

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES



**“ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA
TRANSICIÓN VÍTREA Y ENVEJECIMIENTO
POR MEDIO DE MODELOS GRANULARES”**
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES
PRESENTA

M. EN C. CECILIO TAPIA IGNACIO

ASESORADO POR:

DR. FENANDO DONADO PÉREZ
DR. JESÚS GARCÍA SERRANO

MINERAL DE LA REFORMA, HIDALGO.
Febrero del 2019.



Mineral de la Reforma, Hgo., a 21 de febrero de 2019

Número de control: ICBI-D/119/2019

Asunto: Autorización de impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado al C. Cecilio Tapia Ignacio, alumno del Doctorado en Ciencias de los Materiales (tradicional) con número de cuenta 132937 se le autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado " Estudio experimental de la transición vítrea y envejecimiento por medio de modelos granulares." en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTA	Dra. Ana María Herrera González
SECRETARIO	Dr. Fernando Donado Pérez
VOCAL	Dr. Jesús García Serrano
SUPLENTE	Dr. Edgar Cardoso Legorreta

Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
 "Amor, Orden y Progreso"

 Dr. Óscar Rodríguez Suárez Castillo
 Director de ICBI

ORSC/IBO



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México C.P. 42184
 Teléfono +52 (771) 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

*Dedicado a Héctor Roberto Tapia Jaguey y
a mi compañera de la vida Yari Jaguey Hernández.*

Agradecimientos

Agradezco principalmente a mis asesores de Tesis: Dr. Fernando Donado Pérez y Dr. Jesús García Serrano. Les debo su guía y paciencia para conmigo durante el desarrollo de esta Tesis. Ellos son la razón principal por la que pude concluir este proyecto. Ha sido muy grato trabajar con ellos, siempre estuvieron dispuestos a ayudarme. Me llevo su amistad.

Agradezco a mi *Alma Mater* la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por la creación del programa de Doctorado en Ciencias de los Materiales. Al CONACyT por el apoyo No. 419240 pues sin este hubiera sido poco probable concluir con éxito esta etapa.

De manera especial quisiera agradecer a la Dra. Ana María Herrera González y al Dr. Edgar Cardoso Legorreta por tomarse el tiempo de revisar esta Tesis. A la Dra. Rosario Esperanza Moctezuma Martiñón y al Dr. Bernardo José Luis Arauz Lara por aceptarme en la estancia que realicé en el Instituto de Física de la UASLP para complementar mi Tesis Doctoral.

También agradezco a mi amigo, el M. en C. Gamaliel Torres Vargas por su colaboración con las series de tiempo.

No debe faltar tampoco el agradecimiento a la familia: Agradezco a Yari y a Héctor por formar parte de mi vida y complementarla. Agradezco a mis padres María Candelaria Ignacio y Roberto Tapia por su apoyo motivacional e incondicional durante mi Doctorado. Por último, agradezco a mis hermanos Mayra, Leticia, Roberto Carlos y Jaime Aarón por su compañía y las distracciones con ellos porque eso también es importante para inspirarse en el trabajo.

Participación en Eventos Académicos

1. “Procesos de equilibración y añejamiento”. VII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales. Puebla, Puebla, 2-4 Marzo 2016.
2. “Añejamiento en vidrios estudiado a partir de un modelo granular”. II Simposio de Investigación en Ciencias de los Materiales del Capítulo Estudiantil UAEH-SMM. Pachuca, Hgo., 21 Abril 2016.
3. “Magnetic Manipulation and transport of aggregates dispersed in viscous liquids in channel network”. 28th International Conference on Science and Technology of Complex Fluids. Institute of Physics of the University of San Luis Potosí, San Luis Potosí, 20-24 Junio 2016.
4. “Caracterización dinámica y estructural de un modelo formador de vidrio”. IX Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH. Pachuca, Hgo., 26-29 Septiembre 2016.
5. “Determinación de T_g en un modelo macroscópico de un formador de vidrio”. VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales. Cuernavaca, Mor., 8- 10 Marzo 2017.
6. “Temperatura efectiva en un modelo granular formador de vidrio”. III Simposio de Investigación en Ciencias de los Materiales del Capítulo Estudiantil UAEH-SMM. Pachuca, Hgo., 7 Abril 2017.
7. “Structure and effective potentials in a glass-forming model”. 29th International Conference on Science and Technology of Complex Fluids. Institute of Physics of the University of San Luis Potos, San Luis Potosí, 19-23 Junio 2017.
8. “Potenciales efectivos en un modelo formador de vidrio”. X Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH. Pachuca, Hgo., 11-13 Octubre 2017.
9. “Effective potentials in a nonvibrating magnetic granular system under an unsteady magnetic field”. XLVII Winter Meeting on Statistical Physics. Puebla, Puebla, 7-10 Enero 2018.
10. “Fragility in a nonvibrating granular system”. 30th International Conference on Science and Technology of Complex Fluids. Institute of Physics of the University of San Luis Potosí, San Luis Potosí, 18-22 Junio 2018.

Artículos publicados

1. C. Tapia-Ignacio, J. Garcia-Serrano, and F. Donado. *Nonvibrating granular model for a glass-forming liquid: Equilibration and aging*. Phys. Rev. E **94**, 062902 (2016).
2. C. Tapia-Ignacio, R. E. Moctezuma, and F. Donado. *Structure and fragility in a macroscopic model of a glass-forming liquid based on a nonvibrating granular system*. Phys. Rev. E **98**, 032901 (2018).

Artículo en revisión

1. F. Donado, J. García-Serrano, G. Torres-Vargas, and C. Tapia-Ignacio. *Temperature and particle concentration dependent effective potential in a bi-dimensional nonvibrating granular model for a glass-forming liquid*. Physica A.

Artículos en preparación

1. C. Tapia-Ignacio, F. Donado, R. Fossion and, G. Torres-Vargas. *Long-range correlations and glass transition temperature in a non-vibrating granular model*.
 2. F. López-González, C. Tapia-Ignacio, and F. Donado. *Fragility and elasticity in a macroscopic model of a glass-forming liquid based on a nonvibrating granular system*.
 3. A. Escobar, C. Tapia-Ignacio, F. Donado, J.L. Arauz-Lara, and R. E. Moctezuma. *Glass and crystal forming model based on steel balls under an alternating magnetic field*.
 4. C. Tapia-Ignacio, R. E. Moctezuma, E. R. Weeks and F. Donado. *Rotational and translational diffusion of Brownian ellipsoidal particles near glass transition modeling using a nonvibrating granular system*.
-

Contenido

Resumen	I
Contenido	VII
Introducción	1
1 Antecedentes	6
1.1 El vidrio	6
1.2 Cantidades estructurales	9
1.2.1 Factor de estructura estático	9
1.2.2 Función de distribución radial	11
1.2.3 Potenciales efectivos	13
1.2.4 Diagrama de Voronoi o tesalación de Voronoi	14
1.3 Cantidades dinámicas	15
1.3.1 Desplazamiento cuadrático medio	15
1.3.2 Factor de estructura dinámico	16
1.3.3 Series de tiempo	17
1.4 Materia granular y coloidal como formadores de vidrio	18
2 Modelo granular no vibrado para un formador de vidrio	20
2.1 Sistema experimental	20
2.2 Temperatura efectiva	22
2.3 Desplazamiento cuadrático medio	25
2.4 Función de distribución radial	32
2.5 Polígonos de Voronoi	35
2.6 Potencial efectivo	38
3 Estudio de la transición vítrea y la fragilidad	43
3.1 Enfriamiento súbito	44
3.2 Potencial efectivo y factor de estructura dinámico	52
3.3 Fragilidad	58
3.4 Factor de regularidad	62

4 Potenciales efectivos dependientes de la temperatura y correlaciones de largo alcance	70
4.1 Función de distribución radial y potenciales efectivos dependientes de la temperatura efectiva	70
4.1.1 Aproximación de Percus-Yevick	73
4.1.2 Aproximación de la cadena hipertejida y de Rogers-Young . .	73
4.2 Series de tiempo y correlaciones de largo alcance	76
Conclusiones y perspectivas	83
Bibliografía	86
Anexos	95
A Propiedades termodinámicas	95
B Derivación de la distribución de Maxwell-Boltzmann bidimensional MBD-2D	97

Resumen

Estudiamos experimentalmente un modelo de líquido formador de vidrio basado en un sistema granular magnético no vibrado bajo un campo magnético oscilatorio. Se produce enfriamiento súbito de diferente magnitud en cada experimento lo cual lleva a que el sistema pase de un estado líquido a un estado final diferente con una temperatura más baja; este último podría ser un estado líquido o un estado sólido. Determinamos el desplazamiento cuadrático medio en ventanas temporales para obtener la evolución dinámica del sistema. Determinamos la función de distribución radial para obtener sus características estructurales. Los resultados se analizaron utilizando el factor de estructura dinámico (o función de dispersión intermedia) y el potencial efectivo entre dos partículas. Observamos que cuando enfriamos al sistema a un estado final en la fase líquida, lejos de la temperatura de transición vítrea, el equilibrio se produce muy rápidamente. Cuando el estado final tiene una temperatura muy por debajo de la temperatura de transición vítrea, el sistema alcanza también su estado de equilibrio muy rápidamente. En contraste, cuando el estado final tiene una temperatura intermedia pero está por debajo de la correspondiente a la transición vítrea, el sistema cae en un estado que evoluciona lentamente y presenta envejecimiento. El sistema evoluciona por un proceso de envejecimiento hacia estados más ordenados. Sin embargo, después de un tiempo de espera, el comportamiento dinámico cambia. Se observó que algunas partículas se acercan lo suficiente como para superar las interacciones repulsivas y formar pequeños agregados estables. En las curvas de potencial efectivo, se observó que la aparición de un segundo pozo de potencial debido a la atracción que evoluciona rápidamente y se convierte en un pozo más profundo que el pozo de potencial efectivo inicial debido a la repulsión. Con el aumento del tiempo, más partículas caen en el pozo atractivo formando inhomogeneidades, lo que produce una frustración en el proceso de envejecimiento. En este sistema, la concentración de partículas y la temperatura efectiva se pueden cambiar de manera independiente. Analizamos varios casos a diferentes concentraciones de partículas. A medida que aumenta la concentración, el sistema cambia de un comportamiento de vidrio frágil a uno de vidrio fuerte y aumenta el factor de regularidad, lo que demuestra que el sistema se vuelve más regular. Conforme el potencial efectivo muestra pozos más profundos, el índice de fragilidad disminuye y el factor de regularidad aumenta. Un estudio experimental del potencial efectivo se realizó para las concentraciones estudiadas aquí. A partir de las posiciones de las partículas, se obtuvo la función de distribución radial y luego, a partir de ella, el potencial efectivo para la interacción entre partículas se extrae a través de la ecuación de Ornstein-Zernike utilizando las relaciones de cerradura de Percus-Yevick, la cadena hipernada y Rogers-Young. Notamos que el potencial efectivo obtenido por medio de la aproximación de Percus-Yevick es el que mejor describe nuestro sistema. El potencial efectivo resultante muestra cómo aumenta la correlación espacial, como se observa a través de la formación de pozos atractivos,

mientras que la temperatura disminuye. En casos de alta concentración de partículas cerca de la transición vítrea, observamos que varios pozos atractivos aparecen en las curvas de los potenciales efectivos. En estas condiciones, las partículas están confinadas pero retienen suficiente energía cinética para interactuar a largas distancias y producir cambios estructurales en el sistema. Para casos de baja concentración de partículas, los cambios en el potencial efectivo a medida que el sistema se enfría son muy pequeños. Finalmente, aplicamos un análisis de Fourier en la serie temporal de posiciones en la dirección x de cada partícula. Los espectros de potencia de Fourier obtenidos se emplearon para caracterizar las correlaciones presentes en la serie de tiempo. Posteriormente, se estableció la relación entre el cambio en las correlaciones y el cambio correspondiente en la temperatura de transición vítrea.

Introducción

La comprensión de los fenómenos donde un material pasa de un estado a otro, es un problema muy amplio que abarca un gran conjunto de fenómenos de gran importancia tanto a nivel natural como tecnológico. Cuando un líquido se enfría pasa por diferentes estados. Normalmente cuando un líquido se enfría por debajo de su punto de fusión, cristaliza, sin embargo en algunos casos se “sobre-enfría” y permanece líquido a temperaturas menores a la de fusión debido a que no hay sitios de nucleación para iniciar la cristalización. Si al seguir enfriando la viscosidad se incrementa lo suficiente puede suceder que nunca cristalice. La viscosidad se incrementa rápida y continuamente. Eventualmente el sistema se convierte en un sólido amorfo, en el cual las moléculas tienen un arreglo desordenado pero con suficiente cohesión para impartirles cierta rigidez. Este estado comúnmente se conoce como sólido amorfo o estado vítreo. Esta transición es lo que se conoce como transición vítrea.

La comprensión de la transición vítrea es un problema actual de gran importancia científica y tecnológica que se ha estudiado ampliamente y que, sin embargo, presenta retos científicos y tecnológicos que necesitan ser resueltos para lograr una adecuada comprensión del fenómeno y para lograr un mejor uso de estos materiales. Por ejemplo, mientras algunos estudios muestran que cerca de la transición vítrea, la dinámica de las moléculas se hace cada vez más lenta debido a que las partículas adquieren posiciones cada vez más cercanas entre sí, otros estudios sugieren lo contrario, es decir que las partículas están cada vez más cerca debido a que la dinámica es cada vez más lenta. En este contexto los experimentos y teorías que permitan aclarar que es realmente lo que ocurre durante la transición vítrea serán ampliamente reconocidos por la comunidad científica.

Otro problema fundamental es aclarar cómo transcurre, a nivel molecular, la lenta evolución de un vidrio, pues es claro que se trata de un sistema fuera de equilibrio. Mientras que algunos resultados apuntan a que el proceso es gobernado por partículas rápidas, existe también evidencia que apunta a que no existe este proceso, y que en cambio, señalan que la evolución se debe a correlaciones espaciales de largo alcance [1]. Nuevamente los esfuerzos conducentes a aclarar esta situación son

importantes.

Especialmente es importante entender el proceso de vitrificación en los polímeros [2] pues no cabe duda de su importancia a nivel científico y tecnológico. Estos materiales presentan un comportamiento interesante conforme consideramos diferentes temperaturas. Pueden experimentar una amplia gama de comportamientos que van desde el comportamiento líquido a alta temperatura, pasando por el comportamiento gomoso o elástico y posteriormente a un comportamiento de sólido amorfo a baja temperatura. Dependiendo de la aplicación de la que se trate se puede fabricar un material a la medida. En este contexto es importante el estudio de cómo un polímero experimenta un comportamiento u otro dependiendo de la temperatura y por supuesto de la interacción de sus constituyentes. Si se conoce cómo es este proceso, se podría modificar para que el material se comporte de la forma requerida bajo las diferentes condiciones de temperatura. Si se contara con modelos de formadores de vidrios podrían comprenderse mejor los complejos fenómenos que ocurren en los polímeros en diferentes rangos de temperatura.

Entre los principales problemas que presenta el proceso de vitrificación es que las partículas que los componen, moléculas en la mayoría de los casos y cadenas en otros, son muy pequeñas como para seguir su trayectoria a lo largo del tiempo, además de que se mueven relativamente muy rápido. De hecho no existe tecnología que sea capaz de seguir las trayectorias de las partículas de un sistema formador de vidrio a nivel molecular. Por esta razón no se usan directamente las herramientas de la mecánica estadística que requieren del uso de las posiciones de las partículas para la descripción de las propiedades físicas de los fluidos cuando solidifican.

En este contexto proponemos el estudio del proceso de vitrificación por medio de modelos macroscópicos que presenten características tanto estructurales como dinámicas semejantes a los formadores moleculares de vidrios. Una característica de la que se toma ventaja en mayor grado, es que podemos seguir la trayectoria de las partículas individualmente. Por medio de métodos de seguimiento de partículas se puede tener la evolución temporal de cada partícula. Esto nos permite el cálculo de cantidades que directamente se relacionan con propiedades físicas a través de relaciones obtenidas de la mecánica estadística basadas en las posiciones de las partículas. Entre las cantidades estructurales que se pueden calcular directamente de las posiciones de las partículas están el factor de estructura y la función de distribución radial. También se puede obtener información a partir de la tesalación de Voronoi. Con las trayectorias se puede determinar las características dinámicas como el desplazamiento cuadrático medio y el factor de estructura dinámico. Con estas cantidades y la mecánica estadística se puede contribuir al entendimiento del proceso de vitrificación de una forma muy directa. Más aún se puede contribuir al entendimiento del proceso a tiempos largos y estudiar por ejemplo el envejecimiento.

Determinando el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio, se puede decidir si el movimiento de las partículas es un movimiento difusivo, un movimiento difusivo confinado o un movimiento difusivo parcialmente confinado. Esto tomando ventaja de que el movimiento a alta temperatura efectiva es semejante al movimiento Browniano. Esto último no es atípico ya que el movimiento Browniano se observa en muchos fenómenos dinámicos diferentes [3-5]. Aquí nos centramos en los desplazamientos isotrópicos traslacionales (caminata aleatoria), pero el movimiento Browniano en general puede también ser de naturaleza rotacional y vibracional.

Como modelo macroscópico, diseñamos y usamos un sistema granular no vibrado. En este sistema granular conseguimos que las partículas magnéticas presenten un comportamiento difusivo mediante el uso de campos magnéticos dependientes del tiempo. Nuestra hipótesis de trabajo es que este sistema exhibe una fenomenología similar a la que tendría un formador de vidrio molecular con la ventaja de que se pueden estudiar en detalle algunos aspectos que en aquel no es posible. En este sistema la dinámica es relativamente lenta y además macroscópica.

En este sistema se pueden obtener las trayectorias individuales de las partículas y con éstas determinar las propiedades estáticas y dinámicas de un formador de vidrio permitiendo estudiar detalladamente fenómenos que se presentan durante la transición vítrea. **El objetivo de este trabajo es estudiar la transición vítrea mediante la determinación directa de cantidades estructurales y dinámicas en modelos macroscópicos de formadores de vidrio para contribuir al entendimiento de los dramáticos cambios en las cantidades físicas experimentadas por un sistema durante la transición vítrea y el proceso de envejecimiento.** El estudio de la transición vítrea con este modelo granular y la metodología utilizada son novedosos y son los primeros que se realizan en su tipo [6], por lo que se abre las puertas para nuevas líneas de investigación.

El trabajo está organizado de la siguiente forma. En el Capítulo 1, *Antecedentes*, describimos brevemente lo que se ha estudiado previamente en el contexto de transición vítrea, posteriormente discutiremos el uso de algunos modelos granulares y coloidales para el estudio de esta transición. En el Capítulo 2 describimos el sistema experimental y discutimos las características del movimiento de las partículas de nuestro sistema. Describimos cómo obtenemos las trayectorias de las partículas con el programa *ImageJ*, esto con el fin de obtener el desplazamiento cuadrático medio y la temperatura efectiva. Con las configuraciones espaciales de las partículas, se obtienen cantidades estructurales como la función de distribución radial, la teselación de Voronoi y el potencial efectivo. En el Capítulo 3 estudiamos la transición vítrea y la fragilidad, discutimos las relaciones existentes entre las cantidades dinámicas y estructurales descritas en el Capítulo 2 y demostramos que el sistema puede ser un buen modelo de un formador de vidrio molecular. En el Capítulo 4 estudiamos

los potenciales efectivos y comparamos tres aproximaciones, obtenidas al usar tres relaciones de cerradura, para nuestro modelo llegando a la conclusión de que la aproximación de Percus-Yevick es la que mejor describe al sistema. Así mismo, hablamos brevemente de las series de tiempo y las correlaciones de largo alcance. Finalmente damos las conclusiones y perspectivas de nuestro trabajo.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 El vidrio

Un vidrio es un material metaestable que se ha endurecido y se ha hecho rígido sin cristalizar [7]. El estado vítreo es un sólido amorfo, se obtiene por un rápido enfriamiento de las moléculas, lo que las lleva a obtener posiciones definidas pero sin orden cristalino. Los cuerpos en fase vítrea ante esfuerzos externos moderados se deforman elásticamente. Cuando se estudia su estructura a nivel microscópico a través de medios como la difracción de rayos X, da lugar a bandas de difracción difusas, es decir un vidrio sigue siendo estructuralmente un líquido [8].

Si se calienta un vidrio, su viscosidad va disminuyendo paulatinamente, característica que comparte con la mayor parte de los líquidos. De esta forma, un vidrio a alta temperatura puede deformarse bajo la acción de la gravedad, y por ejemplo, tomar la forma del recipiente que lo contiene. Notablemente, un vidrio no presenta un punto de fusión marcado de transición entre el estado sólido y el líquido. Estas propiedades han llevado a algunos investigadores a definir la transición vítrea no como un estado de la materia distinto, sino como el de un líquido sub-enfriado [9], un líquido con una viscosidad tan alta que le confiere características de un sólido.

