lo suficientemente estable para no ser disuelto por la fase líquida. Eventualmente este cúmulo de partículas supera una segunda barrera de energía libre formando un núcleo ordenado. Es decir, la formación del núcleo ocurre en al menos 2 pasos. Desde un punto de vista energético, la formación de un conglomerado prenucleante requiere menos energía para constituirse que un núcleo ordenado.

La Figura 1.5 muestra una comparación esquemática entre la teoría clásica de nucleación y la teoría de nucleación en dos pasos. Se han realizado distintas investigaciones para proporcionar evidencia directa a favor de una teoría u otra [49, 50]. Los estudios centrados en una descripción a nivel de partículas son clave para sustentar una u otra teoría. Por ejemplo, se ha trabajado con proteínas, donde es posible estudiar el fenómeno de cristalización debido a su gran tamaño en comparación con moléculas pequeñas [51]. En algunos experimentos con coloides se observaron la nucleación cristalina directa [52] y la nucleación en dos pasos [50]. Aunque, en el último trabajo no estaba claro si el estado intermedio era realmente metaestable o solo un precursor estructural, ya que la configuración de la muestra cambiaba continuamente de desordenada a ordenada. En otro trabajo, a través del TEM se observó el proceso de cristalización del carbonato de calcio $CaCO_3$ donde se reveló que múltiples vías de cristalización ocurren al mismo tiempo en una sola solución [54]. El carbonato de calcio puede cristalizar en varias formas diferentes, que incluyen calcita, aragonita y vaterita. Los resultados demostraron que el $CaCO_3$ puede nuclear en los tres polimorfos, aunque en otras secciones se observó que primero se forman agregados amorfos de partículas, algunas de las cuales se transforman en aragonita o vaterita.

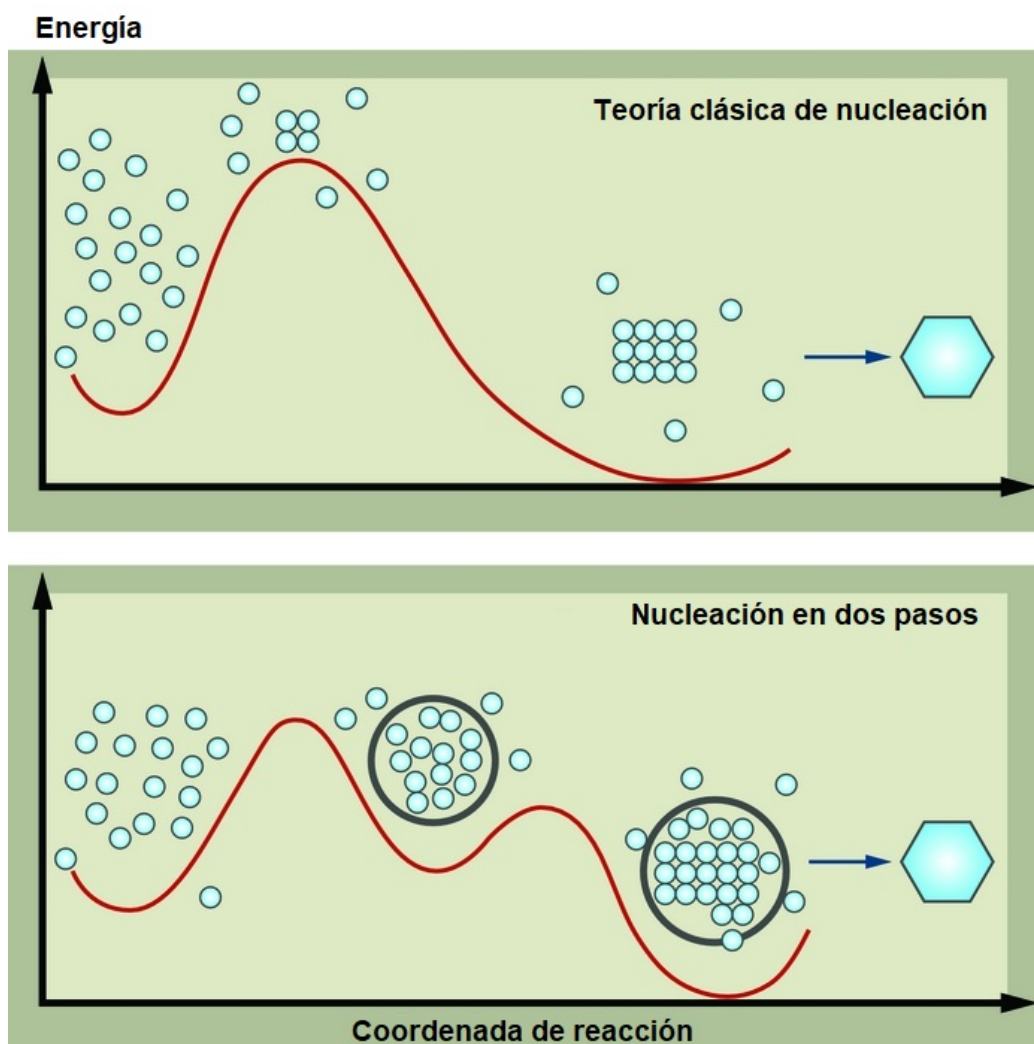


Figura 1.5: En la visión clásica de la nucleación de cristales, los iones o las moléculas se unen desde el inicio del proceso conformando una disposición ordenada (arriba). En un mecanismo de dos pasos, las entidades forman una gota amorfa o un grupo desordenado de partículas que luego se reorganiza en forma cristalina (abajo). Esquema modificado de [47].

1.2.2. Crecimiento cristalino

La etapa de crecimiento de un cristal comienza cuando ya se ha formado el núcleo. Para describir la cinética y el mecanismo involucrados se han propuesto distintas teorías. Entre las que se encuentran la teoría de la energía de la superficie, la teoría de la difusión y la teoría de adsorción de la superficie. La teoría de energía superficial desarrollada inicialmente por Gibbs en 1878 indica que un cristal en crecimiento asume la forma que tiene menor energía. Las caras de cristal deberían crecer de tal manera que la energía superficial en todo el sólido es la mínima. En algunos casos en equilibrio, los cristales más grandes crecen a expensas de los más pequeños. Wulff determinó en 1901 que el crecimiento de las caras de un cristal depende de la energía superficial de cada una de ellas, al igual que la forma final que asuman [55]. Si el crecimiento es isotrópico, la forma del cristal será esférico, siempre y cuando el efecto de la gravedad sea el mínimo. Marc y Ritzel en 1911 consideraron el efecto de la tensión superficial y la presión de la solución (solubilidad) sobre la tasa de crecimiento. Según su percepción, las caras del cristal tienen diferentes valores de solubilidad. Si la diferencia de solubilidad es pequeña, el crecimiento se produce principalmente bajo la influencia de la energía superficial [56]. Bravais en su trabajo “Crystallographiques” indicó que las velocidades de crecimiento de las caras de un cristal dependen de la densidad reticular.

La teoría de difusión surgió a partir del trabajo de Noyes y Whitney en 1897 quienes establecieron que la difusión de partículas promovía el crecimiento de las caras del cristal, también asumieron que la cristalización era el inverso de la disolución. Formularon la siguiente ecuación:

$$dx = KA(C_0 - C_2)dt, \quad (1.3)$$

donde K es la energía superficial específica, A es la superficie expuesta del cristal, C_0 equivale a la concentración de la solución saturada. C_2 corresponde a la concentración de la solución en el caso particular de estudio, para el crecimiento será el valor de la sobresaturación, mientras que para la disolución será el de subsaturación. Finalmente, dx es la cantidad de material intercambiado entre el cristal y la solución durante el intervalo dt . Posteriormente, Nernst modificó la expresión en 1904, agregando el coeficiente de difusión D , y e que es el espesor de la capa a través de la cual tiene lugar la difusión. La expresión queda como:

$$dx = \frac{DA}{e}(C_0 - C_2)dt. \quad (1.4)$$

La importancia de las discontinuidades de la superficie para proporcionar sitios de nucleación durante el crecimiento de los cristales fue la consideración principal

de Kossel, Stranski y Volmer. Volmer sugirió la existencia de una capa que rodea a las caras del cristal. Posteriormente, Brandes, Stranski y Kossel modificaron este concepto. La teoría de Volmer se basó en un razonamiento termodinámico. En este caso las partículas o moléculas que llegan a la cara de un cristal no se unen inmediatamente si no que rodean el espacio para encontrar sus posiciones de mínima energía formando la capa de adsorción. Después, la teoría de la capa de adsorción fue reforzada con más aportaciones. Volmer sugirió en 1939 que las caras del cristal crecían a partir de la adsorción de átomos o moléculas del soluto. Según Volmer, al llegar a la superficie cristalina una partícula pierde solamente una parte de su calor latente de cristalización, quedando ligada a la superficie, pero con libertad para desplazarse paralelamente a la misma como en un gas bidimensional. Todas las partículas vecinas están en condiciones similares formando en conjunto una capa adsorbida que se interpone entre el cristal y el medio de solución. A igual que Marc, Volmer supone que el equilibrio entre la solución y la capa adsorbida, es alcanzado en forma prácticamente instantánea. Además, las frecuentes colisiones entre las partículas de la cama adsorbida pueden producir un agregado cristalino bidimensional que se adhiere al plano cristalino inmediatamente inferior [57].

El modelo de Kossel y Stranski es una representación idealizada de la superficie de un cristal. Según Kossel, el crecimiento de las caras de los cristales sucede por capas en movimiento (escalones) de tamaño atómico (fig. 1.6). Algunas unidades de crecimiento se encuentran deslocalizadas en la superficie y son adsorbidas por la superficie del cristal. Además, hay sitios vacantes y escalones. La incorporación de moléculas o átomos es más probable en una posición de rincón (“kinks”), posteriormente la unidad de crecimiento se desplaza en el escalón hasta alcanzar su mínimo de energía. La creación de un nuevo escalón sucede por medio de la nucleación superficial, que comúnmente ocurre en las esquinas. Stranski indica que el valor crítico del proceso de crecimiento es el trabajo necesario para separar una unidad de crecimiento de su posición en la superficie del cristal. Es decir, el trabajo de separación se refiere a la cantidad de energía necesaria para llevar el ion, átomo o molécula desde la superficie cristalina hasta el infinito. Las unidades de crecimiento con la mayor energía de desprendimiento son las más favorecidas para el crecimiento y viceversa. La mayor atracción de los átomos hacia las esquinas de los cristales iónicos y metálicos a menudo conduce a un crecimiento más rápido a lo largo de estas direcciones. Las teorías propuestas que abordan la etapa de crecimiento han sido complementadas según los sistemas estudiados, sin embargo, ninguna de ellas describe por completo los fenómenos que dan origen al cristal.

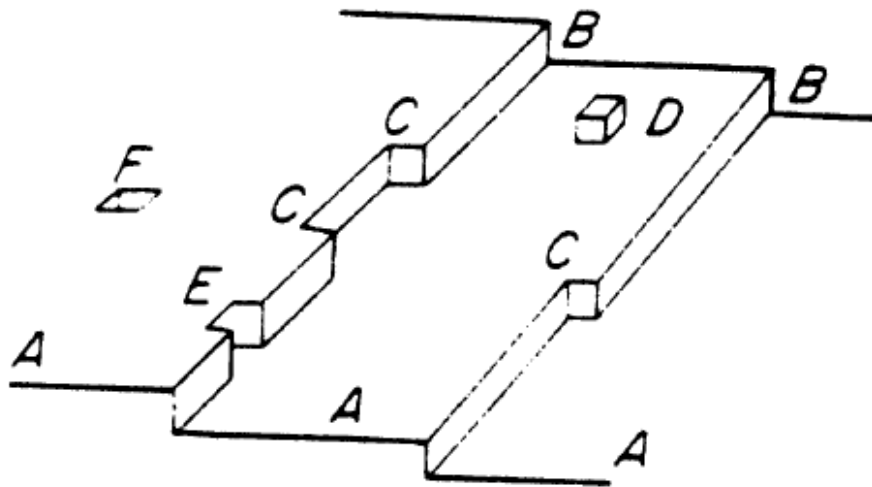


Figura 1.6: Modelo de Kossel de una superficie de cristal en crecimiento que muestra superficies planas (A), escalones (B), posiciones de rincón (kinks) (C), unidades de crecimiento adsorbidas en la superficie (D), vacantes en los bordes (E) y vacantes en la superficie (F). Figura extraída de [37].

1.2.3. Cristalización por enfriamiento

El proceso de cristalización de una sustancia puede ocurrir por diferentes vías y en distintas condiciones produciendo monocristales, policristales o materiales donde coexisten fases cristalinas y fases amorfas. En todos los casos, los materiales resultantes presentan características que los definen y pueden influir en su aplicación. Algunas de las técnicas utilizadas para la obtención de cristales son la evaporización, la precipitación y el enfriamiento [58]. En todos los casos se busca alcanzar y controlar la sobresaturación del sistema originando la formación de pequeños agregados de partículas que crecen para convertirse en cristales. Uno de los primeros métodos empleados en la industria fue el enfriamiento natural, también llamado enfriamiento incontrolado en donde la temperatura disminuye de forma libre, es decir, el sistema es equilibrado térmicamente por el medio ambiente [59]. También se ha empleado el enfriamiento lineal, en donde la temperatura disminuye gradualmente, lo que provoca una sobresaturación constante. En ambos métodos, al inicio se observa un máximo en la sobresaturación que conduce a una formación rápida y desordenada de múltiples centros de nucleación. Los núcleos no alcanzan un gran volumen, lo que provoca una amplia distribución de tamaños de cristales. Este aspecto no es conveniente cuando se requiere de la homogeneidad de los cristales. En consecuencia, es necesario controlar la sobresaturación con el fin de evitar la formación inicial abrupta de semillas y favorecer el crecimiento de cristales homogéneos. Mas adelante, se introdujo el enfriamiento programado en donde se propusieron curvas de enfriamiento calculadas matemática-

mente, con la finalidad de mejorar la distribución del tamaño de cristal [60–62]. Este método se basa en reducir lentamente la temperatura al inicio y mantener la sobresaturación dentro del límite metaestable para reducir el número de núcleos. Después, es necesario que la temperatura disminuya con mayor rapidez, hacia las etapas finales del proceso para que la sobresaturación aumente y los cristales alcancen mayor tamaño. La mayoría de las trayectorias de enfriamiento usadas son de forma convexa, sin embargo, se han propuesto perfiles de enfriamiento en donde una trayectoria lineal está dividida por una o más mesetas donde la temperatura se mantiene constante durante un determinado tiempo. En la primera etapa la temperatura desciende a cierto valor promoviendo la formación de agregados estables, después se mantiene constante y se espera la formación de núcleos que crecen hasta agotar la sobresaturación. En una segunda etapa la temperatura nuevamente desciende para impulsar un mayor crecimiento. Actualmente se han realizado distintos trabajos enfocados en encontrar las condiciones óptimas que favorezcan la formación de cristales más grandes y con mejor morfología basándose en los estudios antes mencionados.

1.2.4. Cristalización en confinamiento

El confinamiento espacial se ha utilizado como un medio efectivo para producir la cristalización. Los parámetros termodinámicos y cinéticos son distintos en medios confinados a los que existen en espacios no confinados. El confinamiento espacial influye en el proceso de cristalización en escalas de longitud que van desde lo atómico hasta lo milimétrico. La cristalización en confinamiento en la naturaleza al igual que en procesos industriales, se observa en distintos materiales y bajo diferentes condiciones [63]. Por ejemplo, se han encontrado granos de sal en poros de las paredes de edificios o monumentos históricos de piedra, los cuales han provocado erosión en dichas edificaciones [64]. En estos sistemas, una característica importante es que la superficie de confinamiento puede modificar las propiedades del fluido con respecto a las del mismo en condiciones de no confinamiento, favoreciendo el proceso de nucleación y crecimiento [65]. La restricción de espacio permite controlar la estructura y forma de los cristales, lo que lleva a poder observar y estudiar distintas fases precursoras o intermedias del material, que de otra manera no podría realizarse [7]. Un ejemplo relevante de los efectos del confinamiento sobre la morfología se observa en sistemas biominerales de carbonato de calcio [67] (fig. 1.7). En este trabajo se empleó una estructura esquelética del erizo de mar, que posee macroporos continuos de 15 μm de diámetro y superficies curvas. Aprovechando los canales formados por los poros se formó una plantilla usando un polímero y posteriormente el carbonato de calcio fue eliminado por medio de un ácido, lo que llevo a obtener un negativo de la estructura original. Luego, dicha replica se usó como base para el crecimiento de cristales de CaCO_3 .

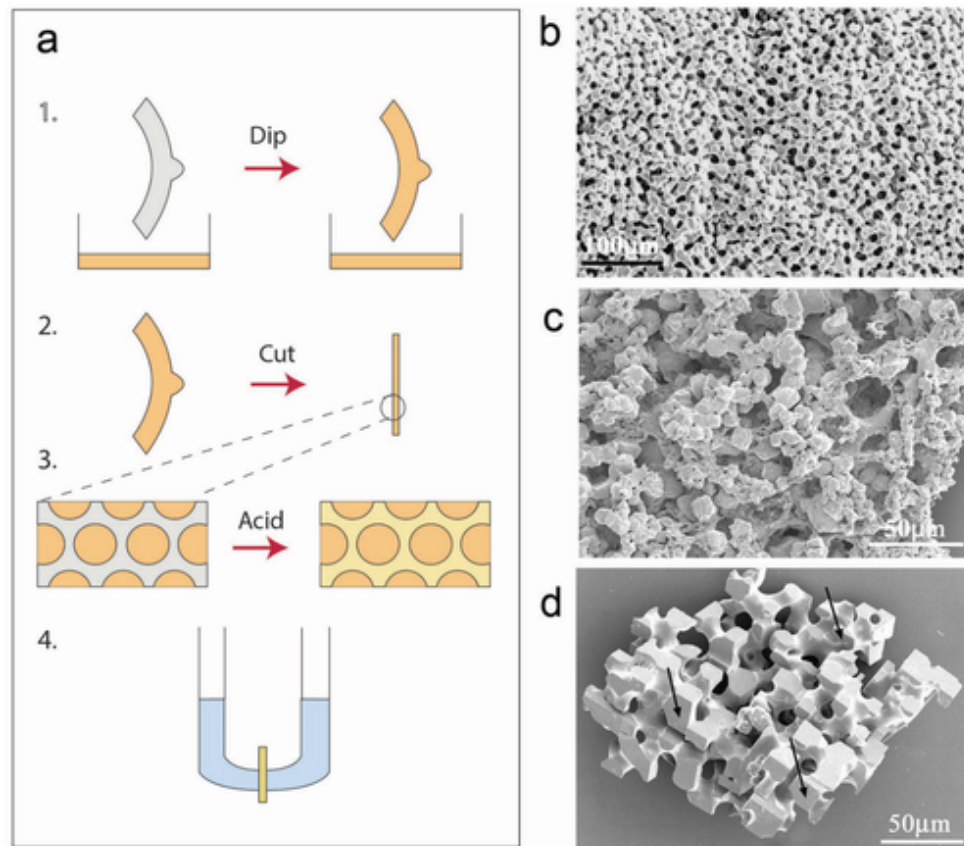


Figura 1.7: a) Diagrama esquemático que describe el método utilizado para moldear cristales de calcita. 1: La placa Urchin se sumerge en monómero de polímero y se cura. 2: Se corta una sección delgada. 3: La sección se expone a ácido para eliminar el $CaCO_3$. 4: $CaCO_3$ se precipita dentro de la réplica de polímero utilizando una configuración de doble difusión. b) Sección transversal a través de una placa esquelética de erizo de mar. c) Calcita policristalina moldeada con reactivos de 0,4 m. d) Monocristal moldeado generado utilizando reactivos de 0,02 m. Esquema extraído de [67].

En el caso de cristales anisotrópicos, el crecimiento puede suceder hacia orientaciones preferenciales. Este fenómeno se observa con frecuencia en poros cilíndricos donde el crecimiento cristalino ocurre paralelo a lo largo del cilindro. El tamaño y forma del poro permite obtener diferentes estructuras cristalinas y acelerar o detener el proceso de cristalización [68]. Así mismo, se ha estudiado el efecto del confinamiento espacial sobre las temperaturas de congelación/fusión de los compuestos y se ha observado que comúnmente estas cantidades se ven reducidas cuando se usan pequeños volúmenes. Otro efecto importante es la reducción de centros de nucleación. Esto ocurre así porque el crecimiento de cristales en pequeños volúmenes disminuye la aparición de impurezas y por lo tanto dificulta la nucleación heterogénea. El tiempo de nucleación también disminuye y por lo tanto el proceso se ve acelerado. Este efecto es importante

cuando se quieren cristales más grandes, ya que el control de los centros de nucleación permite que la sobresaturación se mantenga constante y el proceso se centre en el crecimiento y no en la formación de más núcleos.

1.3. Caracterización del proceso de cristalización

La cristalización es un proceso termodinámico donde la observación directa es complicada, por ello, el estudio de los cambios estructurales y dinámicos del sistema se ha realizado empleando varios enfoques experimentales indirectos [4]. Aun así, avances recientes que han utilizado técnicas de interferometría óptica, han demostrado que es posible rastrear partículas Brownianas en confinamiento, aunque debe puntualizarse que la técnica solo permite el seguimiento de una sola partícula [69]. Por lo tanto, estudiar el comportamiento colectivo de partículas Brownianas es un desafío tecnológico y más aun, si se trata del estudio de moléculas.

La difracción de rayos X es una de las técnicas de caracterización más utilizada en cristalografía. Mediante esta herramienta, se dedujeron las estructuras cristalinas. Otras técnicas de análisis, como la microscopía electrónica de alta resolución, han permitido estudiar distintos materiales mediante la observación directa de átomos. Avances tecnológicos recientes como el microscopio de fuerza atómica que posee una resolución nanométrica, admite el análisis de la forma de los cristales con precisión molecular [70]. La Figura 1.8 muestra una comparación de distintas técnicas para el análisis de la nucleación a diferentes escalas de resolución. También, se ha logrado el análisis de algunos sistemas en diferentes etapas de la cristalización empleando técnicas de crio-TEM (microscopía electrónica de transmisión criogénica). Las muestras son observadas a temperaturas muy bajas (criogénicas), llegándose a un análisis atómico de escala nanométrica [71]. Sin embargo, los resultados obtenidos no son suficientes como para ser generalizados. Además no se ha podido realizar una caracterización completa de todo el proceso en tiempo real. Esta limitación técnica proviene de que, en la mayoría de los casos de nucleación, el proceso sucede en una escala de tiempo muy pequeña y a una escala espacial nanométrica, donde es imposible seguir los movimientos de átomos o moléculas individualmente. Entonces es necesario utilizar técnicas complementarias que describan el proceso de cristalización a nivel de partículas individuales.

Por ello se han empleado sistemas compuestos por moléculas gigantes de proteínas y se ha conseguido una descripción a nivel de partículas. En dicho sistema es posible estudiar fenómenos como las transiciones de fase, debido al gran tamaño de este tipo de moléculas comparado con el de moléculas o átomos de otros sistemas [72]. Los resul-

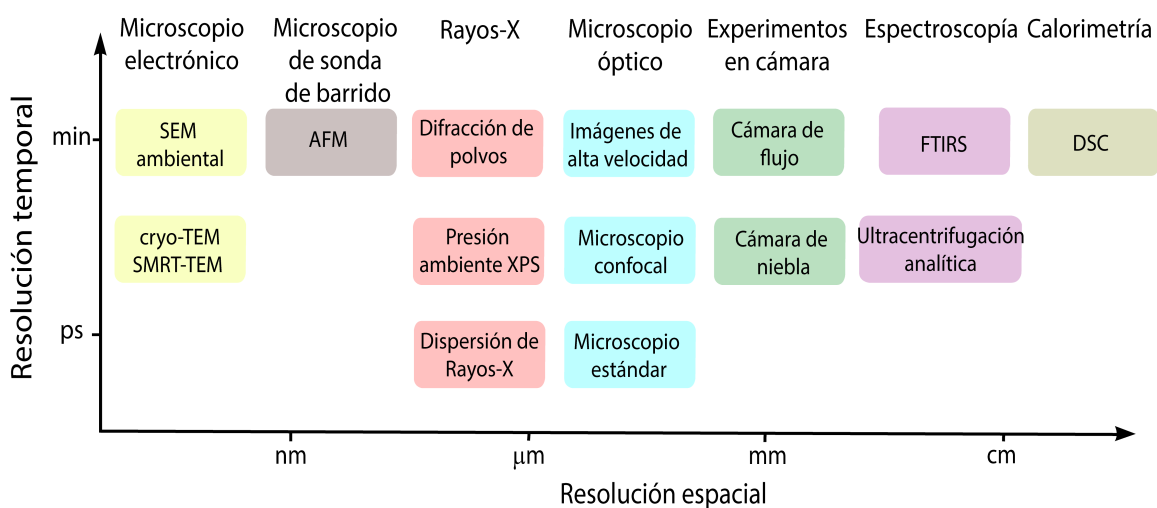


Figura 1.8: Descripción general de algunos de los métodos experimentales que se han aplicado para caracterizar la cristalización. Esquema modificado de [4]

tados obtenidos han llevado a tener mayor información sobre el proceso de nucleación y crecimiento cristalino. Sin embargo, la información está limitada a este sistema en particular y no es posible generalizar. En este contexto, los modelos macroscópicos basados en coloides o en sistemas granulares resultan una herramienta importante para complementar los resultados experimentales actuales [4]. Los sistemas coloidales se han utilizado como una alternativa de estudio para profundizar en los mecanismos de solidificación a nivel de partículas individuales ocurridos en las transiciones vítrea y cristalina. Se ha obtenido información interesante, por ejemplo, detalles acerca de la formación de núcleos, debido a que los experimentos ocurren en escalas de tiempo tan largas (décimas de segundo) que se ha logrado una caracterización temporal completa del proceso. Además, presentan un comportamiento similar al de sistemas moleculares al presentar transiciones de fases y contracción de volumen durante el enfriamiento [73]. En estos sistemas el inverso de la concentración de partículas juega el papel de la temperatura efectiva. De igual manera, se han utilizado suspensiones coloidales de partículas magnéticas donde se observan características dinámicas y estructurales propias de formadores de vidrio y de cristales [13]. Con los avances de la tecnología la caracterización de este tipo de sistemas ha tenido importantes mejoras, como la implementación del microscopio confocal láser de alta velocidad que permite la obtención de secuencias de imágenes en tres dimensiones [74]. Algunos sistemas microfluídicos también se han empleado para describir los fenómenos presentes en la nucleación de partículas pequeñas y de proteínas. Para este fin, se utilizan emulsiones de aceite en agua que pueden asumir distintas formas, la más común es la esférica. El procedimiento consiste en hacer pasar gotas del fluido emulsionante en un dispositivo

diseñado para tal efecto; a medida que este fluye se da una reducción de temperatura, que induce la cristalización. La experimentación arroja imágenes que son analizadas mediante técnicas ópticas, de las cuales se obtiene información sobre la cinética del proceso [75].

Otro tipo de modelos macroscópicos de transición vítrea o cristalina son los sistemas granulares bajo vibraciones mecánicas [23]. Su dinámica puede ser estudiada fácilmente debido a que está formado por partículas macroscópicas y sus movimientos son lo suficientemente lentos como para ser medidos por técnicas estándar de laboratorio. La agitación del sistema es inducida por medio del contenedor, que oscila a cierta frecuencia, esto permite ejercer un control sobre la interrelación individual y grupal de los gránulos que lo forman. El uso de este tipo de sistemas permite analizar propiedades tanto estructurales como dinámicas usando la información del desplazamiento individual de las partículas, aspectos que no pueden ser estudiados directamente en sistemas atómicos o moleculares. La dinámica del sistema depende de varios factores entre los que destacan la masa de las partículas, su forma, el material con que están elaboradas, y en gran medida por la forma de fluidizar al sistema. Las trayectorias que describen las partículas pueden rastrearse con métodos estándar de video de seguimiento de partículas. Una característica interesante de estos sistemas es que las interacciones entre las partículas pueden controlarse por medios externos. Variando la intensidad de la vibración y la concentración de partículas, un sistema granular puede experimentar una transición a una fase sólida.

1.4. Descripción de un sistema granular bajo un campo magnético alternante usado como modelo para estudiar el proceso de cristalización

Una alternativa para obtener una fluidización de un sistema granular es por medio de excitaciones magnéticas. Estas se han empleado frecuentemente en sistemas que involucran partículas magnéticas granulares [6, 12, 28, 29]. En particular, en las referencias [31, 32, 34] se ha reportado la creación, implementación y estudio de un sistema bidimensional no-vibrante que usa un campo magnético alternante como excitación externa. La forma general del campo magnético usado es:

$$B = B_c + B_0 \text{sen}(2\pi ft). \quad (1.5)$$

Está formado por una parte alternante $B_0 \text{sen}(2\pi ft)$ que siempre está presente y es la responsable de la fluidización de las partículas, y una parte constante B_c que confiere a las partículas una repulsión efectiva y solo es usada en los experimentos donde es

necesaria la aplicación de dicha interacción. La ventaja de esta forma de excitación respecto a la lograda mediante vibraciones es que, el contenedor no necesita ser vibrado ya que la excitación estocástica magnética introducida con el campo alternante es suficiente para proporcionar energía homogéneamente a todas las partículas. Además, por la naturaleza del experimento, la gravedad y la fricción no son un problema como en otros sistemas; por el contrario, son factores importantes para lograr la fluidización de las partículas. En estos sistemas, las esferas tienen dipolos magnéticos permanentes y el campo magnético oscila verticalmente haciendo que las esferas rueden para reorientar sus dipolos y coincidan con el campo magnético. Este sistema es estrictamente bidimensional y se pueden fácilmente seguir las trayectorias de las partículas en tiempo real.

En la referencia [31] se demostró que este sistema a pesar de ser altamente difusivo alcanza un estado estacionario debido a la entrada continua de energía proveniente del campo magnético alternante. En estas condiciones, el comportamiento del sistema exhibe plenamente las características que definen los procesos de Ornstein-Uhlenbeck, las partículas experimentan un movimiento de tipo Browniano. En el régimen de bajas concentraciones de partículas, la concentración y la temperatura efectiva pueden controlarse de manera independiente a diferencia de sistemas donde el inverso de la concentración de partículas desempeña el papel de la temperatura efectiva. Analizando las curvas del desplazamiento cuadrático medio, se demostró que las partículas presentan un régimen casi balístico a tiempos cortos, y difusivo a tiempos largos. Este comportamiento es como el que se obtiene resolviendo la ecuación de Langevin para partículas Brownianas en estado de equilibrio térmico. Se observa que al aumentar el número de partículas, la parte balística disminuye y la parte difusiva crece (fig. 1.9). El resultado principal de este estudio [31], es que muestra que, si en el marco conceptual de la mecánica estadística se renuncia a que un sistema esté en equilibrio termodinámico y solo le impone la condición de que esté en estado estacionario, entonces se pueden usar las herramientas desarrolladas por dicha disciplina para el estudio de sistemas altamente disipativos, como el estudiado en este trabajo de Tesis. En lo que resta de esta sección, se mostrarán resultados adicionales donde se han usado algunas de estas herramientas de la mecánica estadística para describir el sistema granular magnético no-vibrante. Comenzando por el estudio de la temperatura efectiva del sistema y su dependencia con el campo magnético.

En el trabajo *"Nonvibrating granular model for a glass-forming liquid: Equilibration and aging"*, se realizó un estudio de la temperatura efectiva de un ensamble de partículas a partir del teorema de equipartición de la energía, y de la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann [32]. El teorema de equipartición de la energía en

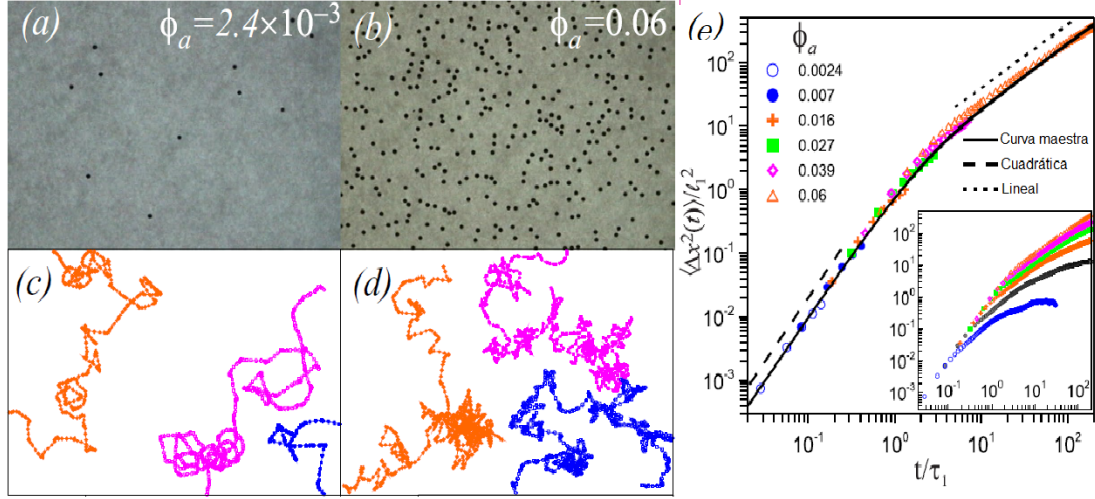


Figura 1.9: Trayectorias típicas (c) y (d) para las concentraciones de (a) y (b). (e) Parte inicial del desplazamiento cuadrático medio, frente al tiempo normalizado t/τ_1 , para un rango de concentraciones de partículas. Línea sólida, ecuación maestra. Las líneas discontinuas largas y cortas son funciones de tiempo cuadráticas y lineales, respectivamente. El recuadro muestra el MSD para los mismos sistemas, pero a una escala de tiempo larga donde se observa la nivelación de las curvas debido al tamaño finito del campo de visión.

un sistema 2D establece que $\langle \frac{mv^2}{2} \rangle = T_E$, donde T_E es la temperatura efectiva y el término de la izquierda es la energía cinética media de las partículas, se ha asumido que $k_B = 1$. Esta definición de la temperatura efectiva en términos de energía cinética también se usa en otros trabajos publicados, por ejemplo, en la referencia [23]. También se determinó el valor de T_E a través de la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

$$f(v) = \frac{m}{T_E} v \exp\left(-\frac{m}{2T_E} v^2\right). \quad (1.6)$$

La Figura 1.10 (b) muestra la distribución de Maxwell-Boltzmann para diferentes temperaturas. A partir de un ajuste realizado a las curvas de la distribución se encontró la temperatura efectiva T_E . La Figura 1.10 (a) muestra los valores de la T_E en función del campo magnético B_0 , que es el parámetro de control, obtenidos a partir de ambos métodos. Se observa que, en un amplio rango de valores del campo magnético, la temperatura efectiva es proporcional a la amplitud del campo, como lo sugiere la siguiente ecuación:

$$\left\langle \frac{dU}{dt} \right\rangle = 4mB_0f. \quad (1.7)$$

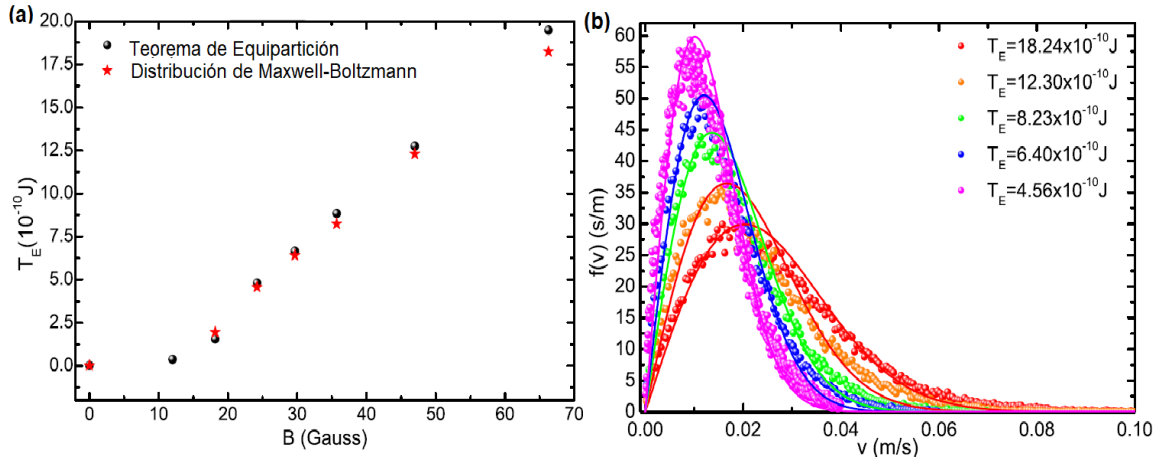


Figura 1.10: (a) Relación entre la temperatura efectiva T_E del sistema en función del campo magnético, que es el parámetro de control en el sistema. (b) Distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann para diferentes temperaturas. Las etiquetas indican la temperatura efectiva obtenida del ajuste de los datos experimentales.

Por otra parte, en un sistema granular vibrante, la función de distribución de velocidades depende en gran medida de la elección de los parámetros utilizados para aleatorizar los movimientos de las partículas. Mientras que algunos estudios muestran que los estados fluidos en estos sistemas exhiben distribuciones que no son de Maxwell-Boltzmann [15, 76–78, 92], otros estudios muestran que, bajo condiciones específicas, como baja concentración de partículas y una placa rugosa, los estados líquidos pueden tener distribuciones de velocidad de Maxwell-Boltzmann [80–83].

Respecto al comportamiento del sistema granular no vibrante en función de la concentración de partículas, en la referencia “*Dynamical and structural properties of a granular model for a magnetorheological fluid*” se muestra cómo afecta la concentración de partículas al desplazamiento cuadrático medio y al coeficiente de difusión efectivo (D) [84]. Los resultados muestran el comportamiento del sistema en un rango de concentraciones de partículas, ϕ_s , $0.013 < \phi_s < 0.545$, manteniendo la amplitud del campo magnético vertical en $B_{osc} = 46.7G$. Las trayectorias descritas por las partículas se pueden observar en la Figura 1.11 (a, b y c) que corresponden al sistema con baja, intermedia y alta concentración de partículas. Para las concentraciones de partículas más altas, se observa la curva característica para un líquido, aunque la mayoría de las partículas en el sistema están arrestadas. Por lo tanto, se tiene un sistema que evoluciona de un comportamiento similar al de gas a un comportamiento sólido con una estructura líquida, que es característica del estado vítreo, al variar la concentración de partículas. A partir de las trayectorias de las partículas se calculó el desplazamiento cuadrático medio (MSD) $\langle r^2(t) \rangle$, ver la Figura 1.11 (d). Se realizó

un ajuste lineal a cada curva del MSD y de las pendientes de cada una de las curvaturas se calculó el coeficiente de difusión D por medio de la relación de Einstein, $\langle r^2(t) \rangle = 4Dt$. Para bajas concentraciones de partículas, la difusividad es grande, ya que las esferas tienen un amplio espacio para desplazarse sobre toda el área de observación. En el régimen de concentración intermedio hay mayor interacción entre las partículas y las trayectorias son más cortas, lo que deriva en una dinámica que es subdifusiva. A altas concentraciones las trayectorias de las partículas son muy cortas y la dinámica promedio es arrestada. La gráfica del coeficiente de difusión muestra cómo este valor disminuye conforme aumenta la concentración [Fig. 1.11 (e)].

▪ **Teselación de Voronoi**

Cuando la concentración de las partículas es grande, y en ausencia de repulsión efectiva inducida por una componente constante del campo magnético, es posible observar la formación de agregados. Esto hace que el sistema presente al menos dos fases; una fluida y la otra sólida. En estos casos, una forma de caracterizar estructuralmente al sistema, que funciona tanto para concentraciones bajas como para las altas, es la teselación de Voronoi [34]. Por medio de esta técnica es posible obtener una medida del ordenamiento. Para esto, primero se obtiene la teselación de Voronoi. Luego se construyen histogramas con las medidas de las áreas de los polígonos y se realiza un ajuste a una función beta de dos parámetros,

$$f(X) = (\beta^{-\alpha} / \Gamma(\alpha)) X^{\alpha-1} \exp(-X/\beta). \quad (1.8)$$

Uno de estos parámetros, α , es el parámetro de regularidad. Dicho parámetro ofrece una medida de la uniformidad del área de los polígonos. Con el mismo histograma también ha sido posible obtener una medida de la entropía al construir una función de entropía.

$$S = - \sum P_i \ln P_i. \quad (1.9)$$

Con esta cantidad también se puede caracterizar la homogeneidad de los polígonos de Voronoi y con ello el orden. En la Figura 1.12 (a), se puede observar una teselación alrededor de las partículas. En la Figura 1.12 (b) se observan diferentes histogramas con sus respectivos ajustes a la función gamma de dos parámetros. La gráfica de parámetro de regularidad como función de la concentración de las partículas, muestra una transición, la cual está relacionada con el surgimiento de agregados [1.12 (c)]. Cuando aumenta la concentración de partículas se forma una fase diferente. La Figura 1.12 (d) muestra el cálculo de la entropía tanto de las partículas libres como de las partículas que están formando agregados. Se observa que la homogeneidad se rompe cuando se sobrepasa un umbral de la concentración de partículas, lo que origina cúmulos estables.

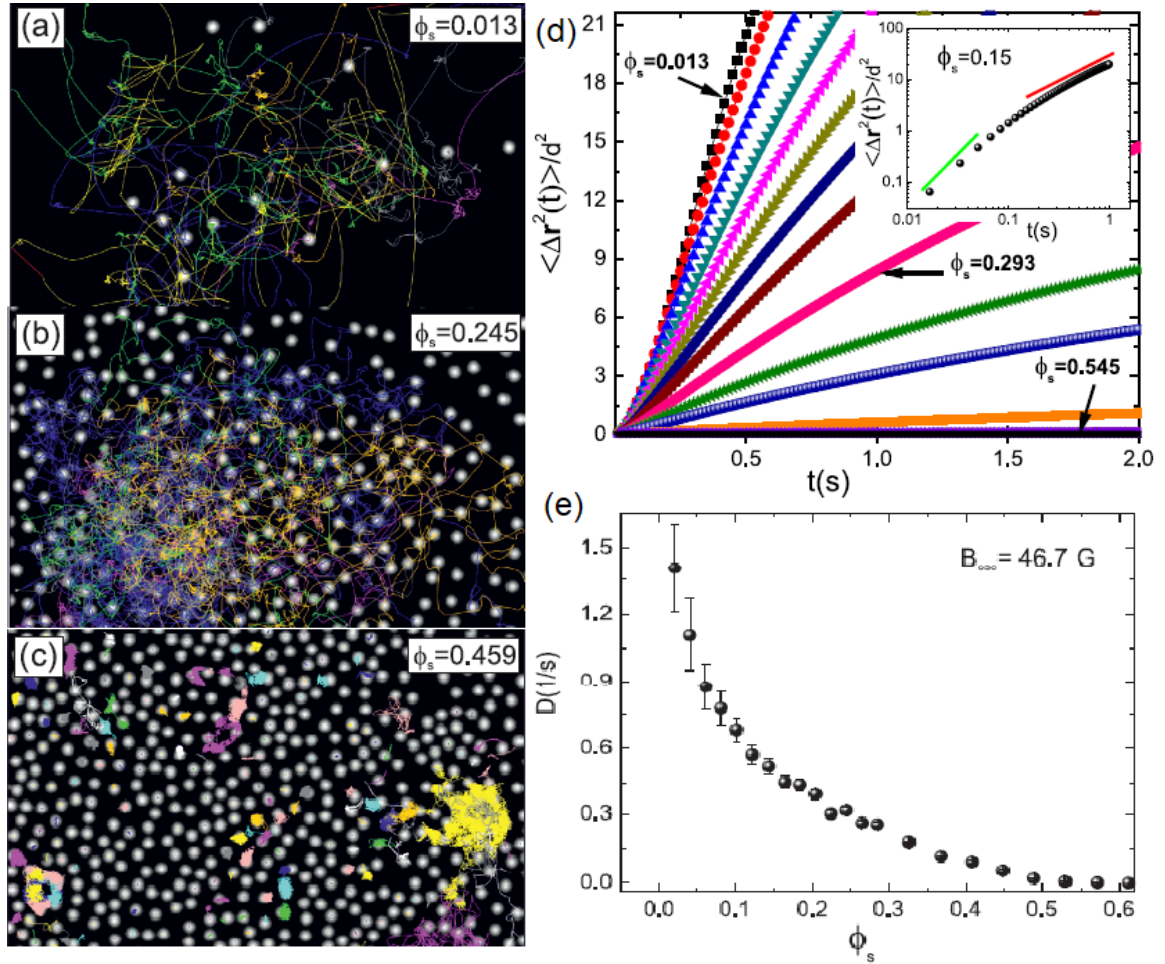


Figura 1.11: Trayectorias típicas. (a) A bajas concentraciones, las partículas dejan rápidamente el campo de observación. (b) A altas concentraciones, las trayectorias son más grandes e intrincadas, las partículas permanecen más tiempo en el área de observación. (c) A altas concentraciones, solo pocas partículas aún se difunden, y aparece el efecto “jaulas“, atrapando las partículas en un estado arrestado. El campo magnético en los tres casos se mantiene en 46.7 G. (d) Desplazamiento cuadrático medio para varias concentraciones de partículas. Las concentraciones bajas de partículas muestran el comportamiento cuasibalístico (en escalas de tiempo cortas) y difusivo (a escalas de tiempo largas). A altas concentraciones de partículas, las trayectorias fueron arrestadas. Las líneas verdes y rojas tienen pendientes de 2 (balística) y 1 (difusivo), respectivamente. (e) Coeficiente de difusión para las diferentes concentraciones, se observa que la curva cae muy rápidamente a medida que aumenta la concentración de partículas.

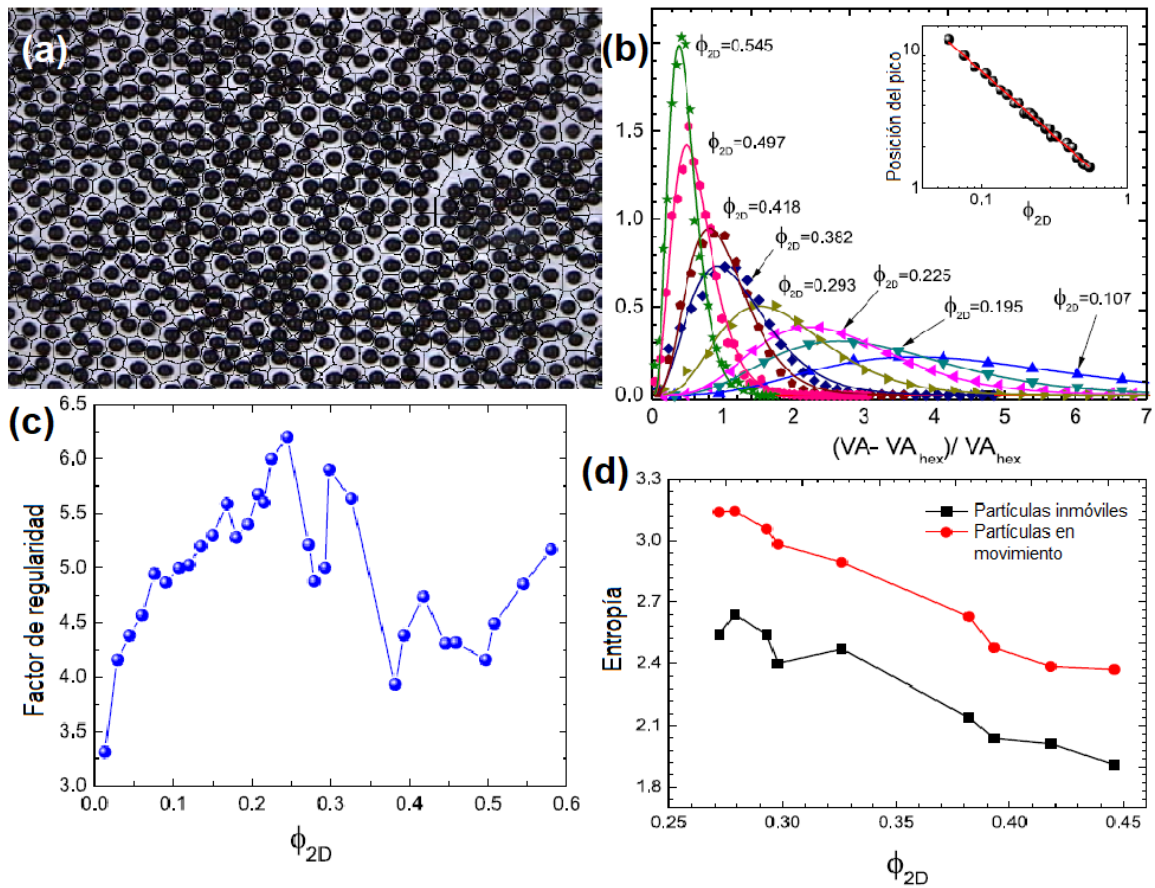


Figura 1.12: (a) Polígonos de Voronoi para el sistema a una alta concentración de partículas ($\phi_{2D} = 0.545$). (b) Histogramas del área de los polígonos de Voronoi para diferentes concentraciones de partículas; el área bajo cada curva se normaliza a la unidad. Las líneas sólidas se ajustan a distribuciones gamma de dos parámetros. Recuadro, altura del pico principal de las distribuciones para diferentes concentraciones, símbolos. (c) Factor de regularidad para diferentes concentraciones. Se calcula como la relación entre el cuadrado de la media y la desviación estándar de la distribución del área libre. (d) Entropía para las dos fases a diferentes concentraciones calculada usando la teselación de Voronoi.

■ Transición vítrea y envejecimiento

Si se requiere estudiar temas relacionados con la transición vítrea o cristalización, una forma de hacerlo es evitar la formación de agregados por medio de una interacción repulsiva. Entonces el arreglo de Helmholtz se alimenta por medio de una señal que contiene una parte constante. El campo magnético genera una repulsión efectiva entre las partículas, además de su fluidización. En el trabajo “*Nonvibrating granular model for a glass-forming liquid: Equilibration and aging*”, se estudió el proceso de solidificación de un sistema granular y se realizó una caracterización de las propiedades térmicas del sistema. Se estudió el proceso de equilibración y envejecimiento cuando sucede una transición brusca de un estado fluido a un estado final con menor temperatura [32]. Para ello se emplearon 1000 partículas de acero de 1 mm de diámetro depositadas sobre un plato circular de vidrio. A altas temperaturas, las partículas tienen suficiente energía cinética como para moverse rápida y aleatoriamente por toda la superficie. En este caso, las interacciones corresponden a la del volumen excluido de esfera dura y las interacciones repulsivas. A menor temperatura, el movimiento es más lento y las interacciones repulsivas empiezan a ser importantes y de manera efectiva definen una separación promedio entre las partículas. A temperaturas suficientemente bajas, el sistema experimenta una transición de fase, de un estado fluido a uno sólido. Esta transición es similar a la observada en sistemas moleculares denominados formadores de vidrios. Entonces, debe existir una temperatura de transición vítrea T_g , la cual debe ser determinada. La fase sólida resultante es amorfa y no se observa cristalización. Por otra parte, la muestra es prácticamente homogénea, por lo que se describirá en términos de conceptos de vidrios moleculares. La Figura 1.13 (a) muestra las trayectorias correspondientes al sistema con una temperatura por encima de la transición vítrea T_g . Las partículas se desplazaron difusivamente por toda la superficie, con un comportamiento parecido al de un líquido. Por lo tanto, los desplazamientos son amplios y la única restricción que sufren es la del contenedor. La Figura 1.13 (b), muestra a las partículas en un estado estacionario después del enfriamiento súbito, donde la temperatura está por debajo de T_g ; en este caso se puede ver que las trayectorias son confinadas, comportamiento característico de un sólido.