Los vidrios son muy importantes en nuestra vida cotidiana, en la industria y la tecnología. Por ejemplo, gracias al vidrio se construyen lentes y espejos con los que se puede observar desde lo más pequeño con los microscopios hasta lo más lejano con los telescopios. Los fibroscopios y endoscopios, fabricados con fibra de vidrio, nos permiten obtener imágenes del interior del cuerpo humano. También resulta difícil imaginar un laboratorio de química o de biología sin matraces o probetas. Sin el vidrio no existiría la fotografía, el cine, o la televisión. Tampoco existiría la telefonía o la informática. Es por ello que el conocer que lleva a un material a

tener el comportamiento de un vidrio es importante. Si se entiende esto, es posible modificar sus propiedades e incluso modificar su transición vítrea para satisfacer las distintas necesidades en las diferentes aplicaciones.

Algunos polímeros y proteínas también son materiales que presentan transición vítrea y se han estudiado ampliamente durante décadas debido a su importancia. No obstante, a pesar de que se han utilizado materiales vítreos desde hace milenios no existe una teoría física de primeros principios que describa completamente el comportamiento de las propiedades físicas cerca de la temperatura en que se considera que existe la transición vítrea, T_g . Existen diversos criterios para caracterizar la transición vítrea. Uno de ellos se basa en mediciones calorimétricas, según este criterio la temperatura de la transición vítrea ocurre en el punto de inflexión respecto de las líneas base vítrea y gomosa, este criterio se conoce con el criterio ASTM (American Society for Testing Materials) [10]. Según otros criterios incluyen que la temperatura de la transición vítrea en polímeros plastificados se puede predecir a partir de teorías del volumen libre [11].

Existen además estudios en otros materiales como el cloruro de polivinilo (PVC), la laponita y glicerina encontrándose que su comportamiento comparte características con los vidrios. El PVC presenta su transición vítrea en $T_g \simeq 80^\circ C$ [12]. La glicerina y laponita son buenos formadores de vidrio y se han usado ampliamente para estudios acerca de la transición vítrea. Por ejemplo, la glicerina se ha utilizado para estudiar la fragilidad y observar como cambia cuando se varía la presión [13], mientras que la laponita en dilución con Rodamina B se ha utilizado como modelo para estudiar el envejecimiento * y la transición vítrea pues presenta cambios a largo plazo [14]. Dichos materiales pueden ser considerados que están fuera del equilibrio.

Los estudios en sistemas vítreos han tratado la descripción de las propiedades dinámicas como la deformación en función del tiempo [15], la viscosidad en función del tiempo [16, 17], y la dependencia temporal de la susceptibilidad dieléctrica dependiente de la frecuencia a bajas temperaturas y por debajo de la T_g [18, 19].

En particular, se ha estudiado un sistema de partículas magnéticas de $\gamma - Fe_2O_3$, $Fe - C$ y ferritina a las cuales se les aplica un campo magnético H fijo tanto en la modalidad de *enfriamiento con campo magnético* (FC) como *enfriamiento sin campo magnético* (ZFC). De esta manera obtienen la susceptibilidad magnética en función de la temperatura la cual se puede relacionar con la tasa de relajación, donde cerca y por debajo de la temperatura de transición vítrea, se podría obser-

*Desde el punto de vista de la física, el envejecimiento se refiere a la relajación estructural del estado vítreo hacia el estado de equilibrio amorfo metaestable, y se acompaña de cambios en casi todas las propiedades físicas. Estos cambios, que deben tenerse en cuenta en el diseño, la fabricación y el uso de materiales polímeros vítreos y dispositivos, presentan un desafío de enormes proporciones para los teóricos.

var el fenómeno de envejecimiento [20-22]. La naturaleza de la transición vítrea (termodinámica o cinética, estructural o puramente dinámica) es tema de debate después de décadas de intensa investigación [23-28]. Los procesos moleculares mediante los cuales los líquidos adquieren rigidez amorfa tras el enfriamiento no se entienden completamente [29]. Para intentar explicar este fenómeno, se ha utilizado herramientas de la mecánica estadística. Incluso se puede estudiar usando herramientas de la teoría del campo [30]. Recientemente, se ha utilizado también la llamada ecuación auto-consistente generalizada de Langevin para describir sistemas que no están en el equilibrio [31]. En particular se ha estudiado la dinámica de un sistema de partículas que se enfría súbitamente. En la literatura pueden encontrarse estudios a nivel de simulación numérica del proceso de vitrificación. Por ejemplo, se han realizado simulaciones con modelos que comprueban la equivalencia dinámica entre líquidos formadores de vidrios, compuestos de partículas que pueden modelarse como esferas con un potencial de interacción suave y líquidos compuestos de partículas modeladas por esferas duras [32-35]. Aún cuando los resultados obtenidos son prometedores y se espera que puedan aplicarse a sistemas reales, es importante mencionar que los experimentos que podrían comprobar dichos resultados aún no se han realizado. Otro enfoque científico lo representa la teoría de acoplamiento de modos y el análisis del potencial efectivo del sistema [36]. La principal problemática enfrentada con nuestra tecnología actual para estudiar la dinámica y estructura de un vidrio, así como la transición vítrea es que no podemos seguir las trayectorias de las partículas debido a lo extremadamente pequeñas que son, del orden de nanómetros y de lo rápido que se mueven, cuya escala temporal es de milisegundos. Es por ello que se ve la necesidad de introducir modelos macroscópicos pues una ventaja de éstos es que podemos obtener las trayectorias de dichas partículas en tiempo real. De esta manera se pueden utilizar directamente las herramientas de la física estadística para estudiar la transición vítrea. Desde el punto de vista experimental, se han estudiado algunos sistemas macroscópicos como modelos de formadores de vidrios moleculares, por ejemplo, las suspensiones coloidales se han utilizado para modelar la transición vítrea [37, 38]. Estos sistemas macroscópicos presentan una fenomenología dinámica y estructural semejante a los sistemas moleculares. Las escalas espaciales y temporales que intervienen permiten que estos sistemas puedan ser estudiados por una amplia variedad de técnicas experimentales. Así, estos sistemas permiten estudiar procesos y características esenciales para comprender el proceso de vitrificación usando técnicas que no podrían ser aplicadas a los formadores de vidrios moleculares [37, 39]. L. Assoud et al. [40], por ejemplo, examinaron mezclas de partículas super-paramagnéticas coloidales en agua confinadas en una interfase bidimensional para estudiar la nucleación cristalina a partir de la aplicación de campos magnéticos obteniendo excelentes acuerdos entre la simulación y experimento.

En particular se ha probado que un sistema ideal para estudiar la fenomenología

que ocurre durante la transición vítrea, es una dispersión coloidal de partículas magnéticas. Cuando se encuentra bajo un campo magnético, bajo las condiciones adecuadas, además de que el sistema presenta características dinámicas y estructurales similares a las de los formadores de vidrios moleculares, también posee la capacidad de que la interacción entre las partículas puede modularse [41-43]. También hay modelos formadores de vidrios formados de sistemas granulares [44].

1.2 Cantidades estructurales

Procedemos ahora a describir las cantidades comúnmente usadas en la literatura para describir un sistema formador de vidrio y que en general son usadas para describir líquidos. Tales cantidades son: factor de estructura estático, función de distribución radial, potenciales efectivos, tesalación de Voronoi, desplazamiento cuadrático medio y factor de estructura dinámico. Estas cantidades se han utilizado para determinar los procesos de equilibración y/o envejecimiento que ocurren en un sistema formador de vidrio.

1.2.1 Factor de estructura estático

Se explica brevemente cómo se obtiene el factor de estructura estático por medio de experimentos de dispersión y cómo a partir de éste podemos obtener la función de distribución radial, $g(r)$, la cual nos describe la variación de la densidad como función de la distancia medida desde una partícula de referencia (de esta función se hablará en la siguiente subsección 1.2.2). Los rayos X y la dispersión de neutrones por ejemplo, se utilizan para líquidos atómicos, mientras que los coloides se analizan mediante dispersión de luz y dispersión de neutrones de ángulo pequeño.

En la Fig. 1.1 se muestra una vista esquemática de un experimento de dispersión. La radiación monocromática de longitud de onda λ incide en una muestra de fluido y se dispersa en un ángulo θ en un detector que mide la intensidad promedio, $I(q)$, de neutrones o fotones dispersos.

Para una dispersión cuasi-elástica de partículas esféricas

$$I(q) \propto \langle N \rangle P(q) S_c(q) \quad (1.1)$$

donde $q = (4\pi/\lambda) \text{sen}(\theta/2)$ es la magnitud del vector de onda de dispersión $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$, y $\langle N \rangle$ es el número promedio de partículas en la parte iluminada del volumen de la muestra. $P(q)$ es una cantidad normalizada llamada factor de forma,

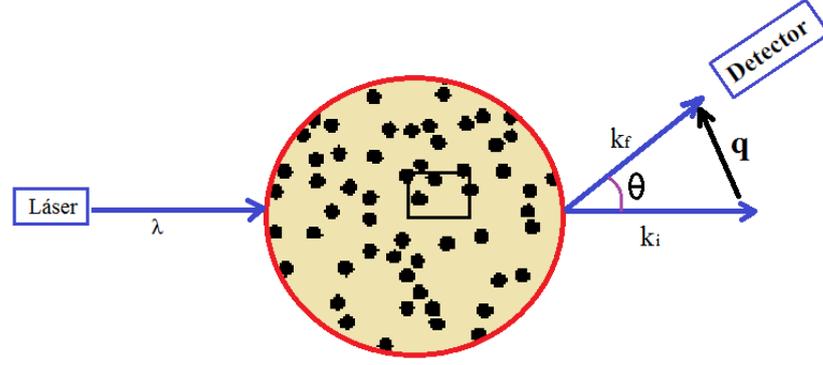


Figura 1.1: Montaje experimental típico en un experimento de dispersión.

contiene información sobre el tamaño (y la forma) de la partícula. La cantidad más relevante en la Ec. 1.1 es el factor de estructura estático, $S_c(q)$, la cual nos provee de información sobre las correlaciones entre partículas. Su definición en mecánica estadística es

$$S_c(q) = \left\langle \left| \frac{1}{N} \sum_{l,p=1}^N e^{i\mathbf{q}\cdot[\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_p]} \right|^2 \right\rangle = \left\langle \left| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^N e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l} \right|^2 \right\rangle \geq 0 \quad (1.2)$$

donde $\left\langle \left| \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^N e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l} \right|^2 \right\rangle$ denota el promedio del ensamble. Desarrollando la suma doble y tomando en cuenta que $l \neq p$, se puede demostrar que [45]:

$$S_c(q) = 1 + \rho \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} h(r) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 h(r) \frac{\text{sen}(qr)}{qr}, \quad (1.3)$$

donde, $h(r) := g(r) - 1$ es la función de correlación total. Notemos que $h(r \rightarrow \infty) = 0$ y $S_c(q \rightarrow \infty) = 1$. Como resultado, el factor de estructura estático determina la transformada de Fourier $h(q)$ de $h(r)$. Dado que la transformada de Fourier es una función uno a uno, $S_c(q)$ puede ser invertido para determinar $h(r)$ y por lo tanto $g(r)$:

$$g(r) = \mathbf{F}^{-1} \left[\frac{S_c(q) - 1}{\rho} \right] = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho r} \int_0^\infty dq q \text{sen}(qr) [S_c(q) - 1]. \quad (1.4)$$

Así pues, en principio sólo sería necesario obtener experimentalmente a $S_c(q)$ para obtener a $g(r)$.

1.2.2 Función de distribución radial

El concepto de funciones de distribución reducida ha demostrado ser más útil en la teoría del estado líquido. Para introducir este concepto, consideremos un sistema de N partículas esféricas idénticas en un volumen V a temperatura T (ensamble canónico NVT). La función

$$\rho^{(N)}(\mathbf{r}^N) = \frac{\exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]}{Z_N(\mathbb{V}, T)}, \quad (1.5)$$

con configuración integral

$$Z_N(\mathbb{V}, T) = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} = \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}, \quad (1.6)$$

es la densidad de probabilidad de que las N partículas se encuentren en las posiciones $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$. Proporciona información necesaria para el cálculo de propiedades de dispersión y funciones termodinámicas [45].

En algunas ocasiones no es necesaria toda la información que proporciona la densidad $\rho^{(N)}(\mathbf{r}^N)$ y basta con conocer la densidad de probabilidad para un número n menor de partículas. Esto se logra integrando $\rho^{(N)}(\mathbf{r}^N)$ respecto a $\mathbf{r}_{n+1}, \mathbf{r}_{n+2}, \dots, \mathbf{r}_N$

$$\rho_s^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\int d\mathbf{r}_{n+1} d\mathbf{r}_{n+2} \dots d\mathbf{r}_N \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]}{Z_N(\mathbb{V}, T)}, \quad (1.7)$$

donde $\rho_s^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ es la función de distribución específica de n partículas [46], la cual nos da la densidad de probabilidad de encontrar a las partículas 1, 2, ..., n en $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$ respectivamente, debido a que las partículas pueden estar en cualquier parte del espacio. Se introduce la función de distribución genérica [46] $\rho_g^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ dada por

$$\rho_g^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \rho_s^{(n)}(\mathbf{r}^n), \quad (1.8)$$

la cual nos da la densidad de probabilidad de que cualquier partícula se encuentre en \mathbf{r}_1 , otra en \mathbf{r}_2, \dots hasta un total de n posiciones específicas. El factor $N!/(N-n)!$ es el número de maneras de elegir n partículas entre las N que componen al sistema y además $\rho_g^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ cumple con la condición de normalización

$$\int \rho_g^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n = \frac{N!}{(N-n)!}, \quad (1.9)$$

y para $n = 1$ se satisface que

$$\rho_{\mathbf{g}}^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \rho = \frac{N}{V}, \quad (1.10)$$

donde ρ es la densidad de partículas[†].

Partiendo del concepto de función de densidad de probabilidad, definimos las funciones de correlación $\mathbf{g}^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ como

$$\rho_{\mathbf{g}}^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \rho^n \mathbf{g}^{(n)}(\mathbf{r}^n). \quad (1.11)$$

De esta manera se denomina a $\mathbf{g}^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ función de correlación, ya que si las partículas fueran independientes unas de otras, $\rho_{\mathbf{g}}^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ sería simplemente el producto de densidades (probabilidad de sucesos independientes) y $\mathbf{g}^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ representa las correlaciones entre partículas debidas a la interacción entre estas.

Tomando en cuenta lo previo, al integrar la Ec. 1.11 se obtiene la condición de normalización para la función de correlación

$$\int \mathbf{g}^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!}. \quad (1.12)$$

El caso $n = 2$ corresponde a las correlaciones por pares, las cuales dan origen a la función de distribución por pares $\mathbf{r}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, o más comúnmente conocida como *función de distribución radial* que únicamente depende de la distancia relativa entre partículas (en el caso de potenciales con simetría radial).

En el presente trabajo sólo se tomará en cuenta el caso $n = 2$, por lo que se omite el superíndice (2) escribiendo simplemente $g(r)$, y reescribiendo a la Ec. 1.9 como

$$\int \rho^2 \mathbf{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = N(N-1), \quad (1.13)$$

o bien, separando las integrales e integrado a \mathbf{r}_1 (obteniendo a V) y dejando la segunda integral en términos de $\mathbf{r}_{12} \equiv \mathbf{r}$

$$\int \rho \mathbf{g}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N-1. \quad (1.14)$$

[†]Nos referimos a la densidad ρ como el número de partículas por unidad de volumen, en nuestro sistema bidimensional es el número de partículas por unidad de área.

De la Ec. 1.14, $\rho \mathbf{g}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ nos da el número de partículas que se localizan entre \mathbf{r} y $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ respecto de una partícula localizada en el origen. Dicho de otra manera, la función de distribución radial $g(r)$, en un sistema de partículas tales como átomos, moléculas, coloides, etc., describe la variación de la densidad como función de la distancia medida desde una partícula de referencia.

Más aún, existen varias rutas a través de las cuales las propiedades termodinámicas de los líquidos pueden relacionarse con las integrales que involucran a $g(r)$ y el potencial efectivo $U_E(r)$, de éste último hablaremos en la siguiente subsección 1.2.3. Si tenemos la $g(r)$ podemos obtener el potencial efectivo, si tengo el potencial efectivo puedo entonces obtener la energía interna, la presión y la compresibilidad isotérmica del sistema (ver apéndice A). Concluimos entonces que la $g(r)$ es una función sumamente importante, puesto que puede ser determinada experimentalmente y mediante métodos computacionales que siguen algún modelo determinado. Por lo tanto llega a ser un indicador para aceptar o rechazar alguna teoría dada.

1.2.3 Potenciales efectivos

Para sistemas bidimensionales, la función de distribución radial puede ser calculada, si el potencial efectivo $U_E(r)$ es conocido, usando la versión bidimensional de la ecuación de Ornstein-Zernike [47]:

$$h(r) = c(r) + \rho \int d^2r' c(r') h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (1.15)$$

con una apropiada relación de clausura. En la Ec. 1.15, $h(r) = g(r) - 1$ es la función de correlación total y $c(r)$ es la función de correlación directa. Aunque la Ec. 1.15 no relaciona directamente a la función de distribución radial con el potencial efectivo uno puede invertir el procedimiento, es decir, uno puede obtener $U_E(r)$ a partir del valor experimental de $g(r)$. La relación entre h y c se puede escribir de forma más simple utilizando la transformada de Fourier, donde uno encuentra que [48]:

$$\hat{h}(k\sigma) = \frac{\hat{c}(k\sigma)}{1 + \rho^* \hat{c}(k\sigma)} \quad (1.16)$$

aquí σ es el diámetro de la partícula, $\rho^* := \frac{N}{A} \sigma^2$ (densidad reducida) y N/A es el número total de partículas en un área A . Despejando de la Ec. 1.16 a $\hat{c}(k\sigma)$ y tomando la transformada inversa de Fourier uno obtiene $c(r/\sigma)$. Finalmente, la relación existente de $c(r/\sigma)$ con el potencial efectivo se da mediante relaciones de

cerradura como son: la aproximación de Perkus-Yevick (PY), la de cadena hipertejida (HNC) y la de Royers-Young (RY) [49, 50]. Las aproximaciones PY, HNC y RY son

$$c(r) = e^{-U_E(r)/T_E} e^{\gamma(r)} - \gamma(r) - 1, \quad (1.17)$$

$$c(r) = e^{-U_E(r)/T_E} [\gamma(r) + 1] - \gamma(r) - 1, \quad (1.18)$$

$$c(r) = e^{-U_E(r)/T_E} \left[1 + \frac{e^{\gamma(r)} f(r) - 1}{f(r)} \right] - \gamma(r) - 1, \quad (1.19)$$

respectivamente. Aquí $\gamma(r) = h(r) - c(r)$ es la función de correlación indirecta y $f(r)$ es definida como $f(r) = 1 - e^{-\alpha r}$, con α un parámetro fijo. De las Ecs. 1.17, 1.18 y 1.19 uno puede despejar $U_E(r)/T_E$ y de esta manera obtener el potencial efectivo. U_E es importante ya que nos da información acerca de las interacciones que sienten las partículas en la dispersión.

1.2.4 Diagrama de Voronoi o teselación de Voronoi

Otra herramienta que se ha usado para caracterizar las propiedades estructurales de un conjunto de partículas es la teselación de Voronoi. El diagrama de Voronoi de un conjunto de puntos en el plano se puede entender como la división de dicho plano en regiones, de tal forma, que a cada punto le asigna una región del plano formada por los puntos que son más cercanos a él que a ninguno de los otros objetos. Dicho de otra manera, se divide el plano en tantas regiones como puntos se tengan de tal forma que a cada punto le asignemos la región formada por todo lo que está más cerca de él que de ningún otro [51].

Se ha reconocido a la teselación de Voronoi como una herramienta importante en el análisis estructural de medios aleatorios como vidrio, espumas, proteínas, etcétera [52-54]. Se usa en diversos campos como meteorología, geología, ecología, metalografía, arqueología, etc. La teselación de Voronoi ocurre naturalmente en procesos de crecimiento tales como la cristalización y el crecimiento de células vegetales. Se usa en diversos campos como meteorología, geología, ecología, metalografía, arqueología, etc [55].

Es por ello que en este trabajo, se utilizará los polígonos de Voronoi para obtener el área libre promedio de todos los polígonos que encierran a las partículas y se mostrará

que esta área sigue una distribución Gamma (Capítulo 3), de esta distribución se puede obtener el factor de regularidad para tener la estructura del sistema.

1.3 Cantidades dinámicas

1.3.1 Desplazamiento cuadrático medio

Con el desplazamiento cuadrático medio (DCM) se puede decidir si el movimiento de las partículas es un movimiento difusivo, un movimiento difusivo confinado o un movimiento difusivo parcialmente confinado.

Para obtener la ecuación del DCM se parte de la ecuación de Langevin para una partícula en suspensión:

$$m \frac{dv}{dt} = -\zeta v + \delta F(t) \quad (1.20)$$

aquí m y v son la masa y la velocidad de la partícula Browniana respectivamente, $-\zeta v$ es la fuerza de fricción. Para partículas esféricas de radio a el coeficiente de fricción viene dado por la ley de Stokes $\zeta = 6\pi\eta a$. El término $\delta F(t)$, es una fuerza aleatoria originada por las moléculas sobre la partícula Browniana.

Por hipótesis, dicha fuerza está sujeta a dos condiciones,

$$\langle \delta F(t) \rangle = 0 \quad y \quad \langle \delta F(t) \delta F(s) \rangle = 2B\delta(t - s) \quad (1.21)$$

donde B mide la intensidad de los impactos o la magnitud de la fuerza fluctuante y es función de la temperatura del medio. La primera condición indica que la fuerza fluctuante no empuja hacia algún lado de manera preferente, lo cual es consecuencia de suponer que el baño térmico está en equilibrio termodinámico. El resto de la hipótesis expresa que los impactos varían con extrema rapidez. De hecho, la función delta en el tiempo indica que no hay correlación entre impactos para un intervalo de tiempo finito $t - s$.

Multiplicando la Ec. 1.20 por x y reescribiendo tenemos:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 x^2}{dt^2} - mv^2 = -\frac{1}{2}\zeta \frac{d x^2}{dt} + x\delta F(t) \quad (1.22)$$

Ahora a la Ec. 1.22 se le toma el promedio sobre una colectividad grande de partículas y a la ecuación resultante lo relacionamos con el Teorema de equipar-

tición de la energía que nos dice que la energía cinética media (por grado de libertad) es igual a $\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{1}{2}k_B T$ donde k_B es la constante de Boltzmann y T es la Temperatura. Haciendo esto se tiene:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 \langle x^2 \rangle}{dt^2} + \frac{1}{2}\zeta \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} = k_B T. \quad (1.23)$$

En la Ec. 1.23 se han utilizado las condiciones de la Ec. 1.21. Uno encuentra que una primera integral de la Ec. 1.23 es:

$$\frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} = \frac{2k_B T}{\zeta} + C e^{-\zeta t/m}, \quad (1.24)$$

con C una constante. En este trabajo Langevin estimó que la exponencial decreciente era despreciable para observaciones experimentales. Entonces se puede volver a integrar en el tiempo y se obtiene:

$$W(t) \equiv \langle x^2 \rangle - \langle x_0^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\zeta} t \quad (1.25)$$

El resultado anterior coincide con el resultado obtenido por Einstein ($W(t) = 2Dt$), si es que se hace la identificación $D = \frac{k_B T}{\zeta}$.

La Ec. 1.25 nos define el desplazamiento cuadrático medio unidimensional. Para el caso de dos dimensiones basta multiplicar a 1.23 por dos, así:

$$W(t) := 4Dt. \quad (1.26)$$

Otra definición equivalente del DCM en dos dimensiones es $W(t) := \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i^2(\Delta t)$, el cual se obtiene como un promedio de todos los desplazamientos correspondientes, Δr , a un tiempo de retraso Δt , y del cual hablaremos en el capítulo 2.3.

1.3.2 Factor de estructura dinámico

En la física de la materia condensada, la función de dispersión intermedia o factor de estructura dinámico, $F_s(q, t)$ es una función matemática que contiene información acerca de las correlaciones entre las partículas y su evolución en el tiempo. Es una cantidad de interés en experimentos de dispersión [56]

$$F_s(\mathbf{q}, t) = \langle e^{-i\mathbf{q} \cdot \Delta \mathbf{r}(t)} \rangle. \quad (1.27)$$

Si el movimiento es isotrópico, la $F_s(\mathbf{q}, t) \equiv F_s(q, t)$ depende solo de la magnitud del vector de onda $q = |\mathbf{q}|$. Promediando sobre las direcciones de \mathbf{q} da la representación equivalente [57]

$$F_s(q, t) = \left\langle \frac{\text{sen}(q(r_j(t) - r_j(0)))}{q(r_j(t) - r_j(0))} \right\rangle, \quad (1.28)$$

donde $r_j(0)$ y $r_j(t)$ son las posiciones de las partículas al tiempo inicial y a un tiempo posterior, respectivamente. En el presente trabajo, $F_s(q, t)$ se obtiene con ayuda de la Ec. 1.28 y mediante las posiciones x y y de las partículas (en el Capítulo 2 se describe como se obtienen éstas posiciones). Esta cantidad es muy importante porque complementa la descripción del DCM en el contexto de correlaciones.

1.3.3 Series de tiempo

Por serie de tiempo nos referimos a datos estadísticos que se recopilan, observan o registran en intervalos de tiempo regulares (diario, semanal, semestral, anual, entre otros). Se han empleado por ejemplo, herramientas estándar de series de tiempo y análisis de señales en el estudio de fenómenos complejos. Esta herramienta es el espectro de potencias de Fourier. Por ejemplo, se han utilizado con éxito en el estudio de las anti-correlaciones de largo alcance del latido cardíaco [58], la dinámica fractal de la respiración humana [59], series temporales en sistemas clásicos y cuánticos [60-62] y otras aplicaciones recientes en diversos sistemas [63-67].

Una tarea común en el análisis de series de tiempo es determinar si una fluctuación específica está presente en nuestro conjunto de observaciones, así como obtener los valores de los parámetros que describen esta fluctuación. Una forma de realizar la tarea anterior es proyectar las series de tiempo sobre una base que abarca el intervalo de observaciones. Dado que muy a menudo el tipo de fluctuaciones que buscamos son periódicas, una elección natural de esta base sería una construida con funciones periódicas simples como senos o cosenos. El análisis de Fourier (AF) es el mecanismo por el cual es posible realizar dicha descomposición [68-71].

En particular, en el Capítulo 4, se utiliza el espectro de potencias de Fourier para caracterizar las correlaciones presentes en las series de tiempo de todo el sistema para cada valor del campo magnético o concentración de partículas. El espectro de potencias de Fourier se calcula a partir de las posiciones de las partículas x o y .

1.4 Materia granular y coloidal como formadores de vidrio

Las partículas que forman un líquido se mueven al azar debido a sus colisiones con otras partículas. Las correlaciones temporales caen muy rápidamente a medida que avanza el tiempo. Durante cortos períodos de tiempo, las partículas tienen un comportamiento balístico. Después de muchas colisiones, en el régimen de tiempos largos, el movimiento se vuelve aleatorio y el comportamiento de las partículas es difusivo. Esta dinámica también se puede observar en el movimiento de partículas microscópicas inmersas en un líquido. Este movimiento es el movimiento Browniano. El movimiento Browniano se puede definir como el movimiento estocástico de pequeñas partículas suspendidas en una suspensión. Nosotros definimos el movimiento Browniano como el movimiento aleatorio de las partículas que puede darse en las direcciones x , y o z . Dicho movimiento puede ser unidimensional, bidimensional o tridimensional y los desplazamientos promedio al cuadrado de esas partículas tienen una distribución gaussiana, cuya curtosis es 3. El movimiento es balístico en un período de tiempo corto y difusivo para un régimen de tiempo largo. Para estudiar la dinámica completa de una partícula Browniana, es necesario seguir la partícula con una resolución de tiempo del orden de 10^{-6} s y una resolución espacial del orden nanómetros. No había sido posible realizar experimentos donde se pueda seguir la dinámica de una partícula Browniana. Sin embargo, recientemente, la transición del régimen balístico al régimen difusivo en el movimiento browniano ha sido abordada experimentalmente [5, 72, 73]. En estas investigaciones, se informa que una sola partícula es rastreada por técnicas de interferometría óptica mientras está confinada en una trampa óptica. Se ha corroborado que el desplazamiento cuadrado medio sigue la solución de la ecuación de Langevin. A pesar de este progreso, el estudio experimental de los regímenes de tiempo corto de un conjunto de partículas con movimiento Browniano sigue siendo un desafío. Además, el estudio de experimentos similares en sistemas compuestos de partículas más pequeñas, como las moléculas en un líquido, está más allá del alcance utilizando las técnicas experimentales actuales.

Cuando un líquido se enfría súbitamente, sufre una transición vítrea. Se observa la lenta evolución del estado vítreo, conocido como envejecimiento. En el estado vítreo, el sistema está fuera del equilibrio termodinámico y las partículas exhiben una dinámica más lenta [27, 30, 31, 35, 44]. Un estudio directo de la dinámica y las características estructurales del proceso de envejecimiento en el sistema no es posible porque actualmente no podemos rastrear tales partículas. A partir de experimentos indirectos, principalmente experimentos de dispersión, se ha observado que el sistema evoluciona hacia configuraciones más ordenadas que lo conducen hacia el estado de equilibrio termodinámico, pero no alcanzándolo en tiempos experimentales.

La equivalencia dinámica entre líquidos atómicos y líquidos coloidales se ha estudiado en las Refs. [32, 33]. Así, los sistemas coloidales se han utilizado para modelar líquidos formadores de vidrio. La configuración de partículas en un experimento de sistema coloidal concentrado cambia en función de la concentración de partículas de una manera similar a la de un sistema molecular que presenta cambios estructurales a medida que la temperatura disminuye [16, 17, 32, 39, 74, 75, 76, 77]. El estudio de estos sistemas nos permite comprender algunos aspectos que no son posibles de estudiar en otros modelos de formadores de vidrios líquidos que actualmente se estudian. Por ejemplo, en los sistemas coloidales, las partículas pueden rastrearse durante largos períodos de tiempo y con una resolución lo suficientemente alta como para determinar su comportamiento difusivo [78, 79]. En este caso, la dinámica y las propiedades estructurales se pueden estudiar directamente desde las posiciones de las partículas. Además, los sistemas granulares se han utilizado para modelar líquidos moleculares formadores de vidrio [80, 81]. Los sistemas granulares están compuestos por objetos muy grandes que se pueden observar macroscópicamente [82]. En algunos sistemas, la dinámica de las partículas se puede estudiar fácilmente porque su dinámica es relativamente lenta y se pueden rastrear utilizando métodos estándar de seguimiento de trayectorias de las partículas. Por lo general, un sistema granular estudiado como modelo de un fluido, es un sistema que está sujeto a una vibración, generalmente por medio de la placa donde están contenidas las partículas [83-88], aunque se han usado otros mecanismos para fluidizar los movimientos de las partículas [89]. Una característica útil de los sistemas coloidales y granulares para modelos macroscópicos para formadores de vidrio líquidos es que las interacciones entre partículas se pueden controlar.

Proponemos un método para llevar a cabo experimentos para modelar el movimiento de partículas Brownianas y el movimiento molecular utilizando un sistema granular no vibrado. Este sistema es bidimensional (2D), pues los movimientos de las partículas están restringidos al plano horizontal, en contraste con los sistemas de vibración vertical en los que la dimensionalidad es mayor que la 2D. Los movimientos de las partículas magnetizables se logran al excitarlas con un campo magnético sinusoidal aplicado verticalmente. Aunque nuestro sistema es disipativo porque las partículas pierden energía debido a sus interacciones con la base del recipiente y a través de colisiones con otras partículas, la energía perdida se compensa con la energía que se origina en el campo magnético inestable. Esta entrada de energía evita que los movimientos de las partículas se detengan, por lo que el sistema no está en equilibrio termodinámico sino en un estado estacionario.

Capítulo 2

Modelo granular no vibrado para un formador de vidrio

En este Capítulo se describe el sistema experimental que desarrollamos para modelar el comportamiento de partículas en un líquido al enfriarse. Posteriormente, se describen los métodos empleados para determinar las cantidades físicas; dinámicas y estructurales. Los métodos usados son: el promedio de la velocidad al cuadrado de todas las partículas (o equivalentemente la temperatura efectiva), el desplazamiento cuadrático medio, el área de los polígonos de Voronoi, la función de distribución radial y el potencial efectivo.

2.1 Sistema experimental

El sistema está compuesto por balines de acero de un milímetro de diámetro, ANSI 420 grado 1000. Estas partículas están confinadas sobre una placa de vidrio, rodeada por un tubo de policloruro de vinilo (PVC) de 72 mm de diámetro y 10 mm de alto. La concentración de partículas está determinada por la fracción superficial ocupada por las partículas, $\phi_s = \frac{\pi N \sigma^2}{4A}$, donde N es el número promedio de partículas dentro del campo de visión de área A y σ es el diámetro de la partícula. El sistema se encuentra localizado horizontalmente en medio de un par de bobinas de Helmholtz, las cuales tienen un diámetro de 150 mm, éstas bobinas producen un campo magnético homogéneo perpendicular a la placa de vidrio donde yacen las partículas. La Fig. 2.1 muestra el esquema experimental. Previamente a los experimentos, las partículas se sometieron a un campo magnético constante de 66 Gauss durante 1 h para asegurar que durante los experimentos no se observaran más cambios en el comportamiento magnético de las partículas en el sistema. Por medio de una PC y un programa

escrito en LabView se envía una señal eléctrica para generar un campo magnético oscilatorio. Esta señal pasa por una tarjeta de adquisición de datos *DAQ NI* que a su vez está conectado a un amplificador de poder marca *KEPCO*. La tarjeta y la fuente de poder convierten la señal eléctrica de baja potencia a una de alta potencia. La corriente eléctrica dependiente del tiempo pasa por el par de bobinas de Helmholtz y debido a la ley de Ampere se produce un campo magnético B también oscilatorio. La forma general del campo magnético B aplicado a nuestro sistema es:

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

donde B_c es un campo magnético constante que puede tomar valores entre 0 y 75 G , B_o y f son la amplitud y la frecuencia de la parte oscilatoria del campo magnético. B_o toma valores de 0 a 66 G y f es fijado a 9.25 Hz .

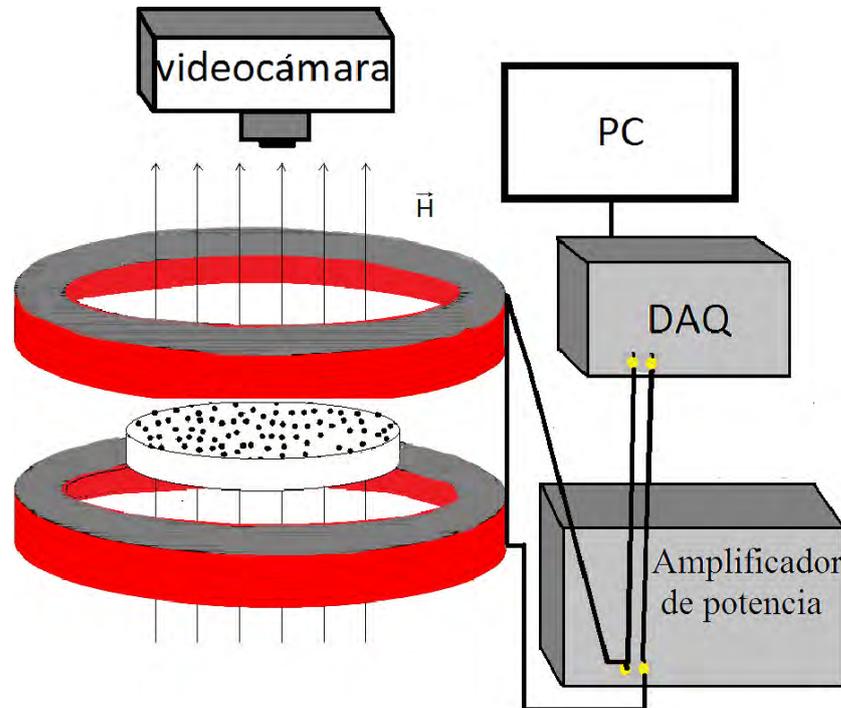


Figura 2.1: Balines de acero expuestos a un campo magnético dependiente del tiempo por medio de una bobina de Helmholtz a una frecuencia de 10 Hz.

Los experimentos fueron grabados usando una cámara *Sony HandyCam*. Los archivos de video fueron tomados a 30 cuadros por segundo en formato AVI entrelazado. De los videos se obtuvieron secuencias de imágenes. Durante la descompresión de imágenes utilizamos un filtro para separar los cuadros impares y pares; de esta manera, tenemos un tiempo de resolución de 1/60. Luego utilizamos el programa *ImageJ*

y su complemento *Mosaic* para obtener las trayectorias de las partículas [90]. Estas trayectorias fueron utilizadas para obtener cantidades dinámicas.

El movimiento de los balines de acero se induce por medio de un campo magnético externo y debido a la gravedad, las partículas permanecen todo el tiempo en la superficie del plato por lo que el sistema es estrictamente bidimensional.

2.2 Temperatura efectiva

En los experimentos, las partículas fueron sujetas a un campo magnético sinusoidal todo el tiempo. Los experimentos se llevaron a cabo después de que el campo magnético se encendió durante una hora. Después de este período, no observamos más cambios en el comportamiento magnético del sistema, al menos no durante los 300 s usados para cada experimento. Este sistema es diferente a otros sistemas granulares reportados en la literatura. Por ejemplo, en experimentos reportados en las referencias [87, 88], las partículas también fueron magnetizadas antes de realizar los experimentos, sin embargo no se aplicó ningún campo magnético durante los experimentos. En estos experimentos, el plano donde se encuentran constreñidas las partículas se hace vibrar verticalmente. En nuestro sistema, la componente oscilatoria del campo magnético aleatoriza los movimientos de las partículas, mientras que la componente constante del campo magnético evita que se formen cadenas o cristales, como es el caso reportado en las referencias [87, 88].

El mecanismo para la entrada de energía y la aleatorización del movimiento de partículas se describe de manera más precisa con base en la Fig. 2.2, que muestra el esquema de una partícula con un momento magnético \mathbf{m} . Cuando se enciende un campo magnético sinusoidal vertical, la partícula tiende a alinearse con el campo magnético para alcanzar una energía magnética potencial mínima, esto se alcanza cuando $\alpha = 0$. Partiendo de una configuración en la que la partícula está alineada en la dirección del campo magnético sinusoidal, este campo comienza a disminuir y, finalmente, apunta en la dirección opuesta. En esta nueva condición, la energía magnética de la partícula en el campo magnético no es mínima y $\alpha = \pi \text{ rad}$. Así, para alcanzar nuevamente su mínimo de energía la partícula rueda para alinearse con el campo magnético. La energía máxima que puede recibir una partícula magnética en un campo magnético sinusoidal se puede obtener de la siguiente manera. La energía potencial magnética de un dipolo magnético en un campo magnético es

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

Así, la tasa de cambio de la energía en el tiempo es

$$\frac{dU}{dt} = -2\pi f m B_o \cos(2\pi f t). \quad (2.3)$$

Por lo tanto, el cambio promedio máximo en la energía de una partícula en un período, considerando los valores absolutos, es

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

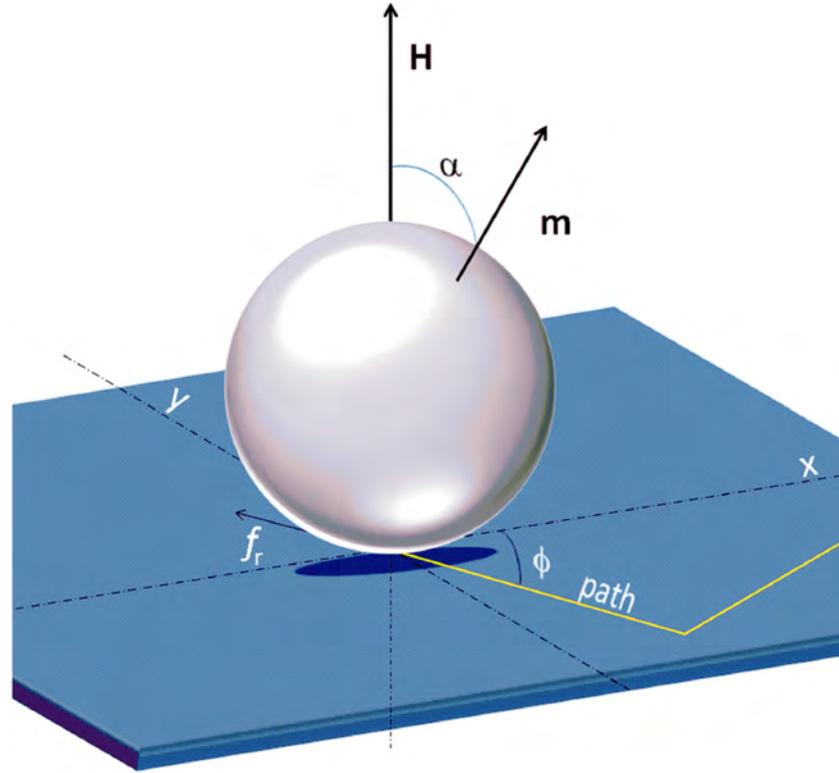


Figura 2.2: Esquema de una esfera con un momento magnético en cierta región con un campo magnético vertical. Se muestra una trayectoria y los parámetros necesarios para describir la dinámica de la bola de acero.