La Figura 1.13 (c) muestra el desplazamiento cuadrático medio para una serie de experimentos de enfriamiento súbito, todos comenzaron en la misma temperatura efectiva. Para temperaturas finales altas, se observa un comportamiento casi balístico a tiempos cortos y difusivo a tiempos largos. A temperaturas más bajas, el movimiento es cada vez más lento. Para un rango de temperaturas, se observa el desarrollo de una meseta. Esto es indicativo del llamado “encarcelamiento” fenómeno observado en formadores de vidrios. Para temperaturas aún más bajas, la meseta va creciendo y el tiempo de permanencia de la meseta crece exponencialmente para un vidrio y

diverge para un sólido. La gráfica 1.14 (a) muestra el coeficiente de difusión efectivo obtenido a través del desplazamiento cuadrático medio calculado excluyendo a los puntos del régimen casi balístico y los correspondientes a la saturación espacial. Para temperaturas bajas, la difusión es prácticamente cero. Al aumentar la temperatura en un rango de valores, D permanece pequeño. Cuando la temperatura supera una zona umbral, los valores de D aumentan rápidamente a medida que aumenta la temperatura. Esta zona de rápido crecimiento se considera como régimen de alta temperatura. Se realizó un ajuste lineal a los valores de D en los regímenes de temperatura alta y baja, y luego se determinó su intersección. La temperatura correspondiente a la intersección se denominó como *temperatura de transición vítrea* T_g , encontrando un valor de $4.2510^{10} J$. De acuerdo con la ecuación de Stokes-Einstein, en un fluido, la viscosidad efectiva es proporcional a T_E/D . Por otra parte en el sistema granular T_E es proporcional a B_0 . En la Figura 1.14 (b) se muestra una gráfica del logaritmo de la viscosidad efectiva contra el inverso de la temperatura efectiva. Esta gráfica tipo Angell, indica que el comportamiento dinámico del sistema es como el de un formador de vidrio fuerte, que en la gráfica corresponde a un comportamiento lineal.

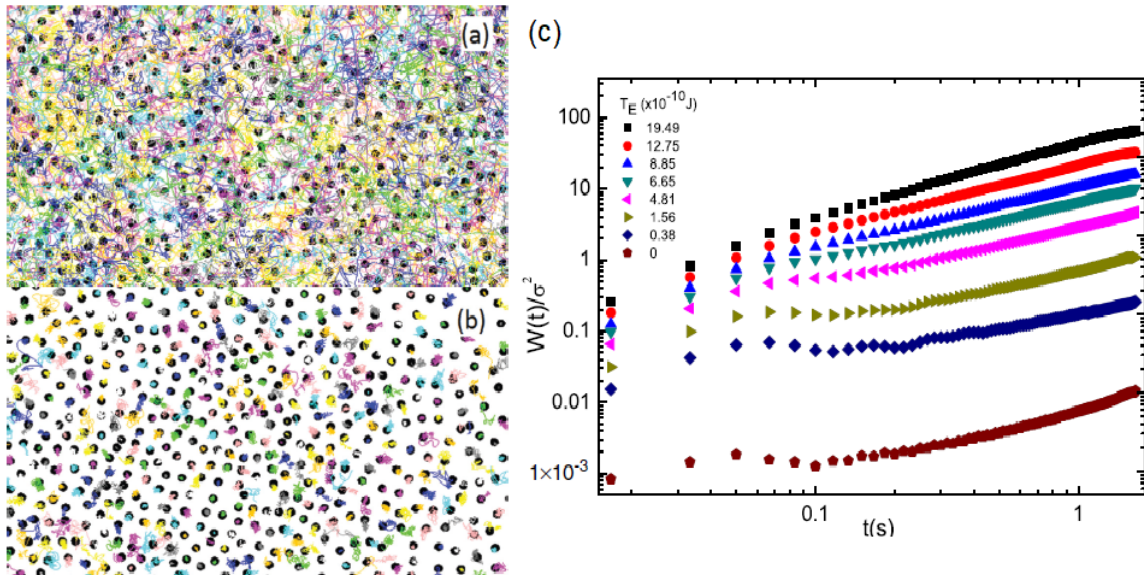


Figura 1.13: (a) Trayectorias difusivas correspondientes a un sistema con una temperatura efectiva por encima de la transición vítrea. (b) Trayectorias arrestadas correspondientes a un sistema con una temperatura efectiva por debajo de la temperatura de transición vítrea. (c) Desplazamiento cuadrático medio para una serie de experimentos de enfriamiento súbito.

La determinación de la función de distribución radial permite la obtención del potencial efectivo $U_E(r)/T_E$ para diferentes concentraciones. Para esto se siguió el método utilizado en la referencia [32]. Brevemente, el método parte de la ecuación de Ornstein-Zernike,

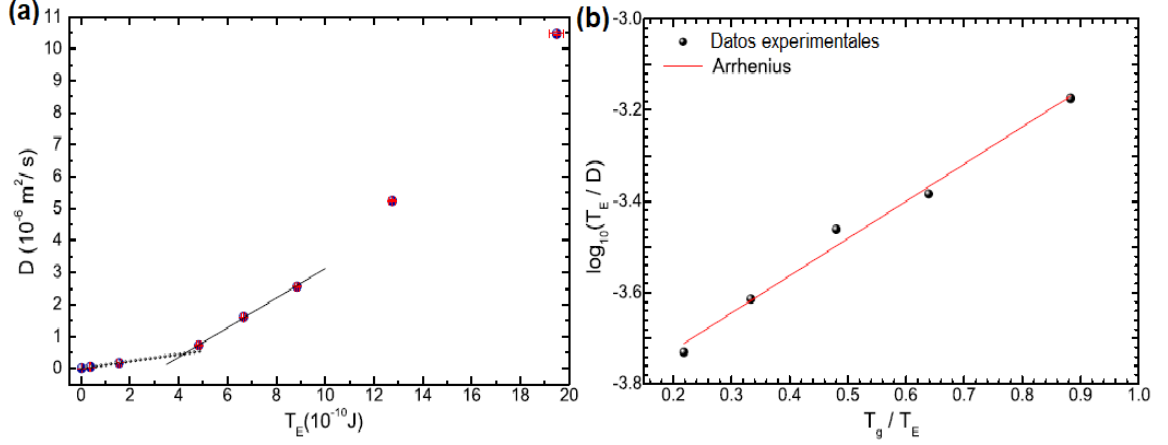


Figura 1.14: (a) Coeficiente de difusión medio en función de la temperatura efectiva. La línea continua negra es un ajuste lineal a los valores D correspondientes a altas temperaturas. La línea punteada es un ajuste lineal a los valores D correspondientes a bajas temperaturas. (b) Disminución de la dinámica a medida que la temperatura efectiva se acerca a la temperatura de transición vítrea. T_E/D es proporcional a la viscosidad efectiva. La línea continua es un ajuste a la ley de Arrhenius.

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \phi_s \int d^3c(r_{13})h(r_{32}), \quad (1.10)$$

donde $h(r) = g(r) - 1$ es la función de correlación total, y $c(r)$ es la función de correlación directa. En el espacio de las frecuencias, usando la transformada de Fourier rápida (*FFT*), esta relación es transformada como sigue:

$$\hat{c}k = \frac{\hat{h}(k)}{1 - \phi_s \hat{h}(k)}. \quad (1.11)$$

De los datos experimentales, se determinó $\hat{h}(k)$ usando la *FFT*. Después de determinar $\hat{h}(k)$, se vuelve al espacio real usando el inverso de *FFT* para obtener $c(r)$. La relación entre $c(r)$ y el potencial efectivo $U_E(r)$ se encuentra de forma aproximada, usando una relación de cerradura. Aquí, se usó la aproximación de la cadena hipertejida (*HNC*) [85], que establece que:

$$h(r) - c(r) = \ln g(r) + U_E(r)/T_E, \quad (1.12)$$

donde T_E es la temperatura efectiva. La relación es resuelta para $U_E(r)/T_E$. Aquí, se siguió con la práctica habitual de establecer $k_B = 1$ en sistemas granulares.

En los experimentos reportados en la referencia, [32] se determinaron las funciones de distribución radial y los correspondientes potenciales efectivos. Además, se discutió el proceso de envejecimiento. En un primer enfriamiento se llevó al sistema de una

temperatura alta a una más baja pero por encima de la considerada como T_g , obteniendo un estado final fluido. La Figura 1.15 (a) muestra la función de distribución radial para una ventana temporal de 1.66 s. Se observa que el comportamiento de la curva de $g(r)$ es semejante al comportamiento característico de un líquido con un pico principal bien definido. Esto se debe al dominio de la interacción repulsiva entre las partículas. Al enfriarse el sistema, las interacciones repulsivas entre las partículas son más efectivas para inducir un orden de corto alcance. Además, el sistema evoluciona con rapidez hacia estados estacionarios. En cuanto a las curvas de $U_E(r)/T_E$ [ver Fig. 1.15 (c)], se observa que una vez que ha bajado la temperatura, el sistema alcanza una configuración estacionaria arrestada. El potencial efectivo confirma que cuando las partículas están cerca una de otra, la interacción predominante es de tipo repulsiva. A largas distancias, el potencial se reduce a cero debido al decaimiento de las interacciones dipolares y a la aleatorización del movimiento. En estados con T_E por debajo de la T_g pero cerca de ella, el sistema mostró un proceso de envejecimiento. Este proceso se observa tanto en el desplazamiento cuadrático medio como en las funciones de distribución radial. Las partículas están arrestadas, pero tienen suficiente energía como para evolucionar a estados desordenados de menor energía. Este proceso de envejecimiento presentó, sin embargo, un límite. Después de un tiempo, la función de distribución radial $g(r)$ y el potencial efectivo cambiaron notablemente. Un segundo pico se desarrolló en $g(r)$, esto concuerda con la formación de pequeños agregados observados en los experimentos [Fig. 1.15 (b)]. La curva del potencial efectivo muestra un pozo de alrededor del diámetro de una partícula [Fig. 1.15 (d)]. El primer pico aparece debido a que las partículas se empujan entre sí y producen un efecto en el potencial, como si la interacción fuera atractiva. A medida que pasa el tiempo, el potencial efectivo cambia. Se observa un segundo pozo, el cual se forma por la presión que hay entre las partículas que hace que se acerquen cada vez más, superando la energía de repulsión y permitiendo que las partículas se atraigan debido a sus momentos dipolares alineados.

En la publicación “*Structure and fragility in a macroscopic model of a glass-forming liquid based on a nonvibrating granular system*” [34], se estudia el efecto de cambiar la concentración de las partículas sobre la temperatura de transición vítrea y sobre la forma en que se llega esta transición. La Figura 5.8 muestra el coeficiente de difusión en función de la temperatura efectiva para diferentes concentraciones de partículas. Se puede observar que, al igual que en el estudio reportado en [32], a medida que aumenta la temperatura, D permanece baja hasta que la temperatura supera un valor umbral, luego los valores de D crecen rápidamente a conforme aumenta la temperatura. Así, hay dos regímenes de temperatura, baja y alta. En la Figura 1.17 (a), se graficó $\log(B_0/D)$ como una función de B_{0g}/B_0 para varias concentraciones de partículas, donde B_{0g} es el campo magnético cuando ocurre la transición vítrea.

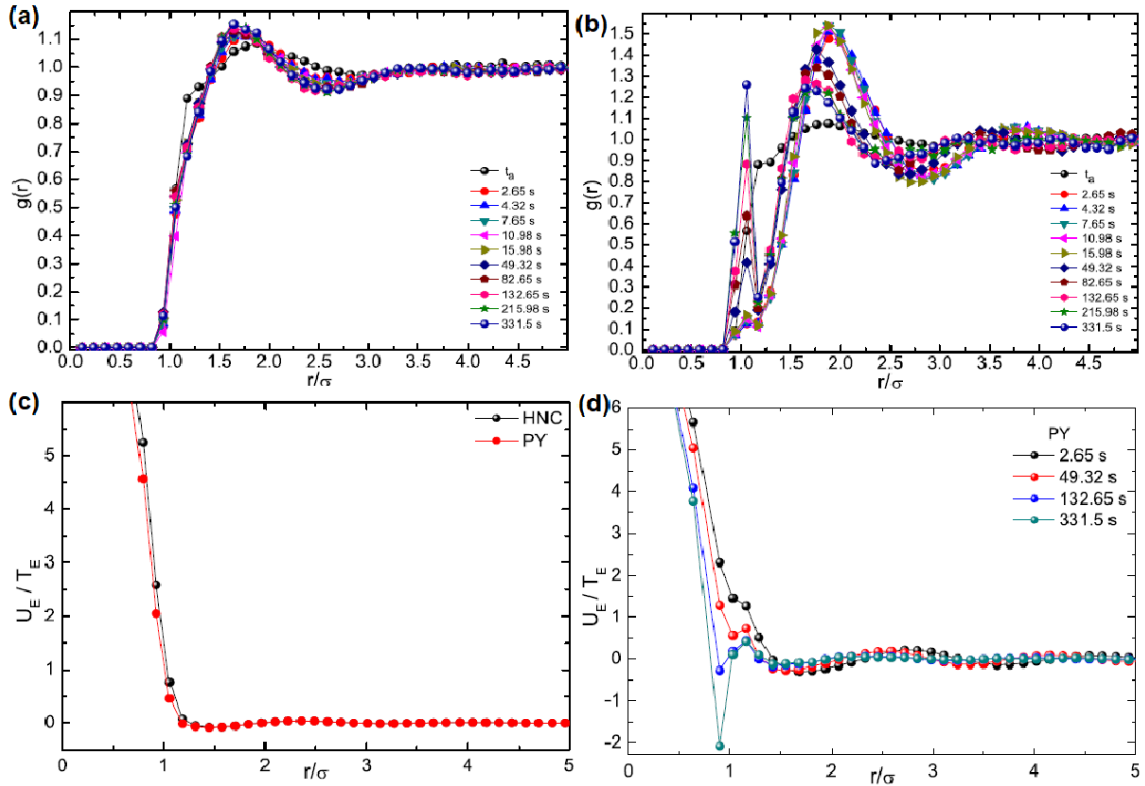


Figura 1.15: (a) Curvas de función de distribución radial para varias ventanas temporales a un enfriamiento por encima de la temperatura de transición vítrea. (b) Curvas $g(r)$ para un enfriamiento por debajo de la temperatura de transición vítrea, se observa cómo evolucionan hacia configuraciones más ordenadas; sin embargo, alrededor de los 66 s experimentan un cambio notable y comienza a crecer un segundo pico. (c) Curvas de potencial efectivo, se puede observar que ambas aproximaciones arrojan un comportamiento similar. (d) Potencial efectivo para diferentes tiempos de espera obtenidas mediante la aproximación PY. Se observa el crecimiento y evolución de un segundo pozo de alrededor de una partícula de diámetro.

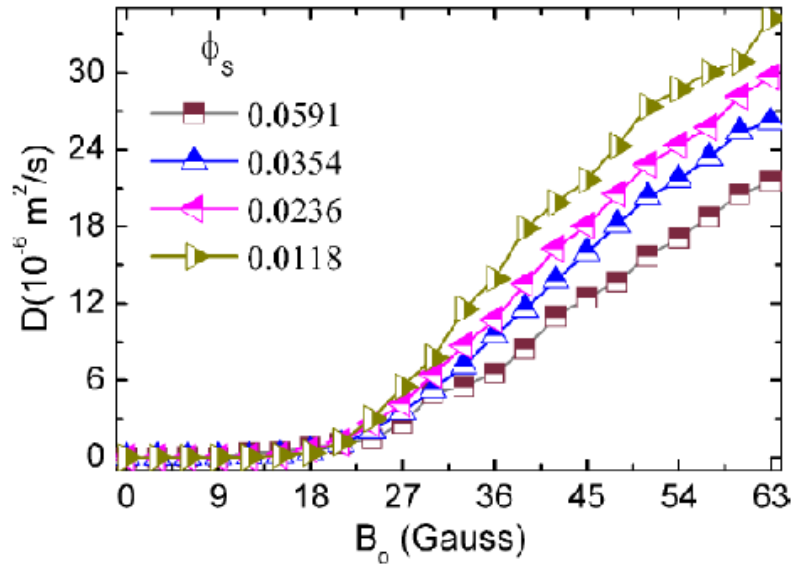


Figura 1.16: Coeficiente de difusión en función de la temperatura para varias concentraciones de partículas.

Solo se muestran los datos cerca de la transición vítrea, las líneas rectas son ajustes lineales. Estos ajustes muestran qué tan rápido es la desaceleración de la dinámica en función de la temperatura efectiva cuando se acerca a B_{0g} . El índice de fragilidad se determinó usando la ecuación

$$m \equiv \left. \frac{d[\log B_0/D]}{B_{0g}/B_0} \right|_{B_0=B_{0g}} . \quad (1.13)$$

De acuerdo con esta ecuación, el índice de fragilidad corresponde a la pendiente de las curvas mostradas en la Figura 1.17 (a). Se observa que la fragilidad del sistema depende de la concentración de partículas. La Figura 1.17 (b) representa el índice de fragilidad para diferentes concentraciones de partículas. Se encontró que el índice de fragilidad es inversamente proporcional a la concentración de partículas. El comportamiento del sistema pasa del correspondiente al de un líquido frágil, al de un formador de vidrio fuerte a medida que aumenta la concentración de partículas. Lejos de la transición vítrea y para altas concentraciones de partículas, el inverso de la temperatura aumenta al mismo ritmo que $\log(B_0/D)$. Este comportamiento es característico de los líquidos formadores de vidrio fuerte, y también se conoce como un comportamiento de Arrhenius. El comportamiento de Arrhenius en este caso se debe a interacciones fuertes debido a la cercanía entre las partículas y las interacciones repulsivas.

Para caracterizar el orden estructural del sistema, se obtuvieron los polígonos de Voronoi a partir de los vecinos más cercanos. La Figura 1.18 (a) muestra imágenes

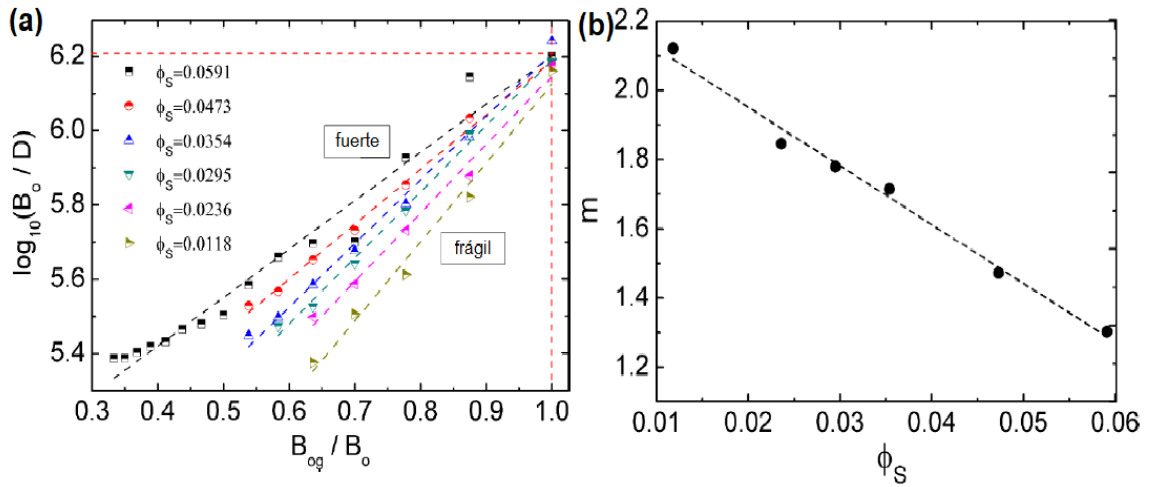


Figura 1.17: (a) $\log(B_0/D)$ en función de $B_0 = B_{0g}$ exhibe el mismo comportamiento que los diagramas clásicos de Angell para líquidos formadores de vidrio de diferentes fragilidades: para altas concentraciones el sistema se comporta como un líquido formador de vidrio fuerte, mientras que a bajas concentraciones se comporta como un líquido formador de vidrio frágil. (b) Índice de fragilidad.

con diferente concentración de partículas y sus correspondientes polígonos de Voronoi. Para bajas concentraciones de partículas hay pocos polígonos y la distribución de las áreas es amplia. Para altas concentraciones de partículas, la distribución de las áreas es estrecha porque los polígonos grandes están restringidos debido a la cercanía de las partículas. Se realizó ajustes a las distribuciones de las áreas mediante la función gamma, ver ecuación 1.4. La Figura 1.18 (b) muestra el factor de regularidad α en función del inverso de la temperatura efectiva para diferentes concentraciones de partículas. Se puede observar que a medida que disminuye la temperatura efectiva, aumenta el factor de regularidad. Alrededor de un valor umbral, la curva deja de aumentar y los valores comienzan a disminuir. Este umbral puede utilizarse para determinar la temperatura donde aparecen cambios estructurales importantes. Se concluye que conforme aumenta la concentración de partículas, el sistema pasa de un comportamiento de líquido formador de vidrio frágil a uno de formador de vidrio fuerte. El factor de regularidad aumenta mostrando que el sistema se vuelve más regular. Cuando el potencial efectivo muestra pozos más profundos, el índice de fragilidad disminuye y el factor de regularidad aumenta. La Figura 1.19 muestra una clara relación entre la fragilidad y el orden. Por lo tanto, se determinó que el sistema pasa de ser un formador de vidrio frágil a ser un formador de vidrio fuerte a medida que aumenta la concentración de partículas. El comportamiento de formador de vidrio frágil está asociado con un orden local más bajo en comparación con un formador de vidrio fuerte donde el orden local es más notable. Así, la fragilidad y el orden local dependen de la concentración de partículas y a su vez esto controla la intensidad de la interacción

efectiva. Entonces, a medida que la intensidad de la interacción aumenta, la fragilidad disminuye llevando al sistema a un comportamiento de formador de líquido fuerte y a una configuración más ordenada.

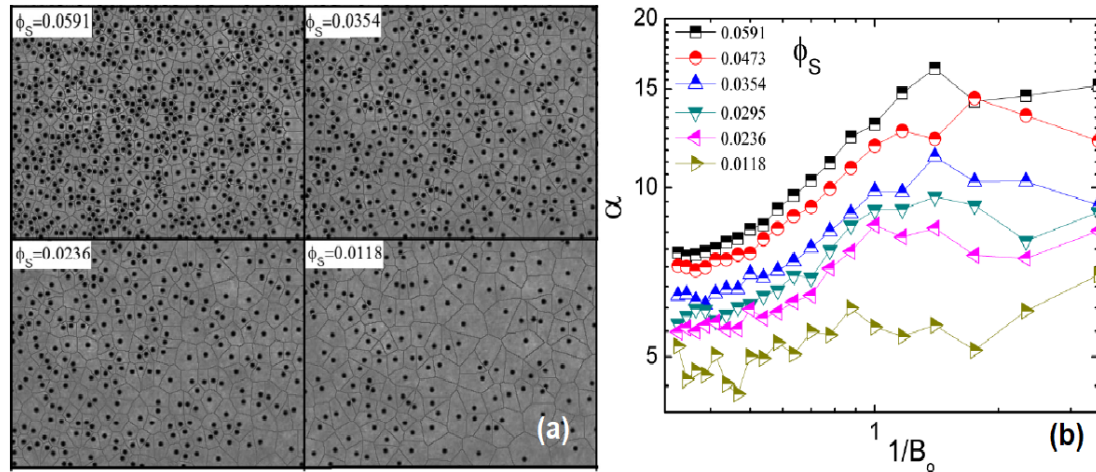


Figura 1.18: (a) Imágenes del sistema para varias concentraciones de partículas y sus correspondientes polígonos de Voronoi. Las instantáneas se tomaron después del enfriamiento rápido. (b) Factor de regularidad como función del inverso de la temperatura.

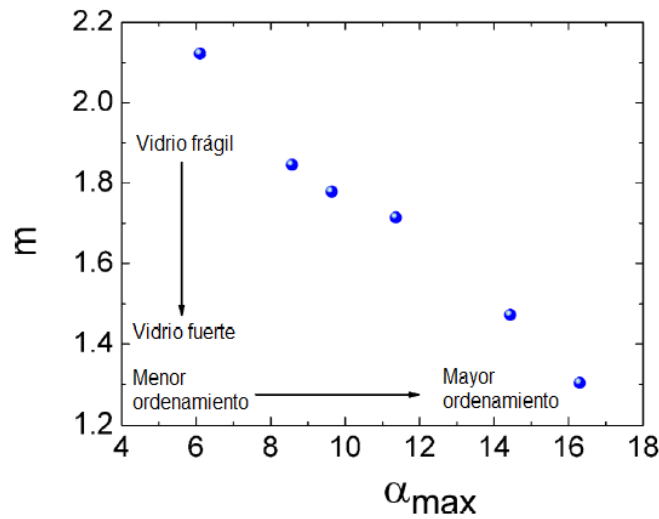


Figura 1.19: Índice de fragilidad en función del máximo del factor de regularidad para los casos analizados.

■ Cristalización

En el sistema granular no-vibrante, si se emplea una superficie plana y repulsión, no se observa cristalización. Claro, disminuyendo la temperatura se consigue la solidificación, pero las configuraciones son desordenadas. En las referencias [17, 19, 20], se estudia el proceso de cristalización usando el sistema granular no-vibrante. En el trabajo [20], “*Crystallisation in a two-dimensional granular system at constant temperature*”, se estudió el proceso de cristalización a temperatura constante, considerando diferentes valores de temperatura efectiva. Se utilizó una superficie plana de forma circular de 70 mm de diámetro rodeada por una pared para evitar que las partículas escapen. Se depositaron 1050 esferas de acero de 1 mm de diámetro con lo que se obtuvo una fracción de llenado de 0.19%. En los experimentos se mantuvieron los parámetros constantes durante un período relativamente largo para observar si se forman agregados o no, y para determinar sus características tanto dinámicas como estructurales. Al inicio, el sistema está a una alta temperatura y luego ésta descendió súbitamente a cierto valor, la cual se mantuvo constante. De esta forma se asegura una distribución homogénea al inicio del experimento. Se pueden diferenciar tres regímenes de temperatura efectiva, alta, media y baja. A alta temperatura, en el sistema apenas si surgieron agregados, en cambio sí se observó la formación de un anillo de partículas en la pared del recipiente [Fig. 1.20 (a)]. Debido a que las partículas cercanas a la pared circular sufren más colisiones desde el interior de la muestra que desde las paredes, surgen las llamadas fuerzas entrópicas. Las fuerzas entrópicas son las responsables de la formación del anillo alrededor de la frontera. Por debajo de una temperatura umbral comienzan a formarse un mayor número de agregados que al final de los experimentos se observaron que son pequeños cristales [Fig. 1.20 (b)]. Una vez formados los núcleos, empieza el crecimiento cristalino. Si se forman agregados amorfos estos generalmente se disuelven o bien se reordenan. Para temperaturas bajas, se observa la formación de agregados amorfos que ya no evolucionan hacia configuraciones ordenadas de menor energía [Fig. 1.20 (c)]. Las partículas ya no tienen la suficiente energía para cambiar sus configuraciones a estructuras ordenadas.

La caracterización dinámica demostró que el coeficiente de difusión [Fig. 1.21 (b)] obtenido a partir del desplazamiento cuadrático medio [Fig. 1.21 (a)], disminuyó con el tiempo debido a la formación y crecimiento de cúmulos a una temperatura efectiva constante. Para caracterizar las propiedades estructurales de las diferentes fases en un sistema, se suele utilizar la función de distribución radial (*RDF* por sus siglas en inglés). Esta cantidad es útil cuando la fase que se desea caracterizar es lo suficientemente grande y homogénea para obtener un promedio robusto de la *RDF*. Cuando la muestra contiene pequeñas partes de una fase diferente, las características de estas última no se observan en la *RDF*.

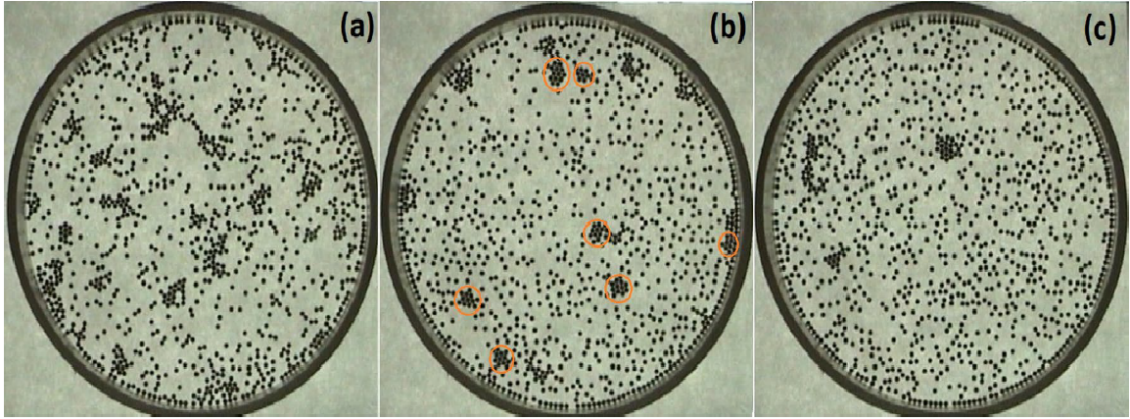


Figura 1.20: Configuraciones finales a diferentes amplitudes del campo magnético aplicado. De (a) a (c), las amplitudes son 24.87 G, 33.32 G y 44.09 G. Los cristaliticos fueron resaltados en círculos anaranjados.

Para caracterizar estructuralmente agregados pequeños, se han desarrollado algunas otras cantidades mas robustas que la *RDF*. Este es el caso del parámetro orientacional de sexto orden, que se utiliza en sistemas que tienden a estar ordenados en la disposición hexagonal compacta. Varios autores han utilizado este parámetro para cuantificar el proceso de cristalización bidimensional [66, 86, 87]. Dado que en el sistema estudiado en la Ref. [20] se observó la formación de pequeños cristaliticos, se decidió calcular el parámetro orientacional de sexto orden ψ_6 . Para lograr esto, se utilizó el complemento Delaunay-Voronoi en ImageJ para generar la triangulación de Delaunay, de donde se determinaron las posiciones de los vecinos más cercanos. Posteriormente, ψ_6 se determinó utilizando la siguiente expresión:

$$\psi_6 = \frac{1}{N_i} \sum_j \exp(6i\theta_j), \quad (1.14)$$

donde la suma de j es sobre los N_i vecinos de esta partícula y θ_j es el ángulo entre el eje x y el vector que apunta de la partícula i a su vecina j . Cuando los valores de ψ_6 se acercan a la unidad, se infiere que las partículas vecinas están ordenadas en un arreglo cristalino hexagonal compacto. Cuando no hay orden, los valores del parámetro se aproximan a cero. En la Figura 2.7 (a), las partículas están coloreadas según el número de sus partículas vecinas. El color azul oscuro representa aquellas partículas con seis o mas vecinas. El parámetro orientacional de sexto orden ψ_6 para cada partícula está indicado por medio de colores en la Figura 2.7 (b). La Figura 2.7 (c) muestra el número de vecinos en contacto con cada una de las partículas, conocido también como número de coordinación. Por último, la Figura 2.7 (d) muestra las partículas coloreadas según el parámetro ψ_6' , que es una modificación de ψ_6 , donde solo se consideran las partículas en contacto. De este estudio se concluye que, prime-

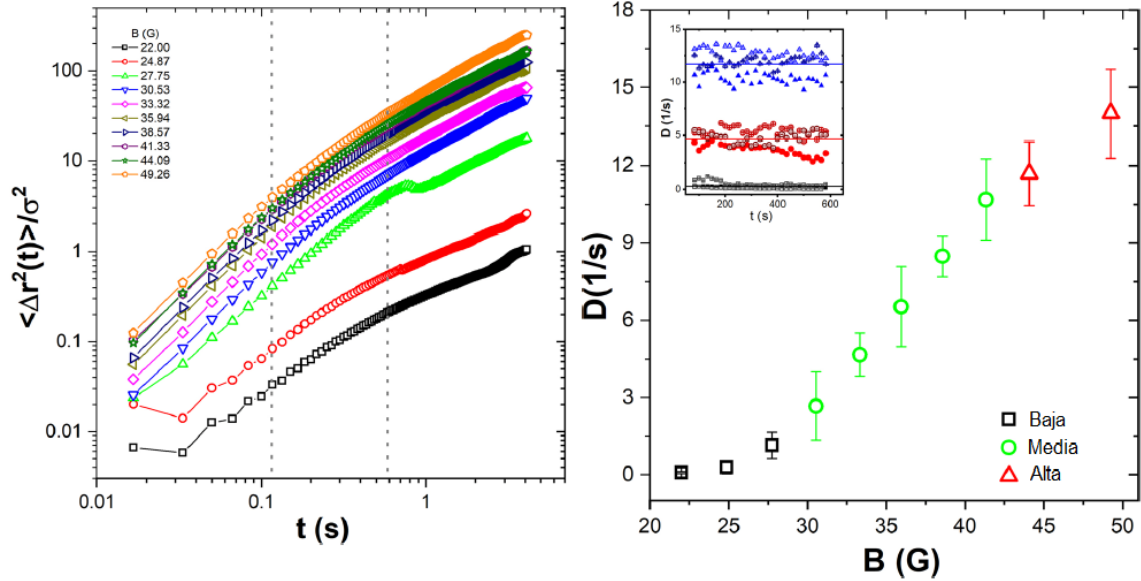


Figura 1.21: (a) Desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo para varios campos magnéticos. (b) Valores medios del coeficiente de difusión efectivo en función del campo magnético. Los símbolos en negro representan el régimen de baja temperatura, los verdes son para las temperaturas medias y rojos son para altas temperaturas. El recuadro ilustra la similitud entre la evolución temporal del coeficiente de difusión efectivo a 24.87, 33.32 y 44.09 G.

ro se forman pequeños agregados desordenados, luego estas estructuras evolucionan, haciéndose más compactas y ordenadas en una segunda etapa. En este sentido, el crecimiento de los agregados observado en los experimentos es consistente con una teoría de nucleación en dos pasos. Además, el parámetro orientacional de sexto orden ψ_6 demostró ser adecuado para caracterizar el orden estructural en sistemas donde hay pequeñas regiones de una fase distinta a diferencia de la función radial de distribución *RDF*.

■ Cristalización de monocristales

En la referencia [17] “*Crystallization processes in a nonvibrating magnetic granular system with short range repulsive interaction*”, se estudió el proceso de cristalización de un sistema de pocas partículas con una repulsión efectiva confinadas en una celda rectangular ligeramente inclinada. Los experimentos iniciaron a $t = 0$ con una temperatura efectiva alta, en esta condición, las partículas se difunden por toda el área de observación. El experimento termina cuando no se observaron más cambios durante un tiempo prolongado. Debido a la ligera inclinación del contenedor, el efecto de la gravedad hace que las partículas se concentren en la parte inferior. Esto produce un gradiente de concentración de partículas. Por lo tanto, la difusión de las partículas es diferente en cada región de la celda. Para facilitar el estudio, la celda se divide

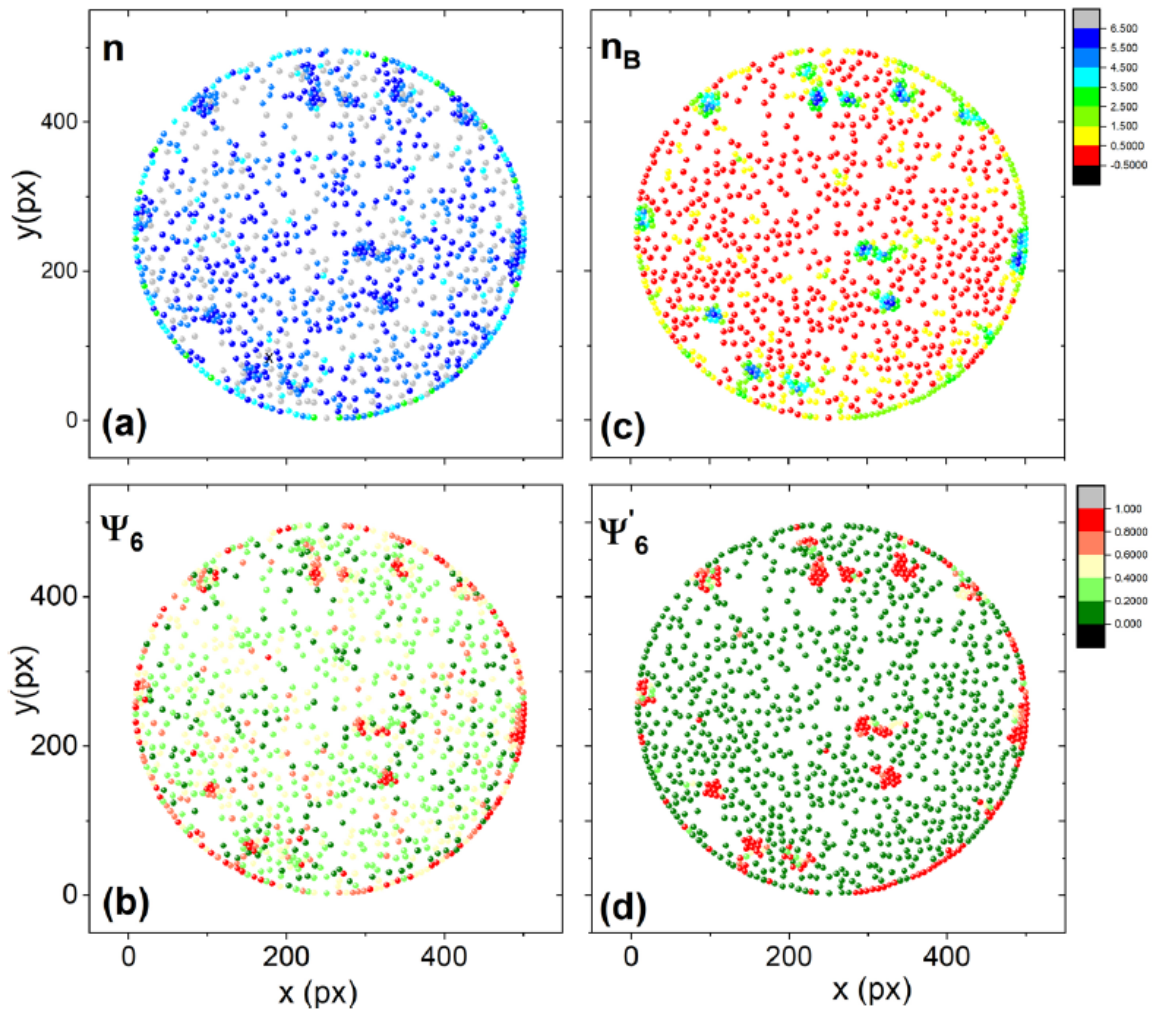


Figura 1.22: Se muestra la configuración final de las partículas, (a) los puntos se colorean según el número de sus vecinos n , y (b) las partículas se colorean según el parámetro orientacional de sexto orden. ψ_6 (c) los puntos se colorean según el número de vecinos acotados n_B . (d) los puntos están coloreados de acuerdo con la modificación del parámetro orientacional del sexto enlace ψ'_6

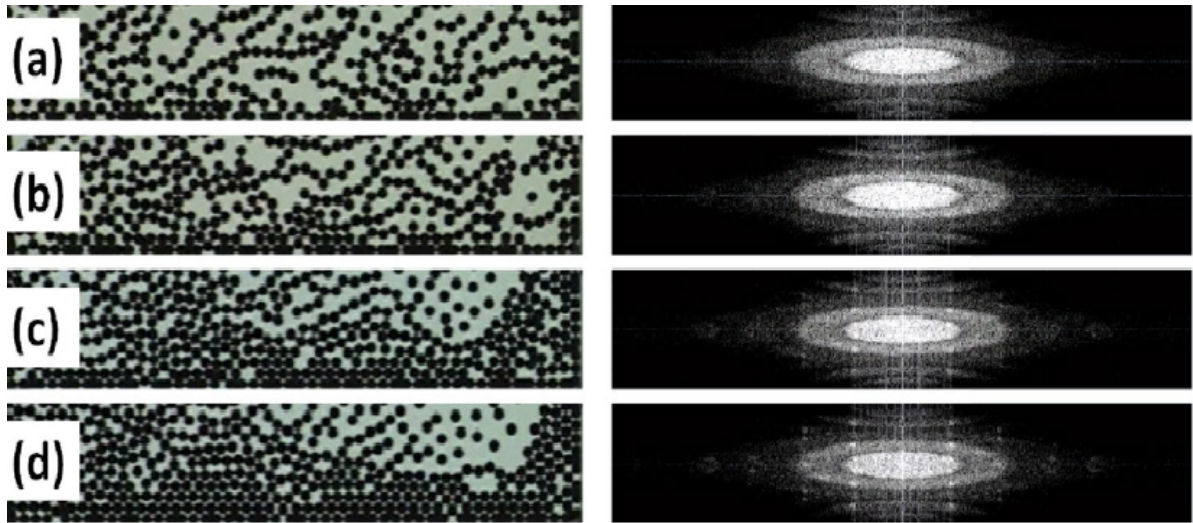


Figura 1.23: Configuraciones finales de partículas a diferentes velocidades de enfriamiento y sus correspondientes transformadas rápidas de Fourier. De (a) a (d), las velocidades de enfriamiento son 1, 0.2, 0.06 y 0.02 G/s. A la velocidad de enfriamiento más baja, se observa cristalización.

en tres regiones, $R1$ en la parte inferior, $R2$ en el medio, y $R3$ en la parte superior. Se puede observar que los desplazamientos de las partículas son menores en la parte inferior de la celda en comparación con la parte superior. La Figura 1.23 muestra las configuraciones finales que alcanza el sistema después de que ha sido enfriado a diferentes rapidezces de enfriamiento y sus correspondientes transformadas rápidas de Fourier. Si el enfriamiento es rápido, las configuraciones desordenadas obtenidas se pueden identificar como estructuras similares al gel o al vidrio. Si el enfriamiento es lo suficientemente lento, se observa la formación de estructuras cristalinas ordenadas. Para todos los casos, se puede observar claramente cómo el fenómeno de arresto dinámico precede a la formación de estructuras sólidas.

Este trabajo se centró en el análisis del proceso de cristalización, es decir, en el proceso de formación de patrones que ocurre con la disminución lenta de la temperatura. La Figura 1.24 muestra los coeficientes de difusión efectivos en las tres regiones, $R1$, $R2$ y $R3$. Se observa que, como era de esperar, el movimiento de difusión de las partículas es mayor en la región $R3$ que en $R2$ y que en $R1$. Es interesante observar que D en $R3$ es constante durante la mayor parte del tiempo experimental. En $R2$, D experimenta pequeños cambios. En $R1$, D decae exponencialmente. El comportamiento dinámico del sistema en la región donde tiene lugar la cristalización puede describirse como sigue. Debido a que la concentración de partículas es mayor en $R1$ que en las otras regiones, la interacción entre las partículas también es relativamente más fuerte. Como el sistema está pasando por un proceso de enfriamiento, la transi-

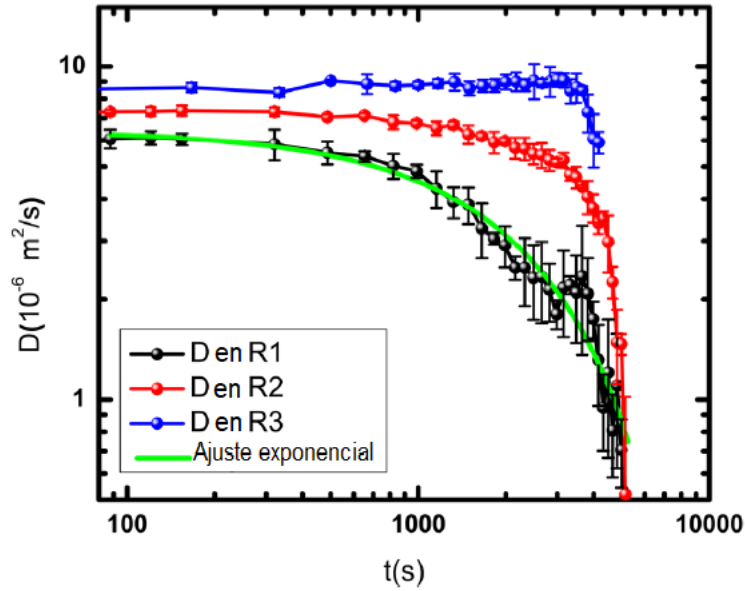


Figura 1.24: Evolución temporal del coeficiente de difusión efectiva en las tres regiones. Se muestra un ajuste de una función exponencial decreciente en *R1* (línea verde continua).

ción a un estado sólido se observa primero en esta región. En el cristal obtenido se observó la formación de defectos como vacancias y dislocaciones, ver la Figura 1.25.

Uno de los más recientes trabajos con el sistema granular no-vibrante se reporta en la referencia “*Glass- and crystal-forming model based on a granular two-dimensional system*”. En él, se exploró la formación de estructuras vítreas, cristalinas y estados mixtos; en lugar de usar una superficie plana se usó una cóncava [19]. Se emplearon 131 partículas de 1 mm de diámetro depositadas en una lente biconcava de -250 mm de distancia focal. Los experimentos iniciaron a alta temperatura (66 G) y luego la temperatura descendió a distintas razones de enfriamiento hasta que el sistema consiguió un estado arrestado (22 G). Se observó que la superficie curva, que tiene un diámetro de 50 mm, ocasiona que las partículas tiendan a migrar hacia el centro de la superficie. De forma efectiva, es como si existiera una fuerza atractiva entre las partículas debido a que el efecto final es que las partículas se acumulen. Según la rapidez de enfriamiento, las partículas forman diferentes configuraciones al final del experimento. Al inicio del enfriamiento, las partículas se mueven rápidamente explorando toda el área de observación, con un comportamiento parecido al de un gas. Conforme disminuye la temperatura las partículas comienzan a formar pequeños agregados en el centro del contenedor, lo que indica que el proceso de solidificación ha iniciado. Las esferas exploran sus posiciones de energía, sin embargo, las colisiones continuas pueden frustrar la formación de estructuras estables. Si la temperatura continúa descendiendo,

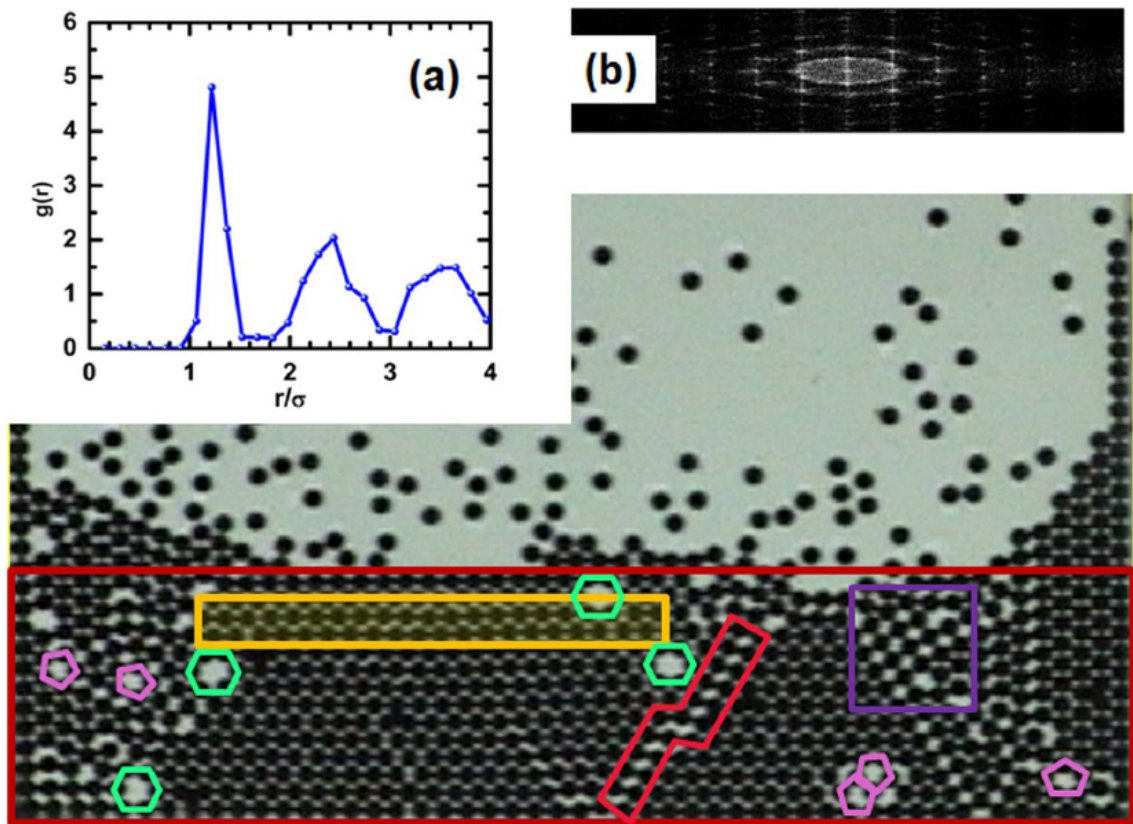


Figura 1.25: Experimentalmente se obtiene un cristal grande cuando la concentración de partículas se mantiene constante en la región no consolidada y la temperatura efectiva se mantiene en su valor crítico. Se observan defectos estructurales en diferentes regiones (a) es la función de distribución radial para el cristal que muestra picos característicos de un arreglo hexagonal compacto, y (b) es la transformada rápida de Fourier correspondiente.

las partículas finalmente quedan arrestadas. Si el enfriamiento es rápido, no hay el suficiente tiempo para que las partículas encuentren y permanezcan en sus mínimos de energía, por lo que forman estructuras amorfas o vítreas [Fig. 1.26 (a)]. Cuando se utiliza una razón de enfriamiento intermedia se pueden obtener arreglos mixtos entre agregados ordenados y zonas amorfas [Fig. 1.26 (b)]. Pero si el enfriamiento es lo suficientemente lento, la probabilidad de que las partículas consigan su posición de mínima energía es mayor. Entonces las partículas pueden formar un arreglo cristalino [Fig. 1.26 (c)]. La Figura 1.26 (d) muestra el comportamiento del área ocupada por las diferentes configuraciones de las partículas en función de la temperatura para tres velocidades de enfriamiento diferentes. Al recorrer el gráfico de derecha a izquierda, se pueden observar dos regiones: una donde el área ocupada disminuye rápidamente a medida que baja la temperatura y otra donde el área disminuye lentamente [ver Figura 1.26 (e)]. Este gráfico muestra la comparación en el comportamiento para tres razones de enfriamiento. En cuanto al análisis de transición estructural, se determinó el parámetro orientacional de sexto orden para las configuraciones obtenidas al final del enfriamiento. Se observa que conforme el enfriamiento es más lento, los valores de ψ_6 son más cercanos a la unidad, lo que significa que la estructura se acerca a un orden hexagonal compacto. Durante la formación de la estructura cristalina, se observó que las partículas no siempre toman sus posiciones de mínima energía directamente. Algunas se quedan en la superficie formando regiones amorfas y luego las colisiones de las demás las empujan hacia un arreglo hexagonal compacto. Otro dato importante es que a medida que disminuye la rapidez de enfriamiento, el comportamiento del sistema cambia continuamente desde un arreglo vítreo a una estructura cristalina, pasando por una fase mixta.