Como se observa, la entrada de energía es lineal en la frecuencia y en la amplitud de la parte inestable del campo magnético. En contraste, en sistemas granulares vibratorios, investigaciones previas han demostrado que existe una relación compleja entre la entrada de energía y la frecuencia y amplitud del movimiento del plano donde se encuentran las partículas [91-93]. En algunas condiciones, la energía de entrada es proporcional a la velocidad de vibración del plato donde están contenidas las partículas [91]. En nuestro experimento, no toda la energía disponible $4mB_o f$, es

transformada en la energía de partículas debido a la fricción f_r de las partículas con el plano mientras ruedan, y a las colisiones con otras partículas; por lo tanto, tenemos un sistema disipativo. Aunque la energía se pierde rápidamente, se compensa con la energía que se origina en el campo magnético inestable. Esta entrada de energía evita que los movimientos de las partículas se detengan. Así, el sistema no está en equilibrio termodinámico; en cambio alcanza un estado estacionario.

Como una esfera tiene un balance neutral cuando está en un plano horizontal, la dirección ϕ en la que la partícula rueda puede tomar cualquier valor posible, y este es el origen de la aleatorización del movimiento. Aunque la dinámica de las partículas puede ser muy compleja, eventualmente la partícula cumple con la condición inicial descrita anteriormente y puede cambiar su dirección de rodadura a una nueva dirección impredecible. Debido a la inercia rotacional, en la mayoría de las partículas no se observan movimientos a frecuencias altas (más de 30 Hz), y para las frecuencias bajas (menores a 5 Hz), los movimientos no son continuos como los que se describen en nuestros experimentos.

El campo magnético sobre las partículas es uniforme dado que el plano donde se encuentran las partículas está nivelado horizontalmente. Como se describió anteriormente, los movimientos de las partículas son aleatorios y el campo magnético vertical es homogéneo, y estos factores aseguran una homogeneización del sistema.

En sistemas granulares, para definir una temperatura efectiva, la práctica habitual es establecer $k_B = 1$. Así, el teorema de equipartición en un sistema 2D establece que $\langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = T_E$, donde T_E es la temperatura efectiva, y el término de la izquierda es la energía cinética de partículas promedio. Tal definición de la temperatura efectiva en términos de la energía la usan por ejemplo D. L. Blair y A. Kudrolli [87]. También determinamos el valor de la temperatura efectiva T_E por medio de la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann, obtenidas a partir del uso de los archivos de trayectorias.

$$f(v) = \frac{m}{T_E} v \exp\left(-\frac{m}{2T_E}v^2\right), \quad (2.5)$$

La deducción de esta función de distribución en el caso bidimensional puede encontrarse en el Apéndice B. La Fig. 2.3 muestra los valores de la T_E como función del campo magnético B_o , el cuál es nuestro parámetro de control, obtenido utilizando ambos métodos para una serie de muestras a diferentes temperaturas. Mientras que la Fig. 2.4 muestra la distribución de Maxwell-Boltzmann para diferentes temperaturas. En un sistema granular vibrado, la función de distribución de velocidades depende en gran medida de la elección de los parámetros utilizados para aleatorizar los movimientos de partículas. Así, mientras algunos estudios muestran que los estados semejantes a los líquidos exhiben distribuciones que no son de Maxwell-Boltzmann

[94-98], otros estudios muestran que bajo condiciones específicas, tales como baja concentración y una placa rugosa, los estados similares a un líquido pueden tener distribuciones de velocidad de Maxwell-Boltzmann [83, 99-101].

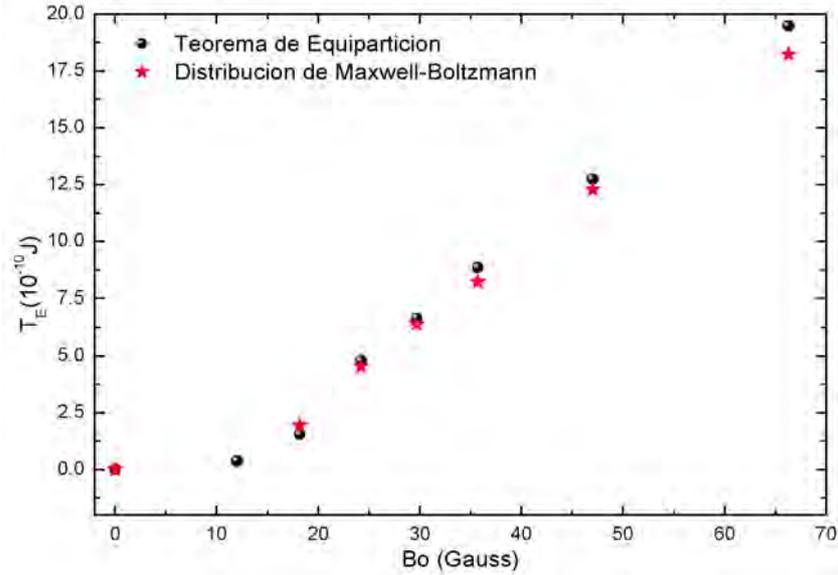


Figura 2.3: Relación entre la temperatura efectiva T_E del sistema como función del campo magnético, el cual es un parámetro que se puede controlar en el sistema.

Hemos demostrado que en nuestro sistema se observa una equivalencia entre la temperatura obtenida de la distribución de Maxwell-Boltzmann y la obtenida del teorema de equipartición de la energía. En un amplio rango de temperaturas, observamos que la temperatura es proporcional a la amplitud del campo magnético, como lo sugiere la Ec. 2.4.

2.3 Desplazamiento cuadrático medio

Ahora se procede a describir el procedimiento para obtener el desplazamiento cuadrático medio a partir de los archivos de trayectorias. Consideremos una traza de movimientos arbitrarios (caminata aleatoria) de una partícula como se muestra en la Fig. 2.5. Por cada punto de tiempo separado por un tiempo de retardo fijo Δt uno obtiene una posición x_i y y_i . Un desplazamiento se calcula entonces como:

$$x_1 = x(t_1), \quad x_2 = x(t_1 + \Delta t), \quad \Delta x_1(\Delta t) = x_2 - x_1$$

$$y_1 = y(t_1), \quad y_2 = y(t_1 + \Delta t), \quad \Delta y_1(\Delta t) = y_2 - y_1$$

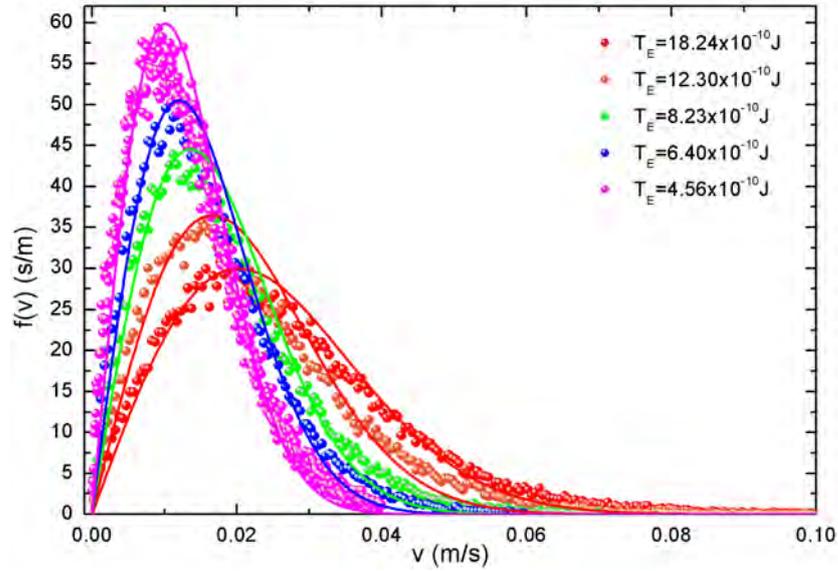


Figura 2.4: Distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann bidimensional para diferentes temperaturas. Se muestran los valores de la temperatura efectiva obtenidas al ajustar la Ec. 2.5 a los datos experimentales.

$$\begin{aligned} & \cdot \\ & \cdot \\ & \cdot \end{aligned} \tag{2.6}$$

$$\begin{aligned} x_i &= x(t_i), \quad x_{i+1} = x(t_i + \Delta t), \quad \Delta x_i(\Delta t) = x_{i+1} - x_i \\ y_i &= y(t_i), \quad y_{i+1} = y(t_i + \Delta t), \quad \Delta y_i(\Delta t) = y_{i+1} - y_i \end{aligned}$$

Los Δt en los paréntesis nos indican que este paso tiene lugar durante un período de tiempo de un solo tiempo de retardo Δt . El desplazamiento al cuadrado $(\Delta r(\Delta t))^2$ es entonces la suma al cuadrado de los desplazamientos en x e y

$$(\Delta r_1(\Delta t))^2 = (\Delta x_1(\Delta t))^2 + (\Delta y_1(\Delta t))^2 \tag{2.7}$$

El desplazamiento y el desplazamiento al cuadrado se pueden calcular para cada paso de la trayectoria

$$\begin{aligned} (\Delta r_2(\Delta t))^2 &= (\Delta x_2(\Delta t))^2 + (\Delta y_2(\Delta t))^2 \\ (\Delta r_3(\Delta t))^2 &= (\Delta x_3(\Delta t))^2 + (\Delta y_3(\Delta t))^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \cdot \\
 & \cdot \\
 & \cdot \\
 & (\Delta r_i(\Delta t))^2 = (\Delta x_i(\Delta t))^2 + (\Delta y_i(\Delta t))^2
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

El desplazamiento cuadrado medio se obtiene como un promedio de todos los pasos correspondientes a un solo tiempo de retardo Δt :

$$\langle (\Delta r(\Delta t))^2 \rangle = \frac{1}{n} ((\Delta r_1(\Delta t))^2 + (\Delta r_2(\Delta t))^2 + (\Delta r_3(\Delta t))^2 + \dots) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i^2(\Delta t) \tag{2.9}$$

El mismo procedimiento se aplica a “dos pasos” durante el tiempo $2\Delta t$, a “tres pasos” durante el tiempo $3\Delta t$.

Es así como el desplazamiento cuadrático medio puede ser graficado a diferentes intervalos de tiempo y obtener las curvas características de sistemas con movimientos aleatorios, mismas que describen el comportamiento global del sistema. Por ejemplo, si la difusión analizada es de naturaleza isotrópica entonces uno esperaría una correlación lineal. En este caso la pendiente de la línea corresponde al coeficiente de difusión multiplicado por el factor de 4. En nuestro trabajo las trayectorias las obtenemos mediante el uso de *ImageJ* y su plugin *Mosaic*. El procedimiento se describe a continuación.

1. Se abre el programa *ImageJ*, se da click en *Analyze* \rightarrow *SetMeasurements* y se selecciona las opciones: Area, Center of mass, Shape descriptors, Skewness, Fit ellipse, Feret’s diameter y Stack position. Estas opciones seleccionadas son para que en nuestros archivos finales de las trayectorias que pretendemos obtener de las partículas también estén presentes, ver Fig. 2.6 (a). Luego se da cerrar al recuadro de Set Measurements. Ahora se abre *File* \rightarrow *Import* \rightarrow *Image Sequence*, se selecciona la imagen y se abre una ventana llamada Sequence Options en donde se coloca el número de imágenes que se quiere analizar y se indica desde que imagen se quiere empezar el análisis y le damos Ok, ver Fig. 2.6 (b)-(c). Una vez que el programa de *ImageJ* abre las imágenes se da click en *Edit* \rightarrow *Selection* \rightarrow *Specify* y se selecciona el área que se quiere analizar, ver Fig. 2.6 (d).

2. A continuación se duplica la imagen con la opción *Image* \rightarrow *Duplicate*, este paso es opcional y sólo se duplica la imagen por si cometemos un error y tenemos que regresar a las imágenes originales. Es preferible trabajar con la imagen duplicada. Cuando ya se tiene la imagen duplicada se da click en *Edit* \rightarrow *Selection* \rightarrow *Create Mask*, ver Fig. 2.7 (a). Una vez que se ha creado la “máscara” se resta la imagen

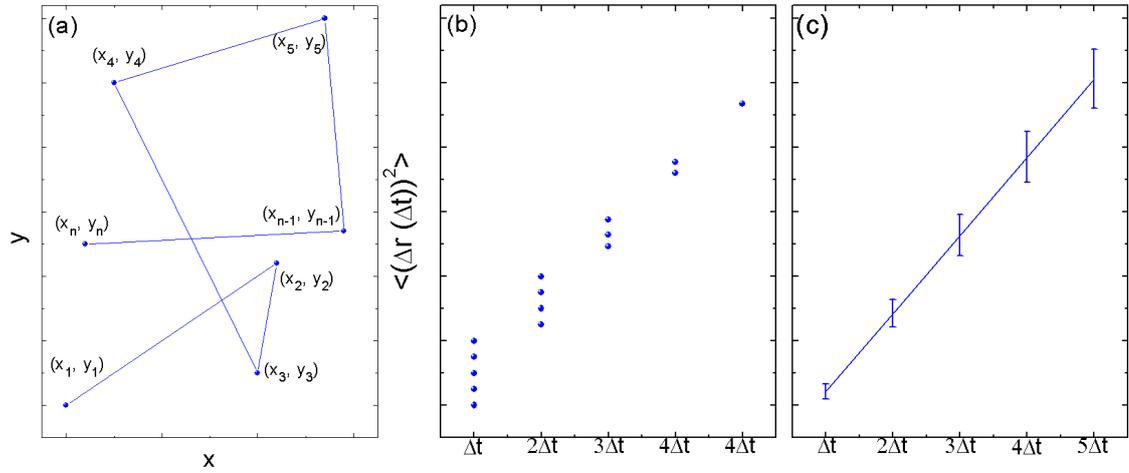


Figura 2.5: (a) Caminata aleatoria en 2D: posiciones intermedias y trazas de una partícula difusiva. Las líneas continuas indican el desplazamiento correspondiente a pasos individuales. (b) Los desplazamientos al cuadrado se pueden graficar de acuerdo con los intervalos de tiempo. Notemos que para pasos más largos, el número de puntos disminuye. (c) Los puntos correspondientes a un intervalo de tiempo se combinan en un valor promedio. El ajuste debe dar una línea recta para un movimiento de tipo difusivo.

duplicada a la máscara, esto se hace dando click en *Process* \rightarrow *Image Calculator* y luego se da click en ok, ver Fig. 2.7 (b)-(c). Una vez hecho esto, se crea una nueva imagen de la cual se puede comenzar a trabajar debido a que nos hemos deshecho de la parte que no nos interesa, ver Fig. 2.7 (d).

3. El siguiente paso para seguir limpiando la imagen, para dejarla en blanco y negro es la siguiente. Se selecciona *Process* \rightarrow *Binary* \rightarrow *Make Binary*, ver Fig. 2.8 (a). A continuación aparece un recuadro llamado *Convert Stack to Binary*, se selecciona *Default*, *Light*, y *Calculate threshold for each image* y se da ok, ver Fig. 2.8 (b). Al hacer esto aparece una imagen con las partículas en blanco y negro, es ahora que se da click en *Process* \rightarrow *Binary* \rightarrow *Watershed*, y se da click en *yes* para que procese todas las imágenes, ver Fig. 2.8 (c). Este último paso es para separar las partículas que quedaron unidas, es así como se obtiene la Fig. 2.8 (d).

4. Como cuarto paso, se da click en *Analyze* \rightarrow *Analyze Particles* [ver Fig. 2.8 (a)] y una vez abierto se escribe en el tamaño de pixel al cuadrado: 0 – 100 con el fin de que el programa tome en cuenta únicamente para el análisis a partículas que tengan el tamaño aproximado en este rango de área en pixeles al cuadrado, partículas mayores a esta área las elimina. En este mismo recuadro se selecciona *Display results*, *clear results*, *summarize*, *add to manager*, y *exclude on edges* (este último elimina las partículas en los bordes), luego se da click en ok, ver Fig. 2.9 (b). Haciendo esto, aparece un recuadro que dice: *Process Stack?*, se da click en

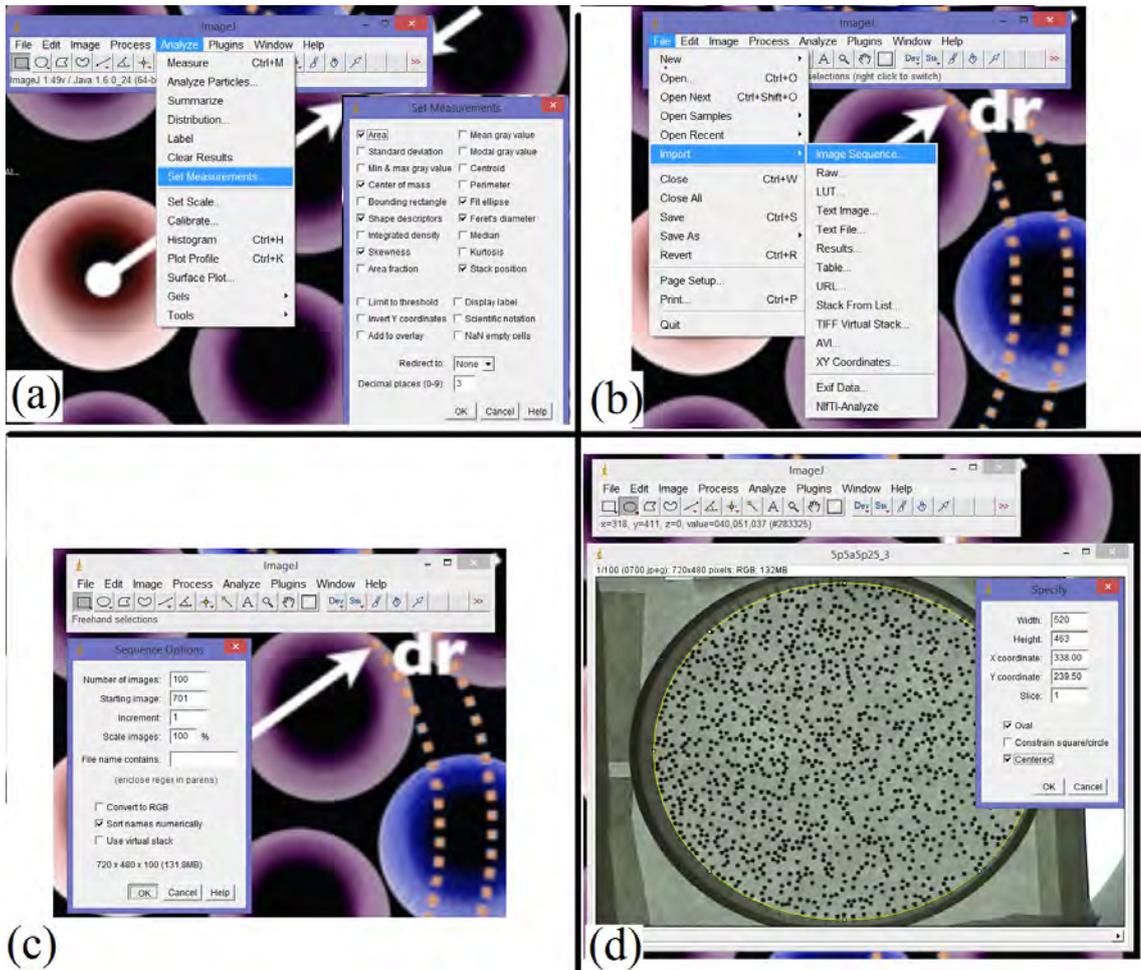


Figura 2.6: Procedimiento para obtener las trayectorias del desplazamiento cuadrático medio, configuración y selección del área a analizar.

que si procese todas las imágenes. Llegando a este punto el programa comienza a analizar el tamaño promedio, las posiciones de los centros de masa, la redondez, la circularidad de todas las partículas, etcétera. Al final se generan dos archivos, uno llamado Results y otro Summary of Result; el primero contiene todas las cantidades previamente mencionadas y el segundo contiene información desde que imagen se comienza el análisis y en cada imagen cuántas partículas en promedio se analizan, éstos dos archivos pueden guardarse opcionalmente en formato *.CSV*, ver Fig. 2.9 (c).

5. Por último se da click en *Plugins* → *Mosaic Particle Tracker 2D/3D*, ver Fig. 2.9 (d), a continuación aparece un recuadro que nos pregunta que si los datos son en 3D, se selecciona que no y se da click en ok. En este punto, aparece el recuadro

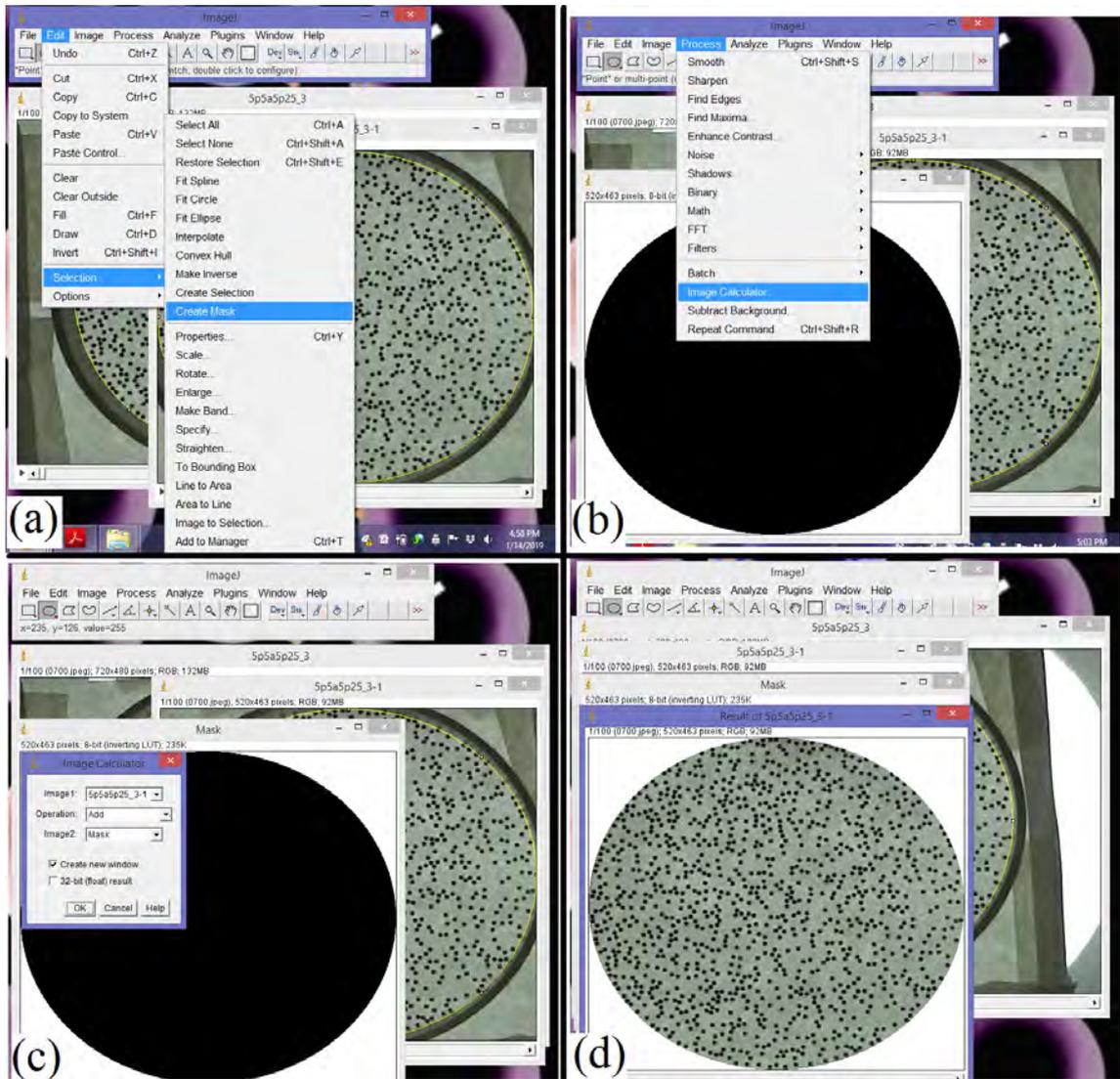


Figura 2.7: Procedimiento para obtener las trayectorias del desplazamiento cuadrático medio, obtención del área a analizar en donde ya se han eliminado los bordes.

Particle Tracker 2D/3D en donde se selecciona y/o se coloca los parámetros que se muestran en la Fig. 2.10 (a), mas precisamente, en Radius, Cutoff, Per/Abs, Link Range, Displacement, se escribe: 4, 0, 0.1, 1 y 20 respectivamente. Se selecciona Absolute y se da click en Preview detected, esta opción nos encierra de color rojo en un círculo a cada partícula y nos dice aproximadamente cuántas partículas detecta, se da click en ok y se espera a que el programa *ImageJ* termine de correr. Al terminar de correr, aparece un recuadro como el que aparece en la 2.10 (b), se da click en *All Trajectories to Table* y nos aparecerá finalmente el archivo final *Results*

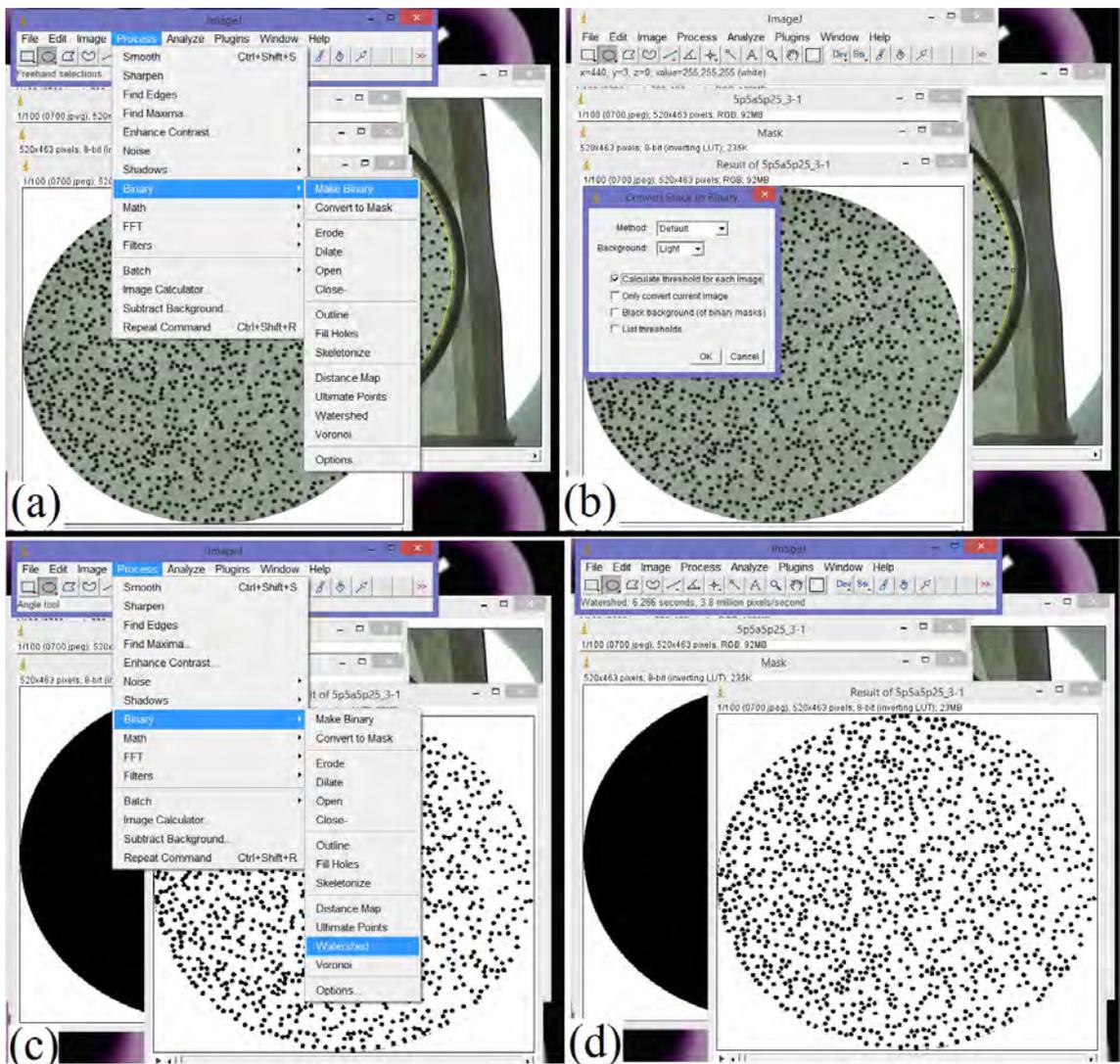


Figura 2.8: Procedimiento para obtener las trayectorias del desplazamiento cuadrático medio, cómo dejar la imagen en blanco y negro.

que contiene la información de las posiciones x y y de las partículas del sistema en pixeles. También aparece el número de trayectorias vistas por el programa en cada imagen, entre otros parámetros, ver Fig. 2.10 (c). Este archivo final se guarda en formato *.CSV*. Si regresamos a la Fig. 2.10 (b) se puede darle click en *All Trajectories to Table* para visualizar todas las trayectorias de las partículas en cada imagen, ver Fig. 2.10 (d).

De esta manera se ha descrito cómo obtener las posiciones de las partículas. El archivo final *Results* mostrado en la Fig. 2.10 (c) se guarda en un archivo en excel

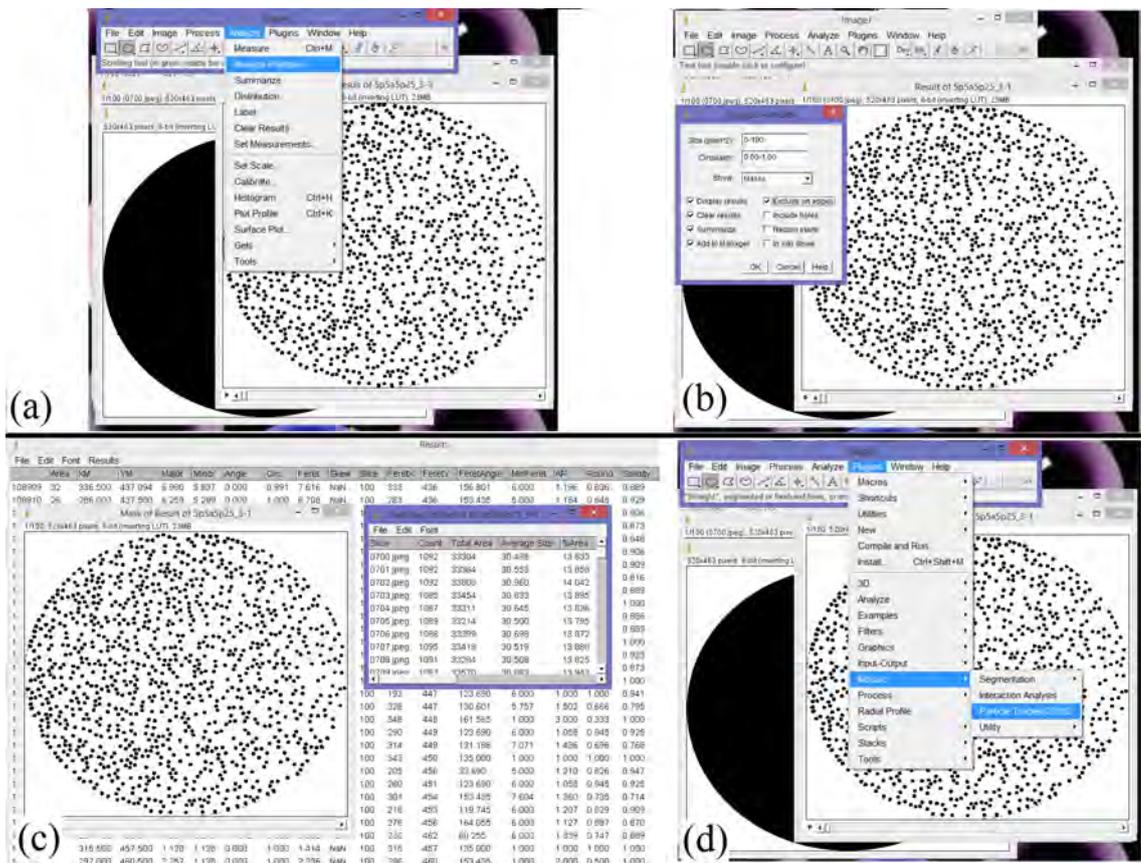


Figura 2.9: Procedimiento para obtener las trayectorias del desplazamiento cuadrático medio, generación de archivos *Results* y *Summary*.

en formato *.CSV* y se elimina toda la información a partir de la sexta columna en adelante y la primera fila. Finalmente mediante un programa en Fortran desarrollado por el equipo de trabajo de fluidos complejos de la UAEH el archivo *Results.CSV* se corre obteniendo así el desplazamiento cuadrático medio para cada condición, ya sea de amplitud de campo magnético B_o o concentración de partículas ϕ_s .

2.4 Función de distribución radial

Se ha indicado en el capítulo 1, subsección 1.2.2 la interpretación de la función de distribución radial $g(r)$. Ahora describimos de manera general que hace el programa *ImageJ* para obtenerla y cómo se puede obtener directamente del programa.

Lo que hace de manera general el programa, es lo siguiente: divide a la imagen en nueve partes iguales y toma como referencia a las partículas que se encuentran en el

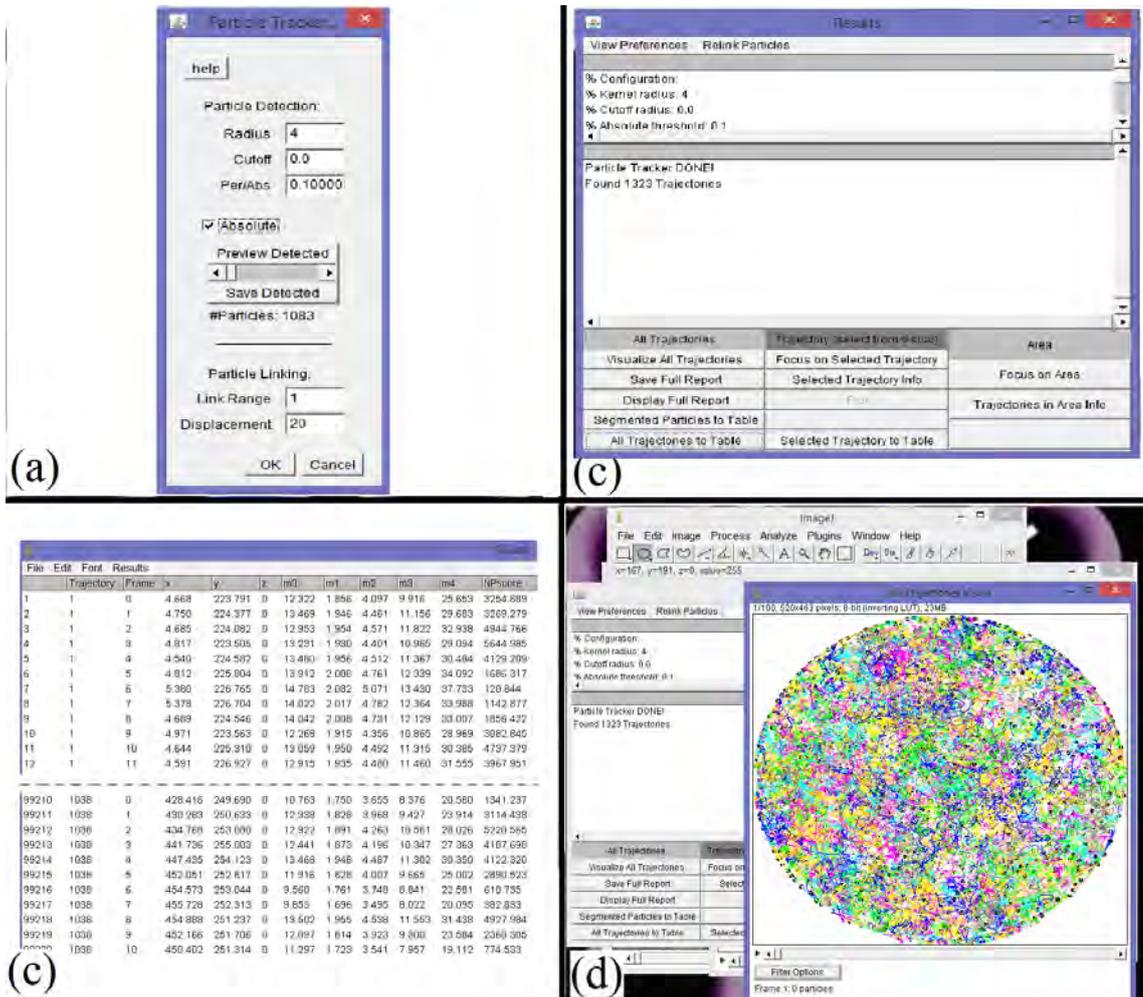


Figura 2.10: Procedimiento para obtener las trayectorias del desplazamiento cuadrático medio, generación del archivo final *Results* que contiene las trayectorias finales x y y .

rectángulo de en medio. Por ejemplo, se puede tomar a la partícula que se encuentra en el centro del recuadro, ver Fig. 2.11 y a partir de ellas se toman circunferencias concéntricas de radio r (circunferencias en rojo) y radio $r + dr$ (circunferencias en azul). En la Fig. 2.12 se muestra un acercamiento, y la interpretación física es que la cantidad $\rho g(r)dr$ nos da el número de partículas que se localizan entre r y $r + dr$ respecto de una partícula localizada en el origen. Entonces para cada partícula que se encuentra dentro del rectángulo del centro se realiza lo mismo, se trazan circunferencias concéntricas y se contabiliza el número de partículas que existen en cada anillo de longitud dr y para cada distancia. Al final se promedian éstos resultados para todas las partículas en cada distancia.

A continuación, se describe el procedimiento de obtener la $g(r)$ en *ImageJ*.

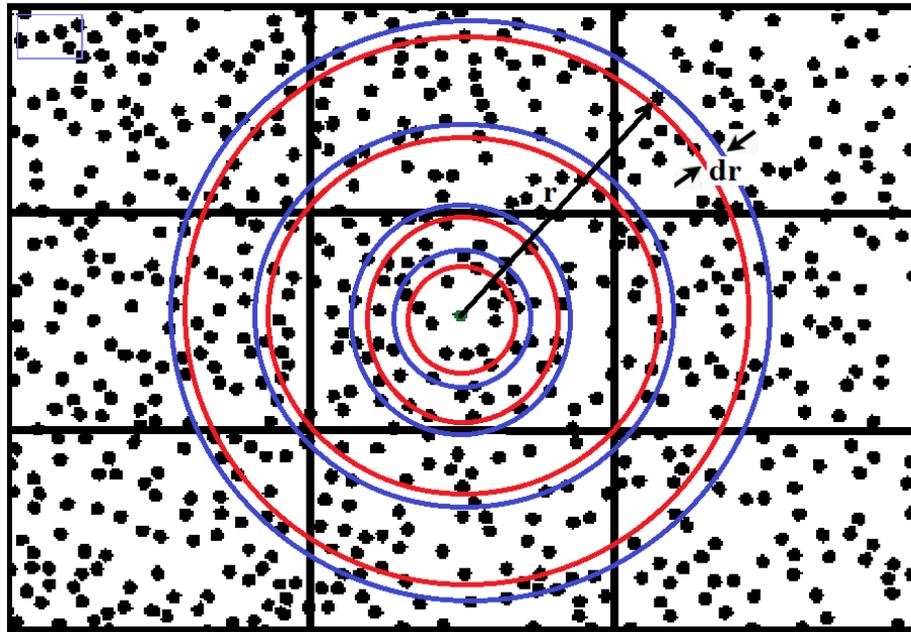


Figura 2.11: Descripción general para obtener la función de distribución radial en *ImageJ*. Se contabiliza el número de partículas que se encuentran en un anillo con distancia dr .

1. El procedimiento a seguir es exactamente el mismo de los pasos uno a cuatro de la sección 2.3, donde se describió como “limpiar” y dejar libres a las partículas y el área donde se mueven.

2. Partiendo de la Fig. 2.9 (c) se cierran las ventanas de los archivos *Results* y *Summary of Result* y nos quedamos únicamente con la imagen. Luego, de la imagen circular se selecciona un área rectangular de aproximadamente 411×286 *pixeles*², para hacer esto como se ha mencionado antes se utiliza la aplicación *Edit* \rightarrow *Selection* \rightarrow *Specify*, ver Fig. 2.13 (a). Ahora se recorta la imagen dando click en *Image* \rightarrow *Crop*, ver Fig. 2.13 (b). Una vez recortada la imagen nos vamos a *Plugins* \rightarrow *Macros* \rightarrow *Install*, ver Fig. 2.13 (c), una vez realizado esto aparece un recuadro que dice: *Install Macros*, le damos atrás para salir de la carpeta *macros* [ver Fig. 2.13 (d)] y se abre la carpeta *plugins*, una vez abierta seleccionamos *Radial Distribution Function* y se le da click en *abrir*, ver Fig. 2.14 (a). Es así como dentro del programa *ImageJ* queda activado el plugin *Radial Distribution Function* para generar la $g(r)$.