Hasta aquí, se han revisado los trabajos realizados empleando al sistema granular no-vibrante, usado como un modelo para el estudio del proceso de solidificación. Se mostró que las partículas experimentan un movimiento de tipo Browniano, fundamentado en los resultados de estudio de procesos de Orstein-Uhlenbeck. El análisis de las curvas del desplazamiento cuadrático medio, mostró que las partículas presentan un régimen casi balístico a tiempos cortos, y difusivo a tiempos largos. Este comportamiento es característico de la solución de la ecuación de Langevin para partículas Brownianas en equilibrio térmico. Lo que significa que, si en el marco conceptual de la mecánica estadística se renuncia a que un sistema este en equilibrio termodinámico y cumple con ser un estado estacionario, se pueden usar las herramientas desarrolladas por esta disciplina para el estudio de sistemas altamente disipativos. La temperatura efectiva se puede determinar usando el teorema de equipartición de la energía y usando la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann. Se observa que, en un amplio rango de temperaturas, la temperatura efectiva es proporcional a la amplitud del campo magnético. Si se emplea una superficie plana y enfriamientos rápidos con

interacciones repulsivas, las partículas generan estructuras amorfas o vítreas. A altas temperaturas, las partículas tienen suficiente energía cinética como para moverse rápidamente por toda la superficie. A menor temperatura, el movimiento es más lento y las interacciones repulsivas empiezan a ser importantes y de manera efectiva definen una separación promedio entre las partículas. A temperaturas suficientemente bajas el sistema experimenta una transición de fase, de un estado fluido a uno sólido. Esta transición es similar a la observada en sistemas moleculares denominados formadores de vidrios. Se determinó una temperatura de transición vítrea T_g y se estudió el proceso de envejecimiento. El sistema pasa de ser un formador de vidrio frágil a ser un formador de vidrio fuerte a medida que aumenta la concentración de partículas.

Usando una superficie plana y sin interacciones repulsivas, es posible observar grupos de partículas ordenadas formando pequeños cristales. Para generar estructuras cristalinas de mayor tamaño fue necesario crear un gradiente de concentración de partículas e incluir el efecto del potencial gravitatorio, lo que genera atracción entre las partículas. Cuando se usó una superficie plana con una ligera inclinación, se obtuvo un cristal grande con algunos defectos como dislocaciones y vacancias, así como algunas estructuras amorfas en los límites superiores. De igual manera se empleó una superficie cóncava que provee un potencial gravitatorio alrededor del centro del contenedor. Con la reducción lenta de la temperatura, las partículas formaron una estructura cristalina con orden de largo alcance. Con toda esta información, se concluye que el sistema granular no-vibrante es útil para el estudio de transiciones de fases de fluido a sólido. En particular, es un sistema ideal para el estudio del proceso de cristalización en sistemas bidimensionales, ya que la configuración experimental puede ser fácilmente modificada según los aspectos de la solidificación que se requiera estudiar.

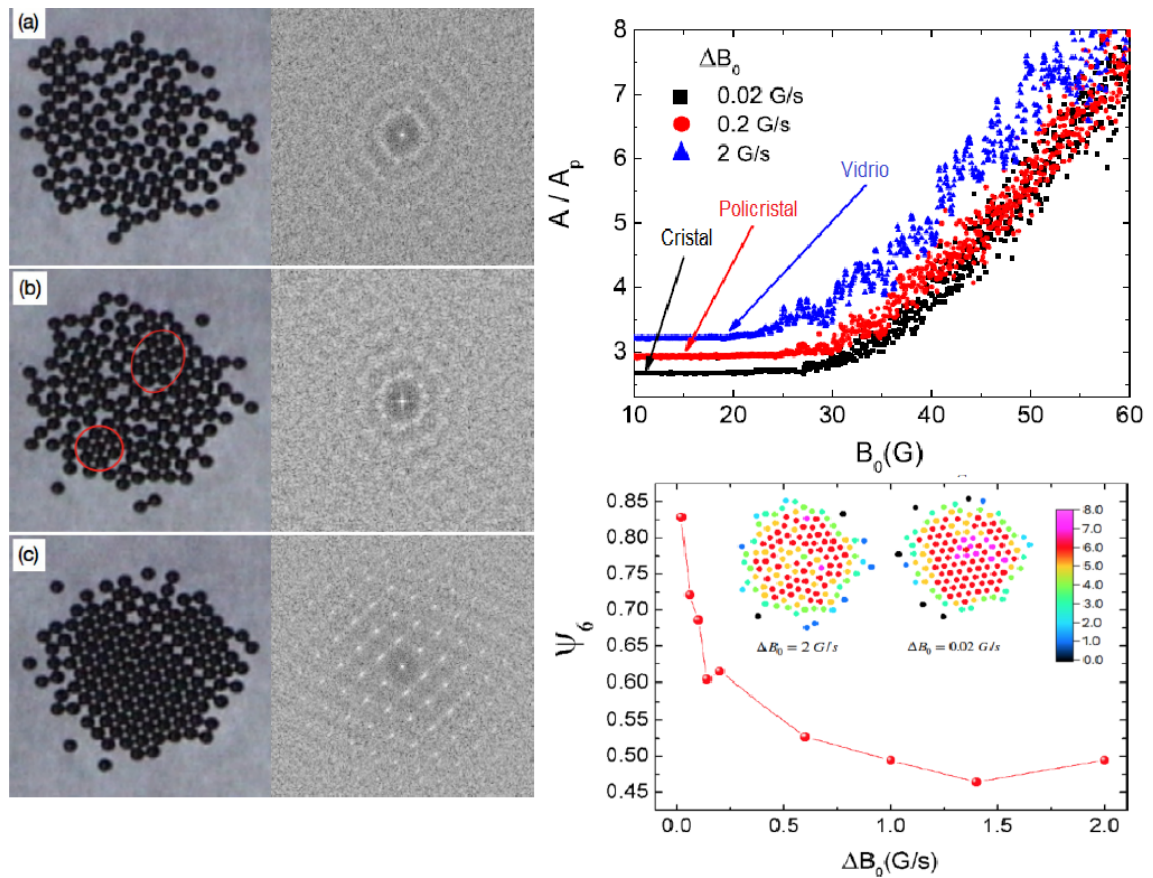


Figura 1.26: Configuraciones finales de las estructuras para un enfriamiento rápido (a), intermedio (b) y lento (c), con sus respectivas transformadas de Fourier. Se remarcaron con círculos regiones ordenadas que indican la formación de cristales con arreglo hexagonal compacto. (d) Área ocupada por las configuraciones finales de las partículas en función de la temperatura para tres rapidezces de enfriamiento empleadas, el área fue normalizada al área de la partícula (A/A_p). (e) Promedio del parámetro orientacional de sexto orden para las configuraciones finales obtenidas a diferentes rapidezces de enfriamiento.

Capítulo 2

MÉTODOS Y CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL

Con el propósito de estudiar cada una de las etapas que conducen a la cristalización y la manera de optimizar el proceso asociado, se emplearán variaciones del montaje experimental. Para ello se usarán distintos protocolos de enfriamiento, diferentes superficies y confinamiento espacial. Esto con el fin de determinar el efecto de otras variables en la distribución de las partículas. El estudio se basa en la obtención de videos experimentales y luego su análisis por medio de cantidades estructurales y dinámicas. En este Capítulo se especificará la metodología en la parte experimental para la obtención de resultados y luego la metodología teórica para el análisis de los mismos.

2.1. Metodología experimental

El sistema está compuesto por partículas de acero inoxidable ANSI 420 grado 1000 de 1 mm de diámetro. La superficie de observación está colocada en el centro de un par de bobinas de Helmholtz de 150 mm de diámetro, las cuales producen un campo magnético vertical. Las bobinas son alimentadas por un amplificador de potencia Kepco BOP 36-6 M. Por medio de una computadora y del software LABVIEW, se genera una señal eléctrica que pasa a través de la tarjeta de adquisición/salida de datos (*DAQ*) y llega finalmente al amplificador de potencia. La forma general del campo magnético aplicado al sistema en los experimentos está dada por:

$$B = B_0 \text{sen}(2\pi ft), \quad (2.1)$$

B_0 se refiere a la amplitud de campo magnético alternante y toma valores de 0 a 66 Gauss, y f es la frecuencia, la cual se mantuvo constante en todos los experimentos en un valor de 9.25 Hz. Los experimentos se graban utilizando una cámara CCD con una resolución estándar de 720x540 píxeles a 30 cuadros por segundo (*fps*) en formato

AVI entrelazado. En este formato de video, cada cuadro se crea usando dos campos, uno después de otro, el primero con todas las líneas impares y el otro con todas las líneas pares. Frecuentemente, en las imágenes se observan partículas un poco borrosas, esto se debe a que por la rapidez con que se mueven, cada campo capta la partícula en dos posiciones diferentes. Para mejorar la definición visual de los centros de las partículas y aumentar la resolución temporal, se utiliza un filtro de desentrelazado. Lo que significa que en cada campo, compuesto por un patrón de líneas con espacios, se interpola la información faltante para rellenar el patrón. Así, se genera una imagen completa y la resolución final que se obtiene es de 60 *fps*. El conjunto de imágenes descomprimidas es analizado a través de ImageJ [88], que es un software de edición de imágenes. ImageJ fue desarrollado por la agencia estadounidense National Institutes of Health y se diseñó con una arquitectura abierta que proporciona extensibilidad vía plugins de Java y macros grabables. Con este software se obtiene información detallada de la evolución de cada una de las partículas del sistema. Las imágenes son procesadas a través del uso de diferentes filtros para obtener solo las partículas de interés, eliminando el fondo, los límites de la celda de observación y las sombras derivadas de la iluminación.

2.2. Intensidad del campo magnético como una medida de la temperatura efectiva

Como se describió en los Antecedentes, Capítulo 1, en el sistema granular no-vibrante, la intensidad del campo magnético juega el papel de la temperatura efectiva. Los detalles se encuentran en la referencia [32]. De forma breve, el mecanismo para la entrada de energía al sistema y la aleatorización del movimiento de las partículas, puede entenderse a partir de la Figura 2.1. En este esquema, se muestra una partícula con un momento magnético \mathbf{m} en un campo magnético alternante. Cuando se enciende el campo magnético sinusoidal vertical, la partícula tiende a alinearse con el campo para alcanzar una energía magnética potencial mínima, que sucede cuando $\alpha = 0$. Si se parte de una configuración en la que la partícula está alineada en la dirección del campo magnético, el campo comienza a disminuir y finalmente apunta en la dirección opuesta. En esta nueva condición, la energía magnética de la partícula en el campo es máxima, y $\alpha = \pi \text{ rad}$. Por lo tanto, la partícula rota para alinearse nuevamente con el campo magnético. Dado que la partícula está en contacto con la superficie, por el efecto de la gravedad, al girar la partícula se desplaza describiendo una trayectoria recta, mientras adquiere energía del campo magnético y la transforma en energía cinética de forma continua. Esto explica porqué la partícula se mueve a pesar de los efectos disipativos de la fricción. Una vez que la partícula está en movimiento, cuando cambia nuevamente la dirección del campo magnético, la partícula puede

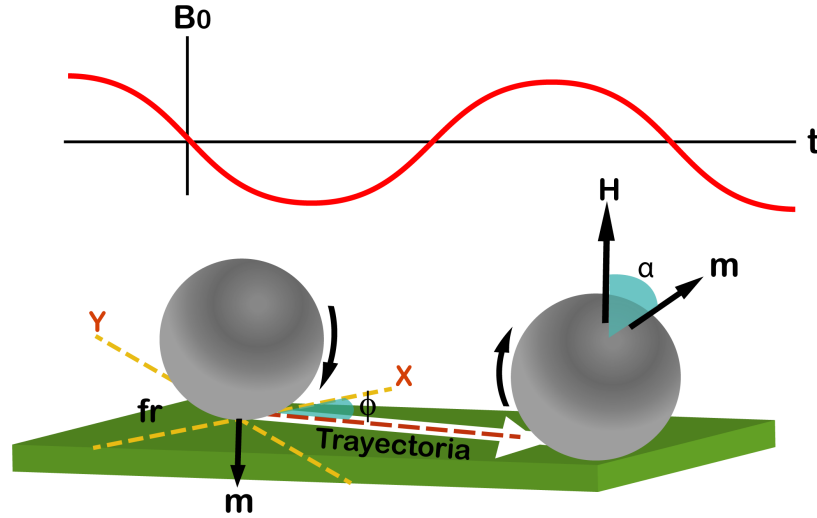


Figura 2.1: Esquema de una esfera con un momento magnético en una región con un campo magnético vertical. Se muestra una trayectoria y los parámetros necesarios para describir la dinámica de la partícula.

estar o no alineada en ese momento. En todo caso, ahora siente la acción del cambio de dirección del campo como un torque magnético. Dependiendo de factores como la frecuencia e intensidad del campo aplicado, la masa de la partícula, la fricción con la superficie y la fricción con el aire, el efecto resultante puede ser una disminución de la rapidez de rotación o un cambio en la dirección de esta. La trayectoria descrita por la esfera experimenta frecuentemente cambios irregulares de dirección, por lo que su movimiento es aleatorio. Este efecto es observado en cada partícula, por lo que cada una de ellas tiene una dinámica propia a pesar de que el campo magnético es homogéneo. Las trayectorias, a bajas concentraciones son independientes unas de otras. A mayores concentraciones, las partículas experimentan constantes colisiones, por lo que aumenta el número de veces que cambian de dirección haciéndose más aleatorias.

La energía máxima que puede recibir una partícula en un campo magnético sinusoidal se puede obtener de la siguiente manera. La energía potencial magnética de un dipolo magnético en un campo es:

$$U = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} = -m[B_c + B_0 \sin(2\pi ft)]. \quad (2.2)$$

De aquí se sigue que la rapidez del cambio de energía con respecto al tiempo:

$$\frac{dU}{dt} = -2\pi fmB_0 \cos(2\pi ft). \quad (2.3)$$

Por lo tanto, el cambio promedio máximo de energía de una partícula en un período,

considerando los valores absolutos, es:

$$\left\langle \frac{dU}{dt} \right\rangle = 4mB_0f. \quad (2.4)$$

Se observa que la entrada de energía es lineal en la frecuencia y en la amplitud del campo magnético alternante. En otros sistemas, la energía que adquiere cada partícula puede depender de otras cantidades. Por ejemplo, en sistemas granulares vibrados, en ciertas condiciones, la entrada de energía es proporcional a la velocidad de la placa [89], en otros depende del cuadrado de la frecuencia. En el sistema estudiado, no toda la energía disponible, $4mB_0f$, se transforma en la energía de la partícula debido a la fricción fr con el plano mientras rueda y a las colisiones con otras partículas; el sistema es claramente disipativo. Por otra parte, aunque la energía se pierde rápidamente, se compensa con la energía que se obtiene del campo magnético alternante. Esta entrada de energía evita que se detenga la dinámica de las partículas. El movimiento no está en equilibrio termodinámico; sin embargo, alcanza un estado estacionario. Como se discutió en el Capítulo anterior, la temperatura efectiva es proporcional con la intensidad del campo magnético. Aun cuando puede haber variaciones respecto a las aplicaciones de esta aproximación, en este trabajo se caracterizó la temperatura efectiva como proporcional al campo magnético.

2.2.1. Variaciones de la configuración experimental

La configuración experimental básica está esquematizada en la Figura 2.2. La señal es enviada a través de la computadora, pasa por la tarjeta de adquisición de datos y de ahí pasa por el amplificador de potencia que alimenta a las bobinas de Helmholtz. A su vez, las bobinas producen el campo magnético que provee de energía cinética a las partículas. Las esferas son depositadas en un contenedor en medio de las bobinas de Helmholtz. Tanto la concentración de partículas como la forma del contenedor, fueron modificadas según las necesidades de los diferentes experimentos estudiados. A continuación, se especifican cada uno de ellos.

- **Superficie esférica**

En el primer experimento (Capítulo 3), se estudió la formación inicial de un núcleo y el crecimiento cristalino. Se utilizaron 131 partículas de 1 mm de diámetro depositadas en una lente bicóncava de -250 mm de distancia focal (ver Fig. 2.3). Los experimentos iniciaron en un estado de alta temperatura efectiva (66 G) y la temperatura disminuyó gradualmente en pasos de 0.02 G/s hasta que las partículas alcanzaron un estado estacionario (28 G).

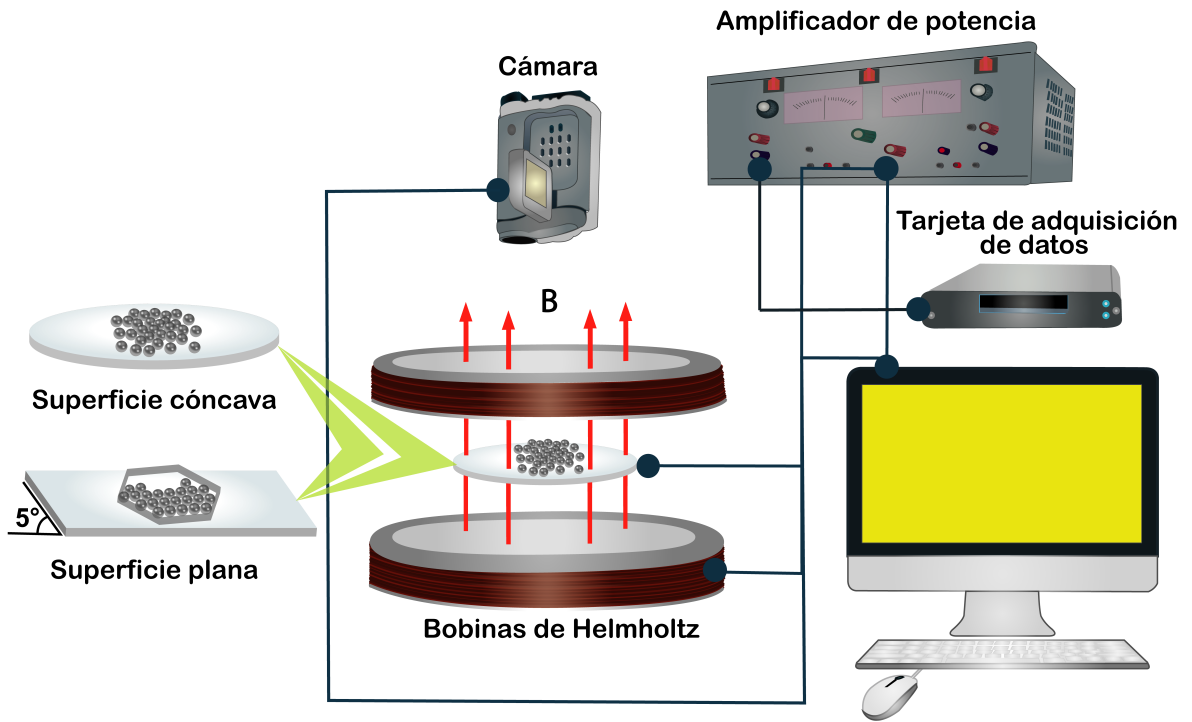


Figura 2.2: Esquema de la configuración experimental utilizada.



Figura 2.3: Lente bicóncava de -250 mm de distancia focal empleada en los experimentos de los Capítulos 3 y 5.

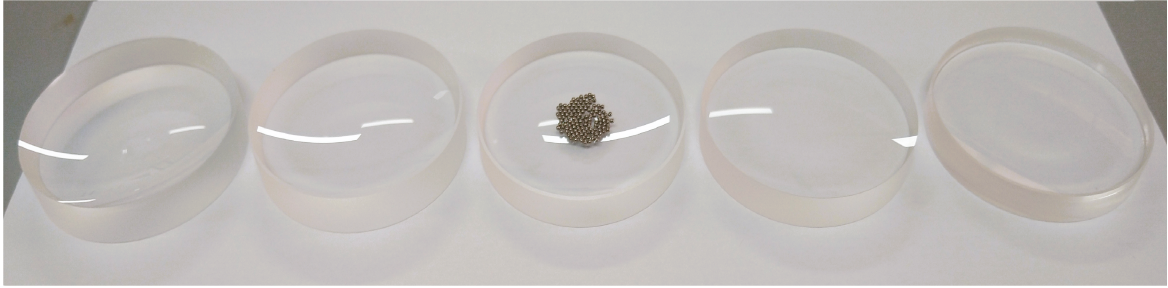


Figura 2.4: Lentes con 5 diferentes curvaturas de -100, -125, -150, -200 y -250 mm de distancia focal empleadas en los experimentos del capítulo 4.

En el siguiente experimento (Capítulo 4), se analizó el efecto del potencial parabólico sobre el proceso de cristalización. Para ello, se emplearon 5 lentes con distinto grado de concavidad, de -100, -125, -150, -200 y -250 mm de distancia focal. La concentración de partículas se mantuvo constante en cada uno de los experimentos, se usaron 90 partículas esféricas de acero de 1 mm de diámetro. La disminución del campo magnético ocurrió a una razón de 0.02 G/s, empezando en 66 G y finalizó cuando las partículas estaban en un estado estacionario y no había más cambios. La Figura 2.4 muestra las 5 lentes utilizadas, se observa cómo a medida que aumenta la distancia focal, el grosor de la lente es mayor.

En los siguientes experimentos, el objetivo fue la optimización del tiempo de cristalización modificando la ruta de enfriamiento (Capítulo 5). Se usó la misma lente que para el experimento 1 (Fig. 2.3), así como la misma cantidad de partículas (131). Las trayectorias de enfriamiento escalonado se caracterizaron por medio de la altura de paso (magnitud en la que disminuye el campo magnético, medida en Gauss) y el ancho de paso (tiempo en que la temperatura permanece constante). La siguiente imagen (Fig. 2.5) muestra una trayectoria escalonada y una lineal, se observa una notable diferencia entre la duración del tiempo total de enfriamiento.

▪ Superficie plana con inclinación

En cuanto al último conjunto de experimentos (Capítulo 6), donde se estudió el proceso de cristalización en confinamiento, se usó una superficie plana con una ligera inclinación (5°). Las partículas se encuentran confinadas por paredes de acrílico con tres diferentes geometrías: hexagonal, circular y rectangular (ver Fig. 2.6). La fracción de área ocupada por las cuentas fue de 74% para las celdas hexagonal y circular, y de 83% para la rectangular.

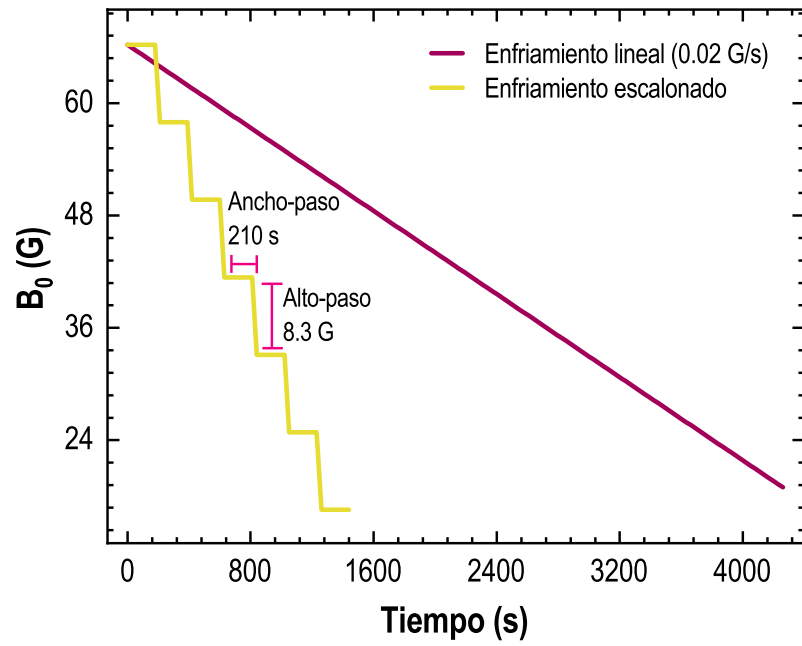


Figura 2.5: Comparación de una trayectoria de enfriamiento lineal y una escalonada.

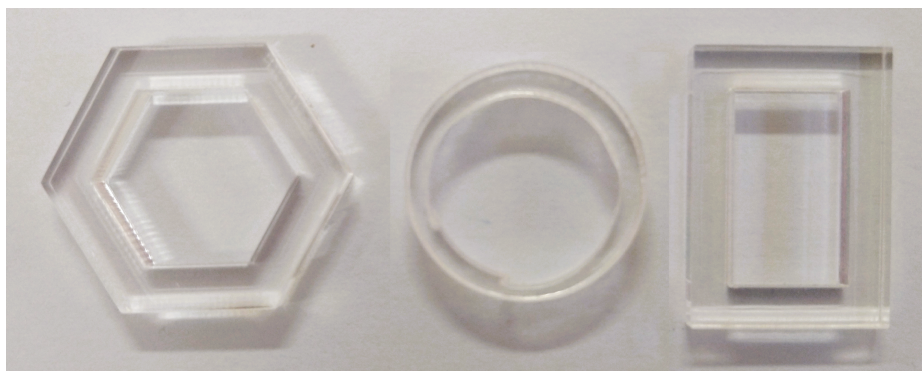


Figura 2.6: Celdas de acrílico con tres geometrías distintas, hexagonal, circular y rectangular.

2.3. Metodología teórica

Para determinar las características estructurales y dinámicas del sistema, se pueden utilizar las mismas herramientas usadas en estudios de simulaciones numéricas de dinámica molecular y de mecánica estadística. Esto con base en los resultados mostrados en el Capítulo Antecedentes que se refieren a procesos estocásticos de Ornstein-Uhlenbeck en estado estacionario. Las propiedades estructurales se refieren a la forma en que las partículas se encuentran acomodadas espacialmente y determinan la fase a la que pertenecen. Cuando un gas sufre una transición hacia la fase líquida por un proceso de enfriamiento, la distancia entre las partículas se hará cada vez más estrecha, conservándose un comportamiento difusivo, pero en evolución hacia una conducta de partícula arrestada. Cuando el sistema sufre una transición al estado sólido, el espacio entre las partículas será aún más corto obstaculizando su movimiento. Esto conduce a la formación de estructuras amorfas si se trata de vidrios, o periódicas y ordenadas si se consigue la cristalización. Al determinar la manera en que se arreglan las partículas, es posible identificar la fase y las transiciones de un estado a otro. La caracterización dinámica permite obtener información a partir de las trayectorias de las partículas. A continuación, se detallan las herramientas empleadas para describir el sistema.

2.3.1. Caracterización estructural del sistema

- **Parámetro de orden orientacional**

El parámetro orientacional de orden 6 (ψ_6) permite determinar en qué medida un arreglo cualquiera de partículas se aproxima a una configuración hexagonal compacta [90]. Esta cantidad se ha convertido en una herramienta de caracterización estructural en la física de materia condensada, útil para la identificación de fases fluidas, vítreas y cristalinas, claro, siempre que se conozcan las posiciones de las partículas. También se ha empleado para estudiar los cambios estructurales durante una transición de fase. Una partícula en donde sus vecinas tienen un orden hexagonal, posee un valor de $\psi_6 = 1$. En cambio, si las partículas se encuentran en desorden, ψ_6 puede tener valores cercanos a cero. El cálculo del parámetro de orden orientacional ψ_6 requiere de la identificación de las posiciones de los vecinos más cercanos. Una manera de obtenerlos es por medio de la triangulación de Delaunay, que es un método matemático que crea redes (conjunto de triángulos) en dos y tres dimensiones de un conjunto de puntos. Se trata de una serie de triángulos que debe cumplir con la condición de Delaunay, la cual indica que la circunferencia circunscrita de cada polígono no debe tocar ningún vértice de algún otro triángulo de la malla [91].

Se identifica a los polígonos de Voronoi como la estructura dual de la triangulación de Delaunay, ya que los circuncentros de los triángulos de Delaunay coinciden con los vértices de las regiones del diagrama de Voronoi. Para determinar el parámetro orientacional de sexto orden en el sistema, las partículas primero son detectadas y separadas unas de otras usando ImageJ y algunos de sus plugins. El plugin Delaunay-Voronoi en ImageJ es usado para tal efecto. La Figura 2.7 (a) muestra la triangulación de Delaunay para un típico arreglo de partículas. Con este método se obtienen las coordenadas de las partículas más próximas. En la Figura 2.7 (b) las partículas están coloreadas según el número de vecinos más cercanos (N_N). Algunos de ellos podrían estar en contacto, pero algunos otros no, aunque sean los más próximos. Para determinar el número de vecinos enlazados o en contacto, también conocido como número de coordinación (N_B), se establece una distancia de corte de 1.1σ (σ es el diámetro de la partícula). Las partículas vecinas que se encuentran a una distancia menor a la distancia de corte, se contabilizan dentro del número de vecinos enlazados. La Figura 2.7 (c) muestra las partículas coloreadas según el número de coordinación. Basados en la información de los vecinos más cercanos (N_N), se calculó el parámetro orientacional ψ_6 para cada partícula i [Fig. 2.7 (d)], que se define como:

$$\psi_6 = \frac{1}{N_i} \sum_j \exp(6i\theta_j), \quad (2.5)$$

donde la suma de j es sobre el número de vecinos N_i de la partícula i , y θ_j es el ángulo entre el eje X y el vector que apunta de i a j . ψ_6 es un número complejo y se toma su magnitud para cuantificar el orden hexagonal [Fig. 2.7 (e)]. De igual manera, este parámetro puede modificarse para determinar el orden de estructuras distintas de la hexagonal, con solo sustituir el 6 en la exponencial por el número de orden deseado, por ejemplo, el 4 en el caso de un orden cuadrático. Considerándose el número de vecinos en contacto (N_B), se realizó una modificación del parámetro orientacional de sexto orden. La modificación de dicho parámetro se define como ψ_6' y para determinarlo solo se consideran las partículas enlazadas [Fig. 2.7 (f)]. De esta manera se puede caracterizar el orden orientacional y analizar de manera estructural los agregados en fase sólida.

■ Función de distribución radial

Otra magnitud de gran interés en el análisis estructural de un sistema es la función de distribución radial $g(r)$. Esta cantidad mide la densidad de probabilidad de encontrar partículas en la posición r desde una partícula tomada como el origen de las coordenadas. Se trata de una función relevante para la determinación de estructuras atómicas durante el proceso de solidificación. Puede ser calculada por medio de procedimientos experimentales y programas computacionales. Su importancia radica

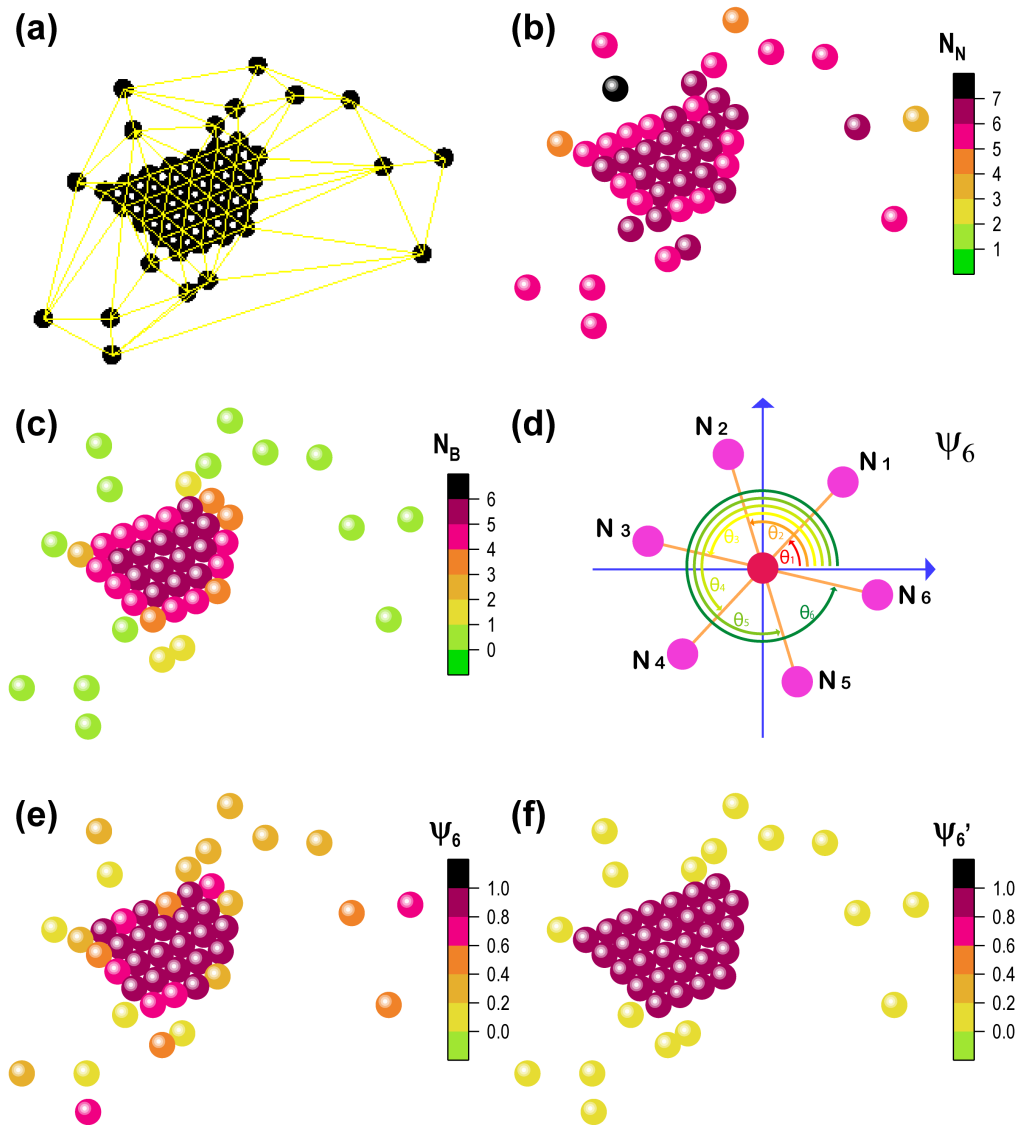


Figura 2.7: Triangulación de Delaunay de una configuración típica de partículas. b) Partículas coloreadas según el número de vecinos más cercanos (N_N) y c) según el número de partículas en contacto (N_B). d) Esquema que describe como se obtiene el parámetro orientacional de sexto orden ψ_6 . e) Partículas coloreadas según el parámetro ψ_6 y f) según la modificación del parámetro orientacional de sexto orden ψ_6' .

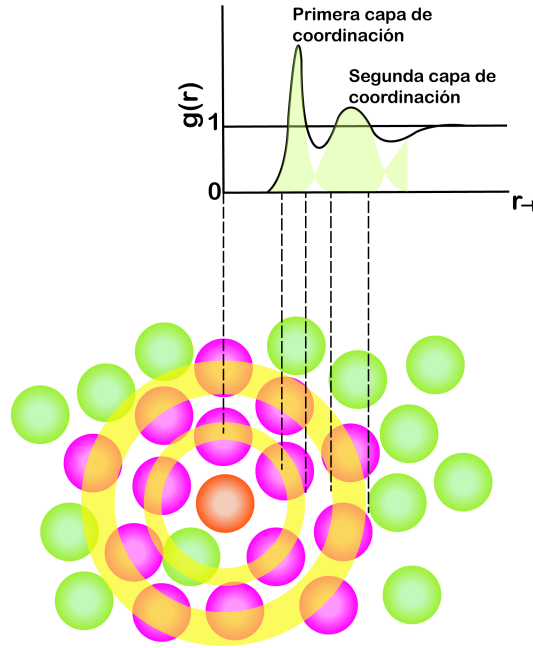


Figura 2.8: Estructura microscópica y esquema de $g(r)$ para un fluido simple.

en que facilita la conexión entre modelos propuestos y los experimentos, a través de relaciones determinadas por la mecánica estadística. Se define como sigue:

$$g(|r|) = \frac{p^{(2)}(|r|)}{\rho}, \quad (2.6)$$

donde $\rho \cdot g(r)$ corresponde a la densidad de partículas a cierta distancia r de una partícula tomada como referencia y ρ es la densidad de partículas en bulto. El superíndice “2” indica que solo se consideran las relaciones a pares [92]. El siguiente esquema (Fig. 2.8), exhibe la estructura de un fluido simple y su respectivo gráfico de $g(r)$, se observa un patrón característico de un ordenamiento de corto alcance evidenciado por la curva inicial. En las siguientes capas el orden disminuye lo que provoca que los pozos de $g(r)$ se desvanezcan. Esto sucede porque la probabilidad de encontrar partículas va descendiendo mientras aumenta la distancia, debido al desorden estructural. El procedimiento para obtener la $g(r)$ en el sistema inicia con la obtención de las coordenadas de las partículas. Previamente, las imágenes a utilizar se someten a un proceso de limpieza. Una vez que se obtienen las posiciones en X y Y, se calcula la $g(r)$ usando el software CODERLY [93]. Dicho software tiene una configuración que toma en cuenta solo el área efectiva donde se localizan las partículas, lo que permite obtener curvas de $g(r)$ en sistemas pequeños. El siguiente esquema muestra las curvas de $g(r)$ correspondiente a una configuración de partículas a alta temperatura [Fig. 2.9 (a)] y a baja temperatura, cuando el sistema ha alcanzado un estado arrestado [Fig.

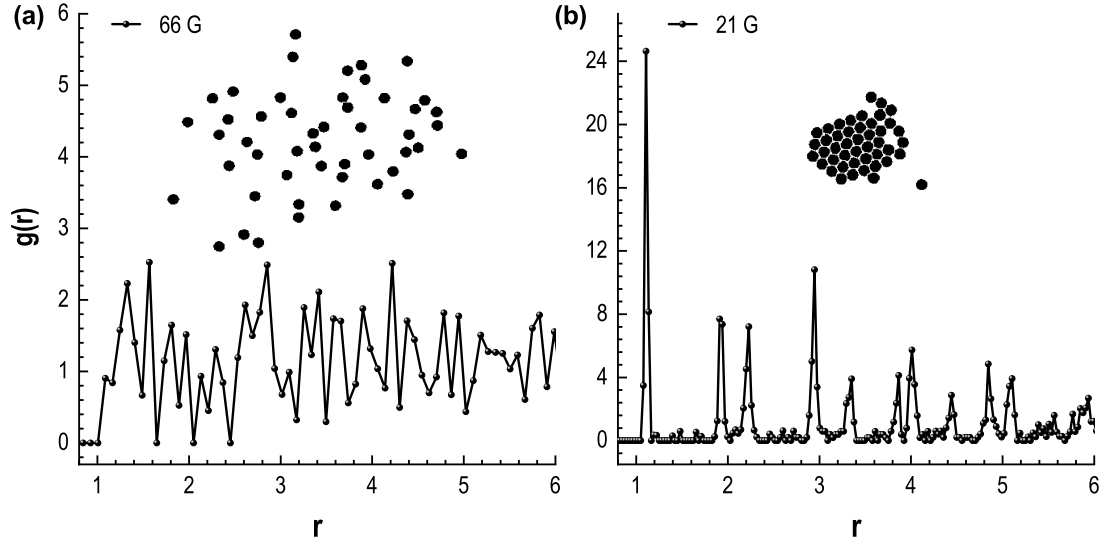


Figura 2.9: Curvas de $g(r)$ para una configuración de partículas a alta temperatura (a) y a baja temperatura (b).

2.9 (b)]. En la Figura de la izquierda se observan picos irregulares que indican desorden en el sistema, pero en la imagen de la derecha pueden verse picos bien definidos característicos de una estructura hexagonal compacta.

■ Análisis fractal

Así mismo, para cuantificar los cambios estructurales generados al modificar las condiciones experimentales se realizó un análisis fractal. La dimensión fractal (F_D por sus siglas en inglés), permite describir la forma en que se da el llenado del espacio a partir de una partícula tomada como referencia. El cálculo se realizó a partir de los datos experimentales utilizando un plugin FracLac de ImageJ, que fue desarrollado por Audrey Karperien de la Facultad de Ciencias, Universidad Charles Sturt, Australia. La F_D es una comparación de cómo cambia el detalle de un patrón con la escala en la que se considera. De manera general, se trata sobre la relación entre N , el número de piezas y ξ , la escala utilizada para obtener las nuevas piezas. La dimensión fractal F_D se define a partir de:

$$N \propto \xi^{F_D}. \quad (2.7)$$

La obtención de la F_D se realiza por medio del método de conteo de cajas, donde una serie de cuadrículas o cajas de tamaño decreciente se trazan sobre una imagen y se registran los datos de conteo. De manera específica, en el sistema se utilizó la herramienta llamada “sliding box lacunarity” $S\lambda$. Este proceso consiste en un escaneo deslizante, donde un cuadro se mueve sobre la imagen. Por lo tanto, en comparación

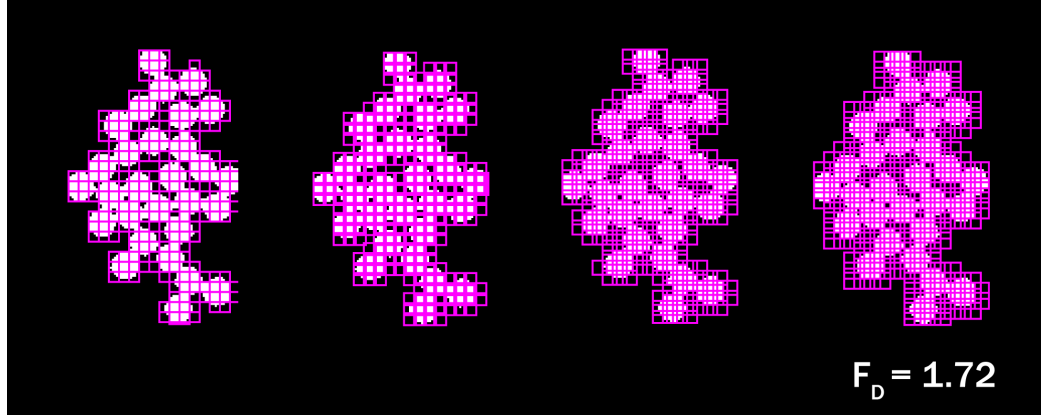


Figura 2.10: Método de conteo de cajas para el cálculo de la dimensión fractal sobre una configuración típica de un agregado de partículas.

con un escaneo fijo, un escaneo deslizante es considerablemente más lento. La imagen (Fig. 2.10) muestra la manera en que el software realiza el cálculo de la dimensión fractal por medio del método conteo de cajas. Se trata de un arreglo de partículas tomadas del Capítulo 4, donde se emplearon distintas curvaturas que produjeron agregados con forma dendrítica. La dimensión fractal se empleó como una medida de caracterización morfológica de los agregados. Cuando la dimensión fractal se acerca a la unidad se trata de una estructura con ramificaciones, pero si los valores tienden a una dimensión 2, la configuración es más regular y por tanto la fractalidad disminuye.

■ Factor de empaquetamiento

El factor de empaquetamiento es definido como la fracción de volumen en una estructura cristalina que está ocupada por un conjunto de partículas, definida como:

$$FE_V = \frac{n \cdot V_p}{V_{total}}. \quad (2.8)$$

En el caso de un arreglo en dos dimensiones se considera la fracción de área ocupada por las partículas, definida como sigue:

$$FE_A = \frac{n \cdot A_p}{A_{total}}, \quad (2.9)$$

donde: n = número de partículas, V_p = volumen de una partícula y A_p = área de una partícula. Se espera que el empaquetamiento máximo de un arreglo hexagonal compacto sea del 90.68 %. La determinación de este parámetro puede considerarse como una medida estructural útil para identificar qué tan cercanas son las configuraciones de las partículas a una hexagonal compacta. Para calcularlo en el sistema se identificó el área ocupada por las partículas y el área que ocupaban en la celda, ver la Figura 2.11.

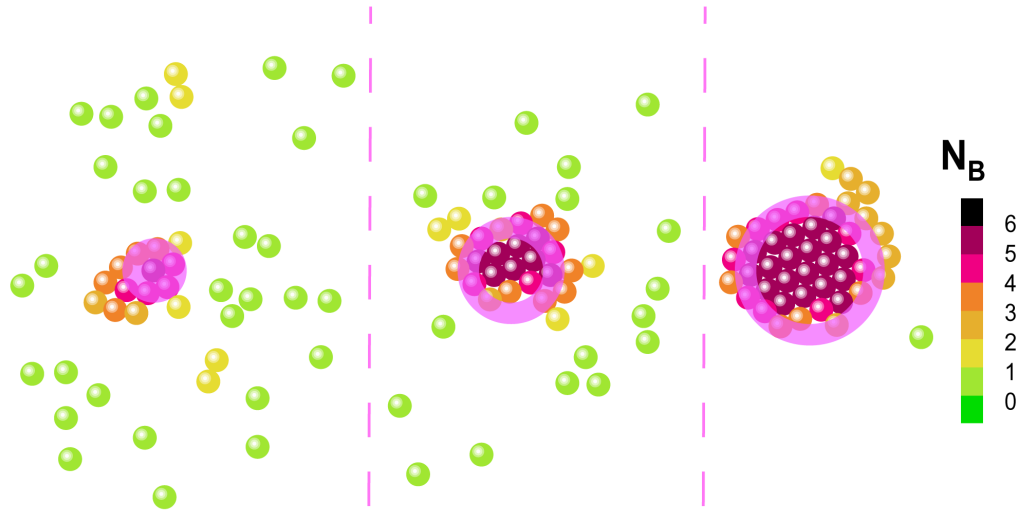


Figura 2.11: Configuración de partículas a tres temperaturas distintas, el área resaltada en color violeta indica el área total para determinar la fracción de empaquetamiento.

2.3.2. Caracterización dinámica del sistema

■ Movimiento Browniano

El movimiento Browniano ha sido objeto de estudio desde hace varias décadas, comenzando desde los estudios del escocés Robert Brown, de quien deriva el nombre. Brown observó pequeñas partículas de polen suspendidas en un líquido que se desplazaban de manera irregular y sin motivo aparente. Posteriormente, este tipo de movimiento fue estudiado más profundamente y observado en distintas disciplinas, como matemáticas, física, estadística, geografía, microbiología, etc. Este tipo de movimiento es aleatorio y se da de manera continua, debido a las colisiones que ocurren entre la partícula Browniana y las partículas circundantes en el medio fluido. La siguiente imagen (Fig. 2.12) ilustra el movimiento Browniano de una partícula y su trayectoria en una de sus coordenadas, obtenidas a través de un ordenador. En ella se puede ver un comportamiento errático y difusivo [94]. En un fluido, las partículas a tiempos cortos tienen un comportamiento balístico. Sin embargo, en un régimen de tiempos largos, después de muchas colisiones, el movimiento se convierte en aleatorio. La dinámica de las partículas es difusiva, lo que significa que las partículas exhiben un movimiento de tipo Browniano. Por lo tanto, estudiar el movimiento Browniano se vuelve una herramienta importante para caracterizar la dinámica de un sistema. Para el análisis de este movimiento se ha empleado el desplazamiento cuadrático medio, el cual además permite calcular el coeficiente de difusividad [84].

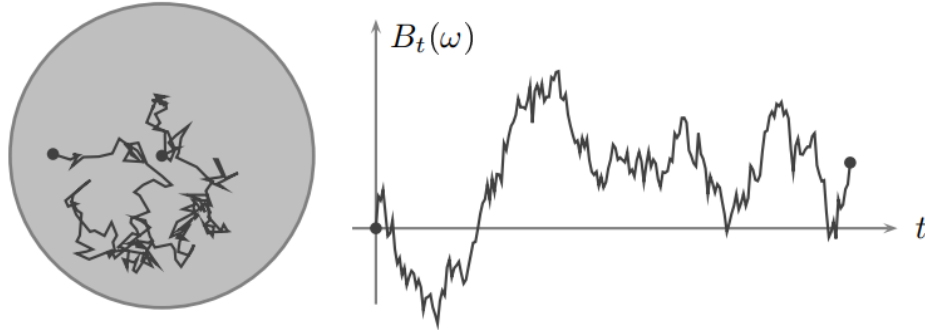


Figura 2.12: Movimiento Browniano y la trayectoria seguida sobre una de sus coordenadas (generada en computadora). Adaptada de [94]

■ Desplazamiento cuadrático medio

El desplazamiento cuadrático medio (*MSD* por sus siglas en inglés) es una propiedad dinámica ampliamente utilizada para medir experimentalmente la difusión de partículas con movimiento aleatorio en un determinado tiempo, está definido de la siguiente manera:

$$MSD(t) = \langle |R(t + t_0) - R(t_0)|^2 \rangle, \quad (2.10)$$

donde t_0 es un tiempo inicial y t es un tiempo posterior. Esta definición corresponde al *MSD* de una sola partícula, por lo que es necesario calcular el de todas las partículas del sistema y así obtener un promedio [95]. Los resultados dependen de la rapidez con la que se mueven las partículas y de la cantidad de choques que sufran las mismas, por lo que también el tiempo transcurrido y la distancia recorrida influirán en el análisis. La información obtenida del *MSD* es muy relevante debido a que se pueden determinar las características difusivas del sistema. Si se trata de un medio fluido, el valor del *MSD* es grande. Sin embargo, si este fluido se enfría y se acerca al estado sólido, los valores de dicho parámetro disminuirán conforme se enfríe el sistema [96]. El cálculo del desplazamiento cuadrático medio inicia con la obtención de las trayectorias que describen las partículas a través del tiempo. Para ello se utiliza ImageJ y su complemento MOSAIC [97]. La siguiente imagen (Fig. 6.7) muestra las trayectorias seguidas por las partículas durante 4.16 segundos, a una temperatura alta, intermedia y baja. Se trata de un enfriamiento lineal con una baja concentración de partículas (55) colocadas sobre una superficie esférica.