3. Para finalizar, se selecciona *Macros* \rightarrow *Radial Distribution Function* [f5] [ver Fig. 2.14 (b)], hecho esto se abre una ventana que dice: *RDF Options*, se deja la configuración que viene preestablecida y se le da click en *ok*, ver Fig. 2.14 (c). Es entonces que el programa comienza a correr y al final aparece una imagen con la función $g(r)$ que va de los 0 hasta los 84 *pixeles* en el eje x y una tabla de valores

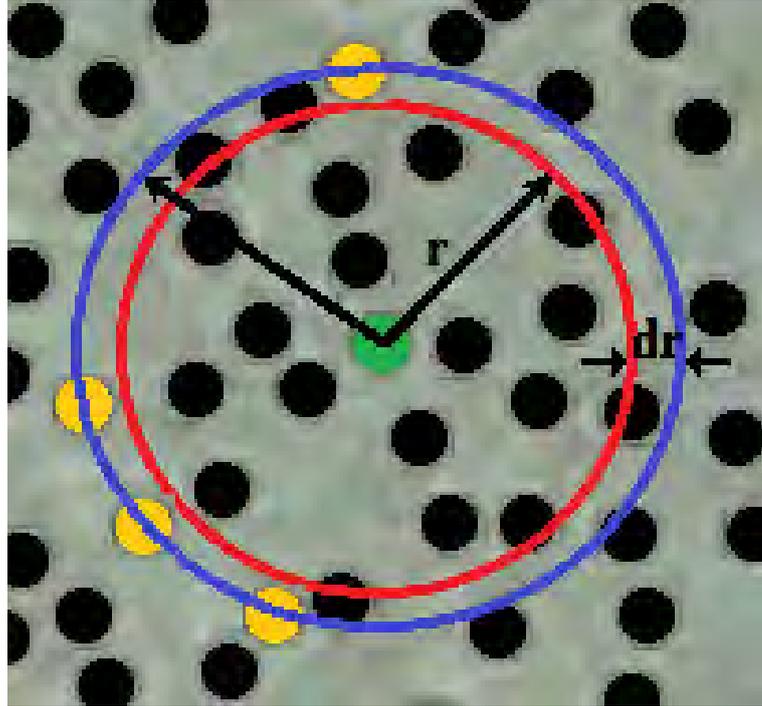


Figura 2.12: Cálculo de la $g(r)$. La partícula verde representa una partícula de referencia localizada en el origen, mientras que las partículas amarillas son aquellas que se encuentran en posiciones $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$.

que puede guardarse en formato *.txt*, ver Fig. 2.14 (d). Es así que se genera la $g(r)$ para cada condición de amplitud de campo magnético B_o y/o concentración de partículas ϕ_s .

2.5 Polígonos de Voronoi

Los polígonos Voronoi se caracterizan por parámetros geométricos como el perímetro, el área, el número de lados, etc. A continuación, se describe el procedimiento para obtener los archivos *Results.CSV* en el programa *ImageJ*, el cual nos ayuda a obtener el área de los polígonos de Voronoi.

1. El procedimiento a seguir es exactamente el mismo de los pasos uno a cuatro de la sección 2.3, donde se describió como “limpiar” y dejar libres a las partículas y el área donde se mueven. Como en el caso de la obtención de la $g(r)$, se parte nuevamente de la Fig. 2.9 (c) se cierran las ventanas de los archivos *Results* y *Summary of Result* y nos quedamos únicamente con la imagen. Luego, de la imagen circular se selecciona un área rectangular de aproximadamente $411 \times 286 \text{ pixeles}^2$, con ayuda

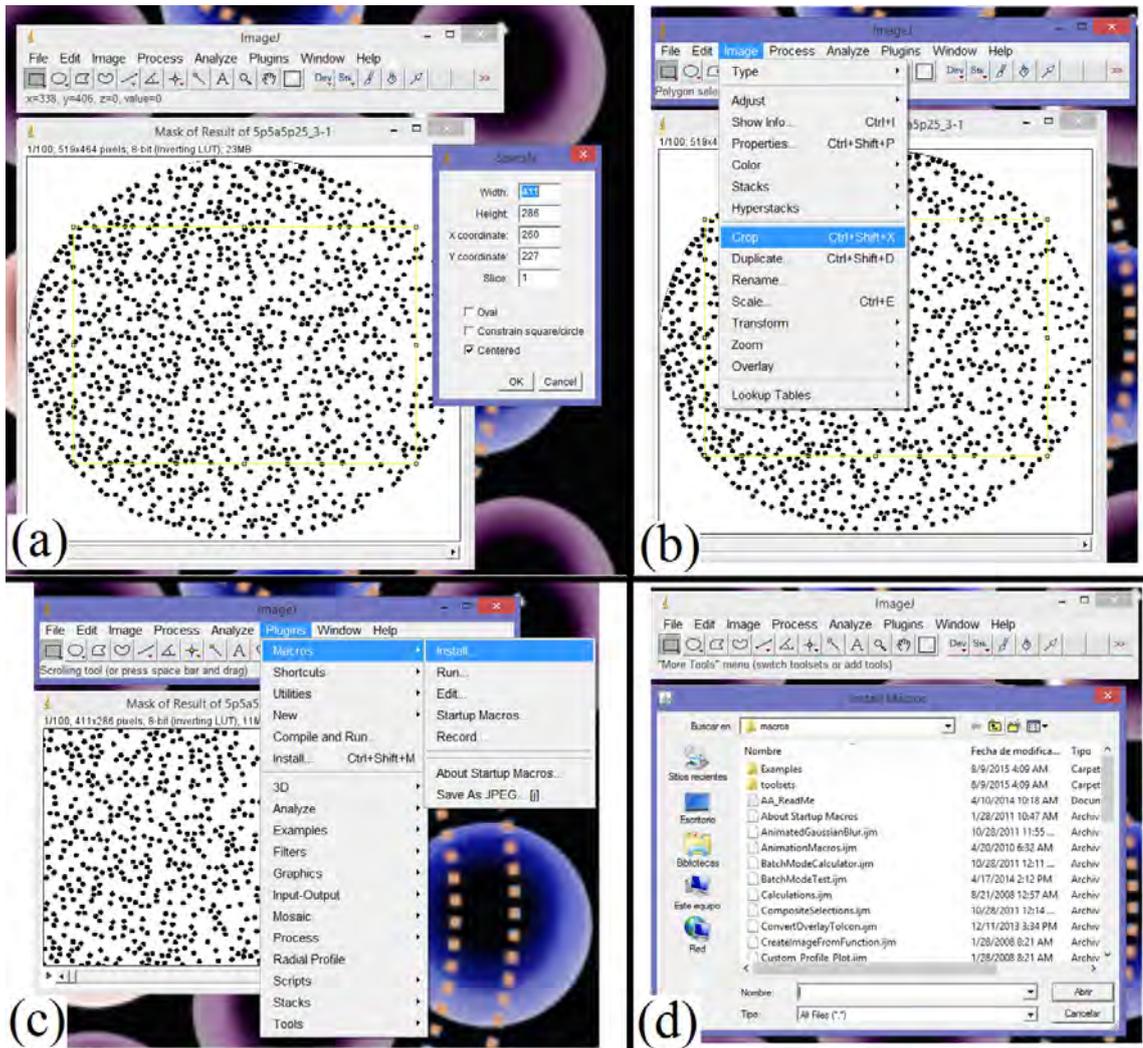


Figura 2.13: Procedimiento para obtener la función de distribución radial, recortar la imagen e instalación del plugin *RadialDistributionFunction*.

de la aplicación *Edit* → *Selection* → *Specify*, ver Fig. 2.13 (a). Finalmente se recorta la imagen dando click en *Image* → *Crop* para comenzar el análisis de los polígonos de Voronoi.

2. Ahora nos vamos a *Process* → *Binary* → *Voronoi* [ver Fig. 2.15 (a)] y se da click en que si procese todas las imágenes. Aparecerá una imagen en blanco, luego se va a *Image* → *Adjust Threshold* [ver Fig. 2.15 (b)], se abrirá a continuación la ventana *Threshold*, mueva las flechas en el sentido como se muestra en la Fig. 2.15 (c) hasta llegar a cero, lo demás se deja preestablecido. Ya que se hizo esto, se observará como la imagen en blanco cambió a negro pues ahora se observan los

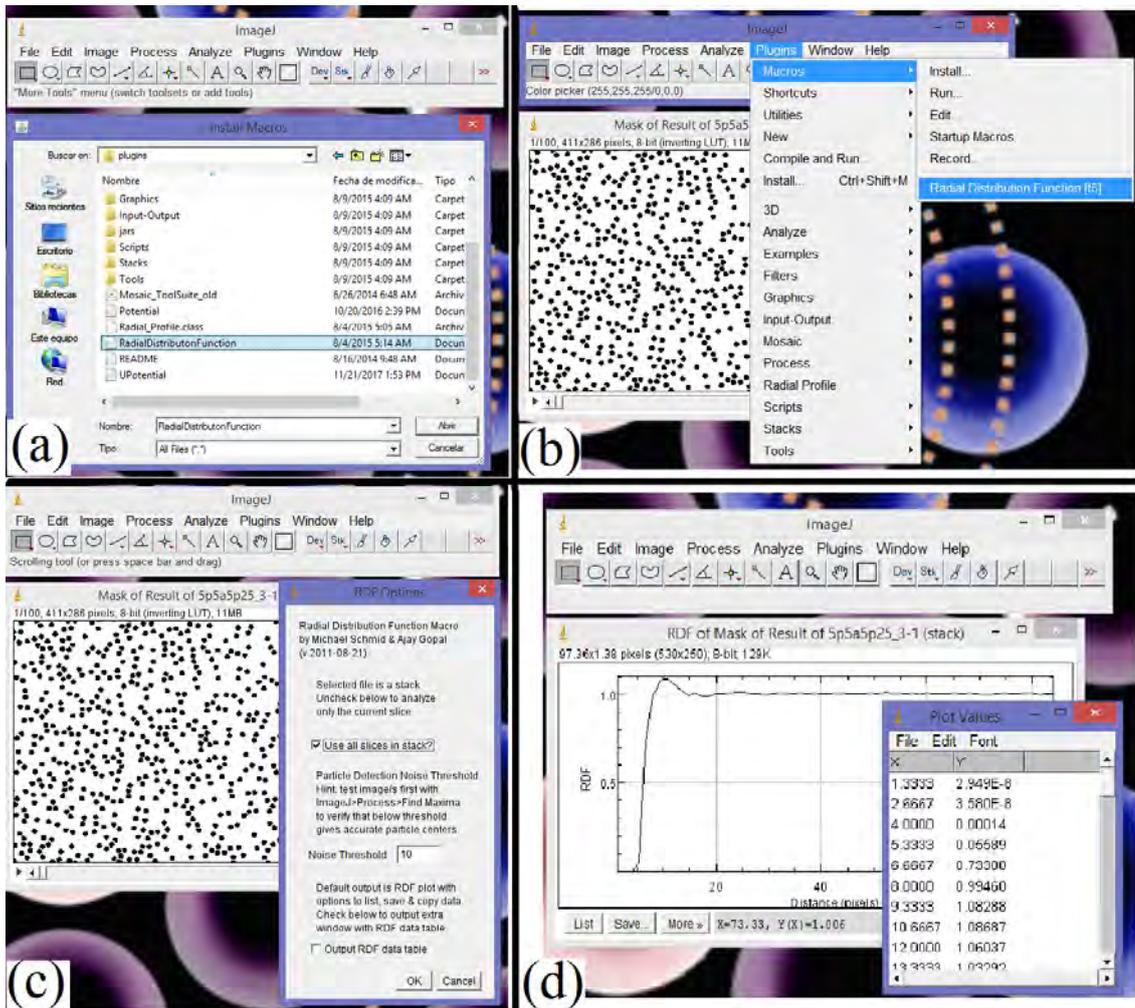


Figura 2.14: Procedimiento para obtener la función de distribución radial, generación de la $g(r)$.

polígonos de Voronoi, se cierra la ventana. A continuación, se va a *Analyze* → *Analyze Particles* y en la ventana *Analyze Particles* en tamaño de partícula en pixeles al cuadrado se escribe: 0 – *Infinity* [ver Fig. 2.15 (d)], lo demás se queda preestablecido como lo de la Fig. 2.9 (b). Finalmente se da click en ok y luego se da click en *yes* para que si procese todas las imágenes, es entonces que el programa comienza a correr. Al final nuevamente aparece el archivo *Summary* y el archivo *Results* pero ahora es el caso para los polígonos de Voronoi. Ambos se guardan en formato *.CSV*, y en particular del archivo *Results* se toma la columna del área (segunda columna) ya que esta se utiliza para obtener la función de distribución de los polígonos de Voronoi, la cual se ajusta a una distribución Gamma como se mostrará en el capítulo 3, sección 3.4.

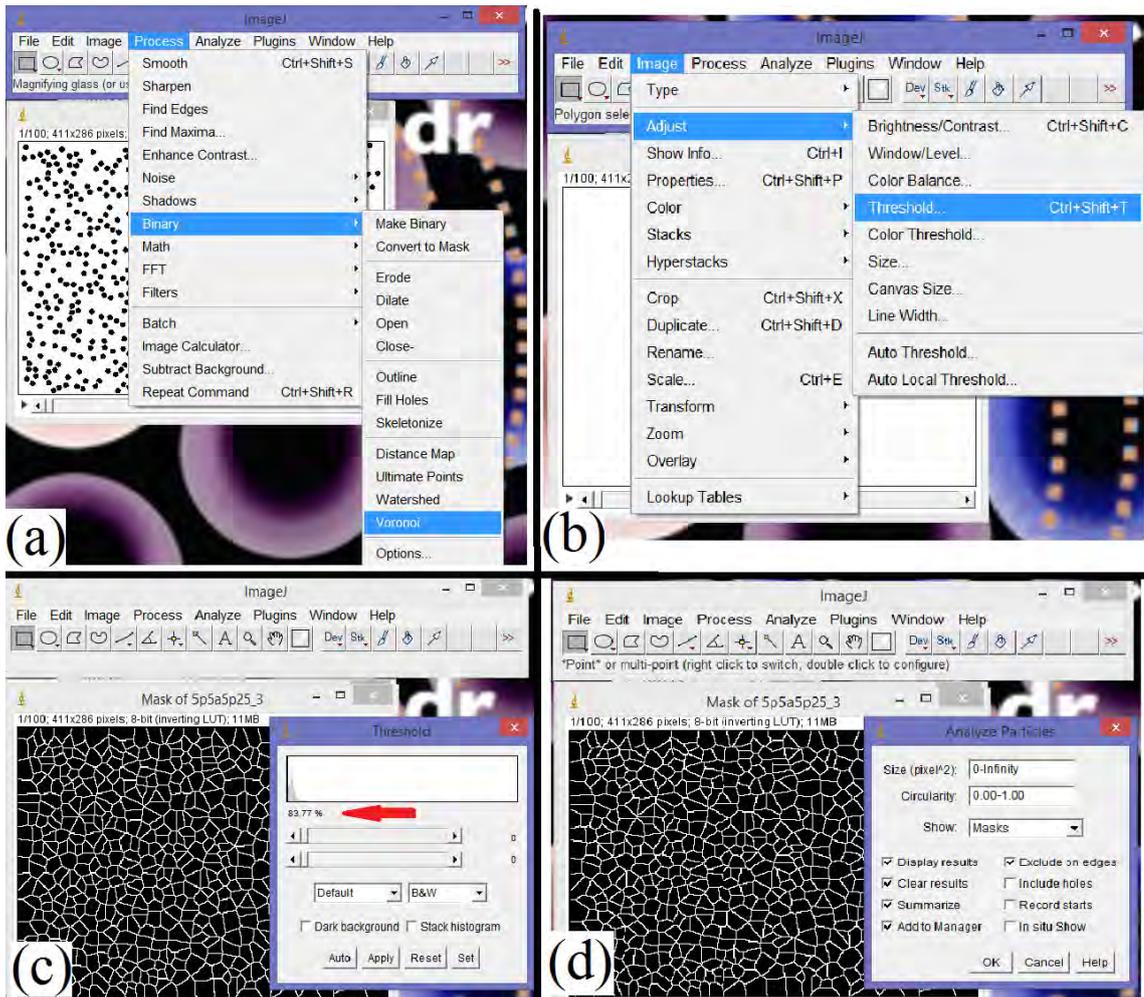


Figura 2.15: Procedimiento para obtener el archivo *Results.CSV*, la cual contiene información del área de los polígonos de Voronoi.

2.6 Potencial efectivo

En la sección 2.4 se describió como obtener la $g(r)$ experimental en *ImageJ*, ahora se utiliza esta $g(r)$ que se denotará como “ $g(r)$ experimental” para obtener el potencial efectivo $U_E(r)$ con el programa *Origin8*.

Procedimiento para obtener el potencial efectivo en el programa *Origin8*:

1. Se parte de la $g(r)$ experimental normalizada al diámetro de la partícula (esto es que los datos del eje x son divididos entre el diámetro de partícula). A continuación, se copia y pega los archivo *.tex* de la $g(r)$ experimental en las primeras dos columnas en un archivo nuevo denominado como *Book1*. Luego se procede a obtener la

función de correlación total $h(r)$ con la relación $h(r) = g(r) - 1$, para hacer esto se genera una nueva columna C y en dicha columna se da click derecho y nos vamos a *Set Column Values*, se abre una ventana llamada *Set Values* donde se escribe la ecuación y le damos click en ok [Fig. 2.16 (a)], es así como aparece la columna C con los datos de la “ $h(r)$ experimental”. Lo que sigue es interpolar a la $g(r)$ y $h(r)$ experimentales con *Cubic Spline* (spline cúbico). Para hacer esto primero se grafica la $g(r)$ y la $h(r)$ (nos vamos a *Plot* \rightarrow *Symbol* \rightarrow *Scatter*); ya que se han graficado se selecciona cada gráfica por separado y nos vamos a *Mathematics* \rightarrow *Analysis* \rightarrow *Interpolate/Extrapolate* \rightarrow *Open Dialog*, ver Fig. 2.16 (b). En este punto se abre una ventana llamada *Mathematics : interp1xy*; en *Method* se selecciona *Cubic Spline*, y en *Number of Points* se escribe 1000, todo lo demás se deja preestablecido, ver Fig. 2.16 (c). Una vez interpolados la $g(r)$ y $h(r)$ experimentales aparecen los datos numéricos (columnas D-G) con los mil puntos para $h(r)$ y $g(r)$ [Fig. 2.16 (d)]. La $g(r)$ y $h(r)$ interpoladas son las que se utilizan para obtener el potencial efectivo.

2. Una vez que se tienen los archivos interpolados, se grafica la $h(r)$ (columnas F y G de la Fig. 2.16 (d)), se selecciona la gráfica y se le aplica la *FFT* (transformada rápida de Fourier). Para hacer esto se va a *Analysis* \rightarrow *Signal Processing* \rightarrow *FFT* \rightarrow *FFT* \rightarrow *Open Dialog*, ver Fig. 2.17 (a). A continuación, se abre una ventana de nombre *Signal Processing FFT : fft1*, en esta ventana en donde dice *Window* se selecciona *Rectangle* y en *Factor* selecciono +1 (Science). Lo demás se deja preestablecido y se le da click en *Preview* y ok [Fig. 2.17 (b)]. Al hacer esto aparece un archivo llamado *FFTResultData1* con las siguientes columnas: Frequency, Complex, Real, Imaginary, Magnitude, Amplitude, Phase, Power as MSA, dB. Se copia y pega las columnas de Frequency y Real en un nuevo *Book2* y se etiqueta a las columnas como k y $h(k)$ respectivamente. En este punto se genera otra columna que se etiqueta como $c(k)$, se selecciona la columna *Set Column Values* y se escribe la Ec. $c(k) = h(k)/(1 - \rho h(k))$ donde ρ es el número de partículas por unidad de área, ver Fig. 2.17 (c). Ahora se grafica a $c(k)$, se selecciona y se va a *Analysis* \rightarrow *Signal Processing* \rightarrow *FFT* \rightarrow *IFFT* \rightarrow *Open Dialog* (*IFFT* es la transformada inversa rápida de Fourier). Hecho esto, aparece una ventana similar a la generada cuando se aplica la *FFT*, esta ventana tiene el nombre de *Signal ProcessingnFFT : fft1* [Fig. 2.17 (d)] y como antes en *Window* selecciono *Rectangle*, en *Factor* selecciono +1 (Science) y lo demás se deja preestablecido, se da click en *Preview* y ok. Inmediatamente aparece un archivo llamado *FFTResultData1* con las siguientes columnas: Time(s), Real, Imaginary, Amplitude(r) y Phase (Degr). Las columnas Time(s) y Real se copian y pegan en un nuevo *Book4* pues éstas son las que contienen información de $c(r)$.

3. Ahora ya que se tiene la $c(r)$ se grafica y se interpola nuevamente pues aunque ésta tiene 1000 puntos no comienza en el mismo punto inicial y final que la $g(r)$

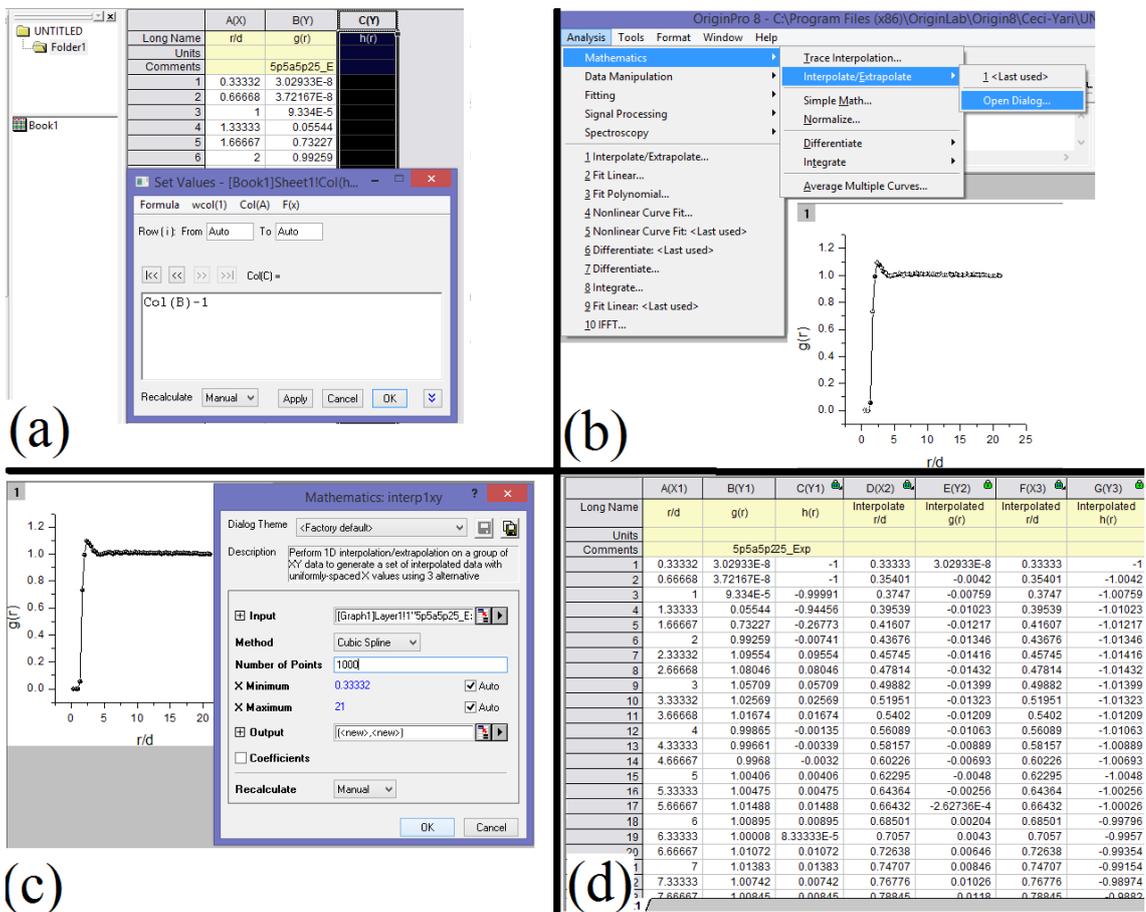


Figura 2.16: Procedimiento para obtener interpolaciones de la $g(r)$ y $h(r)$ experimentales. El objetivo de interpolar es para aumentar con 1000 puntos a la $g(r)$ y $h(r)$ experimentales desde sus puntos iniciales hasta los finales.

y $h(r)$ interpoladas del paso 1. Como en pasos anteriores para interpolar se va a *Mathematics* \rightarrow *Analysis* \rightarrow *Interpolate/Extrapolate* \rightarrow *Open Dialog*, se da click en *Open Dialog* y se abre la ventana *Mathematics : interp1xy*; en *Method* se selecciona *Cubic Spline*, en *Number of Points* se escribe 1000, mientras que en *X Minimum* y *X Maximum* se coloca los números 0.33333 y 21 respectivamente (estos punto coinciden con los puntos iniciales y finales de la $g(r)$ y $h(r)$ interpoladas) [Fig. 2.18 (a)], luego se da click en ok, es así que se obtiene a $c(r)$. Enseguida, se copia y pega las columnas (D, E y G) de la Fig. 2.16 (d) en un archivo nuevo *Book5*, en este archivo también se pega a la $c(r)$ interpolada del *Book4*, ver Fig. 2.18 (b). Posteriormente, en ese mismo *Book5* se crean otras tres columnas donde se colocan a las Ecs. 1.17, 1.18 y 1.19 (previamente se ha despejado U_E en cada una de ellas). En la Fig. 2.18 (c) se muestra a manera de ejemplo el caso del potencial efectivo con la aproximación de Perkus-Yevick. Por último, en el *Book5* o en otro

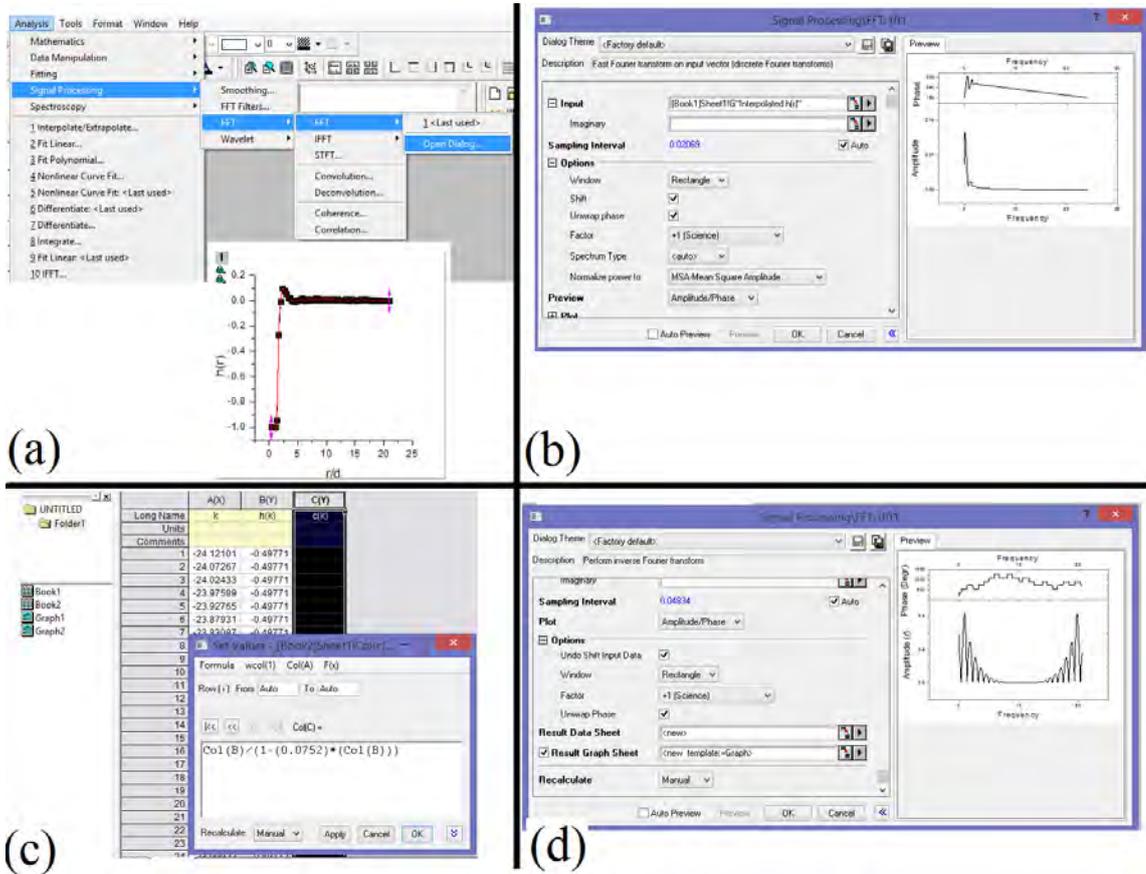


Figura 2.17: Procedimiento para obtener las transformadas rápidas de Fourier: FFT de $h(r)$ para obtener $h(k)$ y $IFFT$ de $c(k)$ para obtener a $c(r)$.

nuevo *Book6* se copia y pega las columnas A, E, F y G, pues éstas columnas son los potenciales efectivos con las tres aproximaciones de cerradura. Estos potenciales, también resultan de 1000 puntos pero se recortan por arriba de $r/\sigma = 15$, debido a que por arriba de 15 se obtiene “ruido”. La Fig. 2.18 (d) muestra la gráfica de $U_E(r)$ típica para los tres aproximaciones a una alta temperatura.

Es así, como el potencial efectivo puede obtenerse para una cierta amplitud B_o del campo magnético y para diferentes concentraciones ϕ_s .

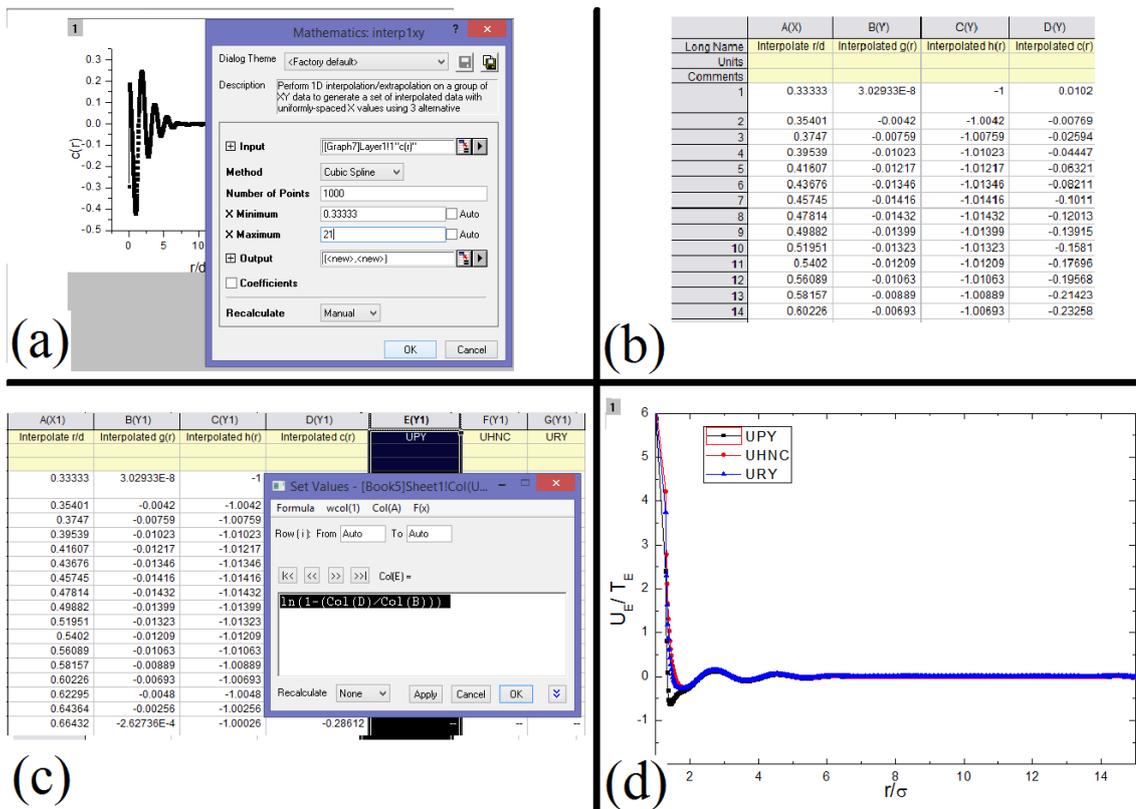


Figura 2.18: Obtención del potencial efectivo $U_E(r)$, a partir de las Ecs. 1.17, 1.18 y 1.19.

Capítulo 3

Estudio de la transición vítrea y la fragilidad

En este capítulo se estudian los procesos de equilibrio y envejecimiento cuando el sistema se enfría repentinamente de un estado líquido a un estado final con una temperatura más baja, donde el sistema puede estar en un estado fluido o en un estado sólido. En nuestro sistema, las partículas interactúan efectivamente de manera repulsiva a largas distancias y atractivamente a distancias cortas. A temperaturas bajas pueden manifestarse efectos como de atracción debido a interacciones dipolares y al confinamiento de las partículas que hacen que las partículas no se alejen unas de otras. Se observó la evolución del sistema mientras adquiere temperaturas cada vez más bajas. En particular se estudió al sistema mientras experimenta una transición al estado vítreo. Se describió el proceso de envejecimiento en nuestro sistema y la frustración final de este proceso de envejecimiento, que se produce debido a la aparición de heterogeneidades espaciales derivadas de la agregación de partículas. También se determinó la temperatura de transición vítrea y se estudió el comportamiento de la viscosidad efectiva cerca de la transición vítrea. Se determinó la fragilidad del sistema para cada uno de varios casos de concentración de partículas diferentes. Además, se estudiaron las propiedades estructurales del sistema mediante el factor de regularidad obtenido de las distribuciones de área del polígono de Voronoi. El factor de regularidad, es un parámetro de la distribución Gamma que muestra diferencias en las estructuras que pertenecen a un gas, líquido, vidrio, cristal o gel, como las que se reporta en la literatura [102-108].

3.1 Enfriamiento súbito

Se llevaron a cabo experimentos de enfriamiento de la misma temperatura inicial a un estado final con baja temperatura. La Fig. 3.1 muestra el comportamiento de las curvas $W(t)$ obtenidas del sistema, en una ventana temporal de 1.66 s inmediatamente después de que el sistema fue enfriado. Cada curva corresponde a diferentes temperaturas finales. Como se esperaba, conforme la temperatura decrementa, los valores de $W(t)$ decremantan. Se observa que para la mayor parte del dominio del tiempo, la dependencia de cada curva $W(t)$ con el tiempo es lineal, lo que muestra que los movimientos de las partículas son difusivos. A tiempos cortos se observa que un segmento de las curvas tiene una pendiente mayor. Esta pendiente es cercana a 2 y nos indica que el movimiento es balístico.

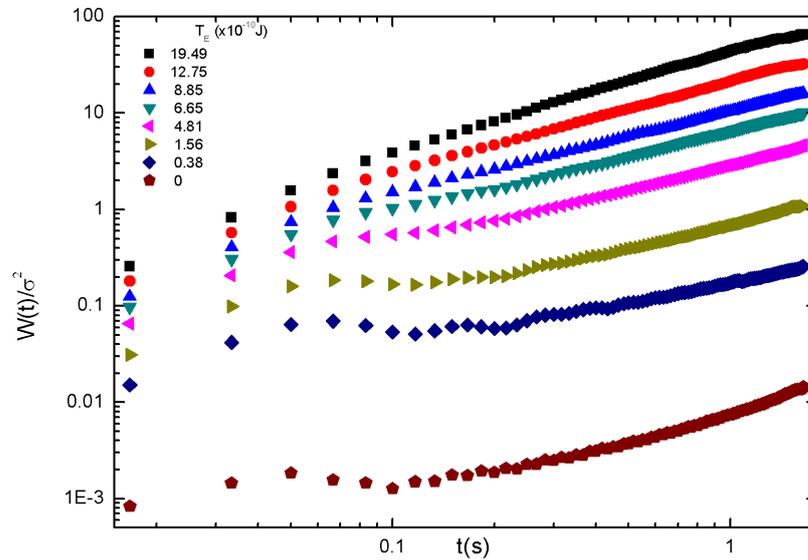


Figura 3.1: Desplazamiento cuadrático medio $W(t)$ para varias temperaturas efectivas. Se observa el comportamiento lineal de las curvas correspondiente a altas temperaturas. La aparición de una meseta a bajas temperaturas indica un comportamiento arrestado.

De la parte de la curva que es difusiva, se obtiene el coeficiente de difusión D . De acuerdo a la relación de Einstein en un sistema difusivo bidimensional, $W(t) = 4Dt$. La Fig. 3.2 muestra los valores de D correspondientes a las curvas $W(t)$ mostradas en la Fig. 3.1. A medida que aumenta la temperatura, los valores de D permanecen bajos hasta que la temperatura es más alta que un valor umbral, entonces los valores de D crecen rápidamente a medida que aumenta la temperatura: esto determina dos regímenes de temperatura, a saber, regímenes alto y bajo. Determinamos curvas de ajuste lineal para los valores D en los regímenes de temperatura alta y baja, y luego determinamos su intersección, el cual es $T_g = 4.25 \times 10^{-10} J$. Esta temperatura es

la que consideramos la temperatura de transición vítrea.

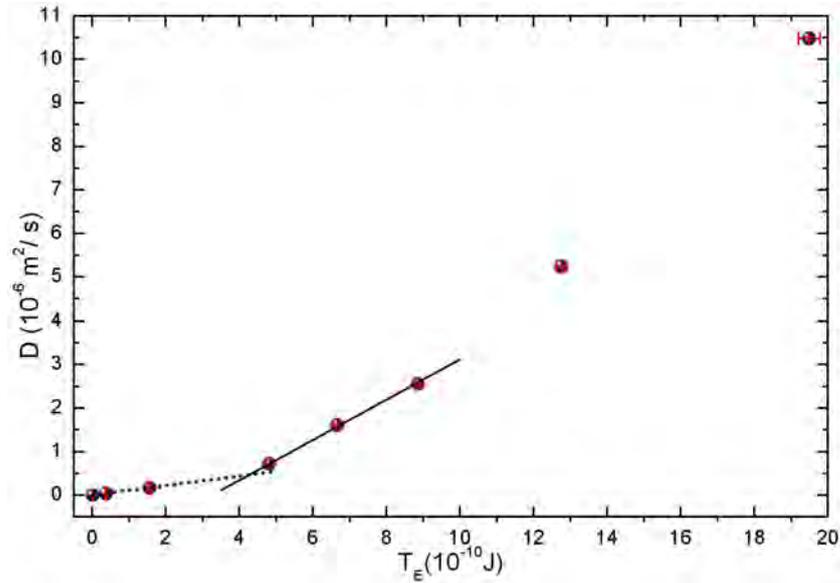


Figura 3.2: Difusividad promedio como función de la temperatura efectiva. La línea recta continua es un ajuste lineal a los valores de D que corresponden a altas temperaturas. Mientras que la línea recta punteada es un ajuste lineal a los valores de D correspondientes a bajas temperaturas.

La Fig. 3.3 muestra dos clases de trayectorias típicas observadas en el sistema. La Fig. 3.3 (a) muestra trayectorias correspondiente a un sistema con una temperatura por encima de la T_g . Se observa que las partículas se mueven con movimiento difusivo, modelando un fluido. La Fig. 3.3 (b) muestra trayectorias arrestadas después de un enfriamiento rápido donde la temperatura final es inferior a T_g ; en este caso, se observa que las trayectorias son confinadas, modelando un sólido. Debido a que las partículas están confinadas en una configuración desordenada, el sistema puede ser considerado un modelo para el vidrio. Se observa un cambio notable en el comportamiento del movimiento de las partículas a medida que disminuye la temperatura del sistema, de un movimiento completamente difusivo a un movimiento confinado. Es por esto que la correspondiente temperatura donde se da la transición entre estos dos regímenes la definimos como la temperatura de transición vítrea T_g .