Una vez que se obtienen las coordenadas de las partículas, se determina el desplazamiento cuadrático medio para cada una de las trayectorias. El cálculo de las curvas del *MSD* se realizó por medio de un programa en Fortran desarrollado por F.

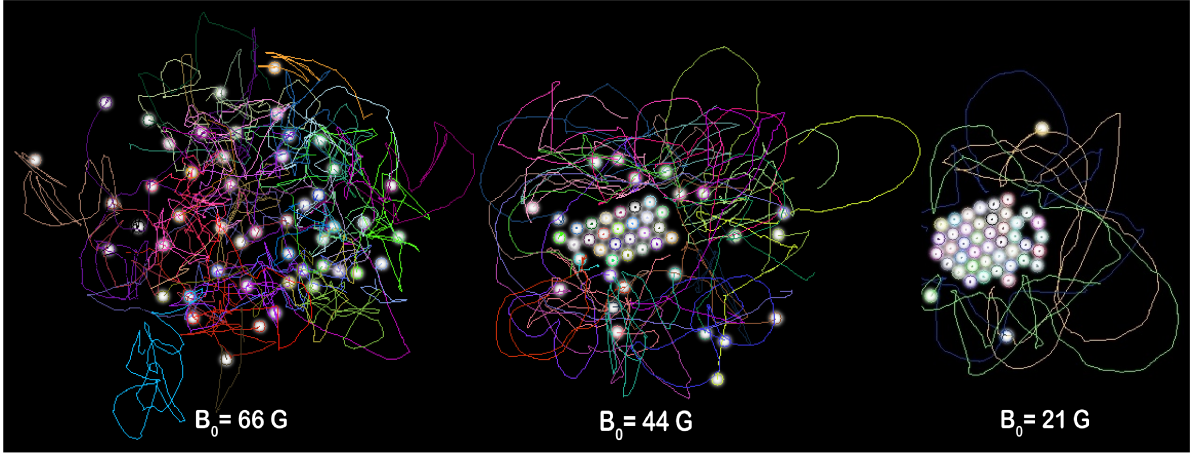


Figura 2.13: Ejemplo de trayectorias descritas por las partículas durante 4.16 s a temperatura alta, intermedia y baja.

Donado, y cuyo algoritmo se detalla a continuación. La primera posición tendrá las coordenadas X_1, Y_1 , la segunda posición tendrá las coordenadas X_2, Y_2 y así sucesivamente. El desplazamiento de la partícula se obtiene a partir de las coordenadas de la segunda posición menos las coordenadas de la primera posición $(X_2 - X_1), (Y_2 - Y_1)$. Posteriormente, cada desplazamiento se eleva al cuadrado $(\Delta r(\Delta t))^2$ y se calcula el promedio de estos desplazamientos, correspondientes a un solo tiempo de retardo Δt $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta r_i^2(\Delta t)$. El mismo procedimiento se aplica para “dos pasos” $(2\Delta t)$, es decir de la posición uno se avanza hasta la posición 3 y para “tres pasos” $(3\Delta t)$ de la posición 1 se llega a la posición 4. Estos pasos se repiten hasta que solo se puede considerar un solo salto. De esta manera el desplazamiento cuadrático medio puede ser graficado a diferentes intervalos de tiempo y obtener las curvas características de sistemas con movimiento de tipo Browniano.

Un ejemplo del proceso se muestra en la Figura [Fig. 2.14 (a)] donde se esquematiza una trayectoria de 6 saltos o pasos en el tiempo (Δt) . Se obtienen las coordenadas de cada una de las 7 posiciones en XyY . Posteriormente se muestra el desplazamiento calculado para “dos pasos” $2\Delta t$ [Fig. 2.14 (b)], para “tres pasos” $3\Delta t$ [Fig. 2.14 (c)] y para “cuatro pasos” $4\Delta t$ [Fig. 2.14 (d)]. En la Figura 2.14 (e) se observa el desplazamiento al cuadrado de cada uno de los pasos. Se calcula el valor promedio para cada uno de los tiempos deseados. De la gráfica de los resultados, se obtiene un ajuste a una línea recta o a una ley de potencias [Fig. 2.14 (f)]. Si el ajuste resulta en una línea recta, se trata de un movimiento difusivo. La Figura 2.15 muestra el desplazamiento cuadrático medio para temperaturas distintas en un enfriamiento lineal con baja concentración de partículas. Al inicio del enfriamiento y a tiempos cortos, el MSD de las partículas es superdifusiva con $\sim \Delta r^{1.6}$. Esto significa que, en una escala de

tiempo corta, es más probable que las partículas muestren desplazamientos más largos y en línea recta, en lugar de ser trayectorias aleatorias. Después de cierto tiempo, el movimiento de las partículas es difusivo con $\sim \Delta r^{1.1}$. A medida que disminuye la intensidad del campo magnético, la energía de las partículas disminuye y por lo tanto el *MSD* también lo hace.

■ Coeficiente de difusión

El coeficiente de difusión o difusividad (D) es una medida de la movilidad de las partículas, ya sean moléculas, átomos o iones, que depende del tamaño y la temperatura del sistema. Al aumentar la temperatura se espera que haya una mayor movilidad de las partículas pues aumenta su energía cinética. Por el contrario, si la temperatura desciende se observa un decremento en la cinética de las partículas, entonces el D disminuye. De esta manera el coeficiente de difusión se convierte en un medio de caracterización dinámica de las partículas. En estudios previos esta cantidad ya se ha empleado para caracterizar dinámicamente, por ejemplo, la transición vítrea [32]. Para determinarlo, en el sistema se utilizan las curvas del *MSD*, en específico la parte que es difusiva. De acuerdo con la relación de Einstein en un sistema difusivo bidimensional, $\langle r(t)^2 \rangle = 4Dt$. Lo que significa que al realizar un ajuste lineal a las curvas del desplazamiento cuadrático medio y al tomar un 1/4 de la pendiente se obtiene el coeficiente de difusión promedio del sistema.

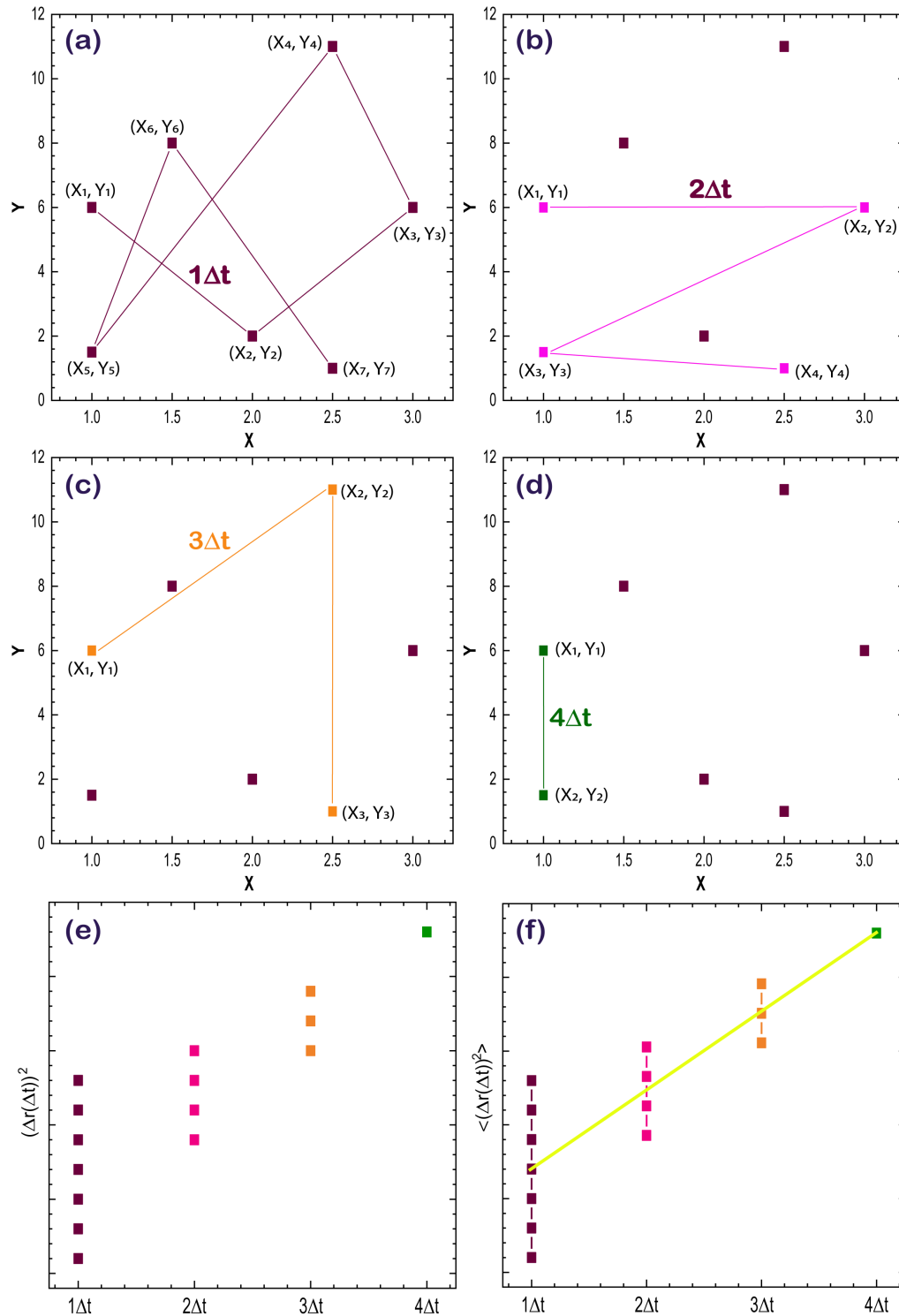


Figura 2.14: (a) Trayectoria aleatoria en dos dimensiones que consta de 7 posiciones. Las líneas continuas indican el desplazamiento correspondiente en pasos individuales. (b) Se muestra el desplazamiento para 2 pasos, (c) para tres pasos y (d) para cuatro pasos. (e) Desplazamientos elevados al cuadrado de cada uno de los pasos, se observa que al aumentar la amplitud del paso el número de puntos disminuye. (f) Al realizar un ajuste al promedio de cada tiempo se observa una línea recta que indica que se trata de un movimiento difusivo.

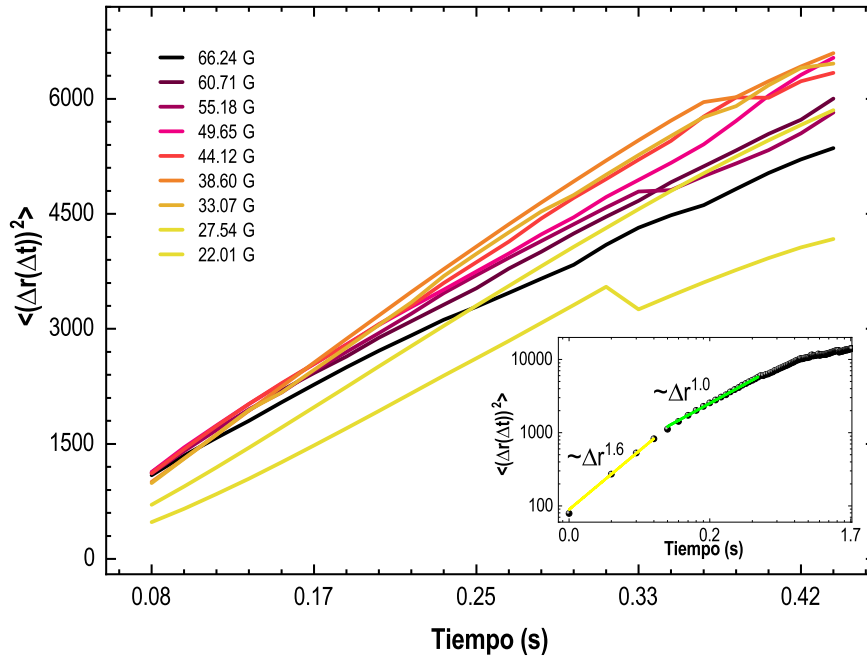


Figura 2.15: Desplazamiento cuadrático medio a diferentes ventanas de tiempo (4.16 s) durante todo el proceso de enfriamiento. Se grafica después de 0.08 segundos que es cuando el movimiento de las partículas comienza a ser difusivo. En este caso en particular la concentración de partículas fue baja, entonces al inicio del enfriamiento las curvas del *MSD* van incrementando al descender la temperatura ya que al formarse los primeros agregados las partículas del exterior tienen mayor espacio para desplazarse y la difusión es mayor. Pero después de 30 G la temperatura ya ha disminuido lo suficiente como para que la dinámica de las partículas sea menor y el *MSD* también disminuye. Recuadro: Desplazamiento cuadrático medio para 50 G; las líneas amarilla y verde tienen pendientes de 1.6 (balística) y 1.0 (difusiva), respectivamente.

Capítulo 3

FORMACIÓN INICIAL DE UN NÚCLEO Y CRECIMIENTO CRISTALINO

En la referencia [19] descrita en el Capítulo 1, se describió cómo una tasa de enfriamiento lenta produjo disposiciones ordenadas de partículas. Esto en oposición a enfriamientos repentinos que condujeron a estados desordenados o amorfos. Por lo tanto, utilizando diferentes rapidezces de enfriamiento, se formaron distintas estructuras de vidrio, cristal o mixtas. Durante este estudio del proceso de solidificación, se encontró evidencia experimental en favor de un proceso no clásico de nucleación y crecimiento de cristales. Sin embargo, este hallazgo no fue analizado a profundidad. A partir de este Capítulo se mostrarán los resultados de un estudio más profundo sobre el proceso de cristalización, iniciando con el análisis de la formación temprana del núcleo. En particular, se centra en averiguar si la nucleación ocurre según la teoría clásica o según la teoría de nucleación y crecimiento cristalino en dos pasos.

3.1. Análisis considerando todas las partículas

Se analizaron tres experimentos dentro de las mismas condiciones para realizar un promedio, estos fueron denominados como E1, E2 y E3. Las especificaciones experimentales se detallan en el Capítulo 2, en la sección de metodología experimental. La Figura 3.1 muestra las configuraciones finales obtenidas de los tres experimentos que presentan arreglos hexagonales.

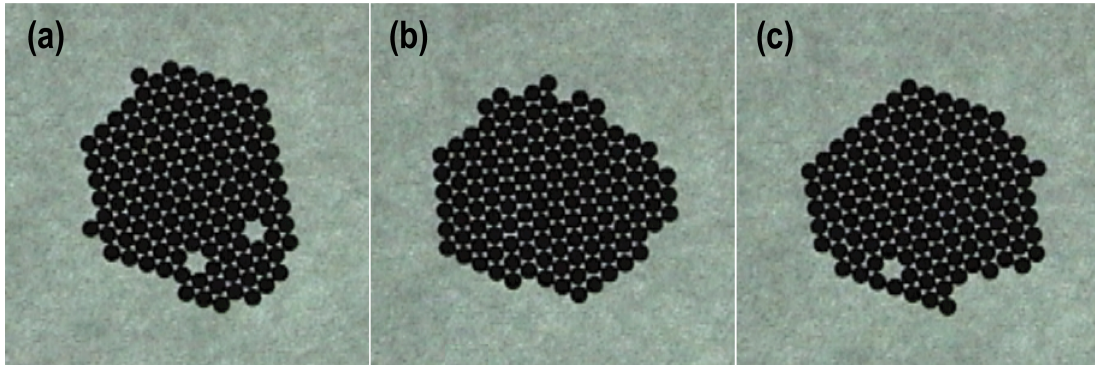


Figura 3.1: Configuración final de los tres experimentos a una razón de enfriamiento de 0.02 G/s.

La Figura 3.2 muestra la secuencia de fotos del experimento 1, se puede ver que el sistema inicia con una configuración desordenada en la que todas las partículas están separadas entre sí, en una configuración similar a la de un gas [Fig. 3.2 (a)]. Las fluctuaciones espontáneas de la concentración de partículas impulsan la formación de pequeños agregados de diferentes tamaños. Los agregados pequeños, por debajo de 4 partículas, son muy inestables. A medida que el campo magnético disminuye lentamente, se observa la formación de un núcleo en la Figura 3.2 (b) y un crecimiento posterior del cristal conforme el campo desciende aún más. El agregado se estabiliza por fricción: cuando las partículas se tocan, experimentan contacto por fricción. Estas interacciones pueden evitar que rueden cuando cambia la dirección del campo magnético, por lo tanto, cuanto más vecinos tenga una partícula en un agregado, más contactos de fricción la estabilizarán. No obstante, las esferas en el límite de un agregado también experimentan golpes aleatorios por la colisión de partículas “gaseosas”, lo que puede desestabilizarlas y hacer que las partículas del límite se “evaporen” en el gas. Es la competencia entre la estabilización por fricción y las fuerzas aleatorias lo que determina la posibilidad de nuclear y hacer crecer un agregado. Por supuesto, un agregado ordenado hexagonalmente permite que las partículas interiores tengan un número máximo de contactos de fricción $N_B = 6$ y por lo tanto debería ser muy estable. Los estados cristalinos finales de los tres experimentos se muestran en la Figura 3.3. Se observan límites facetados, y para dos configuraciones se ven vacancias hexagonales.

El proceso de cristalización se caracterizó examinando la estructura de todo el sistema en función del tiempo (y por lo tanto en función del campo magnético decreciente). Los parámetros de interés se muestran en la Figura 3.4 y los detalles de su obtención se describen en el Capítulo 2, en la sección de caracterización estructural. Las cantidades fueron medidas a partir de las imágenes analizadas cada 1,66 s para encontrar rastros de cristalización.

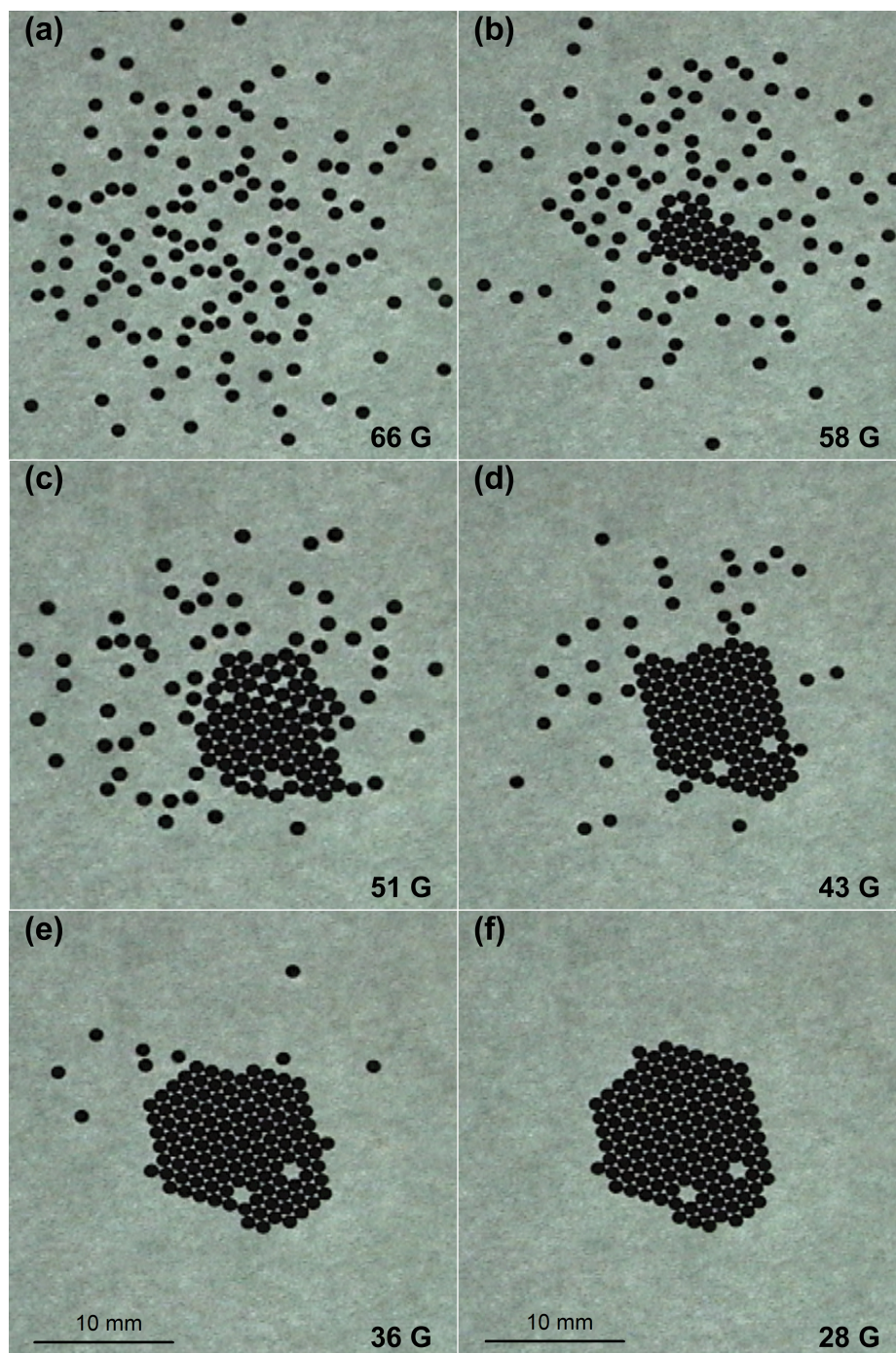


Figura 3.2: Secuencia de imágenes del experimento 1 (E1) que muestra la evolución de una configuración fluida a una cristalina. La amplitud del campo magnético B_0 esta denotada en la esquina de cada imagen.

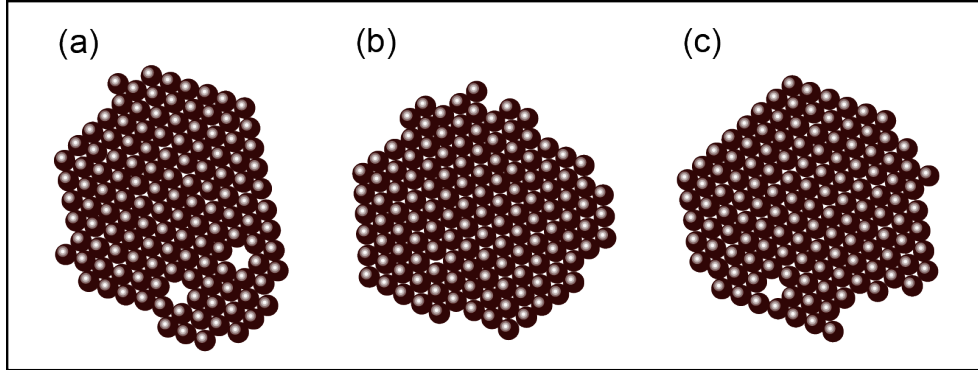


Figura 3.3: Configuraciones finales de los experimentos E1, E2 y E3. Cada partícula está coloreada de acuerdo con el parámetro orientacional de orden 6 ψ_6 .

Se inició identificando vecinos topológicos utilizando una triangulación de Delaunay de las configuraciones de partículas, que se muestran en la Figura 3.4 (c). A partir de estos vecinos se calculó el parámetro orientacional de orden 6 para cada partícula i . Una partícula en una región con orden hexagonal tiene un valor de $\psi_6 = 1$, y ψ_6 puede tener valores bajos cercanos a cero para una de las partículas que se encuentran en una sección desordenada, ver Fig. 3.4 (d).

Se graficó el promedio de partículas $\bar{\psi}_6$ en función del campo magnético en la Fig. 3.5 (a). Observando de derecha a izquierda en el gráfico, puede verse que el sistema comienza en una configuración desordenada ($\bar{\psi}_6 \approx 0.36$) que se ordena a medida que disminuye el campo magnético. El valor de $\bar{\psi}_6$ claramente comienza a aumentar a un cierto valor del campo magnético que es diferente en cada experimento. Un aumento de $\bar{\psi}_6$ no requiere necesariamente que las partículas estén en un agregado denso. Para investigar esto, a continuación, se determina el número de "enlaces" N_B para cada partícula. N_B es el número de vecinos que están en contacto con una partícula determinada, definido como separaciones de centro a centro de menos de $1,1 \sigma$ en términos del diámetro de partícula σ , ver Figura 3.4 (e). La Figura 3.5 (b) muestra el promedio de N_B en función del campo magnético. Esta cantidad sigue un comportamiento similar al seguido por el promedio de ψ_6 , es decir, un valor bajo (cercano a cero) cuando las partículas están en un estado similar a un gas diluido, y luego un marcado aumento a medida que se forma el agregado inicial. La Figura 3.6 muestra la relación entre el valor medio de N_B y el valor medio de ψ_6 . El estado similar al gas corresponde a la esquina inferior izquierda de esta gráfica, y el salto inicial en \bar{N}_B es seguido por el crecimiento tanto de \bar{N}_B como de $\bar{\psi}_6$. Este proceso de crecimiento muestra una relación casi lineal entre estas dos cantidades, aunque con cierta variabilidad entre los tres experimentos durante el período de agregación inicial.

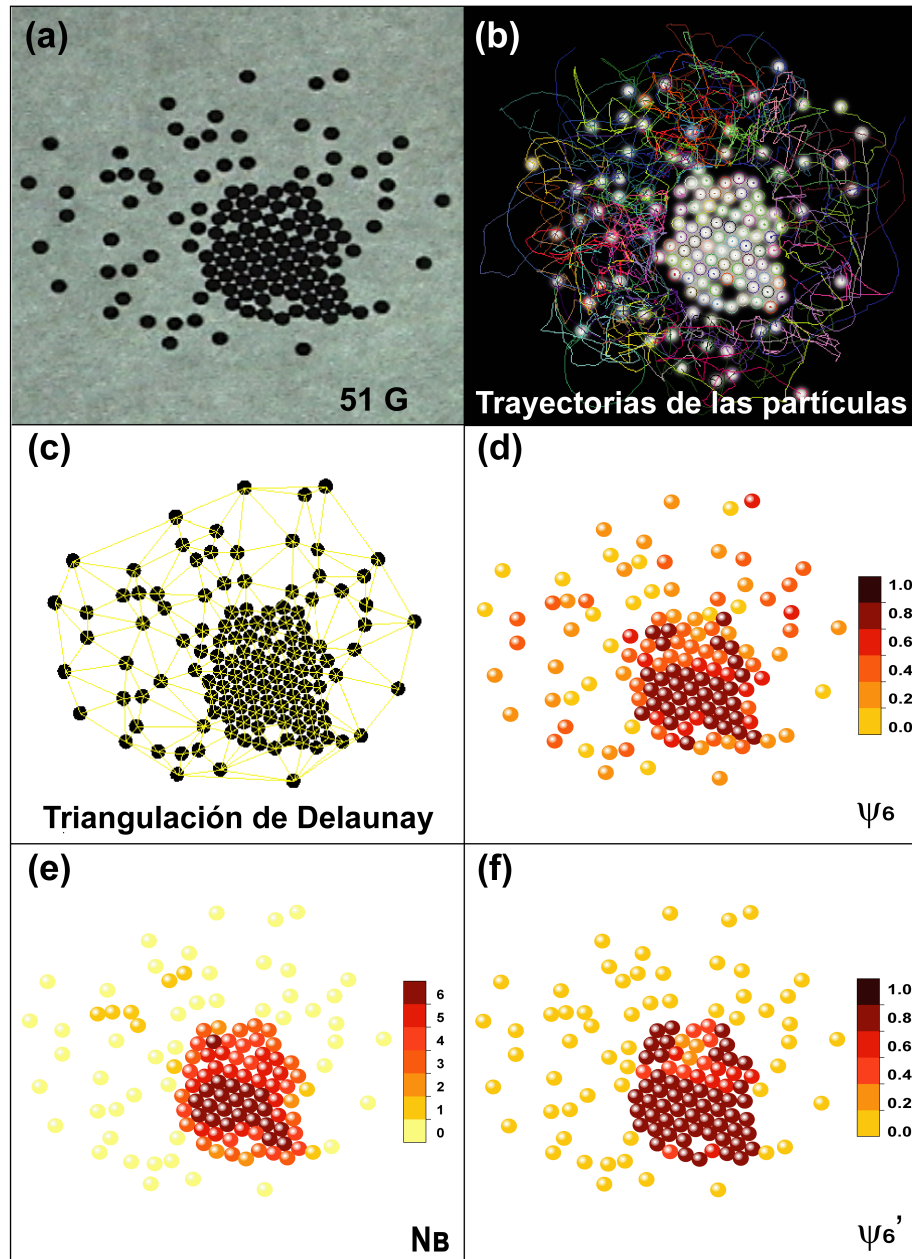


Figura 3.4: Configuración de partículas a 51 Gauss (a), trayectorias de partículas durante 1,66 s (0,83 s antes y 0,83 s después de la posición mostrada) (b), triangulación de Delaunay (c), partículas coloreadas según su valor de ψ_6 (d), número de enlaces N_B (e), el parámetro de orden modificado ψ'_6 que se calcula basándose únicamente en los vecinos en contacto (f).

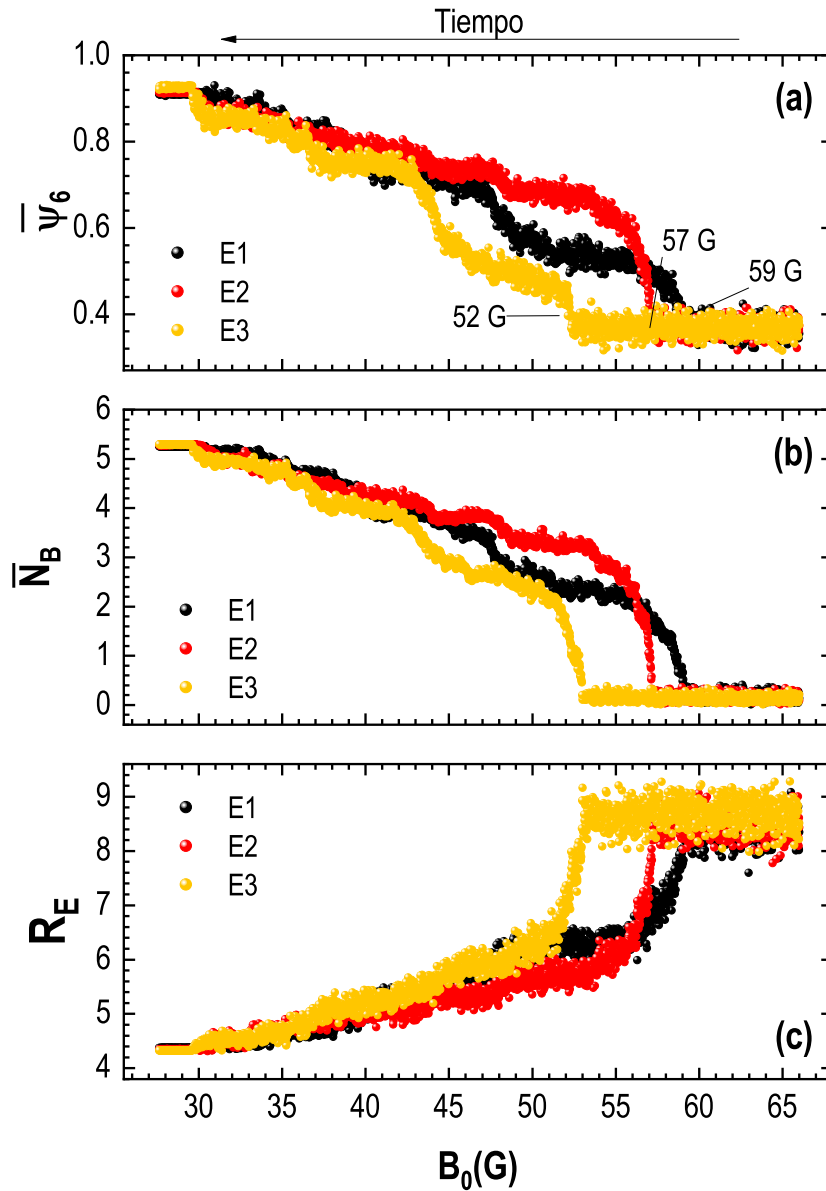


Figura 3.5: (a) Promedio del parámetro ψ_6 para cada cuadro en función del campo magnético. (b) Promedio del número de vecinos unidos de partículas para cada cuadro en función del campo magnético. (c) Radio efectivo del sistema en cada cuadro en función del campo magnético, en unidades del diámetro de partícula σ .

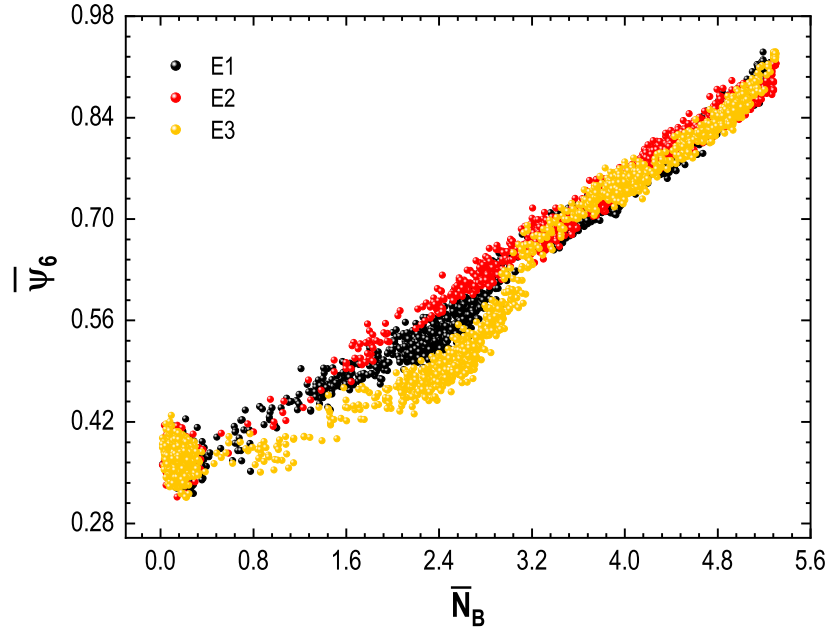


Figura 3.6: Promedio del parámetro orientacional de orden 6 en función del número de contacto entre las partículas (N_B). Cada punto representa un momento diferente en el experimento, y los promedios son sobre todas las partículas en ese momento.

A continuación, se examina el estado general del sistema, tanto las partículas agregadas como las circundantes, calculando el radio efectivo R_E . Esta es la distancia media entre cada partícula del sistema y el centro de masa instantáneo del sistema. Se eligió esta medida (en lugar del radio cuadrático medio) ya que R_E está estrechamente relacionado con la energía potencial gravitacional de las partículas en el contenedor ligeramente curvado en el que se encuentran. La Figura 3.5 (c) muestra cómo esta cantidad comienza en un valor inicial grande, cuando el sistema se comporta más como un gas (con un alto forzamiento magnético); luego disminuye abruptamente en la formación del primer agregado, y continúa descendiendo aún más a medida que disminuye el campo magnético. En la Figura 3.2 se muestra que conforme se forma el cristal, la fase gaseosa que lo rodea se acerca más al agregado. Por supuesto, R_E también disminuye simplemente porque el agregado tiene muchas partículas cerca del centro de masa. Para finalizar la descripción del sistema en su conjunto durante el proceso de enfriamiento, se analizaron las trayectorias de las partículas como las que se muestran en la Fig. 3.4 (b) para determinar el coeficiente de difusión efectivo en diferentes momentos. Los datos se muestran en la Figura 5.8 y puede verse una fuerte disminución cuando se forma el agregado estable inicial. La caída se debe al promedio de las partículas gaseosas (ver los símbolos abiertos) y las partículas agregadas (que están esencialmente inmóviles).

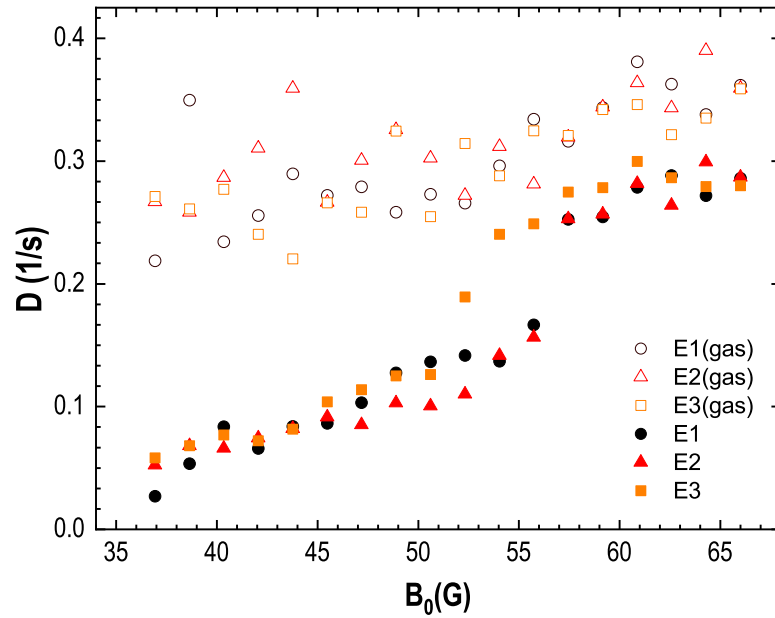


Figura 3.7: Coeficiente de difusión efectivo medido en ventanas de tiempo de 4,16 s cada 166,66 s. Los símbolos abiertos corresponden a partículas gaseosas y los símbolos rellenos se promedian sobre todas las partículas (tanto gaseosas como agregadas). Las unidades son σ^2/s en términos del diámetro de partícula σ .

Basado en la difusividad típica $D \approx 0.25(1/s)$ de las partículas de gas justo antes del evento de agregación inicial, se estima que el desplazamiento cuadrático medio de las partículas durante este intervalo de tiempo es $\langle \Delta r^2 \rangle = 4D\delta t = 50\sigma^2$. Esto muestra que las partículas de gas pueden explorar grandes distancias durante el evento de agregación inicial, lo que implica que es poco probable que el crecimiento inicial tenga una difusión limitada. Además, se observan que estas cifras muestran una diferencia sistemática entre los experimentos: el primer experimento (E1) nuclea un agregado estable más temprano en el forzamiento magnético más alto B_0 , mientras que el tercer experimento (E3) el agregado estable nuclea un tanto más tarde. Esto se debe al aumento gradual de la magnetización de las partículas después de varios experimentos [23]. Otra evidencia de esta magnetización creciente se encuentra en la altura de la meseta inicial de los datos de la Figura 3.5 (c), que es la más grande para E3. En esta situación, las partículas más fuertemente magnetizadas responden con más fuerza al campo magnético externo oscilante, provocando una energía cinética más alta y, por lo tanto, una presión interna efectiva más alta, lo que lleva a valores de R_E más grandes.

3.2. Análisis estructural considerando solo las partículas del agregado

El análisis de la subsección anterior consideró todas las partículas del experimento. Pero ahora se pasa de lo global a lo local; se desea comprender el agregado estable una vez que se forma y crece. En cada experimento, solo se forma un cúmulo estable el cual crece a medida que disminuye el campo magnético hasta que todas las partículas forman parte de él. Para examinar el crecimiento de este agregado, se analizaron los datos a intervalos de 1,66 s. Los agregados se definen en función de las partículas en contacto (aquellas con una separación de centro a centro menor a 1.1σ como se mencionó en la sección anterior). Los agregados menores de cuatro partículas fueron desechados, ya que generalmente son estables por menos de 1s. En los momentos en que se formó el clúster central, solo se encontraron pocos casos raros en los que había más de un agregado presente en la imagen; en todos los casos, el agregado estable es el de mayor tamaño. La Figura 3.8 muestra el tamaño del agregado en función del campo magnético. Primero, se forman pequeños agregados inestables con alrededor de cuatro partículas. En algún momento y en cierto rango del campo magnético, el aglomerado se estabiliza y crece. En términos generales, la Figura 3.8 (a) muestra que cuando $N \geq 10$ el agregado crece irreversiblemente. Se desea correlacionar el aumento de tamaño con el incremento de orden. El parámetro de orden orientacional hexático ψ_6 se basa en partículas vecinas definidas por la triangulación de Delaunay. Esto es menos útil para el agregado, ya que las partículas en el borde tienen vecinos de Delaunay que no están en el agregado y no se espera que estén ordenados. En consecuencia, se definió un parámetro de orden orientacional ψ'_6 basado solo en las partículas N_B en contacto con una partícula determinada. La diferencia en ψ_6 al considerar todas las partículas del sistema y al considerar solo las partículas que forman un agregado se puede ver en las Figuras 3.4 (d) y 3.4 (f). Hay que tener en cuenta que todas las partículas de la Figura 3.8 tienen $\psi'_6 = 1$.

En la Figura 3.8 (b) se muestra ψ'_6 promediado sobre todas las partículas. En el campo magnético más grande (tiempos más tempranos), antes de la formación de un agregado estable, se observa que los agregados generalmente son lineales con $\psi'_6 \leq 0.4$. Una vez que se forma el agregado estable, el tamaño aumenta rápidamente y, de la misma manera, el orden hexagonal aumenta rápidamente a $0,6 \leq \psi_6 \leq 0,9$. Para dos de los experimentos que se muestran en la Figura 3.8 (b), este estado intermedio es estable para un rango de forzamiento magnético. Posteriormente, después de un período de reordenamiento, el agregado muestra un orden hexagonal casi ideal ($\psi'_6 \approx 1.0$) y continúa creciendo de esa manera. Una vista final del crecimiento agregado se muestra en la Figura 3.8 (c), donde se muestra el número de vecinos N_B que tiene una

partícula. Nuevamente, dos experimentos muestran una meseta con ($N_B \approx 4$) antes del crecimiento final a $N_B > 5$. El valor máximo de N_B es 6 para las partículas en el interior del agregado, pero debido a las partículas en el límite con menos vecinos, el valor medio para N_B no llega a 6. Los resultados mostrados en las Figuras 3.8 (b) y 3.8 (c) muestran que después de alcanzar un cierto tamaño el núcleo tiene la misma estructura ordenada que la fase cristalina final, de acuerdo con la teoría clásica de nucleación. Antes de este punto, el crecimiento no es clásico ya que el agregado metaestable inicial no está bien ordenado. Esto demuestra dos etapas de crecimiento del cristal. Se observa que el experimento E2 (los símbolos rojos en la Fig. 3.8) muestran un cúmulo que parece pasar por alto el estado intermedio, o al menos no permanece en el estado intermedio.

En la Figura 3.9 se observa la relación entre el número de partículas N en el agregado y el número medio de enlaces N_B que tiene cada partícula. Al principio, ambas cantidades crecen rápidamente. Entonces hay un crecimiento lento de N_B para N aproximadamente entre 40 y 80 partículas. En dos experimentos, E1 y E3, hay un crecimiento repentino de N_B que coincide con un crecimiento repentino en ψ'_6 (indicado por el cambio de color en la Fig. 3.8). Después de la transición, se ordena el agregado. La Figura 3.10 muestra un ejemplo de este cambio de un agregado desordenado a un agregado ordenado, que tiene lugar durante 335 s. Esta secuencia corresponde al salto de la Figura 3.9 (c) en $N \approx 90$. Otra forma de cuantificar el proceso de cristalización de dos pasos es considerar el número de partículas en el agregado con exactamente $N_B = 5$ o 6 vecinos; esto se muestra en la Figura 3.11. Hay un período de tiempo durante el cual muchas partículas tienen $N_B = 5$, seguido de una reordenación rápida de modo que muchas partículas cambian a tener $N_B = 6$ vecinas. Esto corresponde al aumento en el orden hexagonal mostrado en la Figura 3.10.

3.3. Formación inicial del núcleo

Para determinar con mayor precisión la formación inicial de un núcleo se analizó en detalle fotograma a fotograma de los videos cuando apareció el agregado principal. En la sección anterior se demostró que la formación de cristales comenzó con un agregado desordenado que evolucionó hacia uno con mayor orden. Ahora el análisis se enfoca en el período desde que se forma un agregado estable hasta la formación de primeras estructuras ordenadas, con disposición hexagonal, dentro del agregado estable. La Figura 3.12 muestra en detalle el crecimiento del aglomerado estable inicial, donde el color indica el valor medio del parámetro de orden hexagonal local ψ'_6 . La formación inicial de un agregado estable tarda algún tiempo en ocurrir, pero una

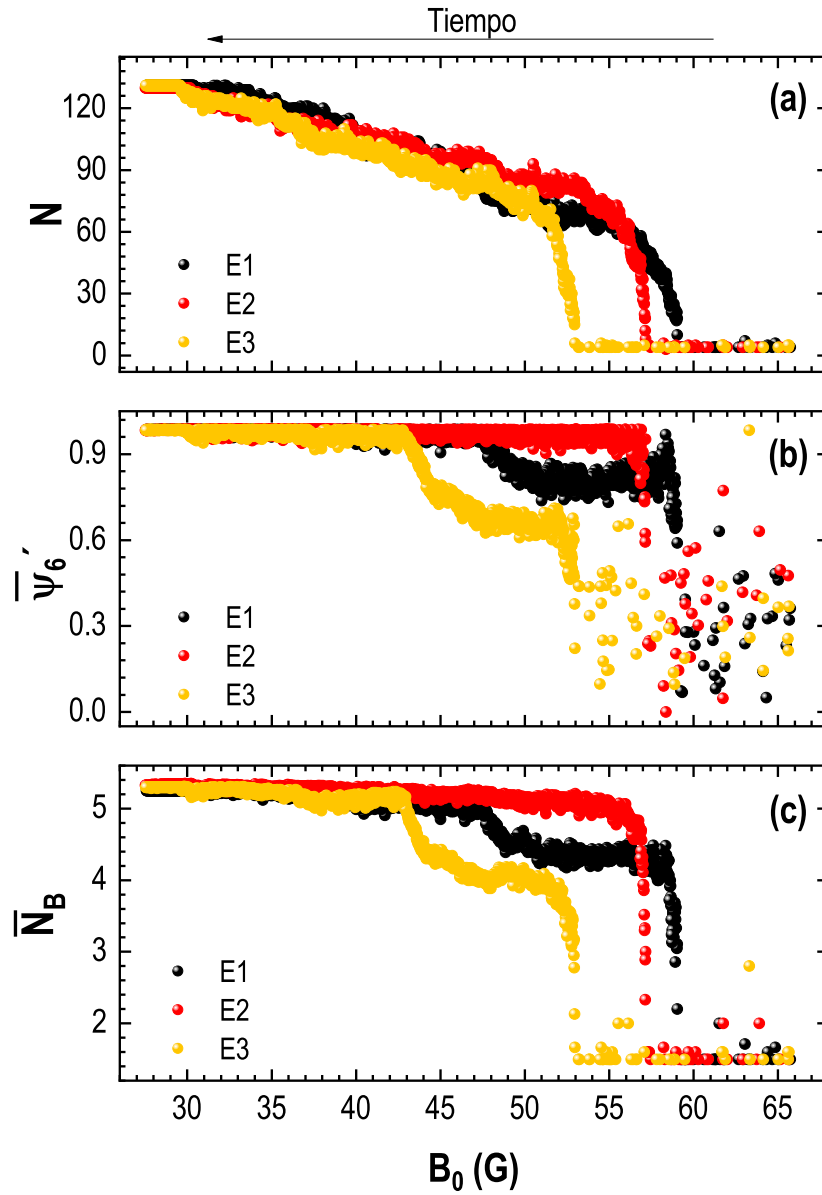


Figura 3.8: Tamaño del agregado (número de partículas N) en función del campo magnético. (b) Parámetro de orden ψ'_6 medio para las partículas agregadas en función del campo magnético. (c) Número medio de vecinos enlazados N_B para las partículas agregadas en función del campo magnético.

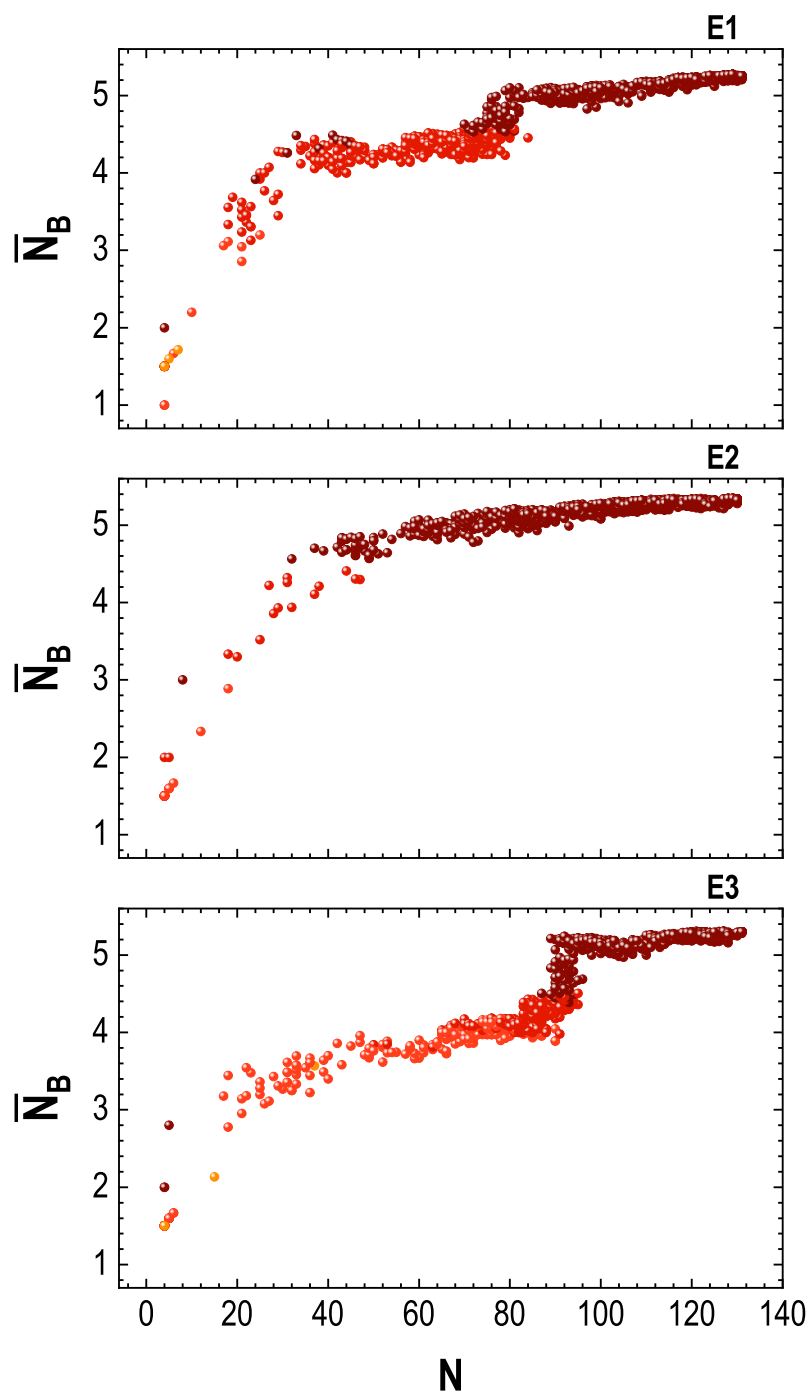


Figura 3.9: Número medio de enlaces N_B en función del número de partículas N en el agregado. El color indica el valor medio de ψ_6 , que coincide con la clave de color de la Fig. 3.4 (f).

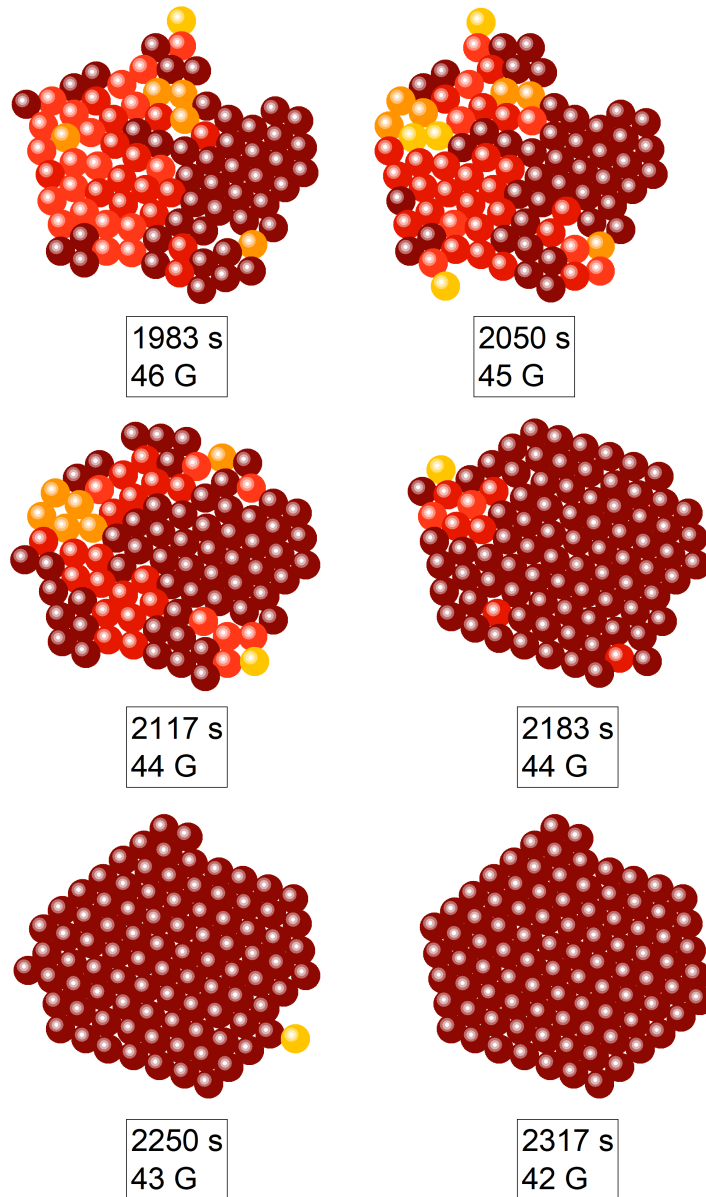


Figura 3.10: Secuencia de imágenes que muestran un notable cambio de características estructurales. Los datos son del experimento E3 y el color indica ψ'_6 de cada partícula, coincidiendo con la clave de color de la Fig. 3.4 (f).

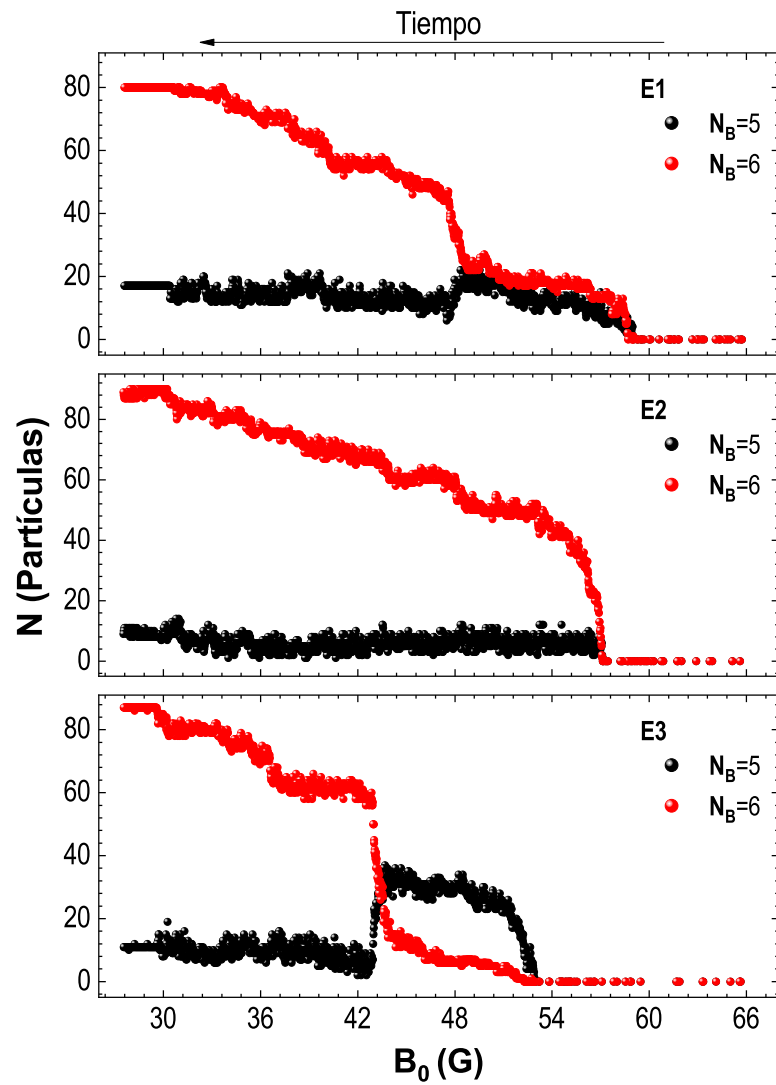


Figura 3.11: Número de partículas en el agregado con 5 y 6 enlaces en función del campo magnético, para los tres experimentos estudiados.

vez que se forma, crece rápidamente (lado derecho de las gráficas en la Fig. 3.13, datos debajo de las líneas horizontales inferiores). Por lo general, el primer agregado estable formado es un agregado en forma de anillo. Es estable en el sentido de que no fue destruido, aunque cambia de forma para ser más compacto. Después de eso, cada experimento muestra una meseta que se aproxima al número de partículas N que componen el agregado; estos son los puntos entre los pares de líneas horizontales en la Figura 3.12. Por lo general, en esta etapa el agregado tiene subestructuras con orden hexagonal. Luego, hay una tercera etapa a medida que el agregado vuelve a crecer en tamaño (lado izquierdo de las mesetas en la Fig. 3.12) donde aparecen más subestructuras con orden hexagonal. La Figura 3.13 muestra configuraciones de partículas representativas del agregado en cada una de las etapas. En la segunda etapa se observa la formación de subestructuras con algún orden hexagonal. En la tercera etapa se ve un orden hexagonal en el interior del agregado. Si bien el agregado todavía tiene regiones desordenadas, el orden hexagonal aumenta esencialmente de manera monótona en este punto [de acuerdo con la Fig. 3.8 (b)].

Aunque la formación y el crecimiento de un núcleo comienzan con diferentes amplitudes de campo magnético entre los tres experimentos, la evolución general parece similar. En la Figura 3.14 se muestra la curva de crecimiento del núcleo para cada experimento utilizando una traslación temporal de tal manera que comienzan en el mismo punto. Como se discutió brevemente en la sección del análisis de todas las cuentas, las partículas gaseosas pueden difundirse aproximadamente $\langle r^2 \rangle = 42\sigma^2$ en el período de - 42 s que se muestra en la Figura 3.14. Así mismo se muestra un crecimiento casi idéntico dentro de los primeros 12 s, y un crecimiento cualitativamente similar durante los siguientes 20 s. En particular, la tasa de crecimiento global no depende sistemáticamente de la amplitud del campo magnético aplicado entre los diferentes experimentos. El núcleo no crece isotrópicamente, las partículas gaseosas exploran aleatoriamente los posibles sitios de adhesión. Cerca del agregado estable principal, se forman algunos agregados pequeños e inestables todo el tiempo. A menudo se observa que estos pequeños agregados se adhieren al agregado estable, a veces de forma ordenada pero más a menudo de forma desordenada. Debido a esto, el agregado no crece en todas las direcciones al mismo tiempo y no tiene una forma simétrica. Se identificó que el lugar más probable para crecer es donde el agregado presenta una concavidad local en el límite. Para ilustrar esto, la Figura 3.15 muestra un agregado a dos temperaturas diferentes, demostrando que crece a partir de la concavidad local del límite. La Figura 3.15 (a) muestra un núcleo formado a una temperatura de 58 G, y la Figura 3.15 (b) muestra el mismo núcleo a 57.8 G, donde algunas partículas se adhirieron en la concavidad local mientras que otras se “evaporaron”. La Figura 3.15 (c) muestra la superposición de las Figuras (a) y (b) donde las partículas verdes son las partículas evaporadas y las rojas son las partículas nuevas agregadas. La adi-

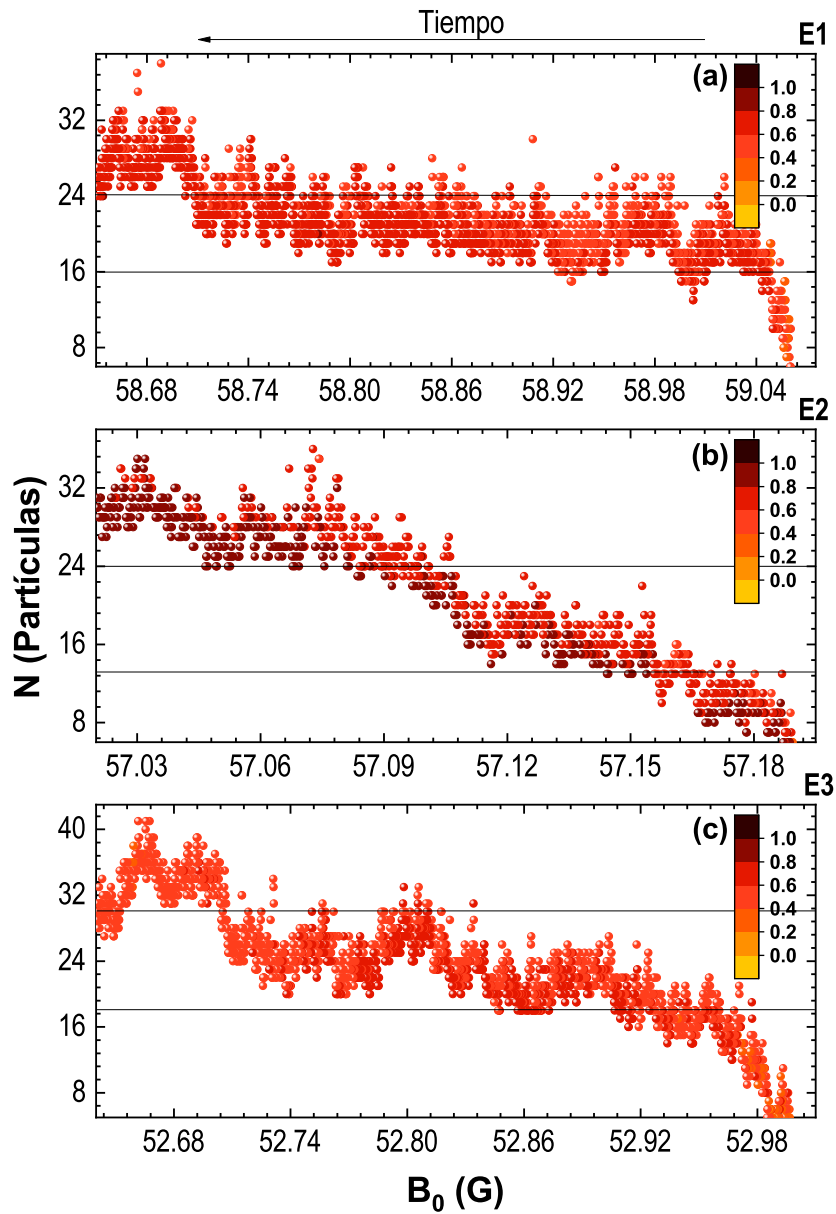


Figura 3.12: Número de partículas en el agregado en función de la amplitud del campo magnético con una resolución temporal de $1/60$ s. Las líneas horizontales separan la etapa inicial, la etapa media y la etapa tardía del crecimiento. El color especifica el valor de ψ'_6 cómo se indica en la leyenda.

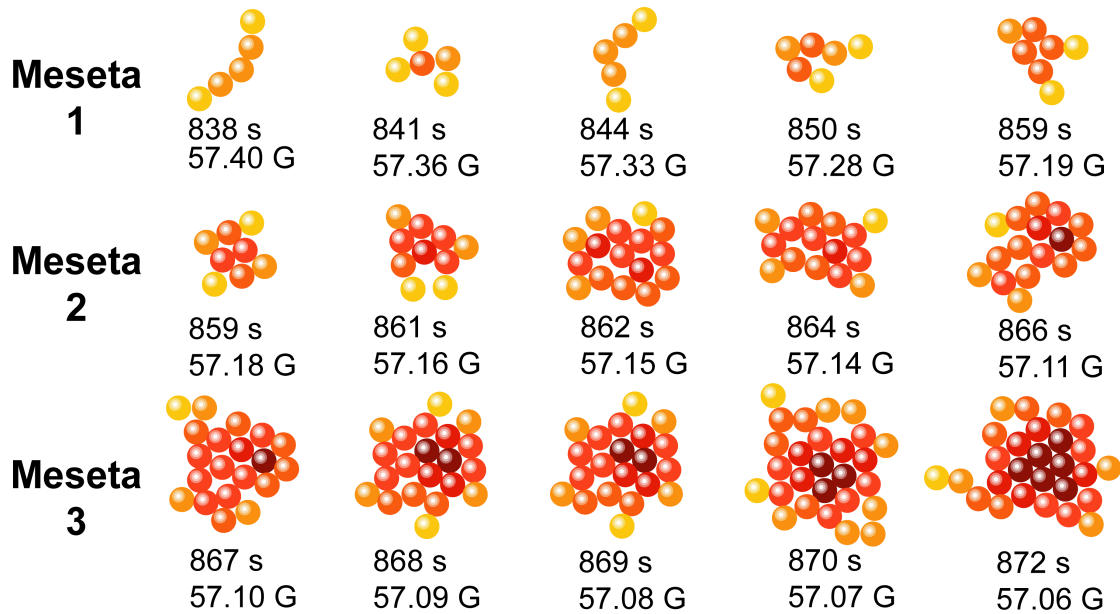


Figura 3.13: Secuencia de configuraciones de partículas en la formación temprana de un núcleo, correspondiente a los datos de la Figura 21 (E2). La etapa más temprana tiene $N < 16$ partículas en el agregado y corresponde a $B_0 \geq 57.16$ G. La segunda etapa tiene $16 \leq N \leq 24$ y corresponde a 57.10 G $B_0 < 57.16$ G. La tercera etapa tiene $N > 24$ y $B_0 < 57.10$ G. El color de cada partícula indica ψ'_6 que coincide con la clave de color de la Fig. 3.8 (f).

ción de las partículas rojas en la región cóncava también puede entenderse como una relación con una presión efectiva: las colisiones provenientes de las partículas gaseosas libres no son compensadas por las colisiones que vendrían del lado del agregado, este efecto es más fuerte en una región cóncava. Por supuesto, también existe una influencia general de las fuerzas gravitacionales que atraen partículas al centro del contenedor ligeramente curvado, pero las influencias gravitacionales conducirían solo a un crecimiento isotrópico.

Como se mencionó en la primera sección, una vez que una partícula entra en contacto con el agregado, actúan los contactos de fricción. Que incluyen tanto las fuerzas magnéticas ejercidas por las partículas vecinas en contacto con la nueva partícula unida, como la fricción entre ellas. Se observa que las partículas con un solo enlace son más susceptibles a “evaporarse”. Las partículas con más vecinos en contacto son más estables frente a colisiones provenientes de partículas libres. Esto respalda la hipótesis de que las fuerzas ejercidas por las partículas vecinas favorecen el crecimiento del agregado y las partículas que no están sujetas a estas fuerzas escapan fácilmente.

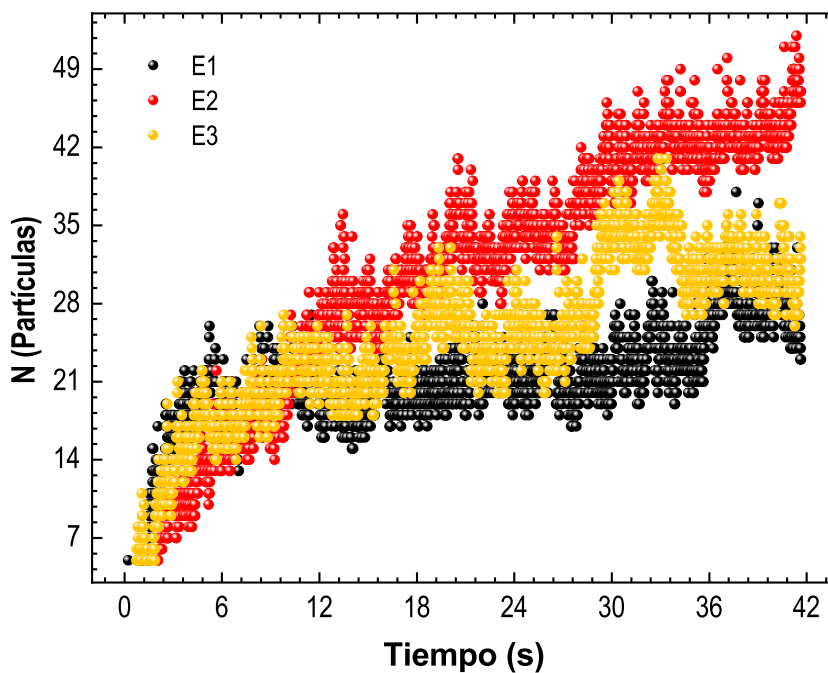


Figura 3.14: Comparación del comportamiento del tamaño del agregado como función del tiempo transcurrido desde su formación. La amplitud del campo magnético disminuye en 1 G en 50 s .

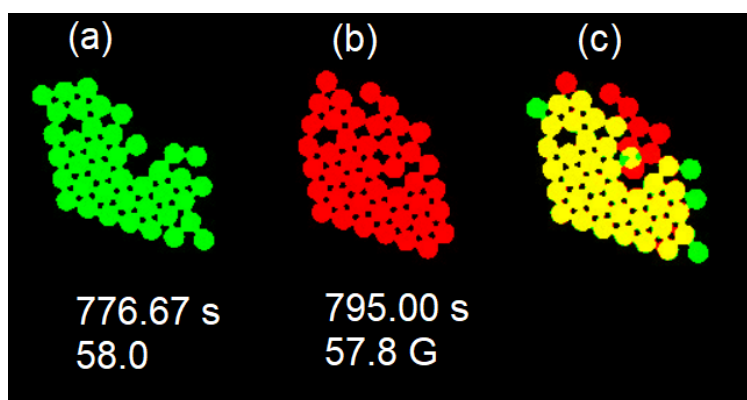


Figura 3.15: Comparación entre el agregado estable en dos momentos diferentes del experimento E1. El crecimiento sugiere que las partículas se agregan en regiones cóncavas donde las nuevas partículas pueden entrar en contacto con más vecinos que ayudan a estabilizar su presencia en el agregado, y las partículas con solo conexiones tenues con el agregado son más fáciles de “evaporar”.

Descripción del proceso de nucleación y crecimiento cristalino en dos pasos

A alta temperatura, los movimientos de partículas son aleatorios y el sistema se asemeja a un gas desordenado. Dentro de este gas se forman ocasionalmente pequeños agregados. Las partículas tienen dipolos magnéticos permanentes, por lo que con frecuencia los primeros agregados se encuentran en estructuras en forma de cadena con los momentos dipolares magnéticos alineados de extremo a extremo. Debido a las muchas partículas libres que ruedan sobre la superficie, los agregados experimentan frecuentes colisiones que rápidamente disuelven estos agregados tempranos. A medida que la amplitud del campo magnético disminuye y el sistema se “enfía”, los pequeños agregados se forman con mayor frecuencia y duran más tiempo. Por lo general, estos son agregados inestables en forma de cadena que incluyen dímeros y trímeros, y pequeñas estructuras en forma de anillo. Con menor frecuencia, se observa la formación de agregados más grandes. Como se señaló anteriormente, la estabilidad de los agregados aumenta a medida que aumenta el número de enlaces. La formación de agregados en forma de anillo y en forma de disco es menos común que los agregados en forma de cadena. Sin embargo, una vez que se forman estas estructuras más compactas, su estabilidad es mayor que la de un agregado lineal del mismo tamaño. Además, las partículas gaseosas cercanas producen una presión efectiva hacia el agregado. La presión efectiva puede superar posibles interacciones repulsivas débiles entre partículas que pueden ocurrir si sus momentos dipolares magnéticos permanentes se orientan de manera repulsiva. A medida que el sistema se “enfía” (forzamiento magnético oscilatorio más bajo), la energía cinética de las partículas disminuye y se forma un agregado desordenado estable. El límite del agregado fluctúa; las partículas se unen rápidamente al límite y otras partículas se evaporan desde el límite. Incluso las partículas que quedan en el borde del agregado se reorganizan debido a los golpes de las partículas libres. El crecimiento ocurre cuando se unen más partículas que las que abandonan el borde. Dentro del agregado, las partículas con cuatro o más enlaces ocasionalmente se reorganizan para tener seis vecinos. Se considera que el núcleo cristalino se forma cuando existe una subestructura con ordenamiento hexagonal ($\psi'_6 \approx 1$) dentro del agregado estable. Por lo tanto, el núcleo es un agregado, y tiene al menos una subestructura con orden hexagonal rodeado de partículas en una configuración desordenada.

Es razonable considerar el crecimiento adicional del agregado como un proceso de cristalización. Se observa que, por un tiempo, el interior está ordenado y el límite es un poco más desordenado; pero después de un cierto tamaño, el agregado está completamente ordenado como se muestra en la Figura 3.8 (b). La Figura 3.8 también muestra que un mayor crecimiento del agregado en tamaño [Fig. 3.8 (a)] no influye en

el orden [Fig. 3.8 (b)]. El agregado crece o se contrae por las partículas del perímetro. Una partícula de perímetro con un solo vecino es más susceptible a evaporarse. En cambio, una partícula en el perímetro con un mayor número de contactos de fricción es más estable; las ubicaciones donde son posibles más contactos de fricción son, por lo tanto, buenas ubicaciones para que una nueva partícula se una al grupo. Este mecanismo favorece el crecimiento en las regiones cóncavas de la superficie.

La Figura 3.9 muestra que a medida que el agregado crece, aumenta el número medio de vecinos N_B . En parte, esto se debe a un efecto geométrico: las partículas límite tienen menos vecinas que las partículas interiores y un grupo más grande tiene una proporción mayor de partículas interiores a partículas límite. Es decir, un clúster con radio de tamaño R tiene partículas interiores $\sim R^2$ y partículas perimetrales $\sim 2R$. Por tanto, la relación de partículas interiores a partículas límite se escala como $\sim R$. Esto significa que a medida que aumenta R , naturalmente el número promedio de vecinos del grupo será dominado por las partículas interiores con su N_B más grande. La Figura 3.11 muestra que también las propias partículas interiores se reorganizan y aumentan su N_B , incrementando aún más el N_B promediado por el agregado. Este reordenamiento interno ocurre porque las partículas están en posiciones de energía mínima cuando están en una red hexagonal.

En la teoría clásica de la nucleación, la formación de un núcleo y el crecimiento posterior de la fase cristalina se describe a continuación. El proceso comienza con una solución sobresaturada de los reactivos. Las fluctuaciones espontáneas de la concentración de partículas impulsan la formación de un pequeño agregado ordenado. Este agregado, dependiendo del balance de energía libre y su tamaño, podría tener más probabilidades de encogerse o crecer dependiendo de su tamaño. El tamaño crítico se define como el tamaño tal que la probabilidad de contracción es igual a la probabilidad de crecimiento. Para agregados mayores que el tamaño crítico, la tendencia es que el agregado continúe creciendo y eventualmente forme un cristal. Es importante destacar que la estructura del núcleo crítico es la misma que la estructura del cristal. Por el contrario, en las teorías no clásicas se propone que un núcleo se puede formar a partir de un agregado amorfo que eventualmente evoluciona hacia un núcleo ordenado, es decir, la formación del núcleo ocurre en al menos dos pasos. El concepto es que la formación de un núcleo amorfo es más fácil que la formación de un núcleo ordenado. Estas propuestas están respaldadas por evidencia indirecta; ya que es un desafío obtener información a nivel de partículas sobre el proceso de nucleación. En el sistema, los experimentos demostraron que el proceso inicial comienza con un agregado amorfo, pero bastante estable que aumenta de tamaño y se ordena con el tiempo. Las Figuras 3.8 y 3.10 muestran esta formación de núcleo de dos pasos. El ordenamiento

generalmente comienza en el interior del agregado. Una vez que el interior del agregado está ordenado hexagonalmente, el crecimiento del límite del agregado sigue siendo desordenado. Las partículas en una configuración desordenada evolucionan hacia una configuración ordenada por las colisiones de las partículas circundantes. Por lo tanto, se tiene evidencia experimental que respalda la nucleación no clásica. Después de cierto tamaño, el cristal crece en un proceso ordenado como el descrito por una teoría clásica de nucleación. Esta es generalmente una etapa tardía del experimento donde hay menos partículas gaseosas.

Esta sección se centró en el análisis de los resultados de tres experimentos (E1, E2, E3). Pero se realizaron un total de 17 experimentos. Incluyendo E1 y E3, 11 de los 17 experimentos muestran un proceso de nucleación de dos pasos, y los seis restantes (incluido E2) tienen un proceso de nucleación de un solo paso.

Capítulo 4

EFECTO DE UN POTENCIAL PARABÓLICO SOBRE EL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN

Previamente, en el Capítulo 3, se encontraron y analizaron las condiciones en que se forman núcleos de cristalización en un sistema de partículas magnéticas asentadas sobre una superficie cóncava. Se demostró que, en el sistema la nucleación no sigue el proceso descrito por la teoría clásica de nucleación, sino que ocurre en al menos dos pasos. Al inicio se forma un agregado desordenado de partículas que en una segunda etapa se ordena así mismo para dar origen al núcleo, que crece hasta convertirse en un cristal. Los experimentos se efectuaron en una lente bicóncava de -250 mm de distancia focal. Debido a la curvatura de la superficie, las partículas experimentan el efecto de la gravedad que las obliga a moverse hacia el centro de la lente. Así, el movimiento es más complejo que en un plano y depende no sólo de la frecuencia y amplitud del campo magnético sino también de la posición de la partícula con respecto al centro de la superficie. Para generar orden cristalino el sistema se somete a un enfriamiento lento, que lleva a las partículas a tomar sus posiciones de mínima energía.

En este Capítulo ahora interesa estudiar el efecto del potencial parabólico sobre el proceso de cristalización. Se esperan cambios tanto en la formación del núcleo como en el crecimiento cristalino, al incrementar o disminuir el efecto del potencial gravitatorio a través de la curvatura de la lente. Se realizaron tres repeticiones de los experimentos por cada lente para obtener un promedio. Los datos que corresponden a cada curvatura se identificaron con las siguientes etiquetas F_1 para la lente de -100mm fl , F_2 para la lente de -125mm fl , F_3 para la lente de -150mm fl , F_4 para la lente de -200mm fl y F_5 para la lente de -250mm fl .

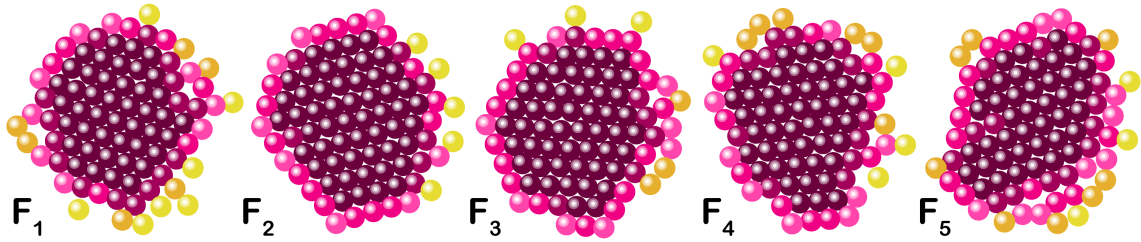


Figura 4.1: Configuración que adoptan las partículas al finalizar el experimento en cada una de las lentes.

Durante el desarrollo experimental (detallado en el Capítulo 2), se observó que las estructuras obtenidas al final del enfriamiento son muy similares entre sí (ver Figura 4.1). Es decir, al final de cada experimento las partículas adquirieron un arreglo hexagonal compacto. Sin embargo, se pueden apreciar defectos como límites de borde (referido a las partículas que no se ordenaron por completo en la frontera), vacancias y dislocaciones en menor grado.

La distancia focal (fl por sus siglas en inglés) mide la longitud entre el centro óptico de la lente y el foco. A mayor distancia focal, menor la curvatura y por lo tanto menor el efecto gravitatorio sobre las partículas. Así que, en la lente con mayor curvatura (que es la de -100 mm fl) las partículas poseen una mayor atracción al centro del contenedor. En los experimentos donde se uso esta lente, se observó una agregación repentina de partículas en el centro de la lente. Esta observación contrasta con lo que sucede en la lente de -250 mm fl , donde las partículas al inicio del enfriamiento se distribuyeron por toda la superficie y se agregaron poco a poco al ir disminuyendo la amplitud del campo magnético. Los resultados de todos los experimentos se caracterizaron tanto dinámica como estructuralmente. Para la caracterización estructural se emplearon el parámetro de orden orientacional ψ_6 , el número de coordinación N_B , la función de distribución radial $g(r)$ y la dimensión fractal F_D . En el caso de la caracterización dinámica se usó el desplazamiento cuadrático medio MSD y coeficiente de difusión D . La obtención de dichos parámetros se detalla en el Capítulo 2, en la sección de metodología teórica.

4.1. Caracterización estructural del sistema

El parámetro orientacional de orden 6 permite determinar en qué medida una configuración de partículas se aproxima a la simetría hexagonal. Si el valor promedio de ψ_6 se acerca a la unidad, significa que las partículas han conformado un arreglo hexagonal. Por el contrario, si el promedio se aleja de la unidad, entonces se trata

de una configuración amorfa. Para el cálculo de este parámetro se tomó un cuadro cada 1.66 segundos. Al graficar el promedio de ψ_6 [Figura 4.2 (a)] para cada una de las curvaturas utilizadas, se observa como al inicio del enfriamiento (66 G) los valores son más dispersos y oscilan entre 0.35 y 0.6. Al ir disminuyendo el campo magnético el promedio del parámetro orientacional se aproxima a la unidad. El valor más alto al que llega el sistema es aproximadamente 0.9 ya que las partículas no formaron una estructura cristalina en su totalidad, como se aprecia en la Figura 4.1. La lente de -100 mm de distancia focal (F_1) tiene mayor curvatura, por lo tanto desde el comienzo del enfriamiento las partículas se agregaron en el centro, en una configuración amorfa, y luego el crecimiento del agregado sucedió de manera lineal. En las siguientes lentes (F_2 y F_3) el comportamiento de las curvas es similar entre sí. Al inicio las partículas se desplazan libremente por la superficie y los valores del parámetro ψ_6 están por debajo de 0.5. Alrededor de 60 G se observa un incremento lineal de ψ_6 hasta llegar a 0.85, donde las partículas han tomado posiciones de mínima energía (35 G). En las lentes con menor curvatura (F_4 y F_5), al inicio del enfriamiento las partículas poseen más libertad de movimiento por lo tanto su difusión es mayor, por lo que la agregación comienza por debajo de los 50 G, y el promedio del parámetro de orden orientacional se localiza por debajo de 0.4. Una vez que el aglomerado central es estable, los valores ($\bar{\psi}_6$) empiezan a aumentar indicando que las partículas han conseguido un arreglo ordenado, alrededor de los 33 G.

Se pueden observar variaciones en cuanto a los valores del promedio del parámetro orientacional de orden 6 en las estructuras finales, ya que aunque el arreglo final en cada una de las lentes es de tipo hexagonal compacto, las partículas de los bordes no tuvieron la oportunidad de tomar sus posiciones de mínima energía, como se observa en la Figura 4.2. Al comparar el promedio de ψ_6 de las configuraciones obtenidas al final del enfriamiento [Fig. 4.2 (b)], se aprecia como las lentes de -125 y -150 mm *fl* produjeron estructuras con arreglos más compactos y con menos defectos de borde. Esto se adjudica a que en la lente con mayor curvatura (F_1) el potencial parabólico produce una gran atracción de las partículas al centro de la superficie. En estas condiciones, el proceso de agregación ocurre con mayor rapidez, provocando que las partículas externas no tengan el tiempo suficiente para adquirir posiciones ordenadas. En el caso de las curvaturas intermedias (F_2 y F_3), el enfriamiento ocurre mas lento debido a la menor atracción gravitacional. Entonces hay más apertura espacial y temporal para que las partículas puedan explorar sus posiciones de mínima energía y formar arreglos más compactos. En cuanto a las lentes de menor curvatura (F_4 y F_5), el ordenamiento sucede en mayor tiempo ya que el efecto de atracción al centro de la lente disminuye. Por lo tanto, la agregación tarda aun más en ocurrir, y al final las partículas ya no tienen la energía suficiente como para ordenarse formando defectos de borde.

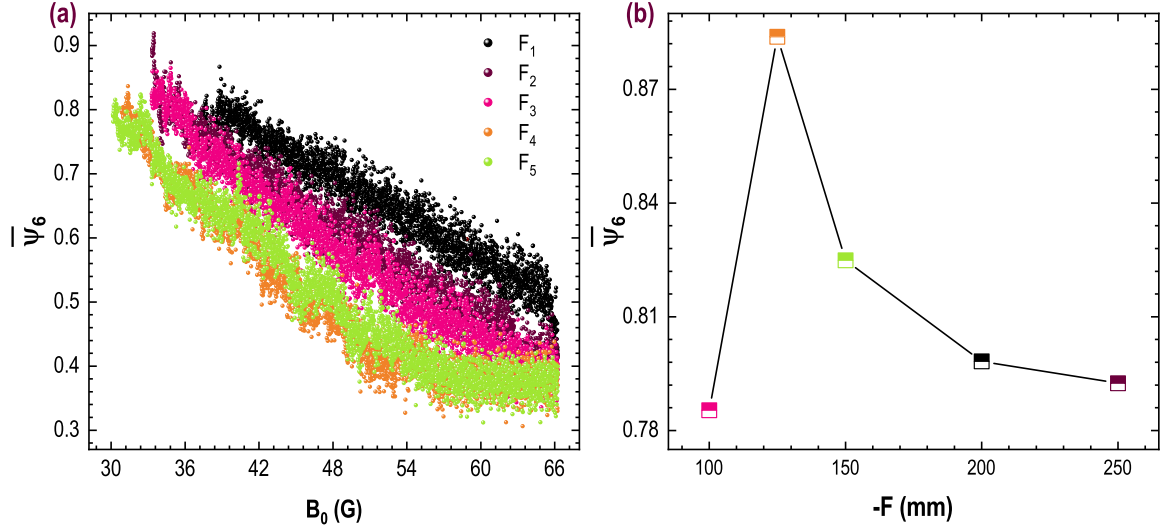


Figura 4.2: (a) Promedio del parámetro orientacional de sexto orden en función del campo magnético para cada una de las lentes. (b) Valores de $(\bar{\psi}_6)$ de las configuraciones finales de las partículas en cada una de las lentes.

Se determinó el número de “enlaces” N_B o número de coordinación, que es el número de los vecinos más cercanos dados por la triangulación de Delanuy localizados a una distancia menor a 1.1σ . El valor medio del número de coordinación tiene una tendencia muy similar al de ψ_6 . Se observa que al inicio del experimento el número de vecinos cercanos y en contacto con una determinada partícula es casi nulo para las lentes con menor curvatura (F_4 y F_5). El número de enlaces va incrementado al disminuir la distancia focal ya que el potencial gravitatorio es mayor y por tanto la interacción entre las partículas es mayor. Para las lentes F_2 y F_3 desde el inicio del enfriamiento hay más de un enlace entre las partículas. Así que como era de esperarse, en el caso de la lente de -100 mm de distancia focal el promedio de N_B supera a los dos vecinos. Al descender aún más la energía efectiva del sistema, las distancia entre las partículas es menor y el número de enlaces incrementa con el tiempo. Se espera que en un arreglo hexagonal compacto el número de coordinación de cada partícula sea de 6. Sin embargo, al calcularse el promedio de enlaces se incluyen las partículas externas, las cuales tienen de 2 a 3 vecinos, por lo que en promedio el mayor número de enlaces es de 5.

Se graficó el número de partículas que forman parte del agregado contra el tiempo, es decir solo se consideraron las partículas que están en contacto y se excluyeron las restantes [ver Figura 4.4 (a)]. Se observa que una vez que se forma el agregado inicial, las partículas continúan adhiriéndose y el crecimiento del agregado es casi constante. Sin embargo, hay diferencias notables en el crecimiento de los agregados en cada una

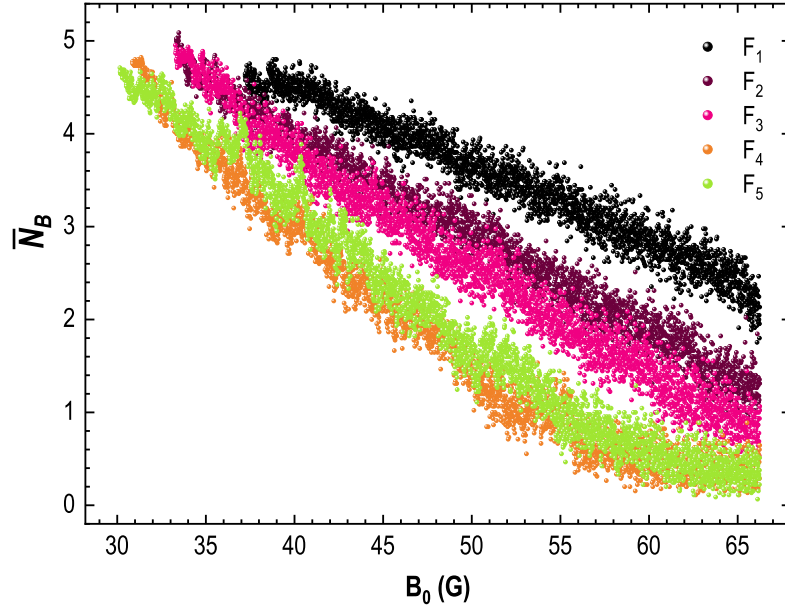


Figura 4.3: Promedio del número de vecinos enlazados N_B en función del campo magnético.

de las lentes. Al ajustarse una recta a las curvas de crecimiento, puede verse que la pendiente obtenida del ajuste, incrementa al disminuir la curvatura [Fig. 4.4 (b)]. La gráfica muestra una dependencia entre el valor de la pendiente y la rapidez con que las partículas se ordenan. Entre menor es el valor absoluto de la pendiente el proceso de cristalización ocurre en menor tiempo. Esto se debe a que, en los experimentos con lentes de mayor curvatura el potencial parabólico facilita la acumulación de las partículas en el centro de la superficie, lo que acelera la agregación y el posterior ordenamiento cristalino. Al disminuir la curvatura de las lentes, el agregado central se conforma con menos partículas y crece con lentitud. Para las lentes de -200 y -250 mm fl , la atracción entre las partículas es mínima cuando inicia el experimento y estas se desplazan aleatoriamente por toda el área de observación. Entonces, la agregación sucede mas tarde, cuando la temperatura ya ha descendido lo suficiente. Por ello en la gráfica, las dos últimas curvas inician unos segundos después y la intersección con el eje Y de la recta ajustada tiene valores negativos [Fig. 4.4 (c)].

Los resultados del Capítulo anterior demostraron que en el sistema granular estudiado, la formación del núcleo sucedió en 2 pasos. Esto significa que, primero se formó un agregado desordenado de partículas que en un segundo paso se ordenó en un arreglo hexagonal compacto, debido en gran parte a las colisiones de las partículas externas. Este mismo comportamiento se observó durante el desarrollo de los experimentos de cristalización con diferentes curvaturas. Sin embargo, el desarrollo

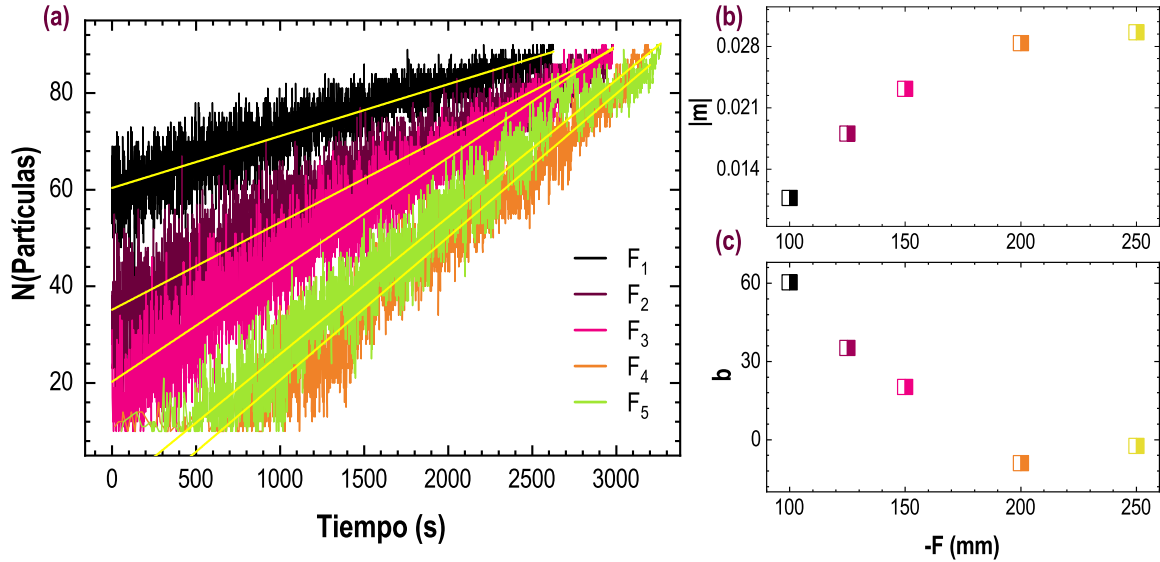


Figura 4.4: (a) Número de partículas que forman parte del agregado, se realizó un ajuste lineal a cada una de las curvas de crecimiento. (b) Pendiente del ajuste lineal. (c) Intersección del ajuste con el eje y .

del núcleo fue de manera muy particular en cada lente. De hecho, en algunos casos la nucleación en 2 pasos se aprecia con mayor claridad. La siguiente gráfica muestra el promedio del número de enlaces N_B de las partículas que forman parte del agregado central (Fig. 4.5). Para realizar el cálculo se analizaron 600 segundos de video a partir de la formación del agregado inicial; por cada segundo de vídeo se utilizó una imagen para la caracterización estructural. Se puede apreciar que la agrupación de las partículas sucedió a diferentes tiempos en cada lente como se mencionó en los apartados anteriores. En la lente F_1 , las partículas se aglomeraron desde el inicio del enfriamiento con un promedio de N_B mayor a 2.5. En los siguientes 70 s, la media de enlaces aumentó hasta llegar a los 3.5 e incrementó ligeramente en los segundos restantes. En las siguientes dos curvaturas, de -125 y -150 mm fl , el comportamiento del promedio de enlaces es muy similar entre sí, iniciando con un promedio de 2.4 y manteniéndose constante durante 200 s. Posteriormente, en los próximos 200 s, sucede un aumento en las interacciones de las partículas hasta alcanzar un número de coordinación de 3.5, el cual se mantiene constante. En las dos curvaturas restantes (F_4 y F_5), el promedio de contactos entre las partículas fue menor de 1.8 y después de 60 s el promedio de N_B llegó a 3. A partir de aquí, hay un periodo donde el número de interacciones disminuye e incrementa continuamente, hasta que pasados los 400 s el promedio de N_B superó los 3.5 enlaces. En este momento, ya se ha consolidado el núcleo en una configuración hexagonal compacta. En la parte derecha del gráfico, se muestra una barra de colores que indica la temperatura a la cual se encuentra

el sistema y puede verse que una mayor curvatura favorece la nucleación, incluso a altas temperaturas. De manera general, se aprecia que el proceso está dividido en tres regiones (representadas por diferentes tonalidades). En un primer momento, aparece un conglomerado de partículas que ha superado las condiciones críticas para no ser destruido por las fluctuaciones térmicas. Después, con el descenso de la temperatura, este agregado comienza a ordenarse. En un tercer momento se forma un núcleo cristalino. La evolución de estas tres regiones es distinta según el nivel de concavidad de la superficie. Entre mayor es el potencial gravitatorio, más fácil es para las partículas agregarse y ordenarse. Entonces, el proceso de agregación en dos pasos es visible desde el inicio y culmina a temperaturas más altas. Esta dinámica contrasta con lo que sucede en las lentes con menor curvatura, en donde la agregación ocurre en mayor tiempo y la estabilización del núcleo en dos etapas se produce con lentitud.

Otra importante observación acerca de la formación del núcleo, es la configuración que adoptan las partículas según la curvatura utilizada. Al aumentar el efecto gravitatorio las partículas tienen mayor tendencia a estar en contacto, la interacción entre ellas es mayor y forman un aglomerado con una morfología muy cercana a la circular. Sin embargo, si la superficie se acerca a un plano, la agregación inicial es ramificada debido a las que interacciones dipolares entre las partículas favorece la formación de cadenas. Una vez que el agregado consigue un tamaño considerable, las partículas adoptan su posición de mínima energía y las ramificaciones disminuyen. Se calculó el factor de empaquetamiento en regiones concéntricas, durante un periodo de 600 s a lo largo del proceso de nucleación [Fig. 4.6 (a)]. Como se mencionó en los apartados anteriores, el proceso de agregación inicial sucedió en tiempos diferentes en cada lente, por ello para compararlos se re-escaló el tiempo por medio de una translación, de tal forma que en el tiempo cero comienzan a agruparse las partículas en cada curvatura. Al obtenerse el factor de empaquetamiento, se observó que en la lente con menor distancia focal (F_1), la fracción de área ocupada por las partículas está entre 70 y 90%. Esto es muy evidente en la Figura 4.6 (b), donde se observa que el agregado posee un arreglo más compacto y una mayor circularidad. En las siguientes dos curvaturas (F_2 y F_3), los agregados ocupan una menor fracción de área, entre 60 y 85% y presentan morfologías más irregulares. En las últimas dos lentes, el factor de empaquetamiento es aún menor con valores de entre 45 y 85% y se aprecia que las partículas forman un agregado con ramificaciones.

Una vez que se ha formado el núcleo sigue la etapa de crecimiento, donde las partículas continúan agregándose hasta formar el cristal. Al igual que en el proceso descrito en el Capítulo anterior, se observa que el crecimiento no sucede en todas direcciones, si no que las partículas tienen espacios preferenciales para adherirse. Es

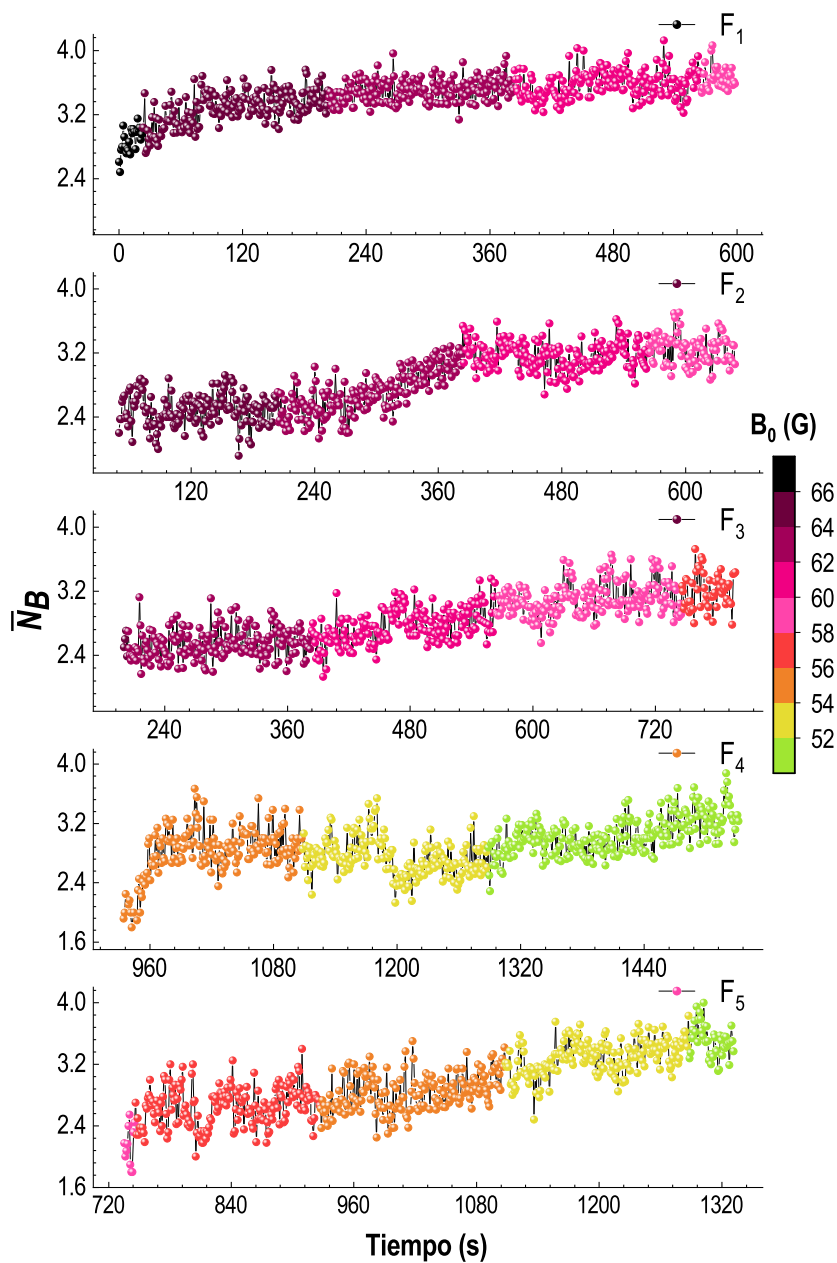


Figura 4.5: Número medio de enlaces N_B que tiene cada partícula, para este cálculo se tomaron en cuenta solo las partículas que forman parte del agregado inicial.

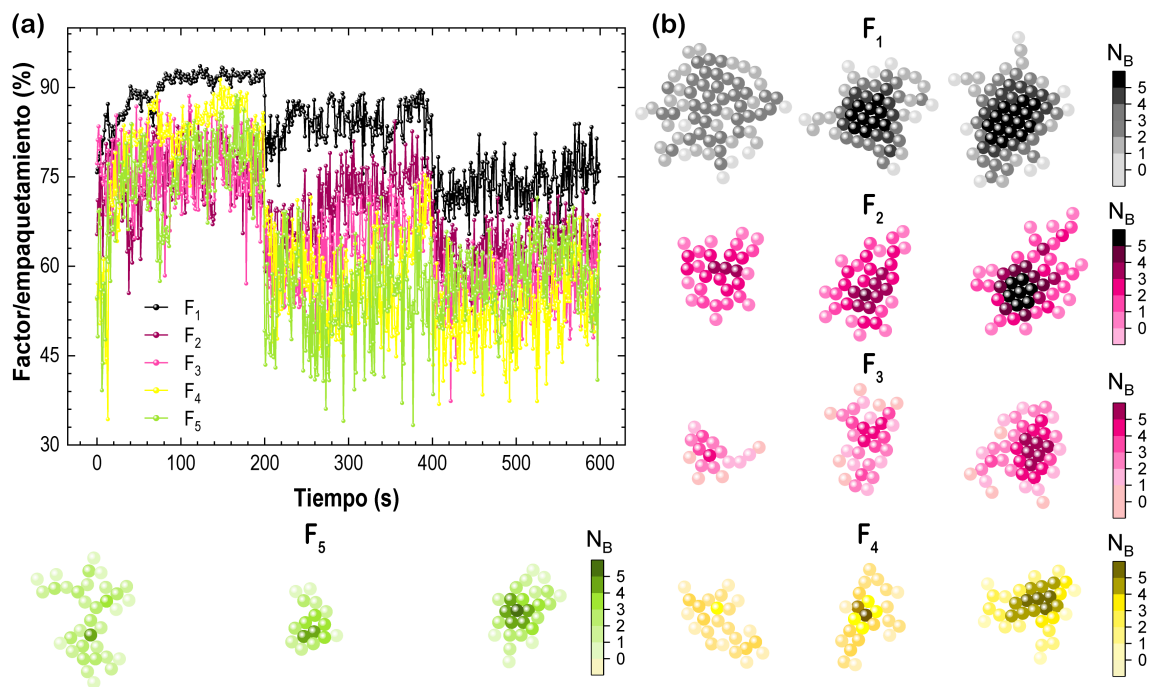


Figura 4.6: (a) Factor de empaquetamiento obtenido a partir de la fracción de área ocupada por las partículas que conforman el núcleo. Los resultados fueron igualados a tiempo 0 desde que inicia la agregación de las partículas en cada una de las lentes. (b) Evolución de los agregados obtenidos de las diferentes curvaturas a tres diferentes momentos de la nucleación ($t_1=0$ s, $t_2=300$ s y $t_3=600$ s). La intensidad del color indica el número de enlaces que tiene cada partícula, entre más intenso el color hay mayor número de vecinas cercanas.

decir, prefieren ocupar regiones cóncavas en lugar de regiones donde hay configuraciones lineales. Debido a las diferencias de potencial gravitacional inducido por las lentes, el crecimiento del cristal ocurre de manera distinta en cada curvatura. A altas temperaturas (66-50 G) las curvaturas pronunciadas incrementan la atracción de las partículas en el centro del contenedor formando estructuras con morfologías más circulares (Fig. 4.7). Al ir disminuyendo la curvatura, la fuerza gravitatoria también disminuye y la agregación de las partículas es más lenta, produciendo configuraciones ramificadas. Sin embargo, después de los 41 G los agregados tienen un tamaño y forma similar, y al final se obtienen estructuras hexagonales compactas en cada una de las lentes.

4.1.1. Dimensión fractal

El proceso de crecimiento se analizó por medio de la dimensión fractal (F_D por sus siglas en inglés) (Fig. 4.8), la cual se ha utilizado como una medida de aumento de la masa en un agregado y de cómo escala el crecimiento. Cuando la dimensión fractal se acerca a la unidad, se puede asociar con estructuras ramificadas, pero si los valores tienden a una dimensión cercana a 2, la configuración es más regular y por tanto la fractalidad disminuye. Se observa que en la lente de -100 mm de distancia focal los valores de dimensión fractal inician por arriba de 1.7 e incrementan al disminuir la temperatura. Al final alcanza un máximo de 1.86 cuando las partículas forman una estructura mas compacta. En las lentes F_2 y F_3 , la dimensión fractal es menor al inicio del enfriamiento alrededor de 1.7, debido a que las estructuras son menos regulares y en las orillas hay formaciones dendríticas. Alrededor de 1200 segundos, los valores son muy cercanos a los de la lente F_1 y continúan incrementando hasta alcanzar un valor de 1.88. En las siguientes dos curvaturas (F_4 y F_5), la medición de la dimensión fractal se realizó tiempo después de iniciados los experimentos debido a que en esa temperatura las partículas están en movimiento por toda la superficie y la agregación inicia tiempo después. Los valores son aún menores que en las lentes anteriores ya que los agregados poseen configuraciones ramificadas. Para tiempos mayores a 1800 s, los valores se igualan a los de las demás curvaturas llegando a 1.86 al final del enfriamiento. En la etapa final de los experimentos, la dimensión fractal es muy parecida entre cada una de las curvaturas a pesar de las diferencias en la evolución del proceso. Con valores por encima de 1.8 F_D , que indican mayor orden.

4.1.2. Función de distribución radial

La Figura 4.9 muestra la función de distribución radial $g(r)$, esta cantidad fue empleada como una medida de orden estructural. Se muestran los resultados a cuatro tiempos distintos durante el proceso de enfriamiento para cada una de las curvaturas.

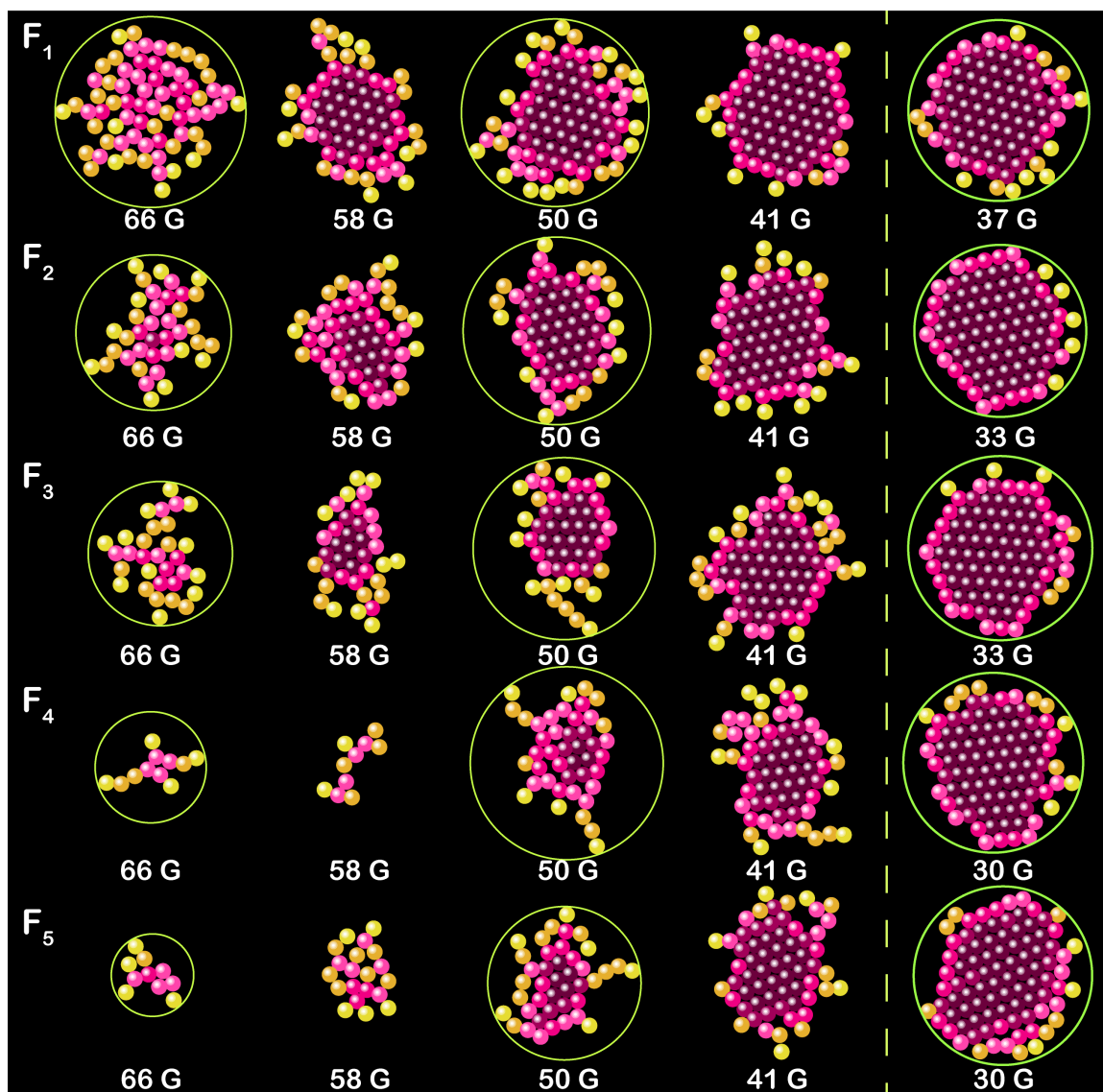


Figura 4.7: Crecimiento de los agregados a 5 diferentes temperaturas por cada una de las lentes empleadas. La comparación se realiza a la misma temperatura a excepción de los últimos arreglos que corresponden a las estructuras finales ya que el proceso tiene diferente duración, dependiendo de la lente utilizada.

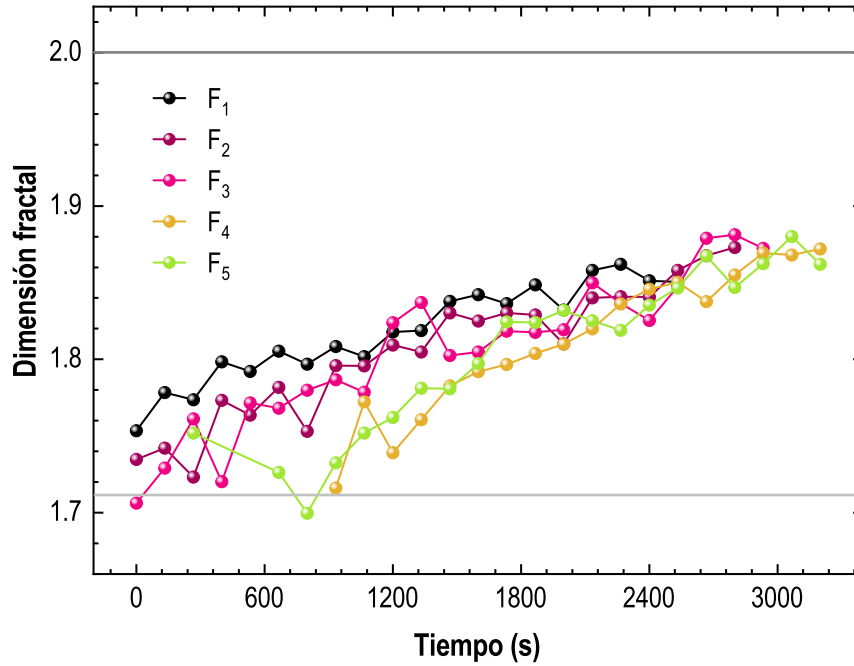


Figura 4.8: Dimensión fractal de los agregados a lo largo del enfriamiento para cada una de las lentes.

La primera gráfica [Fig. 4.9 (a)] corresponde al inicio del proceso, se observa un comportamiento general de las curvas de $g(r)$ parecido al de un líquido con un primer pico bien definido. Éste indica que hay interacción de al menos dos partículas y es más evidente para las lentes con mayor curvatura. La siguiente gráfica [Fig. 4.9 (b)] pertenece a la estructura de las partículas después de transcurridos 1000 s, en donde las curvas que corresponden a las lentes F_1 , F_2 y F_3 comienzan a formar picos con posiciones características de una transición al estado sólido. Sin embargo, para las lentes restantes el comportamiento de las curvas sigue siendo como el de un líquido. Después de 2000 s las curvas de $g(r)$ tienen una forma similar entre sí, con picos más definidos y pozos que tienden a cero [Fig. 4.9 (c)]. Aunque en las lentes que ejercen menor potencial gravitatorio este comportamiento se ve disminuido. La última gráfica [Fig. 4.9 (d)] se obtuvo de las estructuras finales descritas por las partículas. Se aprecia como todas las curvas de $g(r)$ poseen una forma muy similar, al igual que la posición de los picos.

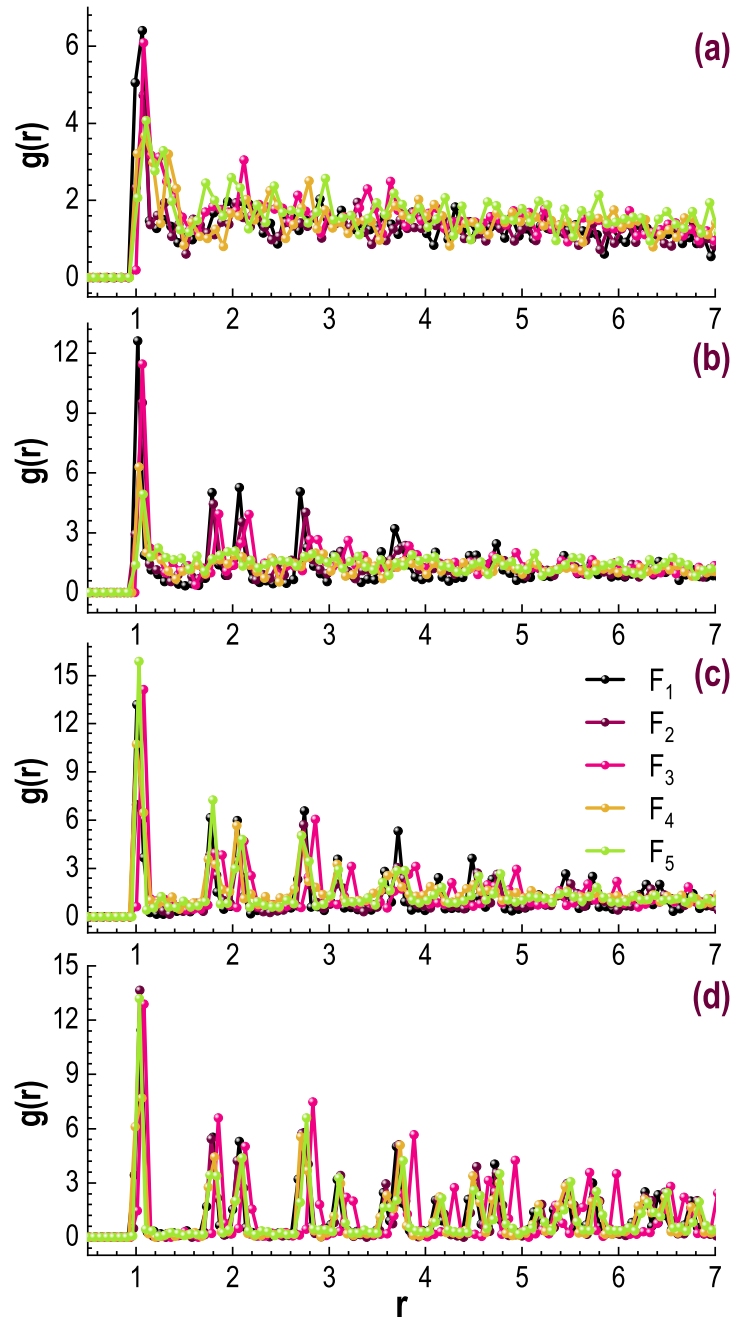


Figura 4.9: Función de distribución radial a 4 temperaturas durante el inicio (a), parte intermedia (b y c) y final del enfriamiento (d).

4.2. Caracterización dinámica del sistema

La caracterización dinámica del sistema complementa la información ofrecida por la caracterización estructural. Ésta permite analizar la dinámica mostrada por las partículas durante el proceso de enfriamiento. La influencia del potencial parabólico debido a las distintas curvaturas funciona como un confinamiento modulado por fuerzas gravitacionales. La atracción de las partículas hacia el centro del contenedor limita su difusión. Dependiendo de la curvatura de las lentes, el ordenamiento ocurre a diferentes rapidezces. Se observa una diferencia de 600 s entre los experimentos realizados en la lente de menor y la de mayor curvatura. El área cubierta por las partículas dependiendo del radio de curvatura, se aprecia con mayor claridad en la Figura 6.7. Ahí se muestran las trayectorias seguidas por las partículas a lo largo de ventanas temporales de 4.16 segundos durante el inicio (66 G), etapa intermedia (44 G) y final del enfriamiento (33 G). En las lentes con mayor concavidad el efecto de la curvatura se manifiesta como un arresto en la parte central de la superficie. En los bordes hay mayor libertad de movimiento y las trayectorias observadas son curvadas. Al disminuir la curvatura, el efecto gravitacional es menor y las trayectorias son más largas, debido a que las partículas pueden desplazarse ampliamente por toda el área de observación. La Figura 4.11 muestra el radio efectivo (R_E) del área en donde se dispersan las partículas. Se calculó cómo el promedio de la distancia media entre cada partícula y el centro de masa instantáneo del sistema. Se observa una diferencia considerable entre el radio de difusión correspondiente a la lente de mayor curvatura, con respecto de la de menor. La lente de -100 mm de distancia focal posee el radio efectivo más pequeño y su valor no disminuye notablemente cuando desciende la temperatura, ya que las partículas tienen poco espacio para desplazarse. El R_E para las siguientes curvaturas (F_2 y F_3) es mayor y termina en el mismo punto que la de -100 mm fl. El mayor radio efectivo es para las lentes F_4 y F_5 , se observa como los valores son más grandes ya que las partículas pueden desplazarse con mayor facilidad. Sin embargo, al final del enfriamiento el radio efectivo es muy parecido en cada una de las lentes, ya que las partículas se ordenan en una configuración compacta.

4.2.1. Desplazamiento cuadrático medio

Se determinó el desplazamiento cuadrático medio para 10 ventanas temporales de 4.16 s distribuidas a lo largo de todo el proceso de enfriamiento. La siguiente gráfica (Fig. 4.12) muestra el MSD durante la etapa inicial, intermedia y final del experimento (66, 44, 33 G). Las curvas muestran que el comportamiento de las partículas es difusivo, excepto en los primeros seis puntos. Se observa que la pendiente es mayor para las lentes con menor curvatura. Al disminuir el campo magnético la difusividad también lo hace y los valores del MSD se acercan a cero, es decir, la temperatura

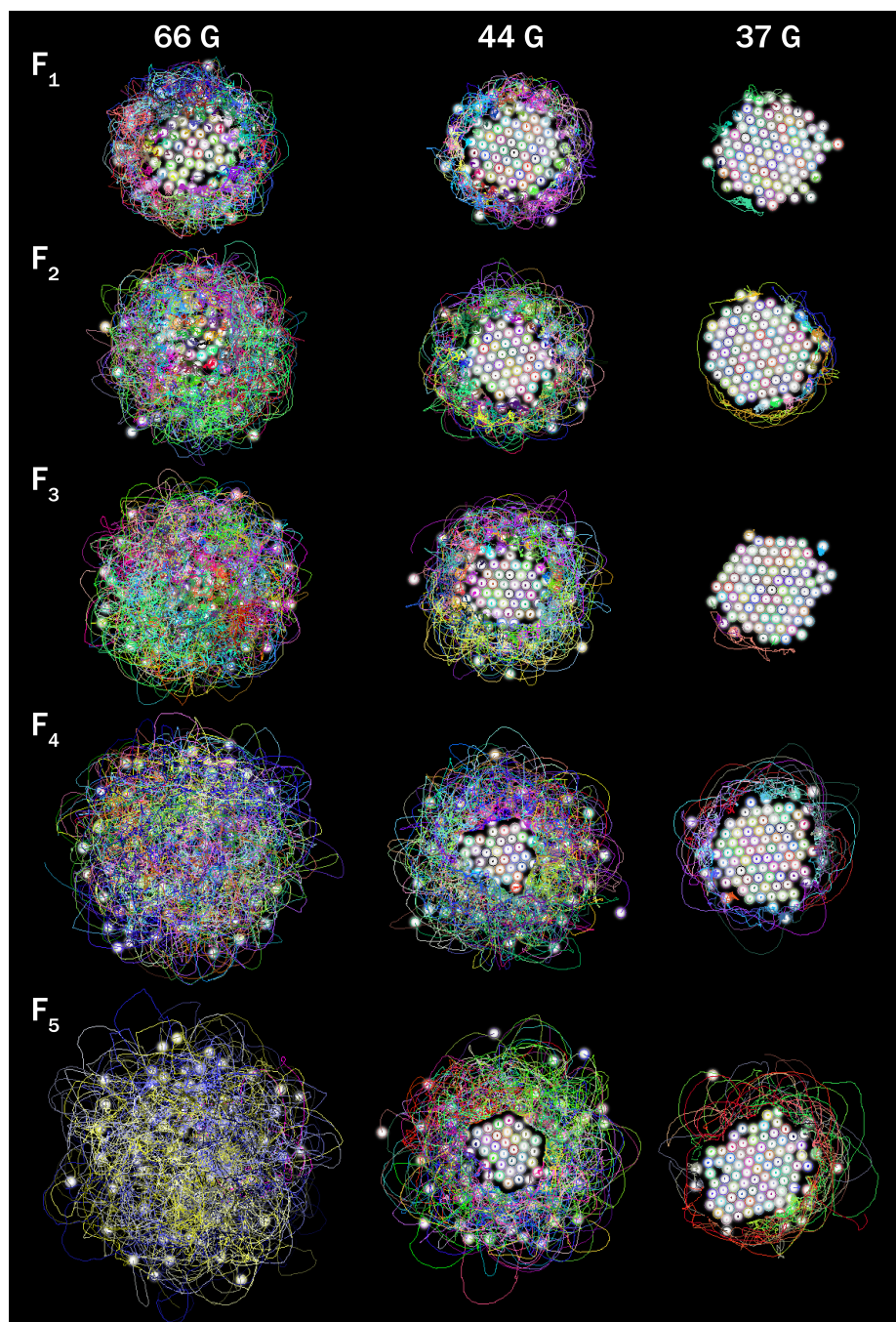


Figura 4.10: Trayectorias descritas por las partículas en tres etapas del enfriamiento (66 G, 44 G y 33 G), calculadas para cada una de las lentes.

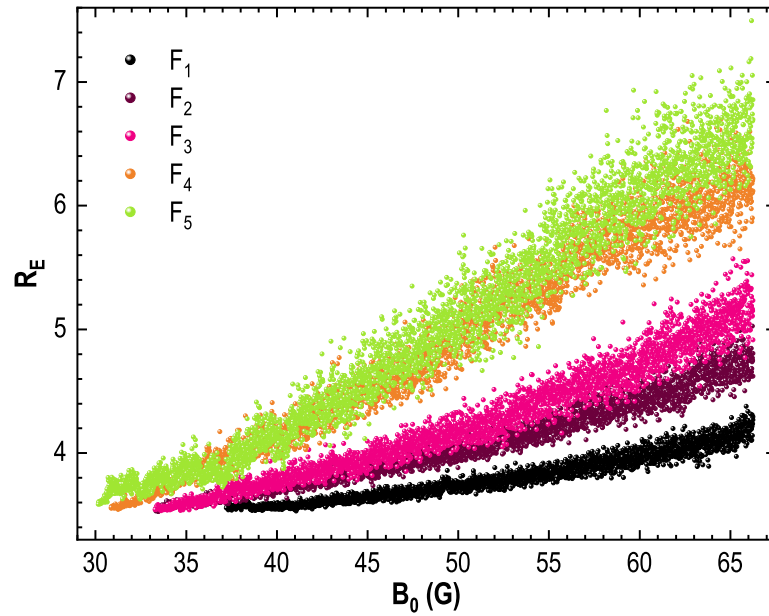


Figura 4.11: Radio efectivo del sistema en cada cuadro en función del campo magnético, en unidades del diámetro de partícula σ .

efectiva disminuye en la misma medida que lo hace el campo magnético. Esto es más evidente en la gráfica de coeficiente de difusión (Fig. 4.13), el cual se determinó a partir de un $\frac{1}{4}$ de la pendiente del ajuste lineal realizado al MSD . El coeficiente de difusión es mayor al inicio de los enfriamientos, cuando el sistema se encuentra a altas temperaturas. Al disminuir la temperatura, las partículas comienzan a agregarse y los valores del coeficiente de difusión comienzan a descender. Además, se observa que la difusividad de las partículas es mayor para las lentes de menor curvatura comparada con las de mayor. Al final los valores del coeficiente concurren en el mismo punto cuando las partículas se han agregado.

De acuerdo a los resultados anteriores, las partículas muestran un comportamiento interesante con respecto a la curvatura de las lentes. Al aumentar el potencial parabólico, las partículas tienen más contacto y atracción entre ellas. Esto propicia la aglomeración temprana de las partículas, incluso a altas temperaturas. Por el contrario, si el efecto gravitatorio es menor, las partículas se distribuyen aleatoriamente por toda la superficie y las colisiones constantes dificultan la agregación. En este caso, es necesario que la temperatura efectiva disminuya hasta cierto punto, para que la difusividad sea menor y se pueda formar el núcleo. Un aspecto interesante es que a pesar de que la estructura final es muy parecida en cada una de las lentes (arreglo hexagonal compacto), la formación del núcleo no ocurrió de la misma manera. La

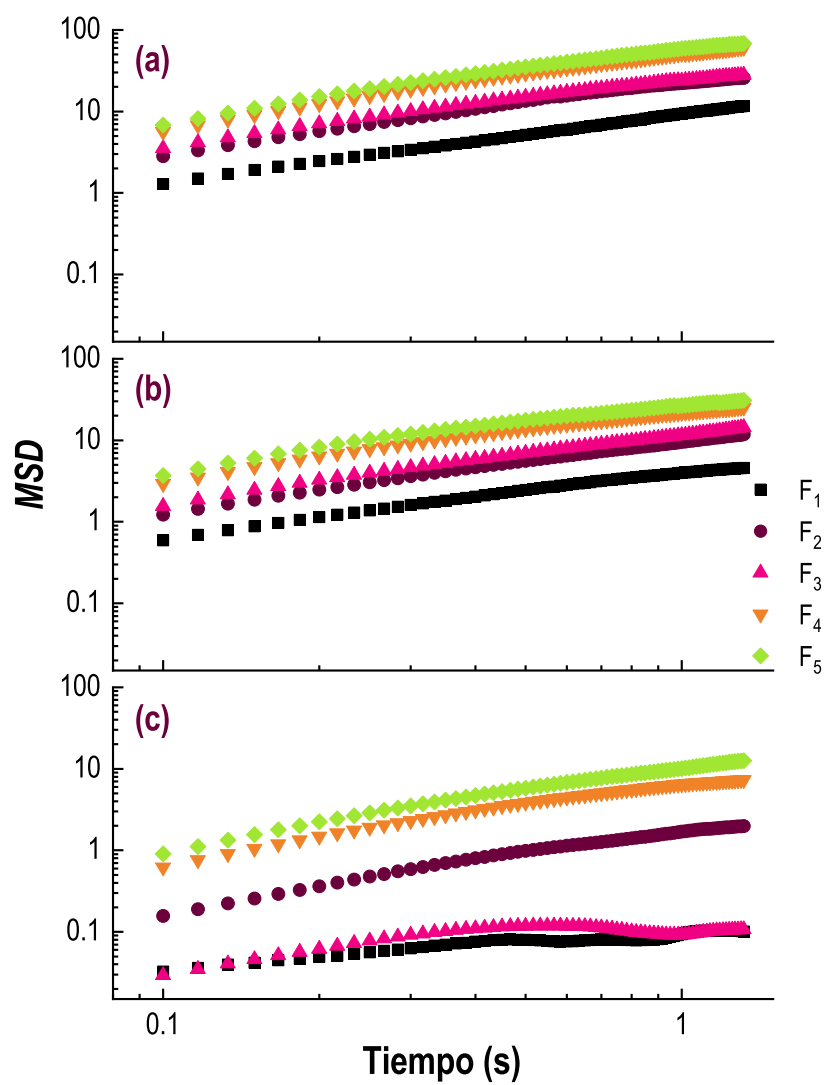


Figura 4.12: Desplazamiento cuadrático medio para tres etapas del enfriamiento (a=66 G, b=44 G y c=33 G) obtenidas a partir de las trayectorias descritas por las partículas durante 4.16 s).

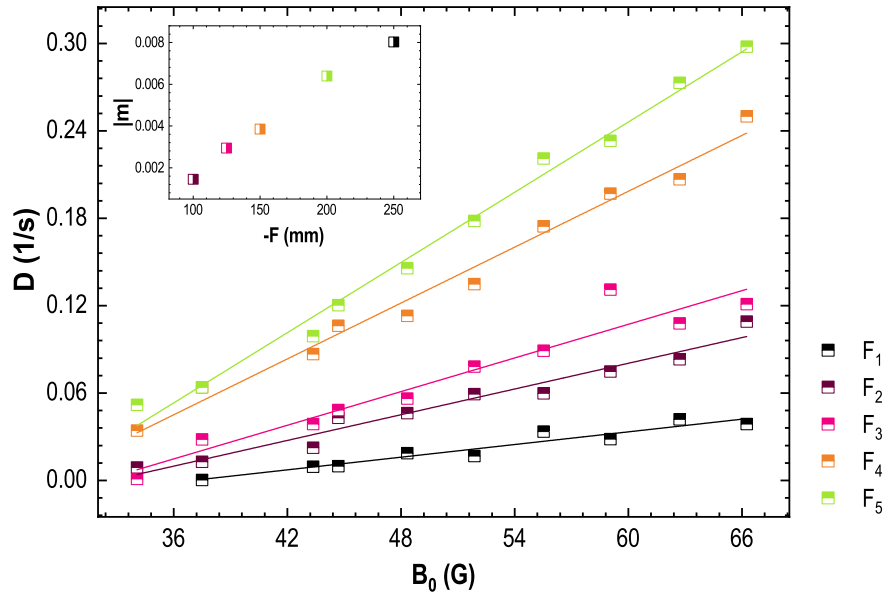


Figura 4.13: Coeficiente de difusión (D) medido a lo largo del enfriamiento en ventanas temporales de 4.16 s. El recuadro muestra la pendiente del ajuste lineal de las curvas en D

agregación inicial estuvo determinada por la curvatura del contenedor. En las superficies con mayor efecto gravitatorio la agregación sucedió rápidamente formándose estructuras desordenadas que en segundo paso se ordenaron. Esto no fue así para las superficies con menor curvatura, donde la agregación fue más lenta con formas dendríticas producidas por las interacciones dipolares, que en una segunda etapa fueron disminuyendo para formar un núcleo ordenado. Es decir, que cuando el efecto del potencial gravitatorio era menor, el proceso de nucleación tuvo que ocurrir con mayor lentitud para facilitar el orden. Como se describe en la teoría no clásica de nucleación, al desarrollarse el proceso en dos etapas, la energía necesaria para superar las condiciones críticas es menor y se puede formar un centro de nucleación.

En todos los casos las partículas se acercan a un arreglo ordenado al descender la temperatura. De forma por demás interesante, al llegar a los 40 G, las estructuras de cada una de las lentes tenían un tamaño y forma similar y a partir de ahí el crecimiento resultó ser muy semejante. Las partículas restantes se van agregando de forma individual. El tiempo que tardó el sistema en ordenarse en cada uno de los sistemas dependió de la curvatura. En la lente de -100 mm fl (44 min) y en la lente de menor curvatura -250 mm fl (54 min).

Capítulo 5

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN A TRAVÉS DE UN ENFRIAMIENTO ESCALONADO EN GRANDES PASOS

En los Capítulos anteriores se estudió el proceso de cristalización bajo un enfriamiento lineal. En particular se examinó en detalle la formación del núcleo (Capítulo 3). Se demostró que el núcleo se originaba a partir de un agregado desordenado de partículas que en un segundo paso se reordenaba. Con ello se obtuvo evidencia experimental que respalda una de las teorías no clásicas de nucleación, a saber, la teoría de nucleación en dos pasos [19]. En el siguiente Capítulo (4) se estudió nuevamente la cristalización, pero empleando superficies con diferentes curvaturas. Se observó que, al aumentar el potencial gravitatorio las partículas tienen más contacto y atracción entre ellas. Esto propicia la aglomeración temprana de las partículas incluso a altas temperaturas. Cuando el efecto gravitatorio de la superficie disminuyó, las partículas se distribuyeron aleatoriamente y las colisiones constantes dificultaron la agregación. Por ello, la temperatura efectiva debió llegar a un valor más bajo para disminuir la energía cinética de las partículas y conseguir la formación del núcleo. En ambos capítulos se utilizó un enfriamiento lento, disminuyendo la intensidad del campo magnético a una razón de 0.02 G/s. Este gradiente de enfriamiento fue encontrado en un trabajo anterior, donde se estudió el proceso de solidificación empleándose diferentes razones de enfriamiento [19]. Los resultados demostraron que al disminuir lentamente la temperatura se conseguía un arreglo ordenado, mientras que si el enfriamiento era rápido, las partículas no lograban sus posiciones de mínima energía y las estructuras resultantes eran desordenadas. En este Capítulo se busca optimizar el proceso de

crystalización reconfigurando el protocolo de enfriamiento, con la finalidad de reducir el tiempo de cristalización. En lugar de que el enfriamiento sea lineal, se empleó un enfriamiento escalonado donde los cambios de temperatura son más grandes y el tiempo que pasa el sistema en una temperatura constante es mayor. Las especificaciones experimentales se detallan en el Capítulo 2, en la sección de metodología experimental.

5.1. Descripción del protocolo de enfriamiento

Se realizaron experimentos con distintas trayectorias de descenso de temperatura. Cada perfil de enfriamiento consiste en una secuencia escalonada de pasos con diferente altura y ancho (como el ilustrado en la Figura 2.5). En la Tabla 5.1, se pueden observar las diferentes condiciones en las que se desarrolló cada experimento. Para una disminución dada de la altura del paso (magnitud en la que disminuye el campo magnético, medida en Gauss), se obtiene una serie cambiando los valores del ancho de paso (tiempo en segundos en que la temperatura permanece constante).

Experimento	Alto-paso (G)	Ancho-paso (s)	Cristalizó (Si/No)	Duración del enfriamiento
E1	0.02	1	si	4691
E2	1.1	10	no	456
E3	1.1	20	si	875
E4	2.2	20	no	459
E5	2.2	30	si	719
E6	3.3	40	no	613
E7	3.3	50	si	683
E8	4.4	30	no	435
E9	4.4	60	si	688
E10	5.5	90	no	980
E11	5.5	120	si	1073
E12	6.6	150	no	1229
E13	6.6	180	si	1344
E14	7.7	180	no	1056
E15	7.7	210	si	1149
E16	8.8	210	no	1382
E17	8.8	240	si	1572

Tabla 5.1: Descripción de las trayectorias de enfriamiento empleadas en cada experimento.

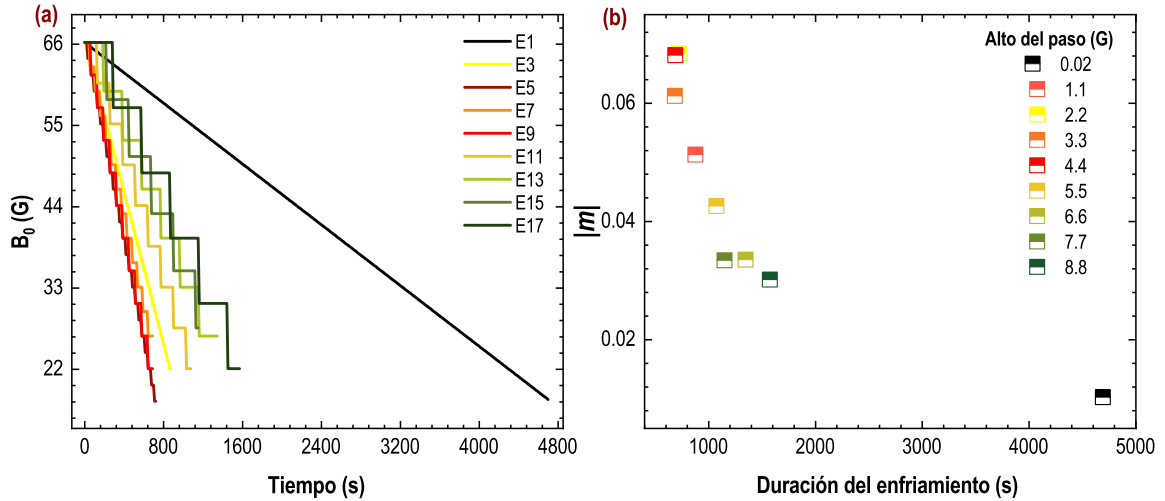


Figura 5.1: (a) Trayectorias de enfriamiento escalonado y enfriamiento lineal. (b) Valor absoluto de la pendiente de cada una de las trayectorias de enfriamiento.

De cada serie, se determinó el valor mínimo del ancho-paso en el que cristalizó el sistema. Graficando las trayectorias de los perfiles de enfriamiento donde el sistema consiguió cristalizar [ver Fig. 5.1 (a)], puede verse que, dependiendo de la altura del paso y el ancho de este, el tiempo total de cristalización es distinto para cada perfil. De igual manera se observan variaciones en la temperatura mínima necesaria para conseguir un arreglo cristalino. Comparando el tiempo de enfriamiento lineal con los enfriamientos escalonados, puede verse una notoria disminución del tiempo de procesamiento para estos últimos. Otra observación interesante es que, para los casos en donde la cristalización ocurrió con mayor rapidez, el valor absoluto de la pendiente es mayor [Fig. 5.1 (b)]. Los pasos de 2.2, 3.3 y 4.4 G alcanzaron una pendiente por encima de $|0.06|$ y lograron que el sistema cristalizara en $\approx 700s$. Comparados con la pendiente del enfriamiento lineal que alcanzó un valor cercano a $|0.01|$ y que consiguió la cristalización en 4600 s, se observa que el tiempo de cristalización se redujo a aproximadamente un sexto del tiempo del enfriamiento lineal. Lo que significa que, entre mayor sea el valor absoluto de la pendiente, la cristalización ocurrirá en menor tiempo.

En la Figura 5.2 (a) se muestra el ancho de paso en función de la altura del paso para los casos de tiempo mínimo de cristalización. Se observa que el comportamiento se ajusta bien a una función de crecimiento sigmoideal. De acuerdo con este ajuste, se aprecia un rango de valores en el alto de paso que presentan una pendiente mayor que para valores fuera de este rango. En la gráfica, se puede observar la definición de dos regiones, una que esta formada por las condiciones que aseguran la cristalización

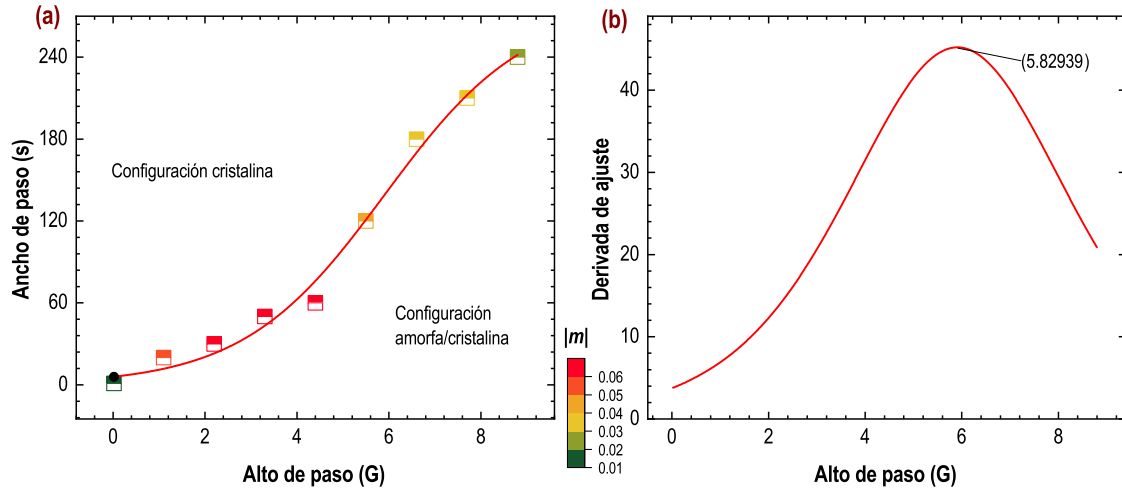


Figura 5.2: a) Ajuste de crecimiento sigmoideal sobre la curva de ancho del paso contra altura del paso. b) Derivada de ajuste de crecimiento sigmoideal, se indica el punto máximo relacionado con el valor óptimo de altura de paso.

y otra en la que las configuraciones finales son amorfas o mixtas. Considerando los resultados mostrados en la Figura 5.2 (b), donde se aprecia que entre mayor sea la pendiente, menor será el tiempo de cristalización, es posible encontrar la altura del paso para la cual el tiempo de cristalización es mínimo. Esto se determinó por medio de la derivada de la función de crecimiento sigmoideal [Fig. 5.2 (b)] que se ajusta a los datos de la Figura 5.2 (a). Se observa que hay un valor máximo de la pendiente en un paso de 5.83 G. Experimentalmente se encontró que la altura del paso óptima se encuentra alrededor 4.4 G. Aunque la concordancia no es perfecta, este gráfico muestra que existen condiciones óptimas para minimizar el tiempo de cristalización. Si la altura del paso es grande y el tiempo que la temperatura permanece constante es mayor, entonces el tiempo total del proceso necesariamente tiene que aumentar para reordenar el sistema. Cuando la altura del paso es menor, el ancho del paso también lo es, pero la cristalización ocurre en mayor tiempo ya que aumenta el número de ciclos para alcanzar el orden. En cambio, para condiciones de enfriamiento con valores intermedios de altura del paso y ancho del paso, también intermedios, se observa tiempos de cristalización menores.

La Figura 5.3, contrasta las configuraciones de las partículas a temperaturas similares comparando cuatro de las alturas de pasos donde el sistema cristalizó en menor tiempo. La cristalización depende principalmente de la intensidad del campo magnético. La formación del núcleo ocurre en el rango entre 50 G y 40 G. En este rango, la energía magnética es lo suficientemente baja para que las partículas exploren posiciones de mínima energía. Con el tiempo suficiente, podrían ordenarse en una estructura

compacta. De lo contrario, si no se mantienen las condiciones energéticas durante el tiempo adecuado, las partículas podrían caer en posiciones desordenadas. Se observa que posterior a la formación del agregado central, las partículas continúan adhiriéndose, algunas veces individualmente y otras en pequeños grupos. En algunos casos se observa la formación de algunos cúmulos ordenados dentro del agregado estable; en otros, todo el conjunto está desordenado. En los casos mostrados en la Figura 5.3, el reordenamiento ocurre de tal manera que el agregado final adquiere una geometría cristalina. Incluso en los casos en que ya se ha formado el agregado estable, el sistema aun está desordenado. A medida que desciende la temperatura, es plausible que se produzca una nueva reorganización. La teoría de la nucleación no clásica propone que primero se forma un agregado desordenado y luego este se reordena para formar una estructura cristalina. Los resultados de los experimentos proporcionan evidencia para la teoría de la nucleación no clásica.

Para realizar el análisis estructural del sistema se estudió el parámetro orientacional de sexto orden ψ_6 , cuyo procedimiento de obtención se detalla en el Capítulo 2 (metodología teórica). La siguiente imagen (Fig. 5.4) muestra la estructura de un experimento donde cada partícula está coloreada según los atributos de ψ_6 . Se puede ver diferencias en la distribución de colores según el experimento analizado. A continuación, se describe con más detalle dos casos provenientes de la serie con altura de paso 4.4 y 5.5 G, respectivamente. Se muestran los casos donde el sistema no cristalizó (a) y (b) y donde si (c) y (d). Los sistemas que consiguieron ordenarse se encuentran entre los experimentos con tiempos de cristalización más cortos. En la Figura 5.5, se observa que cuando el ancho de paso fue menor, las partículas no lograron posicionarse en configuraciones de mínima energía, formando arreglos desordenados. En cambio, si la temperatura se mantenía constante por mayor tiempo, las partículas podían agregarse y reordenarse formando configuraciones cristalinas.

5.2. Caracterización estructural y dinámica del sistema

En esta sección se determinaron las características estructurales del sistema para dos condiciones experimentales identificadas como las óptimas, que conducen a la reducción del tiempo de cristalización. Se compararon dos diferentes trayectorias de enfriamiento escalonadas (con alto de paso = 4.4 y 5.5 G), donde se emplearon diferentes tiempos para el ancho de paso. La condición que posibilitó el ordenamiento fue el ancho de paso, ya que como se mencionó anteriormente, el tiempo en que se mantiene la temperatura constante es un factor crítico que determina si las partículas consiguen sus posiciones de mínima energía o no. Los cantidades usadas para la caracterización estructural son el parámetro orientacional de orden 6, el factor de

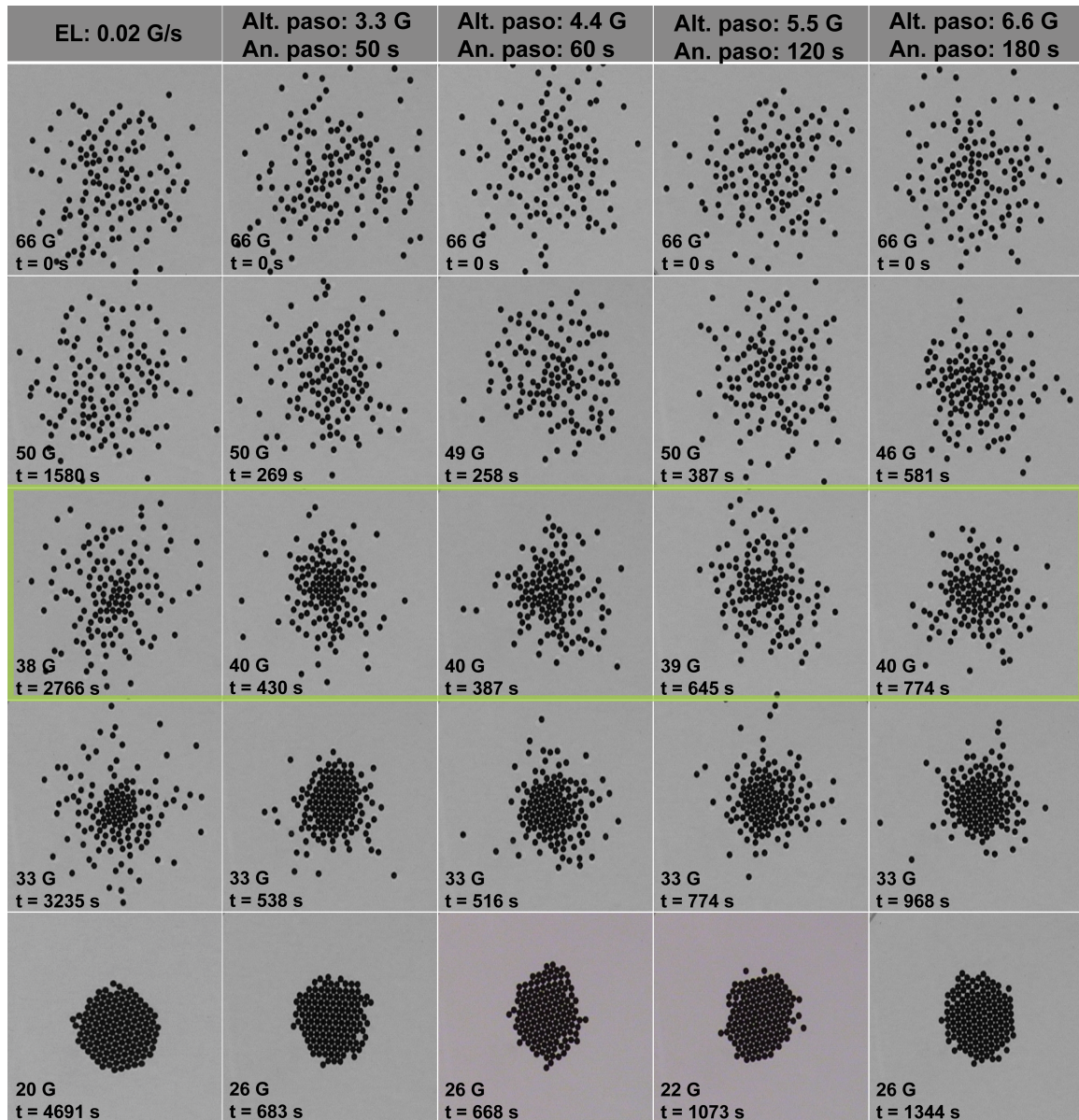


Figura 5.3: Comparación de las estructuras de las partículas a lo largo de los distintos enfriamientos empleados. La serie de imágenes delineada con color verde indica el momento en que se inicia la formación del núcleo en cada experimento. Para el perfil de enfriamiento lineal se utilizó la etiqueta EL.

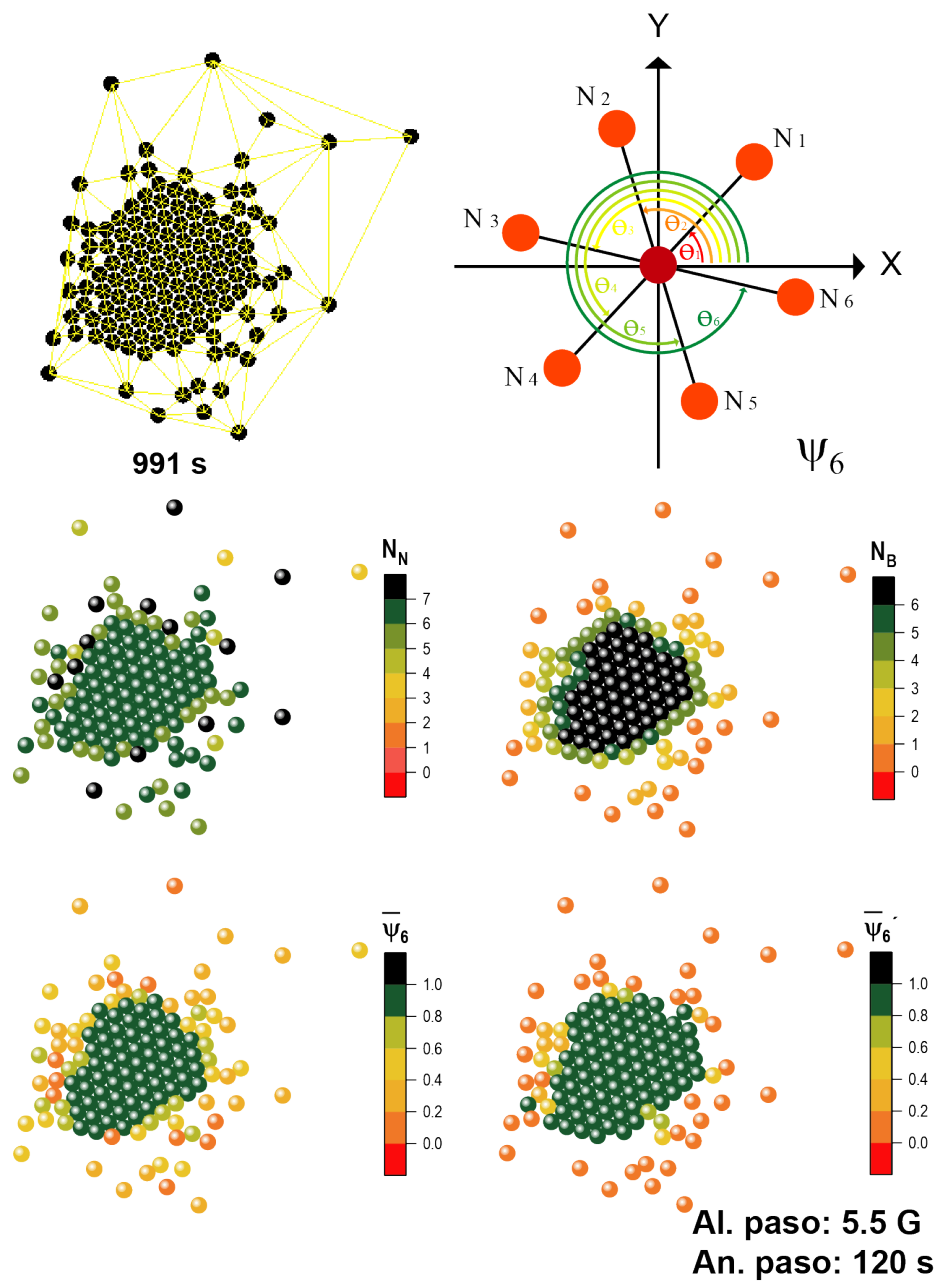


Figura 5.4: Triangulación de Delaunay a 991s del experimento de alto de paso de 5.5 G. La misma imagen coloreada según el número de vecinos (N_N), número de enlaces (N_B), parámetro orientacional de sexto orden ψ_6 y parámetro orientacional de sexto orden de vecinos cercanos ψ'_6 .

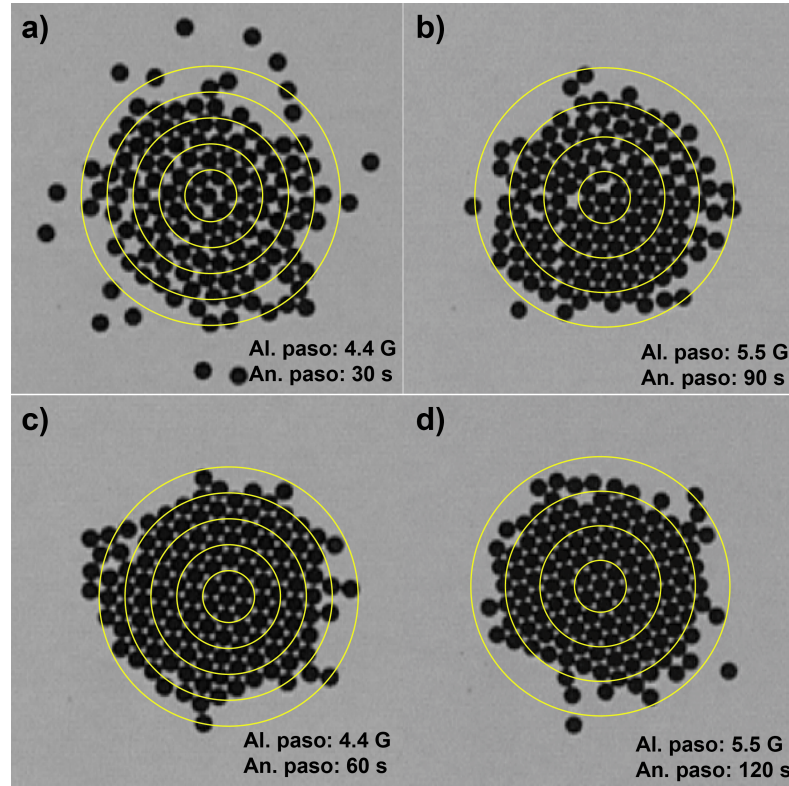


Figura 5.5: Comparación de las estructuras finales en 2 condiciones distintas de alto de paso (4.4 y 5.5 G), donde el sistema cristalizó y donde no. Los círculos indican el área utilizada por cada etapa del enfriamiento para obtener el factor de empaquetamiento.

empaquetamiento alrededor del agregado (PF), el tamaño del agregado y el número de partículas con 5 y 6 vecinos enlazados. La obtención de estas cantidades se detalla en el Capítulo 2. La Figura 5.6 muestra las cantidades antes mencionadas de los experimentos con el mismo alto de paso de 4.4 G, pero con diferente ancho de paso (30 y de 60 s). Cuando se forma un agregado estable, alrededor de éste se forma una capa de adhesión con una concentración de partículas mayor que la capa exterior. Esta capa es vital en la dinámica de las partículas del límite del agregado. La fracción de empaquetamiento que rodea el agregado es interesante. En los gráficos 5.6 (a y b), se observa que la fracción de empaquetamiento está en un rango de 50 a 70%. Las subidas y bajadas de los valores coinciden con el cambio de campo magnético cuando finaliza un intervalo de temperatura constante y comienza uno nuevo. Cuando el sistema no cristalizó, la concentración osciló alrededor de 50%, en cambio cuando si cristalizó, el factor de empaquetamiento estuvo alrededor de 70%. Esto significa que cuanto mayor es la fracción de empaquetamiento, mayor es el orden del agregado. De aquí se desprende que el ancho de paso es un parámetro fundamental que determina las propiedades estructurales del sistema. El parámetro orientacional ψ'_6 en

ambos casos crece lentamente en cada etapa. Cuando el ancho de paso fue de 30 s, los valores promedio de ψ'_6 se mantuvieron por debajo de 0.7, indicando que el sistema está en desorden [Fig. 5.6 (c)]. En cambio, si el ancho del paso aumenta a 60 s, ψ'_6 supera 0.9, lo que significa que hay un arreglo “hexático” [Fig. 5.6 (d)]. Algo similar se observa en el tamaño del agregado a lo largo del tiempo en los dos casos, conforme se da el enfriamiento el número de las partículas adheridas es mayor. En las gráficas, pueden verse regiones discontinuas que corresponden a cada una de las etapas donde la temperatura permanece constante. En el caso donde el ancho del paso es de 60 s [Fig. 5.6 (f)], las mesetas se ven con mayor claridad, ya que las partículas tuvieron mayor tiempo para tomar sus posiciones de mínima energía y el sistema alcanzó un estado estacionario, antes de que la temperatura disminuyera nuevamente. Para el caso donde no hubo cristalización [Fig. 5.6 (e)], el incremento de partículas es un tanto más lineal, y el agregado es de menor tamaño comparado con el caso que sí cristalizó, debido a que algunas partículas quedaron en la superficie sin agregarse. Es interesante notar que la mayor diferencia entre los dos experimentos se observa en las gráficas de 5 y 6 vecinos en contacto. Cuando el sistema está desordenado, el número de partículas con 5 vecinas aumenta significativamente, mientras que el número con 6 vecinas tiene un pequeño aumento por debajo de 10 partículas en el agregado [Fig. 5.6 (g)]. Sin embargo, cuando la estructura es ordenada, ambos valores aumentan de forma similar hasta alrededor de 35 G (temperatura donde ya se ha consolidado el agregado central). En este punto se observa que la curva de partículas con 6 vecinas sube más rápidamente y la curva de partículas con 5 vecinas disminuye [Fig. 5.6 (h)]. Es decir, se da una inversión de las poblaciones de partículas y esto determina el punto en el que se ordena el núcleo.

Las mismas cantidades antes descritas se obtuvieron para la siguiente serie de experimentos, en donde se utilizó un alto de paso de 5.5 G y dos anchos de paso de 90 y 120 segundos (Fig. 5.7). En estos dos experimentos, los resultados son similares a la serie anterior. Sin embargo, para el caso con un ancho de paso pequeño (90 s), una región de la estructura sí cristalizó y otra parte quedó con una estructura desordenada. Esto se ve reflejado en los valores de los parámetros estructurales calculados. La fracción de empaquetamiento muestra valores similares para ambos casos donde el sistema cristalizó y donde no [Fig. 5.7 (a) y (b)]. La concentración oscila entre 60 % y 75 % y puede verse como cambia al darse los saltos de enfriamiento. En cuanto al parámetro orientacional de sexto orden, se ve un cambio en las curvas resultantes. En el caso donde el ancho de paso fue de 90 s [Fig. 5.7 (c) y (d)], el promedio de ψ'_6 aumentó rápidamente alcanzando valores por encima de 0.7 hacia los 677 segundos y después se mantuvo constante. Esto se debe a que la formación de la región ordenada sucedió en etapas tempranas, pero posteriormente el resto de las partículas se agregaron de manera desordenada.

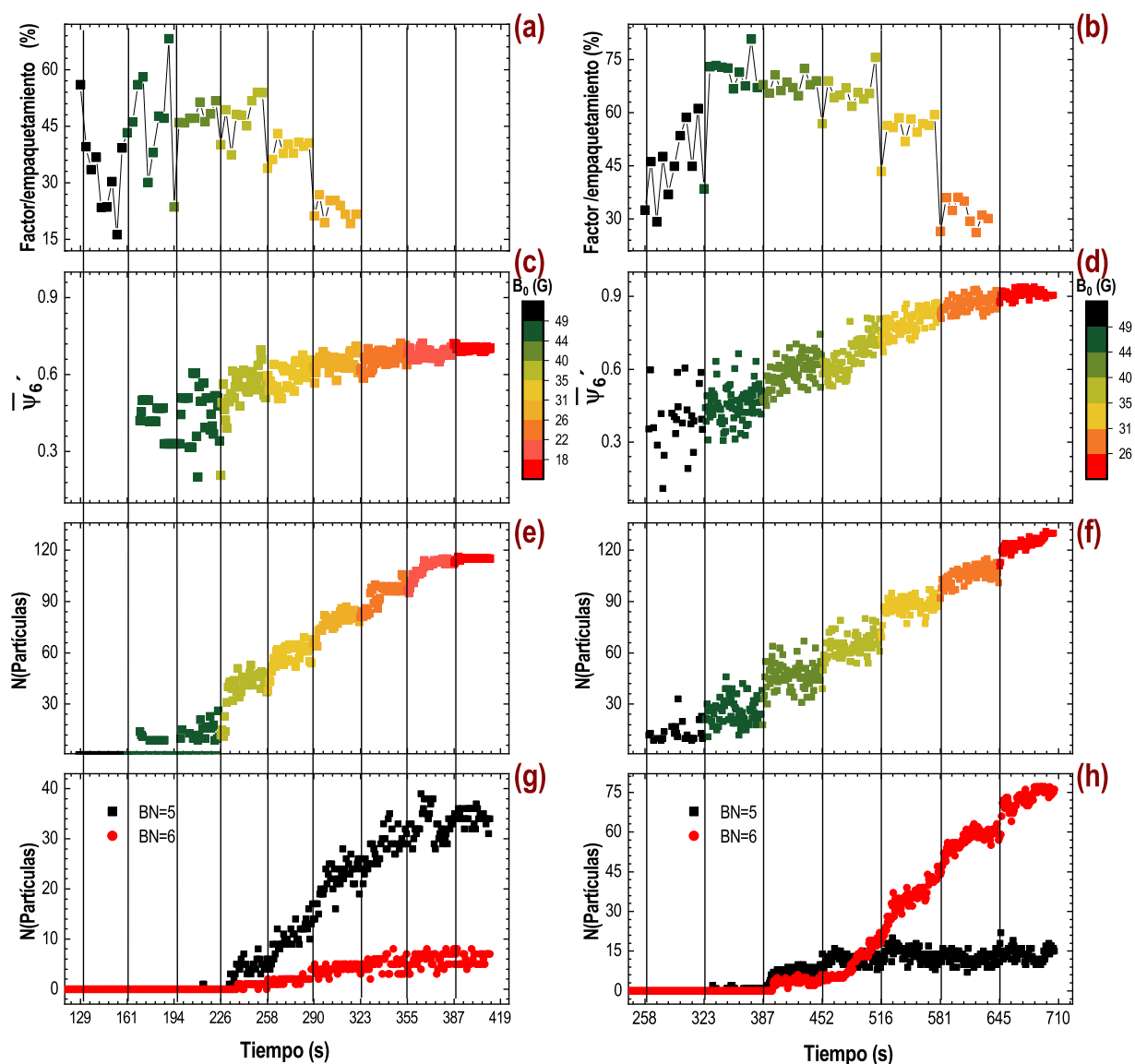


Figura 5.6: Parámetros estructurales los experimentos con un alto de paso de 4.4 G y un ancho de paso de 30 y 60 s respectivamente. Se graficó el factor de empaquetamiento, promedio del parámetro orientacional de sexto orden de las vecinas más cercanas ($\bar{\psi}'_6$), el número de partículas que formaban parte del agregado y el número de partículas con 5 y 6 vecinos contra a lo largo del proceso de cristalización.

En las gráficas 5.7 (e) y (f), se observa que el número de partículas del agregado aumentó progresivamente al disminuir la temperatura. Las etapas de crecimiento se ven marcadas por mesetas en donde las condiciones energéticas del sistema se mantuvieran constantes, de tal manera que las partículas pudieran agregarse. El cambio más notorio entre los dos experimentos (al igual que en los experimentos anteriores) se observa en el número de partículas con 5 y 6 vecinos [Fig. 5.7 (g) y (h)]. En el caso en donde el sistema no cristalizó por completo las partículas con 5 y 6 vecinos aumentaron a la par, alcanzando valores de más de 40 partículas. Debido a que la estructura posee una región ordenada y otra desordenada, las curvas crecieron de una forma similar hasta llegar alrededor de 800 s cuando el número de partículas con 6 vecinas comienza a crecer rápidamente mientras que el de 5 partículas permanece constante. Al igual que en la serie anterior, este punto de inversión de poblaciones indica el momento en que el agregado central comienza a crecer globalmente de forma ordenada. En esta serie puede verse que el comportamiento de los parámetros estructurales medidos es muy similar entre ambos experimentos realizados. Sin embargo, la razón por la que el experimento con menor ancho de paso no cristalizó por completo, es porque es necesario que las partículas tengan el suficiente tiempo para tomar su posición de mínima energía. Lo que significa que la combinación de ambas condiciones alto y ancho de paso son imprescindibles para que las partículas se ordenen por completo.

Se determinó el coeficiente de difusión para los 2 casos estudiados en esta sección (Fig. 5.8). Solo se consideran los casos donde hubo cristalización en el menor tiempo para cada ancho y alto de paso estudiados. Los valores de la difusividad fueron calculados a partir de las curvas de desplazamiento cuadrático medio MSD . Se observa que el coeficiente de difusión disminuye a medida que desciende el campo magnético. Una vez que el campo magnético comienza en una nueva etapa, que es cuando sucede un salto de temperatura, la energía cambia y esto se observa en el MSD . Se puede apreciar que el proceso se divide en dos etapas, la primera ocurre a temperaturas altas, cuando las partículas se distribuyen rápidamente por toda la superficie. En cada uno de los periodos en que la temperatura se mantiene constante, la difusividad presenta marcadas variaciones con tendencia a la disminución. La segunda etapa ocurre después de 50 G, momento en el cual inicia la formación del agregado central. A partir de aquí ya no hay tanta variación del coeficiente de difusión por cada periodo, y solo se observa un pronunciado descenso hacia valores cercanos a cero.

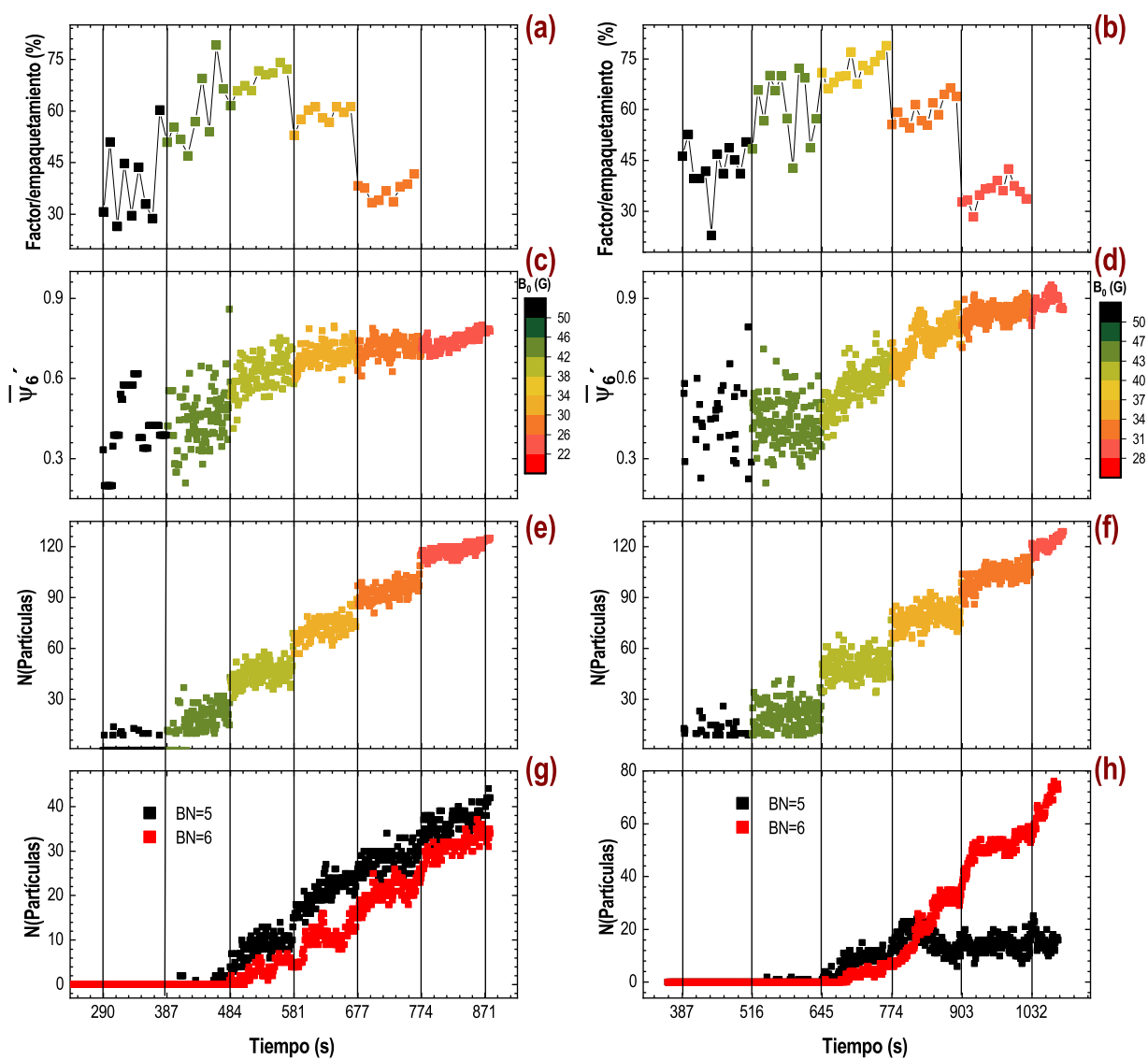


Figura 5.7: Parámetros estructurales los experimentos con un alto de paso de 5.5 G y un ancho de paso de 90 y 120 s respectivamente. Se graficó el factor de empaquetamiento, promedio del parámetro orientacional de sexto orden de las vecinas más cercanas (ψ'_6), el número de partículas que formaban parte del agregado y el número de partículas con 5 y 6 vecinos contra el tiempo de cristalización.

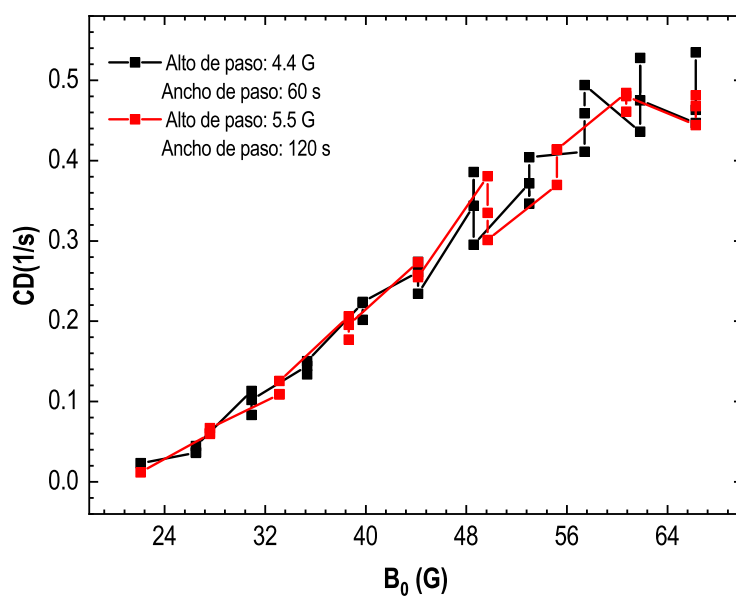


Figura 5.8: . Coeficiente de difusión efectivo medido en ventanas de tiempo de 4,16 s para la serie de experimentos donde el sistema cristalizó con un alto de paso de 4.4 G y 5.5 G.

5.3. Condiciones de saturación necesarias para inducir la cristalización en el sistema

En el Capítulo de Antecedentes, en la sección de crecimiento cristalino, se ha descrito que la fuerza impulsora de la cristalización es la sobresaturación. Es decir, se trata de un nivel mayor de concentración de soluto del considerado como de equilibrio. Una de las formas de alcanzar la sobresaturación es por medio de enfriamiento, ya que al descender la temperatura, los átomos o moléculas poseen menor energía y tienden a agruparse. Dependiendo de las condiciones en que se dé el enfriamiento, es posible generar estructuras amorfas o cristalinas.

La forma en que se desarrolle el proceso de enfriamiento es un factor determinante para obtener cristales. Lo que se busca es que, en un primer periodo de descenso de la temperatura, se genere la sobresaturación adecuada para superar las condiciones críticas y alcanzar la llamada zona lábil, donde la probabilidad de agregación aumenta considerablemente. En estas condiciones se da la formación de centros de nucleación estables que pueden seguir creciendo. Entonces, una vez que se han formado los núcleos, las condiciones energéticas tienen que permanecer en una región intermedia entre la zona insaturada y la sobresaturada, en una región metaestable, donde las partículas tengan la energía suficiente para continuar agregándose, pero no para formar nuevos centros de nucleación. En algún momento la sobresaturación se agotará y será necesario que la temperatura descienda nuevamente para que el proceso de crecimiento continúe. Así que, el emplear protocolos de enfriamiento controlado podría ser un método importante para optimizar la formación de cristales. En las secciones anteriores, se observa como los parámetros tanto estructurales como dinámicos en el sistema evolucionan en mesetas, que coinciden con los periodos en que la temperatura cambia de un salto a otro y con el tiempo que permanece constante. En cada meseta se aprecia cómo al disminuir la temperatura la concentración del agregado aumenta formando una capa de partículas amorfa entre el cúmulo central y las partículas libres, que conforme va pasando el tiempo se va ordenando, debido a las constantes colisiones de las partículas externas. En algún momento, la saturación disminuye y es necesario que se de otro salto de temperatura para que continúe la adhesión de partículas. Esto significa que existe una concentración óptima, que es necesario generar para formar la capa de adhesión y su posterior ordenamiento. Para estudiarlo, en el sistema se determinó el factor de empaquetamiento de la capa de adhesión de cada una de las mesetas obtenidas. El procedimiento de su obtención se detalla en el Capítulo 3, en la sección de caracterización estructural. Se empleó uno de los casos en que el proceso de cristalización ocurre en menor tiempo (ver Fig. 5.9), se trató de un experimento con un alto de paso de 4.4 G, con tres diferentes anchos de paso (30, 60 y 90 s). El gráfico

muestra la relación entre la fracción de área ocupada por las partículas y el campo magnético, una vez que las partículas comenzaron a agregarse ($\approx 40G$). Cuando el ancho de paso fue menor, se obtuvo un factor de empaquetamiento por debajo del 70 % que indica que, aunque se generó la concentración suficiente como para lograr que las partículas se agregaran, el tiempo no fue el idóneo para alcanzar el orden. En el siguiente caso donde el ancho de paso fue de 60 s se alcanzó la mayor eficiencia de empaquetamiento, con un promedio por arriba del 75 %. Aquí la concentración fue la adecuada al igual que el tiempo en que se mantuvieron las condiciones energéticas, para conseguir la agregación y el arreglo de las partículas en una estructura cristalina.

En el tercer experimento la temperatura se mantuvo constante por más tiempo (90 s) y aunque el factor de empaquetamiento es similar al segundo caso, el promedio está por debajo del 75 %. Esto se debe a que al aumentar el ancho de paso la concentración se agota aún más al final de la meseta. Entonces, una vez que se produzca el salto de temperatura será un poco más complicado generar la sobresaturación y el ordenamiento, lo que alarga el proceso de cristalización. Además, al final las partículas no alcanzan por completo sus posiciones de mínima energía. En el esquema se pueden observar tres regiones de saturación. En la región inferior, la concentración está por debajo de la necesaria para formar agregados estables, por lo que podría ser una región insaturada (color naranja). La región intermedia (color amarillo), podría considerarse como la zona metaestable, donde es más probable que suceda el crecimiento. En la región superior (color verde) la concentración es aún mayor, la necesaria para alcanzar los niveles adecuados de sobresaturación que genere la capa de adhesión. Entonces en cada meseta se debe alcanzar una sobresaturación óptima por encima del 70 % para que se forme la capa de adhesión. Durante el tiempo que la temperatura permanece constante, la saturación se tiene que mantener en la zona intermedia, que permita la reorganización de las partículas. Una vez que la saturación se agota, el descenso de temperatura genera nuevamente sobresaturación y el ciclo se repite hasta formar el cristal. La Figura 5.10 muestra 5 arreglos de las partículas que corresponden a cada una de las mesetas, el área sombreada en color rojo es la que se consideró para calcular el factor de empaquetamiento.

Para analizar las condiciones dinámicas del sistema del caso que no cristalizó y del que sí, con ancho de paso de 30 y 60 s respectivamente, se obtuvo el coeficiente de difusión tanto del total de las partículas, como de solo las partículas externas al agregado. El cálculo se realizó para tres momentos de cada una de las mesetas, en ventanas temporales de 4.66 s. Las primeras gráficas corresponden al menor ancho de paso (30 s) en donde se obtuvo una estructura amorfa. En el gráfico superior que corresponde al coeficiente de difusión de las partículas externas, se observa como los

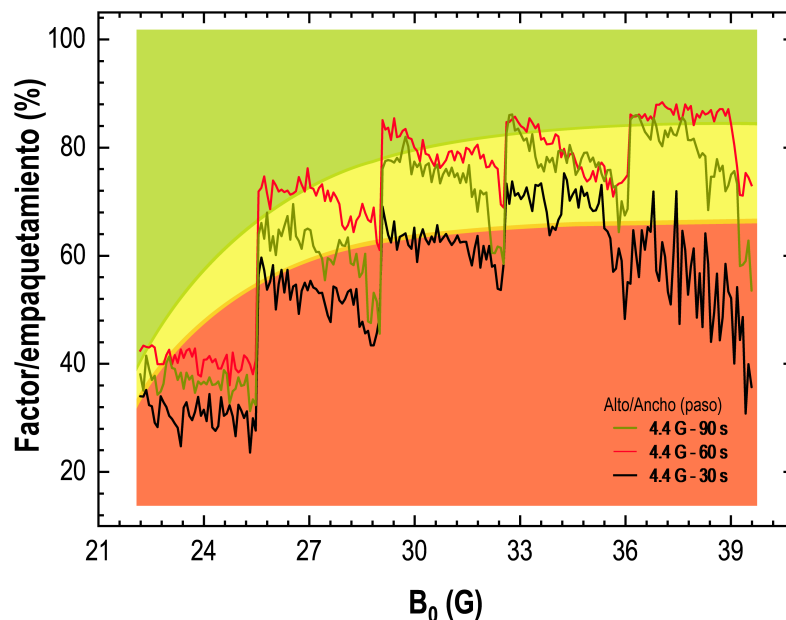


Figura 5.9: Factor de empaquetamiento contra el campo magnético para un caso donde el sistema no cristalizó y dos donde sí (60 y 90 s). Cada uno de los colores indica las regiones de saturación presentes durante el proceso de enfriamiento.

valores de D oscilan a medida que desciende la temperatura [Fig. 5.11 (a)]. Una vez que se agregan las partículas alrededor de 40 G, hay más espacio para que las partículas se difundan por toda la superficie con desplazamientos más largos, por ello D exhibe variaciones de mayor amplitud. En el caso del coeficiente para el total de las partículas muestra una disminución más uniforme con leves variaciones por meseta [Fig. 5.11 (b)]. El proceso inicia con alta difusividad, al disminuir la temperatura la cinética de las partículas disminuye hasta alcanzar valores de difusión cercanos a cero. Ahora en el caso donde el sistema sí cristalizó, el coeficiente de difusión en las partículas externas al igual que en el experimento anterior presenta oscilaciones a lo largo del enfriamiento [Fig. 5.12 (a)]. En el momento en que sucede la agregación, las variaciones son más amplias. Al realizar un ajuste lineal a los valores de D , se observa que en este segundo caso hay una tendencia a ir de menor a mayor difusividad. Ya que en este caso las partículas comienzan a agregarse en posiciones más ordenadas, el espacio disponible para que las partículas se distribuyan es mayor. Contrario al primer experimento, donde la agregación desordenada limitó el área disponible para que las partículas se desplazaran. Por ello, el ajuste del primer experimento muestra un descenso con valores de difusión menores. Los valores de D para todas las partículas disminuyó a medida que se daba el enfriamiento [Fig. 5.12 (b)]. Los valores de difusividad fueron mayores para este experimento que en el anterior.

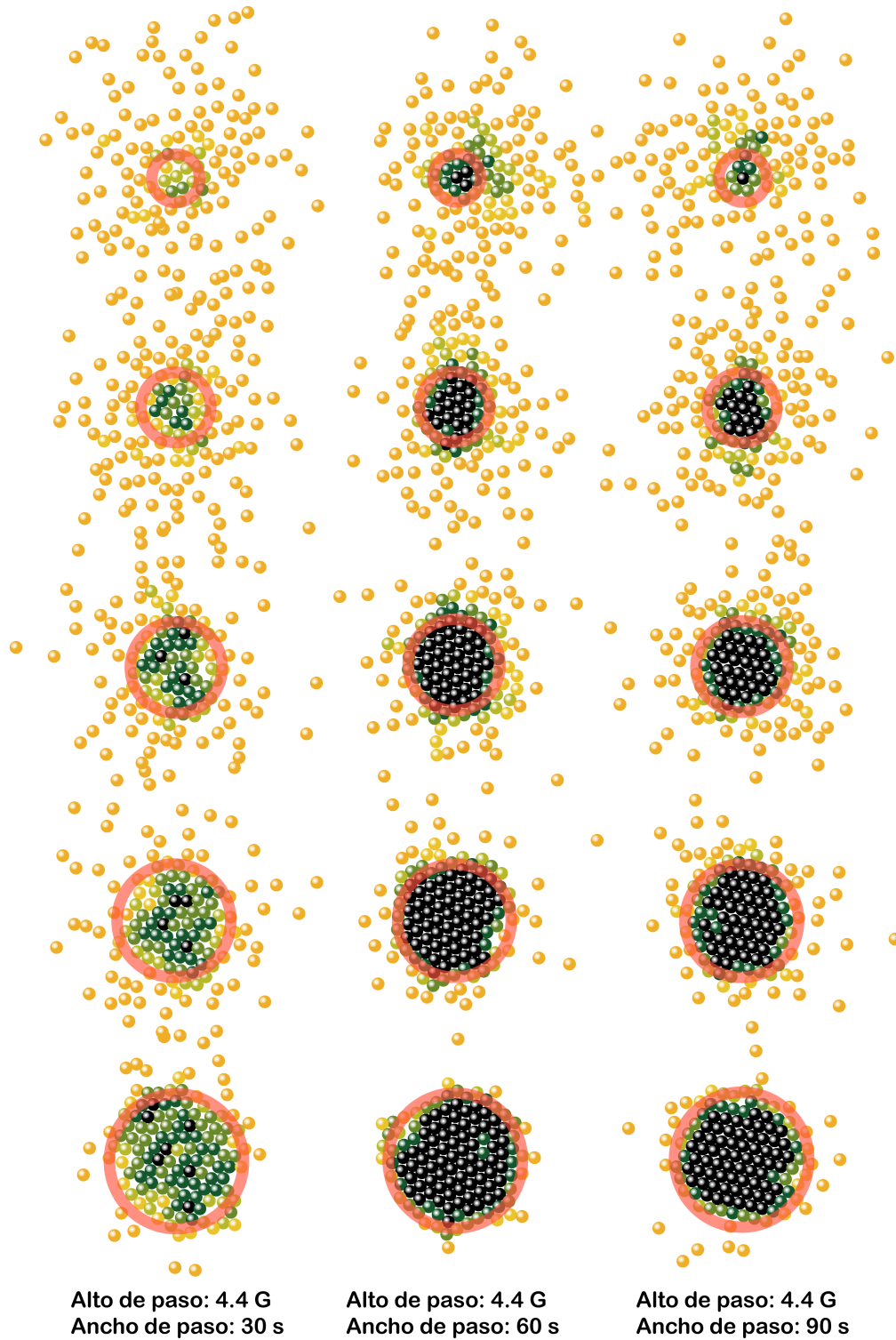


Figura 5.10: Ilustración de las zonas (sombreado rojo) que se consideraron para obtener el factor de empaquetamiento en los 3 casos de estudio.

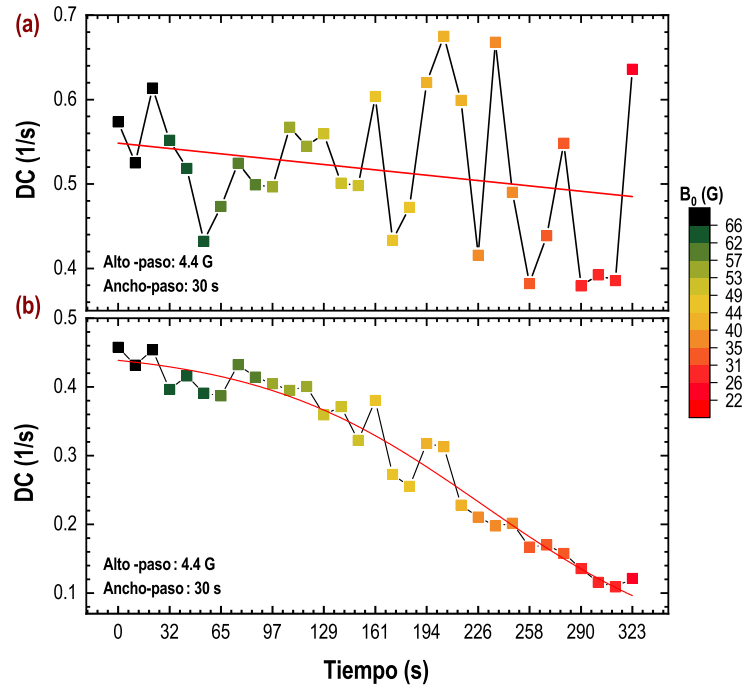


Figura 5.11: (a) Coeficiente de difusión para partículas externas y (b) para el total de las partículas a lo largo del enfriamiento.

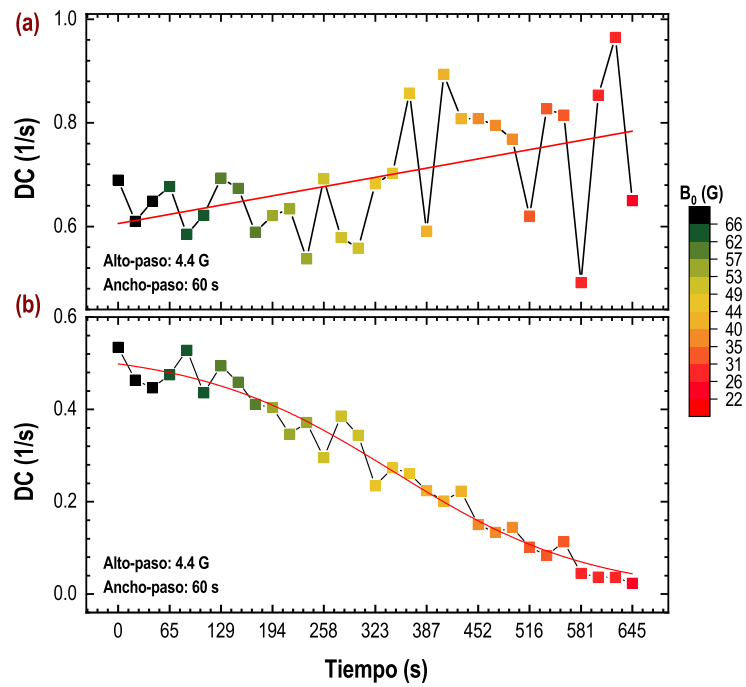


Figura 5.12: (a) Coeficiente de difusión para partículas externas y (b) para el total de las partículas a lo largo del enfriamiento.

En este Capítulo se estudiaron las condiciones para optimizar el proceso de enfriamiento y obtener el mínimo tiempo de cristalización. Se encontró que un perfil escalonado tiene un efecto notable en la cristalización, dejando que el sistema cristalice o no y afectando el tiempo de solidificación. Encontrar los valores adecuados en la altura y ancho de paso permitió que el sistema tuviera las condiciones adecuadas en las que el tiempo de cristalización es el más corto. Mientras el sistema está a una temperatura fija, las partículas buscan los mínimos de energía. Eventualmente, las partículas encuentran un mínimo de energía siempre que tengan suficiente tiempo para explorar la superficie. En ocasiones las partículas caen en posiciones que no son de mínima energía, sin embargo, las colisiones con partículas libres favorecen el reordenamiento. Esto significa que primero se forma un agregado desordenado estable que en un segundo paso se ordena. Demostrando que el proceso de cristalización consiste en un proceso de dos pasos. Además, el enfriamiento escalonado se convirtió en una herramienta efectiva de control sobre la concentración, ya que si se mantienen las condiciones óptimas de saturación se puede acelerar el proceso de nucleación y crecimiento.

En conclusión, los resultados indican que el tiempo de cristalización se puede modificar utilizando un perfil escalonado compuesto por grandes pasos que disminuyen en el campo magnético y un ancho de paso justo para alcanzar un estado estacionario.

Capítulo 6

EFECTO DEL CONFINAMIENTO ESPACIAL SOBRE EL TIEMPO DE CRISTALIZACIÓN Y ARREGLO ESTRUCTURAL

El Capítulo 5 se enfocó en la optimización del tiempo de cristalización modificando la ruta de enfriamiento. Se descubrió que si se empleaba un enfriamiento escalonado, donde los saltos de temperatura eran grandes y el tiempo de permanencia en cada uno de ellos también lo era, entonces era posible disminuir el tiempo de cristalización. Ahora en este Capítulo, se busca optimizar el proceso de cristalización en el sistema por medio del confinamiento espacial. Diferentes estudios demuestran que el confinamiento tiene una fuerte influencia sobre el control del proceso de nucleación y el crecimiento cristalino. Mediante el confinamiento espacial se puede manipular tanto el tamaño como la forma del cristal. La orientación del crecimiento cristalino es favorecida sobre regiones específicas debido al entorno rígido de las paredes [67]. Se ha descrito que, en algunos materiales como el hielo, el efecto del confinamiento sobre la estructura es mayor en poros pequeños y es posible obtener arreglos cristalinos que no se observan en una cristalización tradicional [98]. El objetivo principal es estudiar el efecto del confinamiento espacial en el sistema, con la finalidad de reducir el tiempo de enfriamiento y modificar el arreglo final de las partículas. La configuración experimental usada para tal efecto se describe en el Capítulo 2. Basados en los resultados del Capítulo anterior se decidió utilizar, en combinación con el confinamiento espacial, dos perfiles de enfriamiento: uno lineal y uno escalonado. En el primero, los experimentos iniciaron a alta temperatura efectiva de 66 G y la intensidad del campo disminuyó a una razón de 0.02 G/s. En el enfriamiento escalonado, el campo magnético disminuyó 5.5 G en cada altura del paso y permaneció constante durante 5 minutos (ancho del paso).

La siguiente imagen (Fig. 6.1) muestra el arreglo de las partículas al inicio y final del enfriamiento por cada perfil y geometría usada. Se puede ver que, al inicio del experimento, las partículas se encuentran desordenadas y ocupan la mayor parte del área de observación. A medida que se enfría el sistema, las partículas se adhieren a los bordes, constituyendo una fila que toma la forma de la geometría del contenedor. Conforme la temperatura continúa descendiendo, las partículas se acumulan en el fondo del recipiente. La fila de partículas formada en la etapa inicial funciona como una región de nucleación heterogénea. Se aprecia que el orden está notablemente influido por la geometría de los muros. En la geometría hexagonal las partículas adquirieron un arreglo hexagonal compacto, con algunos defectos [Fig. 6.1 (a) y (b)], como vacancias. En la circular se formaron anillos apilados de partículas [Fig. 6.1 (c) y (d)] y en la rectangular se obtuvieron regiones con estructuras cuadráticas, aunque se pueden observar dislocaciones [Fig. 6.1 (e) y (f)]. También se muestra la comparación entre el proceso de cristalización utilizando un perfil de enfriamiento lineal y escalonado. El cambio más notable fue la reducción del tiempo de cristalización cuando se empleó el perfil de enfriamiento escalonado, el sistema cristalizó en la mitad del tiempo que requirió el enfriamiento lineal. Las configuraciones finales muestran arreglos similares entre una ruta de enfriamiento y otra.

6.1. Caracterización estructural del sistema

El análisis de esta sección se centra en determinar las características estructurales del sistema producidas por las diferentes geometrías empleadas. Así que para este fin se determinó el número de vecinos cercanos N , el número de partículas enlazadas o número de coordinación N_B , el parámetro orientacional de orden 6 (ψ_6) y la configuración del parámetro orientacional ψ'_6 , que solo considera las partículas en contacto. El proceso de obtención de cada parámetro se detalla en el Capítulo 2 de métodos y configuración experimental. La siguiente figura ilustra las cantidades antes mencionadas para el confinamiento hexagonal. Al inicio se muestra la triangulación de Delaunay [Fig. 6.2 (a)] que permite obtener las posiciones de los vecinos más cercanos. En la Figura 6.2 (b) las partículas están coloreadas de acuerdo al número de vecinos más cercanos. Determinando el número de vecinos en contacto se obtiene el número de coordinación [Fig. 6.2 (c)]. Posteriormente, se calcula el parámetro orientacional de sexto orden [Fig. 6.2 (e)] usando el número de vecinos cercanos y la modificación del parámetro orientacional, si se considera el número de coordinación [Fig. 6.2 (e)]. Se graficó el promedio del parámetro de orientación de sexto orden en función del tiempo para cada una de las geometrías usadas y los dos perfiles de enfriamiento (ver Fig. 6.3). Pueden verse diferencias en los valores promedio de ψ_6 del enfriamiento lineal contra el escalonado.

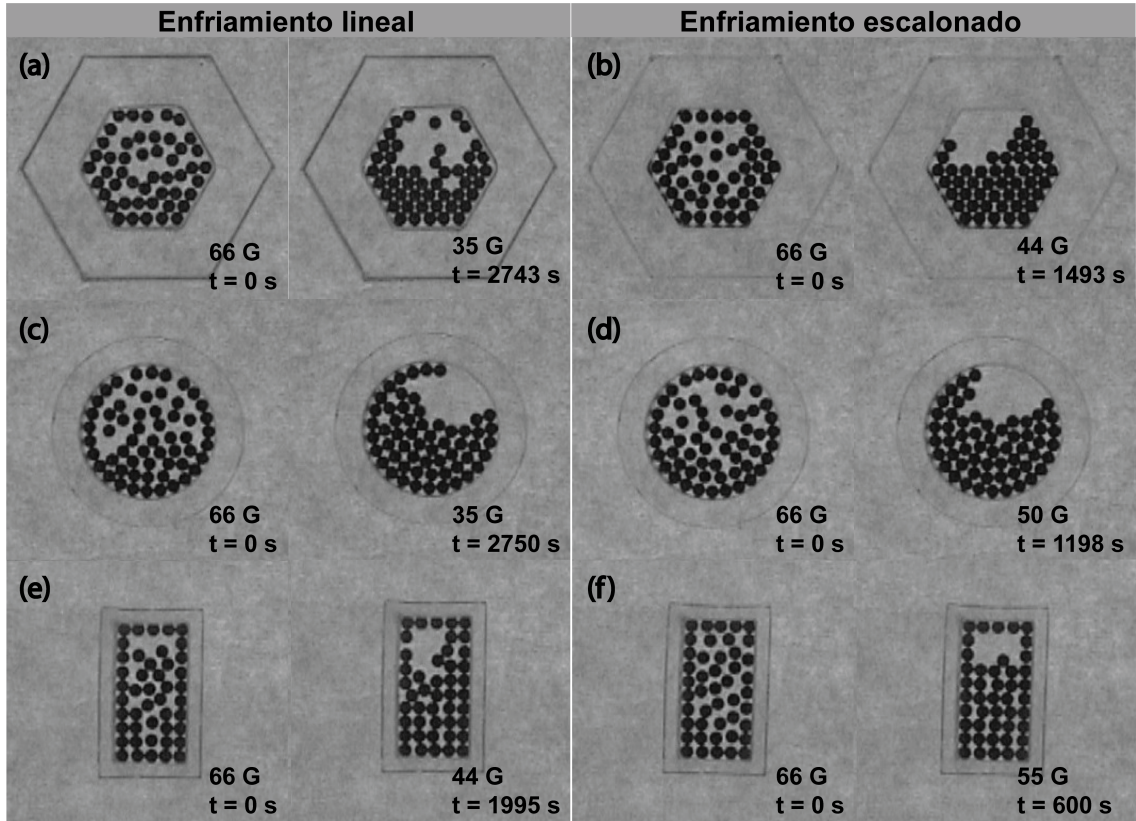


Figura 6.1: Configuración a un tiempo inicial y final de los dos perfiles de enfriamiento por cada una de las geometrías empleadas.

En todas las geometrías usadas la cristalización ocurre con mayor rapidez cuando se usa el enfriamiento escalonado. Para el caso de la pared hexagonal, se observa que el promedio de ψ_6 aumenta lentamente conforme disminuye la temperatura con valores que oscilan de 0.5 a 0.77 en el enfriamiento lineal. En el caso del enfriamiento escalonado, los valores se sitúan entre 0.59 y 0.86. En la geometría circular, el parámetro de orientación ψ_6 permaneció constante debido a que se formó una estructura amorfa con cierto grado de orden de corto alcance, ya que las partículas formaron una secuencia de arcos. En la pared rectangular durante el enfriamiento lineal se observa un descenso de ψ_6 , alrededor de los 300 s. Los valores permanecen constantes el resto del experimento, esto se debe a que, desde el inicio las partículas comenzaron a adquirir un arreglo cuadrático. El enfriamiento escalonado ocurrió más rápidamente, aproximadamente a una cuarta parte del tiempo ocupado durante el enfriamiento lineal. En este caso, el parámetro orientacional de orden 6 se mantuvo constante durante el enfriamiento. Los valores más altos de ψ_6 , fueron para la pared hexagonal ya que produjo una estructura hexagonal compacta. Aunque no se llegó a la unidad ya que como se observa en la Figura 6.1, no todas las partículas forman parte del arreglo.

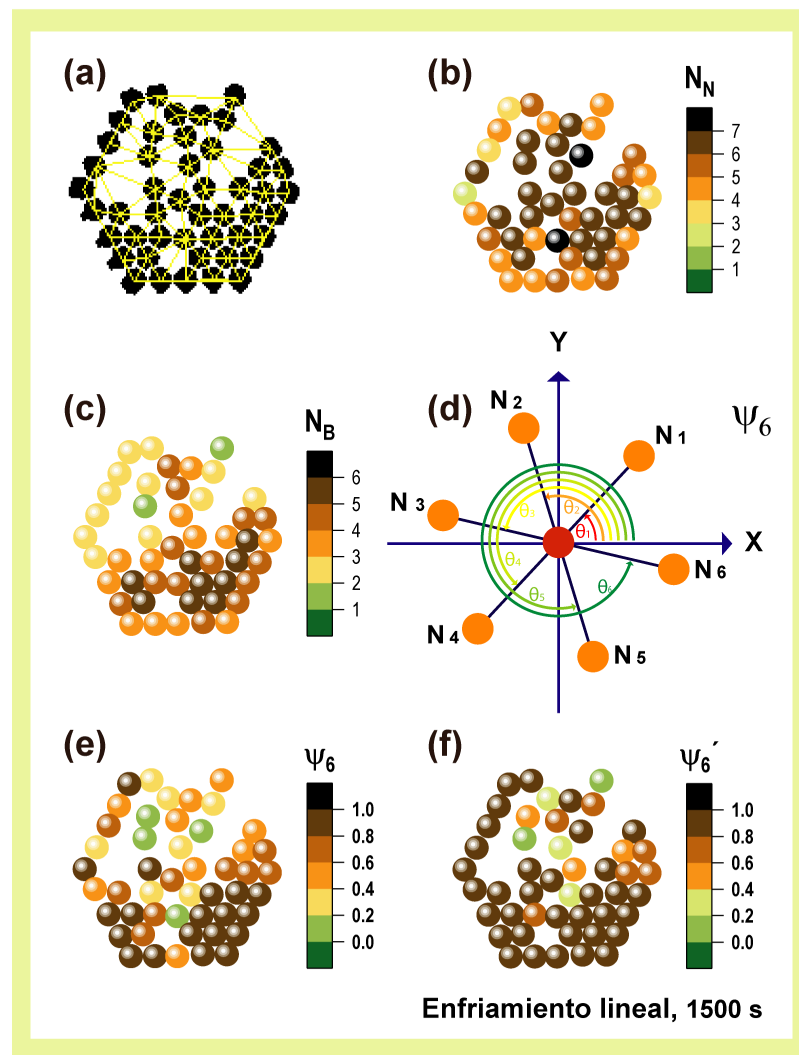


Figura 6.2: (a) Triangulación de Delaunay obtenida a través de ImageJ. (b) Número de vecinos cercanos. (c) Número vecinos enlazados o número de coordinación. (d) Esquema de cálculo de parámetro orientacional de sexto orden. (e) Parámetro orientacional de sexto orden. (f) Partículas coloreadas según el parámetro orientacional de sexto orden de los vecinos enlazados.

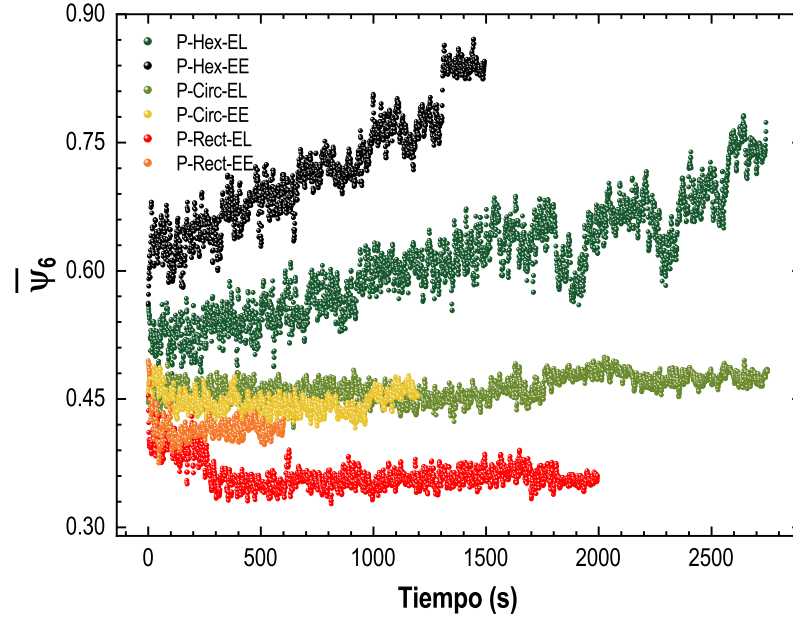


Figura 6.3: Promedio del parámetro de orden ψ_6 para cada perfil de enfriamiento.

Se determinó el número de “enlaces” N_B para cada partícula, esta cantidad contabiliza el número de vecinos que están en contacto con ella. La Figura 6.4 muestra el promedio de N_B en función del tiempo. Esta cantidad describe un comportamiento un tanto diferente al seguido por el promedio de ψ_6 . Se observa un incremento en el número de coordinación de las partículas (N_B) a medida que disminuye el campo magnético. Al inicio, cuando las partículas tienen alta energía, el promedio de N_B tiende a cero. Al enfriarse el sistema, las partículas se agregan en la parte inferior del contenedor debido a la ligera pendiente de la superficie. Entonces, las partículas adoptan una estructura que depende de la geometría que las contiene. Los valores más altos del promedio de N_B corresponden a la pared hexagonal con enfriamiento escalonado, debido a que esta induce una estructura hexagonal compacta y las partículas concéntricas tienen 6 vecinos. Se aprecian incrementos repentinos que forman mesetas y que coinciden con la trayectoria escalonada que sigue el enfriamiento. En cambio, en el enfriamiento lineal el número de interacciones aumenta progresivamente y no alcanzan valores altos, ya que las partículas no se agregaron por completo. En la geometría circular, el comportamiento de N_B fue muy parecido al de la geometría hexagonal; el parámetro N_B aumenta conforme disminuye la temperatura y las partículas se ordenan. Aunque no se tiene una estructura hexagonal compacta, algunas partículas alcanzan más de 5 vecinos y el promedio de N_B llega a más de 3. En cuanto al enfriamiento escalonado, la tendencia es similar, hay más contacto

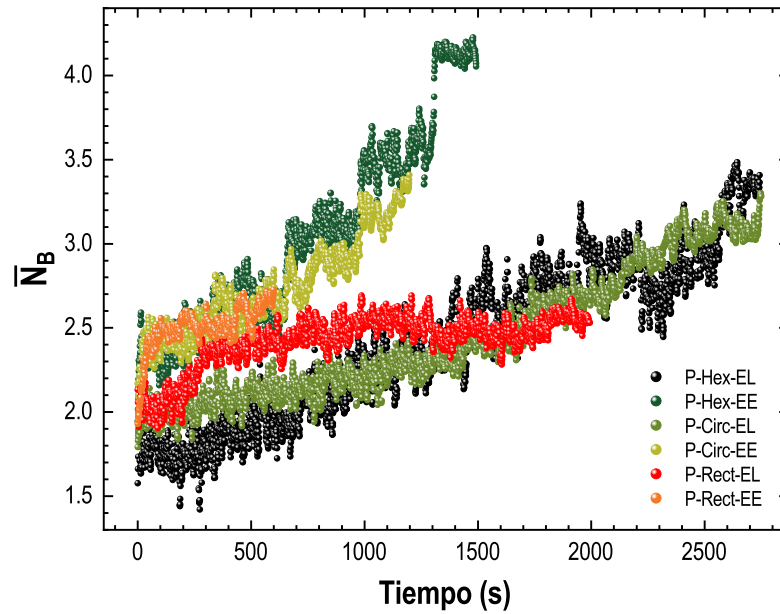


Figura 6.4: Número promedio de enlaces N_B en función del tiempo, se comparan los perfiles de enfriamiento con todas las paredes usadas.

entre las partículas y pueden verse incrementos que coinciden con los saltos de la temperatura. Cuando se usa la frontera rectangular, el promedio de N_B no demuestra un aumento considerable ya que se trata de una estructura cuadrática y se espera que las partículas alcancen hasta 4 vecinos. Sin embargo, están presentes dislocaciones y la estructura no es compacta alcanzándose en promedio un número de coordinación de 3. El ordenamiento sucede con mayor rapidez en el protocolo de enfriamiento escalonado que en el lineal.

La Figura 6.5 muestra las configuraciones de partículas representativas del agregado en cinco momentos del enfriamiento. La escala de colores utilizada indica el número de enlaces N_B , cuando más se acerca a tonalidades oscuras indica que el número de coordinación es mayor. A tiempos tempranos (66 G), se observan colores claros debido a que las partículas están dispersas por la superficie y el número de interacciones entre las partículas es mayor. Mientras la temperatura descende, las partículas se van acumulando en el límite de la pared inferior, adquiriendo un arreglo conforme a la geometría usada. Las tonalidades se trasladan a colores más oscuros indicando mayor orden. Al final del enfriamiento, las partículas han adquirido una estructura en particular, dependiendo la forma del contenedor. Las esferas de la parte central tienen tonalidades más oscuras ya que poseen mayor número de coordinación. En el caso de la geometría rectangular [Fig. 6.5 (c) y (f)], las tonalidades son más claras al final del

proceso, debido a que el número de enlaces en promedio es cuatro. La geometría circular [Fig. 6.5 (b) y (e)], aunque no tiene un arreglo hexagonal compacto si presenta un ligero orden que hace que el número de coordinación sea mayor comparado con el caso del contenedor rectangular. Las partículas en la pared hexagonal [Fig. 6.5 (a) y (d)] consiguieron el mayor número de enlaces, por tanto mayor orden, representado con tonalidades más oscuras. Si se realiza una comparación entre los dos perfiles de enfriamiento se observa que la evolución de la estructura es similar en los 5 momentos a lo largo del proceso. Sin embargo, el dato importante es el tiempo en que tardó el enfriamiento.

La Figura 6.6 muestra la comparación de la función de distribución radial $g(r)$ para las tres geometrías usadas y para un caso de enfriamiento lineal sin confinamiento. Todas las curvas corresponden a la estructura formada al final del enfriamiento. En la Figura 6.6 (a), se muestra la $g(r)$ para el caso de la superficie esférica sin confinamiento espacial. Aunque el sistema es muy pequeño y en los límites algunas partículas no están ordenadas, se observan las curvas características de un arreglo hexagonal compacto. Una de estas características, lo constituye el doble pico alrededor de una distancia de dos diámetros de partícula. En la Figura 6.6 (b), se muestran las curvas de $g(r)$ para el caso donde las partículas están en una celda hexagonal. Aquí también se pueden ver los picos correspondientes a un arreglo hexagonal. Sin embargo, el confinamiento ahora produce algunas irregularidades en la $g(r)$. Por ejemplo, los picos no están tan bien definidos como en el caso anterior. Esto se debe a que, aunque la mayoría de las partículas están en orden, crecen sobre las paredes en lugar de en el interior del sistema como consecuencia de los fuertes efectos entrópicos. En cuanto al tiempo de cristalización, este se reduce a la mitad en comparación con el caso de la superficie esférica. En la Figura 6.6 (c), se muestran los efectos del confinamiento circular. Como se mencionó en secciones anteriores, las partículas forman una pila de anillos, lo que se refleja en la $g(r)$ como una sucesión de picos en múltiplos de los diámetros de las partículas. Para el caso de la pared rectangular [Figura 6.6 (d)], se observa que el confinamiento rectangular conduce a las partículas a estar en un orden cuadrático. Este arreglo se forma casi al inicio del enfriamiento debido a la fuerte restricción de espacio. Se puede observar una configuración característica de una disposición de orden cuadrado en las curvas de $g(r)$, con un pico característico entre el primero y el segundo múltiplo del diámetro de partícula.

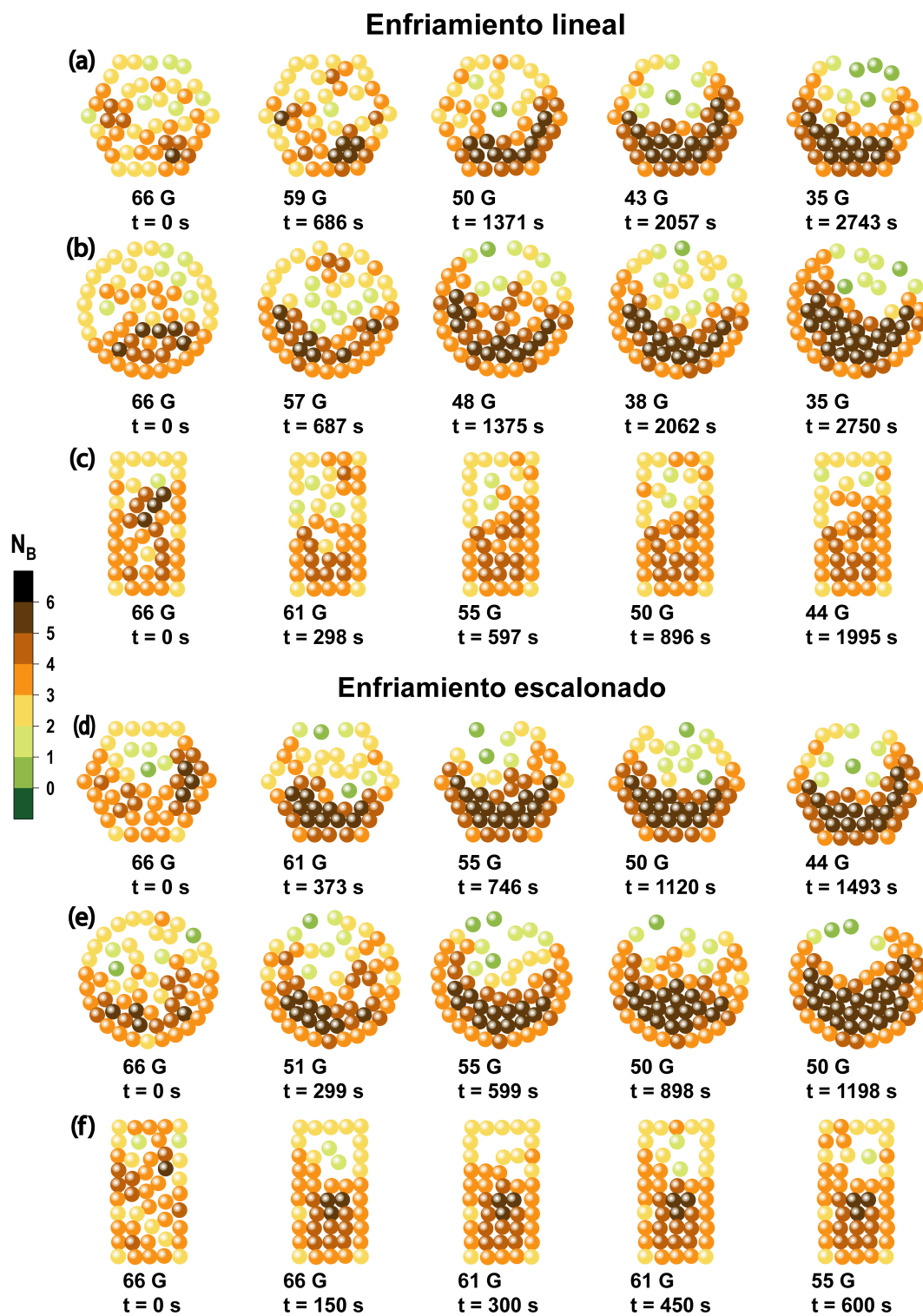


Figura 6.5: Secuencia de configuraciones de partículas durante todo el proceso en 5 momentos distintos del enfriamiento. La escala de colores corresponde al número de vecinos enlazados.

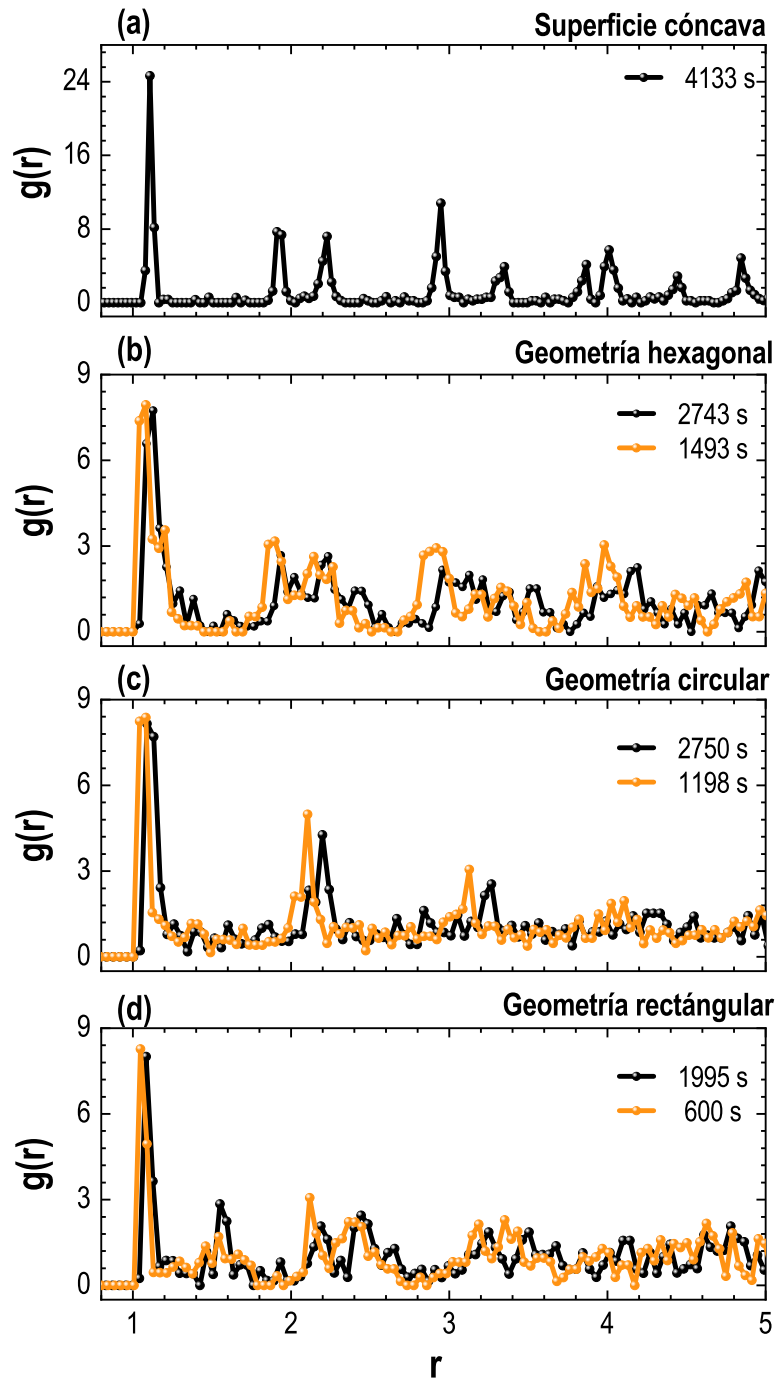


Figura 6.6: (a) Curvas de función de distribución radial $g(r)$ para superficie esférica sin confinamiento con enfriamiento lineal. (b) Curvas de $g(r)$ para confinamiento en pared hexagonal, (c) circular y (d) rectangular. En cada una de las tres geometrías se muestra la curva correspondiente al enfriamiento lineal y escalonado.

6.2. Caracterización dinámica del sistema

La Figura 6.7 (a) muestra las trayectorias de las partículas, que yacen sobre la superficie esférica sin confinamiento espacial. Se observa que los recorridos de las partículas se extienden sobre una superficie en un área más extensa que en los casos en los que existen espacios confinados, como se muestra en las Figuras 6.7 (b), (c) y (d). Las trayectorias son de tipo Browniano en un potencial parabólico. El área cubierta por los desplazamientos depende de la temperatura efectiva. En el borde las trayectorias muestran una importante curvatura. En el caso del confinamiento hexagonal, Figura 6.7 (b), algunas partículas van a las paredes y forman un arreglo de collar. Las partículas del interior se mueven al azar; sin embargo, se observa claramente que las partículas se desplazan en áreas pequeñas que indican una fuerte restricción espacial. Después de un tiempo, las partículas caen en mínimos de energía en un arreglo hexagonal compacto. La Figura 6.7 (c) muestra la formación de capas circulares concéntricas. La tendencia de capas se pierde a medida que están más cerca del centro de la geometría. Las trayectorias de la Figura 6.7 (d) muestran que la mayoría de las partículas caen rápidamente en mínimos de energía y estos mínimos pertenecen a un arreglo cuadrático, siguiendo la geometría de la pared.

La Figura 6.8 muestra la difusión efectiva de partículas, obtenida a partir de las curvas de desplazamiento cuadrático medio. Los primeros 6 puntos se eliminaron porque el movimiento a esos tiempos cortos es superdifusivo, como se discutió en el Capítulo 2. También se tomó en cuenta que, cuando la partícula está confinada, se observa en el desplazamiento cuadrático medio como una meseta, por lo que el rango tomado para el ajuste abarca no más de 20 puntos después del rango superdifusivo. La Figura 6.8 (a) muestra el caso de las partículas en la superficie esférica donde se usó un enfriamiento lineal. En primer lugar, se aprecia que el valor del coeficiente de difusividad aumenta hasta alcanzar el máximo, luego disminuye. Los experimentos demostraron que el aumento repentino ocurre porque cuando comienza la agregación, el número de partículas libres disminuye. Lo que significa que hay más área disponible, y las partículas pueden desplazarse más rápidamente con mayor libertad. Sin embargo, cuando la temperatura desciende la energía cinética de las partículas también disminuye. Entonces el coeficiente de difusión comienza a descender alrededor de 2500 s. De manera general, se aprecia una tendencia muy parecida en las tres geometrías usadas [Fig. 6.8 (a), (b) y (c)]. La difusividad efectiva de las partículas en confinamiento tiene valores notablemente más bajos que en el caso de la superficie esférica. Debido a que la restricción espacial limita el área donde las partículas pueden moverse, las partículas tienen trayectorias más cortas y se desplazan con mayor lentitud. De igual manera, se observa que los valores de D disminuyen conforme pasa el tiempo. Sin embargo, la disminución no tiene una pendiente tan grande como

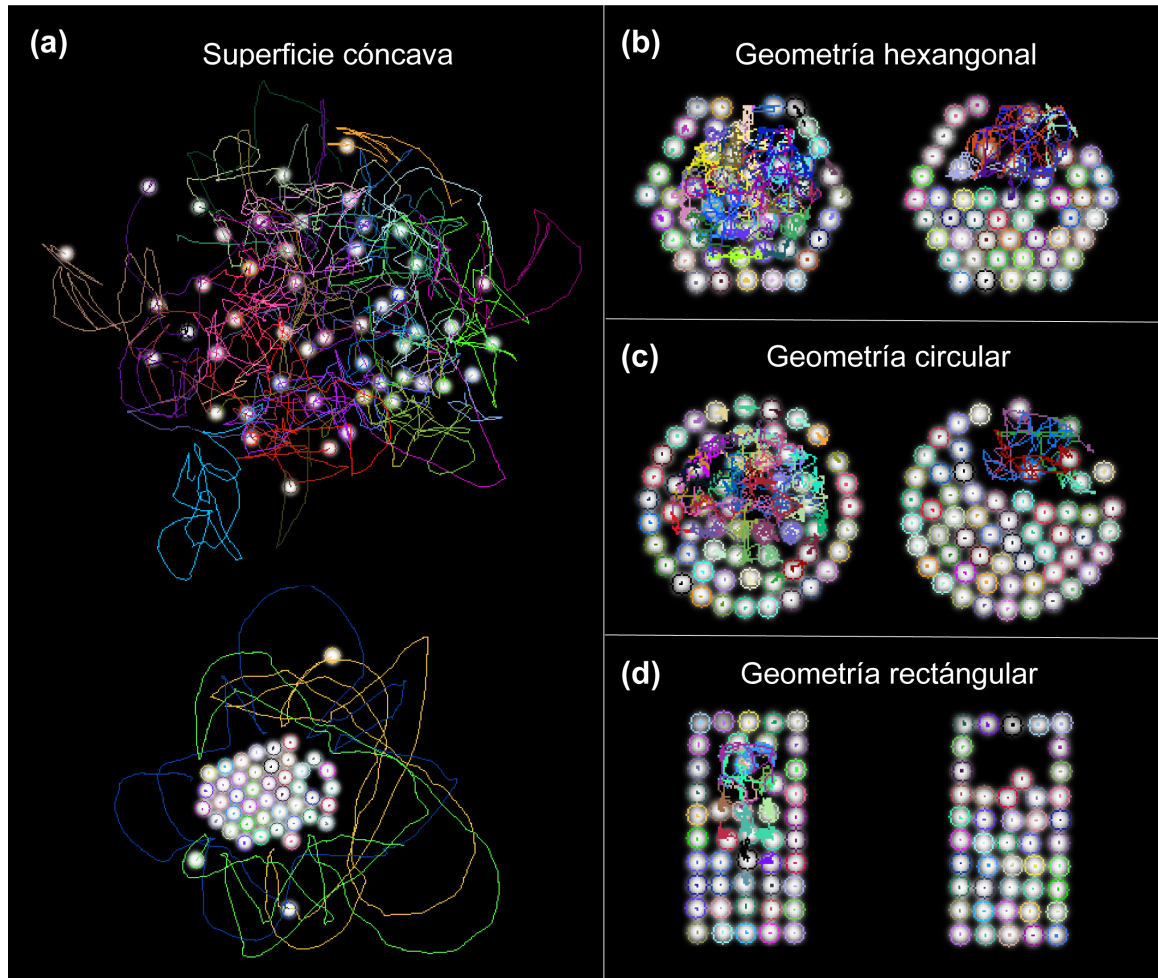


Figura 6.7: Trayectorias descritas por las partículas tomadas a 4.16 s durante la etapa inicial y final del enfriamiento. (a) Trayectorias para superficie esférica sin confinamiento con enfriamiento lineal. (b) Trayectorias para confinamiento en pared hexagonal, (c) circular y (d) rectangular.

en el caso del experimento sin confinamiento. El confinamiento rectangular muestra los valores más bajos de difusividad, ya que la forma de la pared limita aún más el movimiento que en las otras geometrías. Ahora bien, realizando una comparación entre el enfriamiento lineal frente al enfriamiento escalonado, se observa que el enfriamiento escalonado produce una agregación más rápida en contraposición del caso del enfriamiento lineal. Esto se observa en los tres casos de confinamiento estudiados.

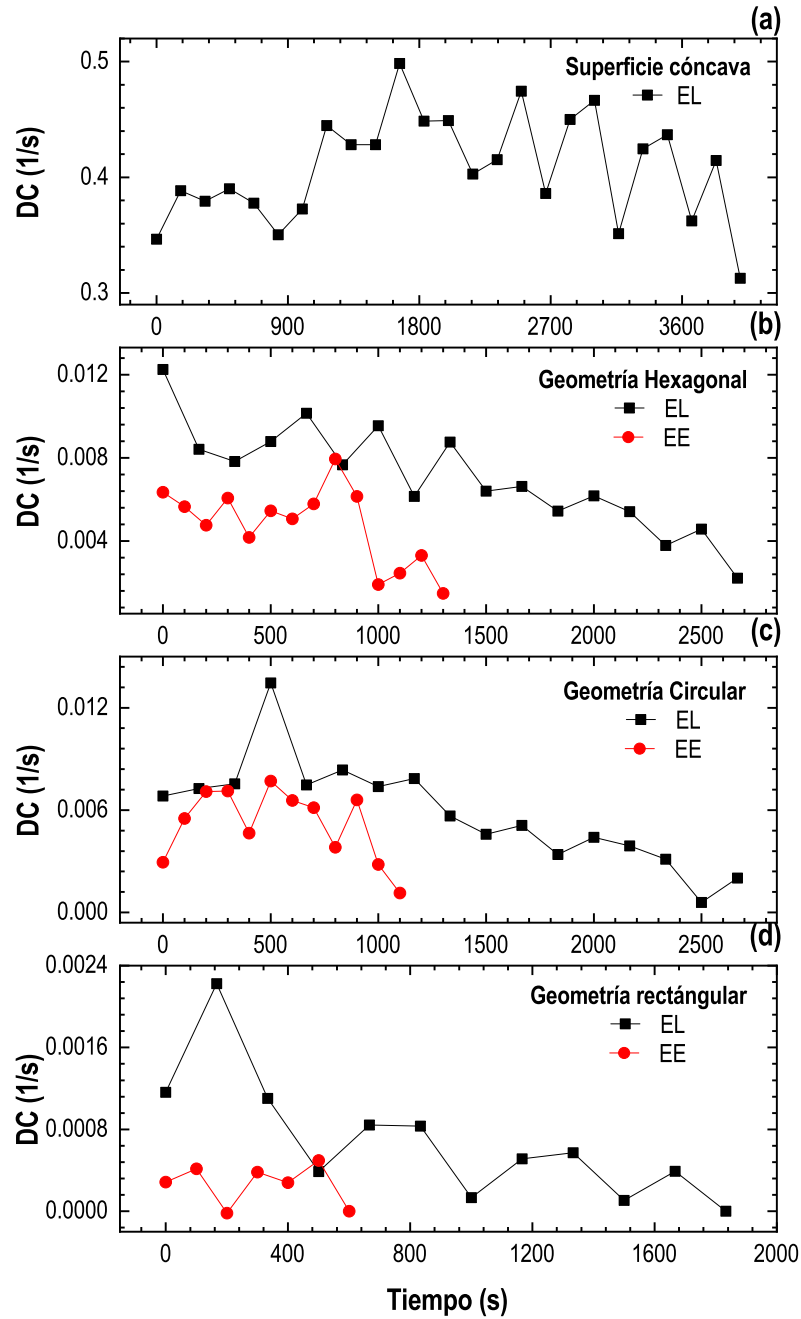


Figura 6.8: Coeficiente de difusión calculado a partir del MSD para (a) Superficie esférica sin confinamiento con enfriamiento lineal. (b) Difusividad para confinamiento en pared hexagonal, (c) circular y (d) rectangular. En cada una de las tres geometrías se muestra el coeficiente de difusión correspondiente al enfriamiento lineal (línea negra) y escalonado (línea roja).

A lo largo de este Capítulo, se estudió el efecto del confinamiento espacial y un perfil de enfriamiento escalonado sobre el tiempo de cristalización y las propiedades estructurales y dinámicas de un conjunto de partículas magnéticas bajo un campo magnético alternante. Se observó que el confinamiento espacial acelera el proceso de cristalización y determina la configuración final. Los efectos de confinamiento son lo suficientemente fuertes como para imponer la geometría del contenedor a la configuración final de las partículas, incluso si es diferente a la correspondiente a un arreglo de mínima energía en un conjunto de partículas no confinadas. Se observa que tanto la nucleación como el crecimiento de cristales ocurren en dos pasos, primero la formación de cúmulos estables amorfos y luego su reordenamiento para adquirir una disposición cristalina. Los resultados obtenidos proporcionan evidencia para apoyar teorías de nucleación no clásicas. La difusividad efectiva de partículas disminuye en presencia de confinamiento espacial. La probabilidad de que una partícula caiga en una configuración de energía mínima aumenta. En consecuencia, se observa que el confinamiento produce efectos análogos a la disminución de la temperatura efectiva. Además, en combinación con la inclinación de la celda, los efectos entrópicos crean falta de homogeneidad en la concentración cerca de las paredes. Cuando la temperatura efectiva desciende, las partículas quedan atrapadas en las paredes formando una estructura anular unida a la pared. Estas partículas funcionan como un embrión para una nucleación heterogénea. En consecuencia, en el sistema, se observa que la cristalización ocurre incluso a temperaturas más altas en comparación con el caso no confinado. La presencia de las paredes afecta la energía potencial general del paisaje.

La barrera de energía libre de Gibbs, en los casos con confinamiento, para iniciar la formación de un núcleo es menor que en el caso no confinado, por lo tanto, el proceso de nucleación se ve acelerado. El agregado estable inicial generalmente no está ordenado y muy a menudo es amorfo. Debido a las colisiones de las partículas, el agregado se reorganiza lentamente y completa su conversión en núcleo. Mientras el cristal crece, en la periferia del agregado ocurre lo mismo que la formación del núcleo. Pequeños grupos de partículas se unen al agregado en una configuración desordenada y luego se reordenan lentamente. Se demostró que cuando se usa un perfil de enfriamiento escalonado además del confinamiento espacial, el tiempo de proceso del cristal se reduce aún más. Este resultado está de acuerdo con la observación de que el tiempo de cristalización se puede reducir mediante el uso de un perfil de enfriamiento escalonado de dos pasos en comparación con el enfriamiento lineal se describió en el Capítulo 5. Futuras investigaciones consistirán en buscar los valores adecuados en altura-paso y ancho-paso para obtener la pendiente máxima que permita minimizar el tiempo de cristalización en los casos con confinamiento espacial.

CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

Un material sólido, amorfo o cristalino presenta características particulares, que dependen de las propiedades de sus partículas constituyentes y de la manera en que están estructuradas, así como de las condiciones bajo las cuales se formó. Entender el proceso de solidificación, permite obtener materiales con las características deseadas. La mayoría de los trabajos realizados en torno a la cristalización, han discutido aspectos teóricos, numéricos y experimentales de los materiales a nivel macroscópico. No obstante, el conocimiento generado hasta el momento del proceso de solidificación, es necesariamente descriptivo, de cantidades promedio, y no a nivel de partículas individuales. Esto es debido a que observar el fenómeno de solidificación a nivel molecular es muy complicado, y es necesario desarrollar equipos de laboratorio muy sofisticados que permitan seguir la dinámica individual de las partículas.

En el presente trabajo de Tesis, se estudió un sistema granular no-vibrante como modelo macroscópico de fenómenos moleculares, lo que ha permitió entender algunos aspectos presentes en el proceso de cristalización. Se observó que, en el sistema, las partículas exhiben un comportamiento similar al de partículas Brownianas por la acción del campo magnético. Cuando la temperatura efectiva es alta, las partículas se distribuyen rápida y aleatoriamente por toda el área de observación, como si se tratará de un gas. Al descender la temperatura, la distancia entre las partículas va disminuyendo, mostrando una transición primero hacia un estado líquido y luego hacia un estado sólido. El estudio se realizó en condiciones que producen cristalización. El trabajo comenzó con el análisis del nacimiento del núcleo y el crecimiento cristalino. Los resultados demostraron que el núcleo surgió a partir de un agregado de partículas en desorden, que era lo suficientemente estable como para no ser destruido por las fluctuaciones de la temperatura y las constantes colisiones de las partículas externas. Posteriormente, en una segunda etapa, el centro del agregado comenzó a ordenarse en un arreglo hexagonal compacto. Lo que significa que, en estas condiciones, el proceso de nucleación ocurrió en dos pasos, contrario a lo descrito por la teoría clásica de nucleación. Una vez formado el núcleo, continuó la etapa de crecimiento. Al crecer el

agregado, incrementa la capa intermedia (que está entre clúster central y los bordes). Las partículas se suman al agregado de manera individual o en pequeños grupos. Al igual que en la nucleación, las partículas no toman inmediatamente sus posiciones de mínima energía, si no que se unen a la periferia del agregado y posteriormente debido a los choques de las demás partículas vecinas, se ordenan y pasan a formar parte del cristal. Se observó que las partículas tienen mayor tendencia a adherirse a regiones cóncavas, que a lugares donde el arreglo era plano.

El empleo de superficies con diferentes curvaturas y un enfriamiento lento, permitió estudiar el efecto de un potencial parabólico sobre el proceso de cristalización. En este caso, se observó que cuando el contenedor tenía mayor curvatura, las partículas experimentaban mayor atracción hacia el centro de la superficie y por ello la agregación ocurrió con mayor rapidez. En contraste, en las superficies con menor curvatura el efecto gravitatorio era menor y la agregación inicial sucedió más lentamente, ya que las partículas podían desplazarse con mayor libertad. Con un potencial parabólico poco profundo, es necesario que la temperatura descienda aún más para propiciar las condiciones energéticas que favorecieran la formación del núcleo. Otro aspecto interesante fue que, mientras más profundos sea el potencial parabólico surgen agregados con formas más circulares. En cambio, cuando el efecto gravitatorio inducido por las lentes fue menor, los agregados tenían formas ramificadas, debido a las interacciones dipolares entre las partículas. Cerca del final de la cristalización, el comportamiento de todas las muestras fue semejante y por supuesto en todos los casos el arreglo final fue el hexagonal compacto.

También se encontró que es posible optimizar el proceso de cristalización al minimizar el tiempo de enfriamiento, modificando las trayectorias del descenso de la temperatura. En vez de emplear una disminución gradual, se usó un enfriamiento de manera escalonada. Es decir, la temperatura disminuye en grandes saltos y se mantiene constante por un tiempo prolongado en cada paso. Para ello se experimentó con diferentes alturas y ancho de paso. Se encontró la combinación óptima de ambos parámetros que minimiza el tiempo de cristalización. La ruta de enfriamiento escalonada permitió generar las condiciones de sobresaturación propicias para la formación inicial del núcleo y para mantener una concentración estable de partículas. Este procedimiento condujo a una reducción del tiempo de ordenamiento en más de la mitad de un enfriamiento lineal, y con la obtención de cristales con la misma estructura hexagonal compacta. En cada periodo en que se dio el descenso de temperatura, se observó que en una primera etapa aumentó la concentración de partículas, lo que permitió la formación de una capa de adhesión que generalmente fue amorfa. Al mantenerse la temperatura constante por un determinado tiempo, las partículas pudieron

tomar sus posiciones de mínima energía. Después de un tiempo, la concentración se agotó, haciendo necesario disminuir nuevamente la temperatura para alcanzar la sobresaturación. Este proceso se repite cíclicamente hasta que las partículas se agregan por completo.

La combinación de confinamiento espacial y enfriamiento escalonado, permitió generar estructuras con morfologías distintas a la hexagonal compacta. Para ello se usaron 3 diferentes paredes, una hexagonal, una circular y una rectangular. Así mismo, se usó una superficie ligeramente inclinada, lo que hizo que al disminuir la temperatura las partículas se sedimentaran en la parte inferior de la celda a medida que transcurrió el tiempo. Debido a la restricción de espacio que produjeron las celdas y a los efectos entrópicos, las partículas formaron regiones apiladas con la forma característica del contenedor al inicio del enfriamiento. A medida que descendió la temperatura las esferas adquirieron sus estados de mínima energía según el patrón inducido por el confinamiento espacial. La pared inferior de la celda facilitó la agregación, propiciando una nucleación heterogénea, por ello el proceso ocurrió con mayor rapidez. Combinando un enfriamiento escalonado y el confinamiento espacial, el tiempo de cristalización puede ser disminuido aún más en comparación a experimentos donde solo se usó confinamiento. Uno de los efectos más interesantes fue la configuración obtenida en cada una de las celdas. En la hexagonal se obtuvo una estructura hexagonal compacta, en la circular se formaron pilas de partículas en forma de anillos y en la rectangular las partículas formaron un arreglo cuadrático.

Como conclusión general se observa que al modificar la superficie que induce el potencial parabólico, el confinamiento espacial y el protocolo de enfriamiento, es posible controlar la sobresaturación del sistema, que es considerada como la fuerza impulsora de la cristalización. Así que, si se pueden controlar los parámetros que lleven a una concentración adecuada, es posible optimizar el proceso de cristalización. En todos los casos se observó un crecimiento en dos pasos, haciendo que este trabajo de Tesis aporte evidencia experimental sólida que soporta las teorías no clásicas de nucleación y crecimiento cristalino. También, se demostró que la morfología final del cristal puede ser controlada por medio del confinamiento espacial. En cuanto a las perspectivas a futuro, se desean realizar más estudios sobre el enfriamiento escalonado, aplicándolo a experimentos con mayor concentración de partículas y diferentes superficies, así como explorar otras geometrías para la cristalización en confinamiento. Por último, en un trabajo más ambicioso se quieren aplicar los resultados obtenidos, que lleven a optimizar el proceso de cristalización en sistemas reales, proponiendo nuevas rutas de enfriamiento y crecimiento de cristales en confinamiento espacial.

Bibliografía

- [1] M. D. Ediger, C. A. Angell, and S. R. Nagel, *J. Phys. Chem.* **100**, 13200 (1996).
- [2] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, *Nature (London)* **410**, 259 (2001).
- [3] J. D. Stevenson and P. G. Wolynes, *J. Phys. Chem. A* **115**, 3713 (2011).
- [4] G. C. Sosso, J. Chen, S. J. Cox, M. Fitzner, P. Pedevilla, A. Zen, and A. Michaelides, *Chem. Rev.* **116**, 7078 (2016).
- [5] D. W. Oxtoby, *Nature (London)* **406**, 464 (2000).
- [6] H. König, *Europhys. Lett.* **71**, 838 (2005).
- [7] Z. Wang, A. M. Alsayed, A. G. Yodh, and Y. Han. *J. Chem. Phys.* **132**, 154501 (2010).
- [8] J.-C. Tsai, G. A. Voth, and J. P. Gollub *Phys. Rev. Lett.* **91**, 064301 (2003).
- [9] F. Rietz, C. Radin, H. L. Swinney, and M. Schröter *Phys. Rev. Lett.* **120**, 055701 (2018).
- [10] A. Panaitescu and A. Kudrolli *Phys. Rev. E* **81**, 060301(R) (2010).
- [11] A. Panaitescu, K. A. Reddy, and A. Kudrolli *Phys. Rev. Lett.* **108**, 108001 (2012).
- [12] F. Ebert, P. Dillmann, G. Maret, and P. Keim *Rev. of Sci. Instrum.* **80**, 083902 (2009).
- [13] H. König, K. Zahn, and G. Maret *AIP Conf. Proc.* **708**, 40 (2004).
- [14] P. M. Reis, R. A. Ingale, and M. D. Shattuck *Phys. Rev. Lett.* **96**, 258001 (2006).
- [15] P. M. Reis, R. A. Ingale, and M. D. Shattuck *Phys. Rev. E* **75**, 051311 (2007).
- [16] K. E. Daniels and R. P. Behringer *Phys. Rev. Lett.* **94**, 168001 (2005).

-
- [17] M. J. Sánchez-Miranda, J. L. Carrillo-Estrada and F. Donado *Sci. Rep.* **9**, 3531 (2019).
- [18] R.E.Moctezuma, J.L.Arauz-Lara, F.Donado *Physica A* **496**, 27 (2018).
- [19] A. Escobar, C. Tapia-Ignacio, F. Donado, J. L. Arauz-Lara, and R. E. Moctezuma *Phys. Rev. E* **101**, 052907 (2020).
- [20] M. Ledesma-Motolinía, J. L. Carrillo-Estrada and F. Donado *Sci. Rep.* **11**, 16531 (2021).
- [21] R. Cafiero, S. Luding, and H. J. Herrmann *Phys. Rev. Lett.* **84**, 6014 (2000).
- [22] J. S. Olafsen and J. S. Urbach *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4369 (1998).
- [23] D. L. Blair and A. Kudrolli *Phys. Rev. E* **67**, 021302 (2003).
- [24] D.A. Morales Barrera, G. Rodríguez Gattorno, and O. Carvente *Phys. Rev. Lett.* **121**, 074302 (2018).
- [25] C. C. Maaß, N. Isert, G. Maret, and C. M. Aegerter *Phys. Rev. Lett.* **100**, 248001 (2008).
- [26] K. Harth, U. Kornek, T. Trittel, U. Strachauer, S. Höme, K. Will, and R. Stannarius *Phys. Rev. Lett.* **110**, 144102 (2013).
- [27] K. Harth, T. Trittel, S. Wegner, and R. Stannarius *Phys. Rev. Lett.* **120**, 214301 (2018).
- [28] P. Yu, E. Stärk, G. Blochberger, M. Kaplik, M. Offermann, D. Tran, M. Adachi, and M. Sperl *Rev. Sci. Instrum.* **90**, 054501 (2019).
- [29] M. Adachi, M. Balter, X. Cheng, J. Drescher, X. Li, M. Sperl, S. Zhao and P. Yu *Microgravity Sci. Technol.* **33**, 11 (2011).
- [30] H. König, R. Hund, K. Zahn and G. Maret *Eur. Phys. J. E* **18**, 287 (2005).
- [31] F. Donado, R. E. Moctezuma, L. López-Flores, M. Medina-Noyola and J. L. Arauz-Lara *Sci. Rep.* **19**, 12614 (2017).
- [32] C. Tapia-Ignacio, J. Garcia-Serrano, and F. Donado *Phys. Rev. E* **94**, 062902 (2016).
- [33] C. Tapia-Ignacio, R. E. Moctezuma, F. Donado, and Eric R. Weeks *Phys. Rev. E* **102**, 022902 (2020).

- [34] C. Tapia-Ignacio, R. E. Moctezuma, and F. Donado *Phys. Rev. E* **98**, 032901 (2018).
- [35] B. D. Cullity and S. R. Stock *Prentice-Hall Third Edition*, (2001).
- [36] F. Grases, A. Costa and O. Söhel *Editorial Reverté Primera edición*, 120 p. (2000).
- [37] J.W. Mullin *Butterworth-Heinemann Fourth Edition*, (2001).
- [38] J.M. Montes, F.G. Cuevas *Paraninfo S.A. Madrid (España)* (2014).
- [39] E. G. León *Editorial México : Limusa Primera edición*, 198 p. (1984).
- [40] C. Suryanarayana and M. Grant Norton *Springer New York, NY First Edition* (1998).
- [41] A. S. Shirokanev, D. V. Kirsh, and A. V. Kupriyanov *J. Phys.: Conf. Ser.* **1368** 052040 (2019).
- [42] T. Tsutaoka, T. Tokunaga, T. Umeda and T. Maehara *Eur. J. Phys.* **35** 055021 (2014).
- [43] M. Moran and H. Shapiro *Reverté Segunda edición*, Barcelona-Bogotá-Buenos Aires-Caracas-México, (2015).
- [44] K.F. Kelton *Solid State Physics* **45**, 75-177 (1991).
- [45] H. Cöelfen and M. Antonietti *Wiley* , 15-19 (2008).
- [46] J.H. Hollomon and D. Turnbull *Progress in Metal Physics* **4**, 333-388 (1953).
- [47] J. Kemsley *Chemical and Engineering News* **93**, (2015).
- [48] P. G. Vekilov *Nanoscale* **2**, 2346-2357 (2010).
- [49] J. De Yoreo *Nature Mater* **12**, 284–285 (2013).
- [50] S. T. Yau and P. G. Vekilov *Nature* **406**, 6795 (2000).
- [51] O. Galkin and P. G. Vekilov *J. Phys. Chem. B* **103**, 10965–10971 (1999).
- [52] U. Gasser, E. R. Weeks, A. Schofield, P. N. Pusey and D. A. Weitz *Science* **292**, 5515 (2001).
- [53] P. Tan, N. Xu, L. Xu *Nature Physics* **10**, 73 (2014).

- [54] M. H. Nielsen, S. Aloni, J. J. De Yoreo *Science* **345**, 6201 (2014).
- [55] R. L. Dobrushin, R. Kotecký and S. B. Shlosman *J. Stat Phys* **72**, 1–14 (1993).
- [56] R. Marc and A. Ritzel *Phys. Chem.* **76**, 584, (1911).
- [57] A. Grinberg *Tesis Doctoral. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.*, Recuperado de https://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n1199_Grinberg (1964).
- [58] H. Kramer and G. Rosmalen *Encyclopedia of Separation Science*, 64-84 (2000).
- [59] N. Tavaré *Reviews in Chemical Engineering* **7**, (1991).
- [60] J. W. Mullin and J. Nývlt *Chemical Engineering Science* **26**, 369-377, (1971).
- [61] A. G. Jones and J. W. Mullin *Chemical Engineering Science* **29**, 1075 – 1087, (1973).
- [62] A. G. Jones and J. W. Mullin *Chemical Engineering Science* **29**, 105-118, (1974).
- [63] A. Antonello *Tesis: Systems within the Confinement of Miniemulsion Droplets*, Alemania (2017).
- [64] G. W. Scherer *Cement and Concrete Research* **29**, 1347-1358, (1999).
- [65] F. Bresme and L. G. Cámara *Chemical Geology* **230**, 197-206, (2006).
- [66] Y. Wang, M. Zeng, F. C. Meldrum, and H. K. Christenson *Cryst. Growth Des.*, 6787–6792, (2017).
- [67] F.C. Meldrum, C. O’Shaughnessy *Advanced Materials* **32**, 2001068, (2020).
- [68] K. Kołodziejczyk, M. Tarnacka, E. Kamińska, M. Dulski, K. Kamiński, and M. Paluch *Cryst. Growth Des.***16**, 1218–1227, (2016).
- [69] P. N. Pusey *Science***332**, 802-803, (2011).
- [70] M. Sleutel, J. Lutsko, A. E.S. Van Driessche, M. A. Durán-Olivencia and D. Maes *Chemistry-a European Journal***25**, 13271–13274, (2019).
- [71] G. M. L. Dalmônica, E. López, M. M. Longuinho, N. R. Checca, M. Farina, O. Ersen, A. M. Rossi and A. L. Rossia *Materials Chemistry and Physics***237**, 121862, (2019).
- [72] J. M. García-Ruiz *J. Struct. Biol.* **142**, 22-31, (2003).

- [73] P. N. Pusey, W. Van Meegen, S. M. Underwood, P. Bartlett and R. H. Ottewill *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **176**, 16 - 27, (1991).
- [74] V. J. Anderson and H. N. W. Lekkerkerker *Nature* **416**, 811–815, (2002).
- [75] T. A. Prileszky and E. M. Furst *Langmuir* **32**, 5141-5146, (2016).
- [76] W. Losert, D. G. W. Cooper, J. Delour, A. Kudrolli and J. P. Gollub *Chaos*. **3**, 682-690, (1999).
- [77] A. Barrat, E. Trizac and J. N. Fuchs *Eur. Phys. J. E* **5**, 161–170, (2001).
- [78] A. Barrat, E. Trizac *Eur Phys J E Soft Matter* **11**, 99-104, (2003).
- [79] J. A. Perez, S. B. Kachuck, and G. A. Voth *Phys. Rev. E* **78**, 041309, (2008).
- [80] G. W. Baxter and J. S. Olafsen *Granular Matter* **9**, 135–139, (2007).
- [81] P. Melby, F. Vega Reyes, A. Prevost, R. Robertson, P. Kumar, D. A. Egolf and J. S. Urbach *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S2689, (2005).
- [82] J. S. van Zon and F. C. MacKintosh *Phys. Rev. E*. **72**, 051301, (2005).
- [83] C. Qiong and M. Hou *Chinese Physics B*. **23**, 074501, (2014).
- [84] F. Donado, J. M. Sausedo Solorio, and R. E. Moctezuma *Phys. Rev. E*. **95**, 022601, (2017).
- [85] D. A. McQuarrie *Herndon: University Science.*, (2000).
- [86] T. Horn, S. Deutschländer, H. Löwen, G. Maret, and P. Keim *J. Phys. Rev. E* **88**, 062305, (2013).
- [87] Yan-Wei Li and M. Pica Ciamarra *Phys. Rev. Lett.* **124**, 218002, (2020).
- [88] C. A. Schneider, W. S. Rasband and K. W. Eliceiri *Nat. Methods*. **7**, 671, (2012).
- [89] S. McNamara and S. Luding *Phys. Rev. E* **58**, 813, (1998).
- [90] R. Zangi and S. A. Rice *Phys. Rev. E* **58**, 7529, (1998).
- [91] N. Romero, R. Barrón Fernández *Computación y Sistemas* **20**, 789–798, (2016).
- [92] C. E. Haro, D. Reyes, M. Mayorga, *Computación y Sistemas Universidad Autónoma del Estado de México*, 35-56, (2018).
- [93] N. Mac Fhionnlaoich, R. Qi, S. Guldin *Langmuir* **50**, 16605–16611, (2019).

-
- [94] L. Rincón *Facultad de Ciencias UNAM* , 328p., (2012).
- [95] A. Onofre-Hernández, M. Gózález-Melchor, y J. F. Rivas-Silva, *Revista mexicana de física* **56**, 416-422, (2010).
- [96] V. Carrasco-Fadanelli and A. Huerta *Tesis Universidad Veracruzana*, (2012). **56**, 416-422, (2010).
- [97] I. F. Sbalzarini and P. Koumoutsakos *J. Struct. Biol.* **2**, 182-95 (2005).
- [98] D. C. Steytler, J. C. Dore, and C. J. Wright *J. Phys. Chem.* **87**, 2458–2459, (1983).