En acuerdo a la ecuación de Stokes-Einstein, en un fluido, la viscosidad efectiva es proporcional a T_E/D . En la Fig. 3.4, se ha graficado $\log_{10}(T_E/D)$ como función de T_g/T_E . Se observa que la ralentización de la dinámica conforme la temperatura efectiva se aproxima a T_g está bien descrita por una relación lineal. Por lo tanto, el sistema muestra el comportamiento típico de la ley de Arrhenius; este comportamiento es característico de un líquido formador de vidrio fuerte. En la Ref. [80], se muestra un sistema granular vibratorio que muestra una desaceleración de la

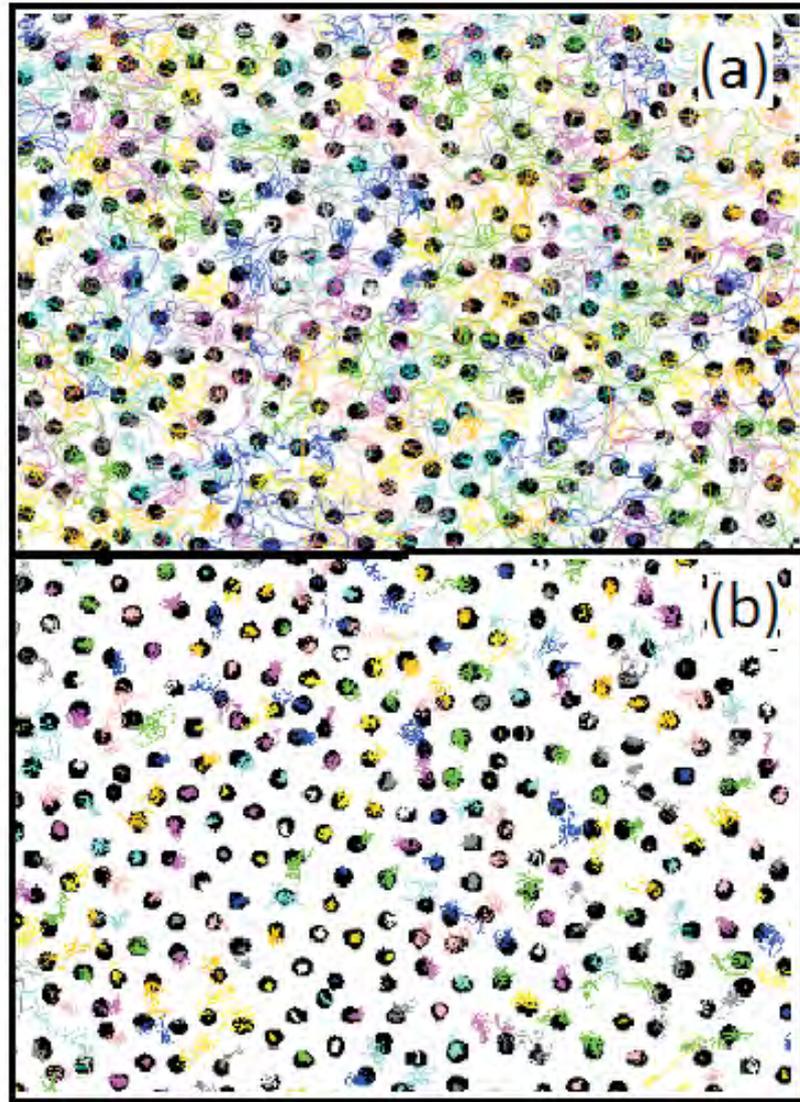


Figura 3.3: Trayectorias típicas observadas en el sistema. (a) Trayectorias difusas correspondientes a un sistema con una temperatura efectiva por encima de la transición vítrea. (b) Trayectorias detenidas correspondientes a un sistema con una temperatura efectiva por debajo de la temperatura de transición vítrea.

dinámica descrita por la ley de Vogel-Fulcher; esta característica es presentada por un formador de vidrio líquido frágil. Por lo tanto, dependiendo del mecanismo para la energía de entrada, un modelo de líquido formador de vidrio sobre la base de un sistema granular puede exhibir una amplia variación en la fragilidad, como la que presenta un líquido formador de vidrio molecular o un líquido formador de vidrio coloidal [109].

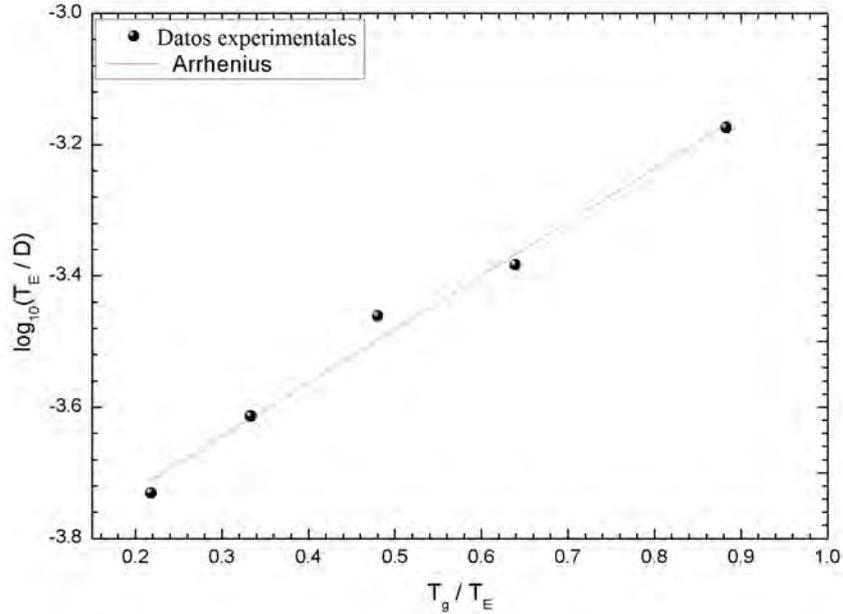


Figura 3.4: Disminución de la dinámica a medida que la temperatura efectiva se acerca a la temperatura de transición vítrea. T_E/D es proporcional a la viscosidad efectiva. La línea sólida es un ajuste de la ley de Arrhenius.

Aquí se analizan tres casos representativos de enfriamientos rápidos, denotados como: casos A, B y C. La temperatura inicial T_E para los tres casos fué de 19.49×10^{-10} y las temperaturas finales T_E fueron 8.85 , 1.56 y 0.0×10^{-10} para los casos A, B y C, respectivamente. La temperatura de transición vítrea T_g es $T_E = 4.25 \times 10^{-10} J$. La Fig. 3.5 muestra el comportamiento de las curvas $W(t)$ para varias ventanas temporales para el caso A. En este caso, el estado final es también un fluido. Cada ventana temporal toma 1.66 s y comienza en un tiempo de espera t_w . El tiempo de espera se mide después del enfriamiento rápido. Como se espera, a medida que t_w varía, las curvas $W(t)$ se vuelven rápidamente similares y sus valores oscilan alrededor de un valor promedio. El sistema evoluciona muy rápidamente hasta el estado final con menor energía. La Fig. 3.6 muestra la función de distribución radial para la misma ventana temporal. Aquí, observamos que el comportamiento general de la curva $g(r)$ muestra características de tipo líquido con un pico principal bien definido; y nos referiremos a él como $g(r)_{maxR}$. Este pico máximo se alcanza alrededor de $r/\sigma = 1.7$. Esto se debe a que en esta condición, la repulsión entre partículas domina. Cuando el sistema se enfría, las interacciones entre partículas son más efectivas para ordenar partículas locales. Por lo tanto, la función de distribución radial muestra esta tendencia como un aumento en los valores de $g(r)_{maxR}$. Así, las curvas $W(t)$ y $g(r)$ muestran que el sistema evoluciona muy rápidamente hacia el equilibrio.

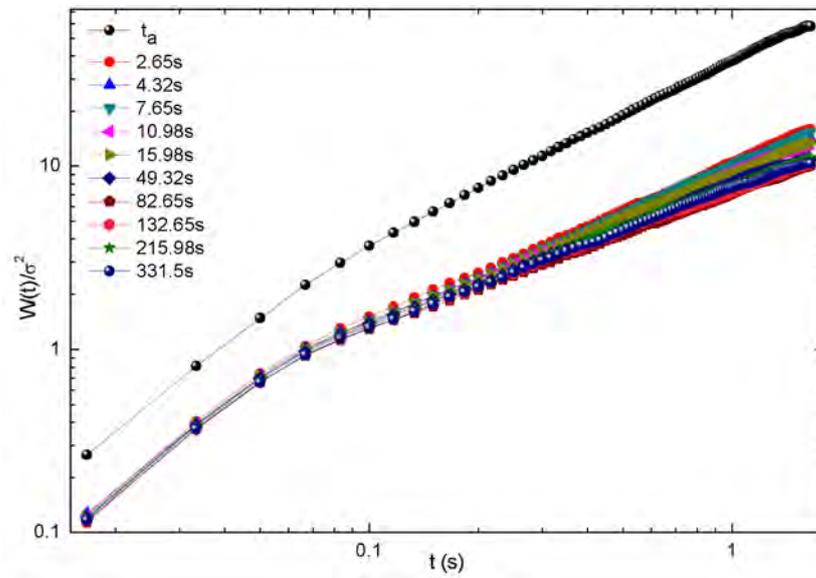


Figura 3.5: Las curvas $W(t)$ para varias ventanas temporales después del enfriamiento rápido impulsan el sistema a una región donde las partículas se difunden con menor energía. La curva etiquetada como t_a corresponde a una temperatura inicial alta antes del enfriamiento.

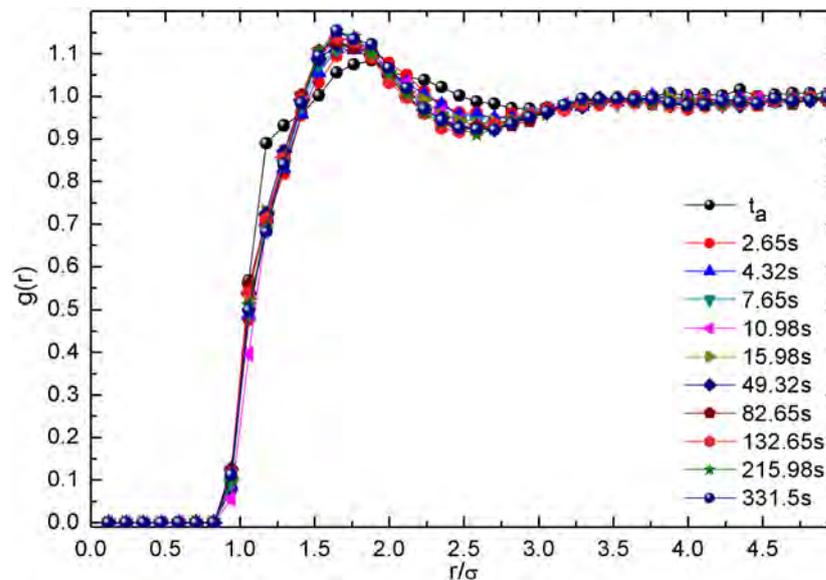


Figura 3.6: Función de distribución radial de curvas para varias ventanas temporales. Se puede observar que las curvas alcanzan estados estacionarios muy rápidamente. La curva etiquetada como t_a corresponde a una configuración de alta temperatura, antes del enfriamiento.

El caso B es cuando el enfriamiento hace que el sistema llegue a una configuración final con una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea. La Fig.

3.7 muestra la evolución de las curvas $W(t)$ para este caso. Aunque las trayectorias están confinadas y muestran valores pequeños de $W(t)$, podemos observar la lenta evolución del sistema en valores de $W(t)$ incluso más bajos. Esto significa que el sistema presenta envejecimiento, es decir, evoluciona lentamente hacia configuraciones más ordenadas.

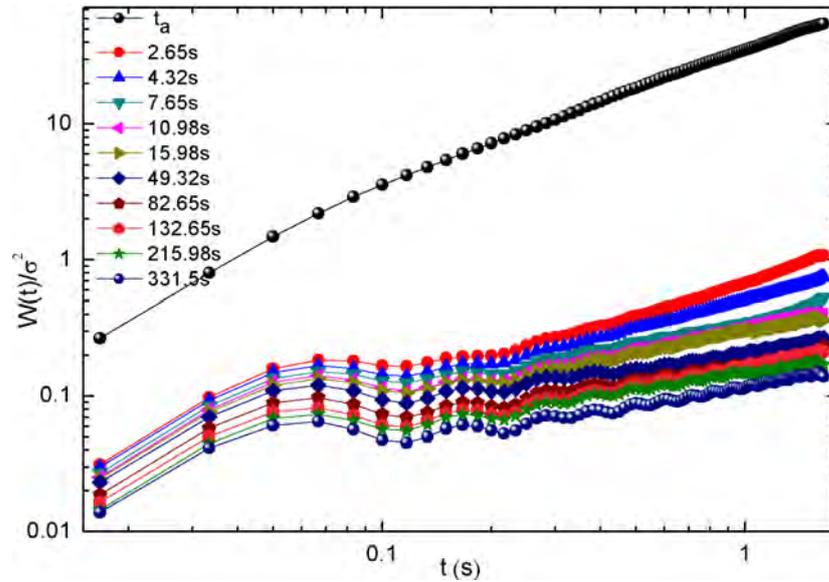


Figura 3.7: Curvas $W(t)$ para varias ventanas temporales en el caso de que el sistema tenga una temperatura efectiva por debajo pero cerca de la transición vítrea. Se puede observar una evolución relativamente lenta de las curvas. A medida que avanza el tiempo, las curvas $W(t)$ muestran más bajos valores en el desplazamiento. La curva etiquetada como t_a corresponde a una configuración de alta temperatura antes del enfriamiento.

La Fig. 3.8, muestra las curvas $g(r)$. Primero, hay una evolución hacia una configuración de partículas más ordenada reflejada por el aumento en los valores de $g(r)_{maxR}$. Sin embargo, observamos que en algún momento cuando t_w está en el rango de 66 a 160 s, esta evolución parece detenerse y el sistema evoluciona de una manera diferente, de manera que las curvas $g(r)$ cambian notablemente. Los valores $g(r)_{maxR}$, que estaban creciendo, comienzan a disminuir ahora. Un nuevo pico, $g(r)_{maxHS}$, comienza a crecer alrededor de $r/\sigma = 1$, y este pico aumenta con el tiempo a medida que $g(r)_{maxR}$ disminuye.

Las Figs. 3.9 y 3.10 muestran una comparación detallada entre los casos A y B. La Fig. 3.9 muestra los valores $W(t)$ tomados en $t = 1$ s para diferentes valores t_w para los casos A y B. Para el caso A, cuando la temperatura final después del enfriamiento está muy por encima de T_g , no observamos casi cambios en los valores de $W(t)$. Para el caso B, aunque los valores de $W(t)$ son pequeños, muestran una clara tendencia a disminuir, lo que lleva al envejecimiento. La Fig. 3.10 muestra la

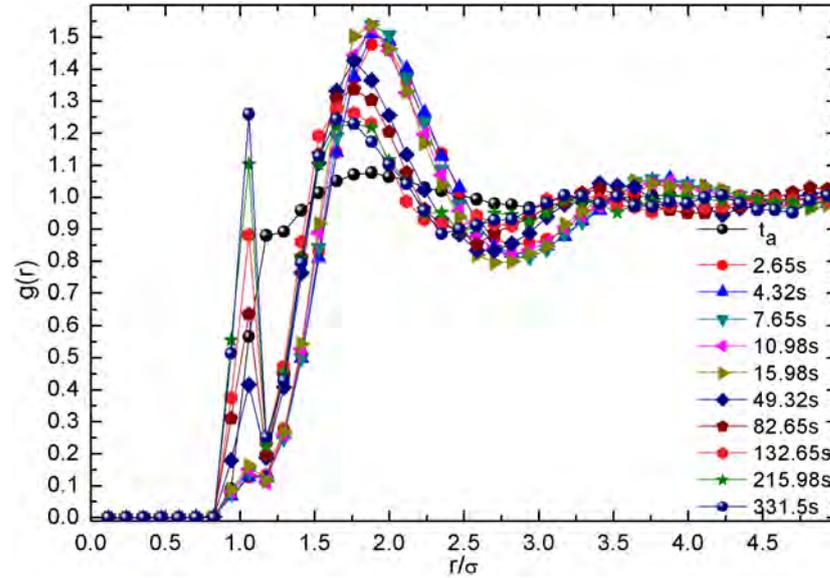


Figura 3.8: Curvas de la función de distribución radial para varias ventanas temporales. Primero, las curvas $g(r)$ evolucionan a configuraciones más ordenadas; sin embargo, alrededor de 66 s experimentan un cambio notable, y un segundo pico comienza a crecer. La curva etiquetada como t_a corresponde a una configuración de alta temperatura antes del enfriamiento.

evolución de los valores máximos de $g(r)$ en función del tiempo de espera para los dos casos. Para el caso A, los valores $g(r)_{maxR}$ son casi constantes, lo que significa que el sistema alcanza rápidamente un estado estacionario. Para el caso B, podemos observar que los valores de $g(r)_{maxR}$ primero aumentan y luego disminuyen. La disminución de los valores de $g(r)_{maxR}$ coincide con el aumento de los valores de $g(r)_{maxHS}$. La formación de pequeños agregados se puede observar a partir de los experimentos. Por lo tanto, los picos $g(r)$ muestran que aunque el sistema presenta envejecimiento, el mecanismo inicial del envejecimiento parece verse frustrado por la formación de agregados estables. Discutiremos este punto con mayor profundidad en la siguiente sección cuando se discuta el potencial efectivo.

El caso C es cuando el sistema sufre un enfriamiento rápido que lo lleva a un estado profundo dentro de la zona de estados arrestados. La Fig. 3.11 muestra a las curvas $W(t)$ para este caso donde la temperatura final es cero. Debido a que el sistema comenzó desde un estado de alta energía y luego se apaga repentinamente, se necesita algún tiempo para disipar la energía; además, las partículas continúan moviéndose sin difusión, pero están vibrando ligeramente. Tengamos en cuenta que la ventana de tiempo en nuestro gráfico es de aproximadamente 2 segundos y, por supuesto, eventualmente el movimiento de las partículas se va a cero. La Fig. 3.12 muestra las curvas $g(r)$ correspondientes. Estas curvas $g(r)$ parecen constantes al menos en las escalas temporales que estudiamos. Así, en este caso, el sistema alcanza un estado

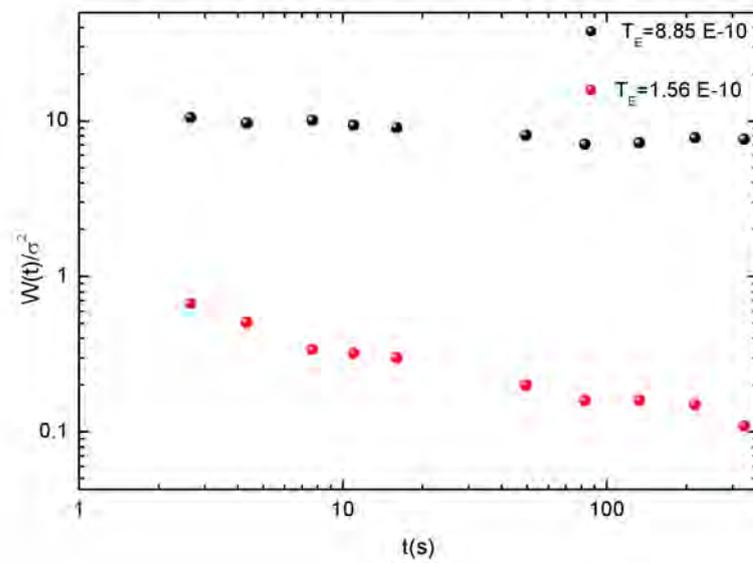


Figura 3.9: Comparación del desplazamiento cuadrático medio tomado en 1 s como función del tiempo de espera. Para el caso B (ver texto), se observa el envejecimiento.

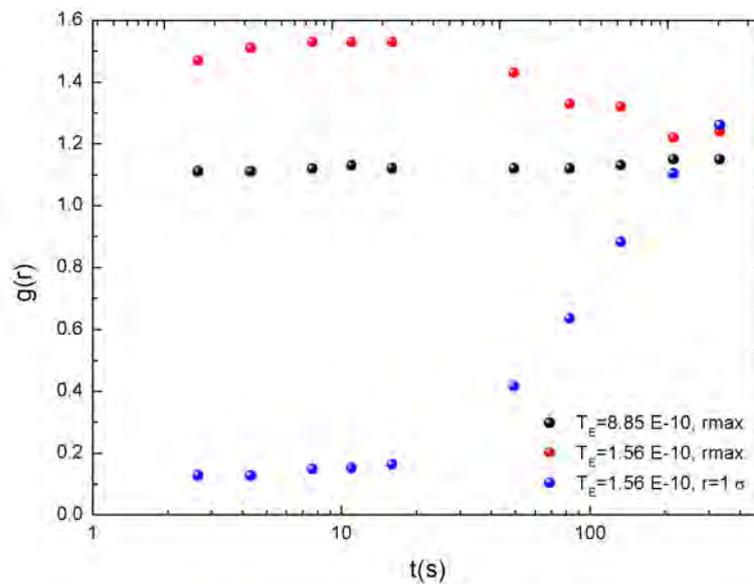


Figura 3.10: Evolución de los picos de la función de distribución radial en función del tiempo de espera para los casos A y B. En el caso B hay dos picos, donde uno de ellos aumenta a medida que el otro disminuye.

estacionario muy rápidamente.

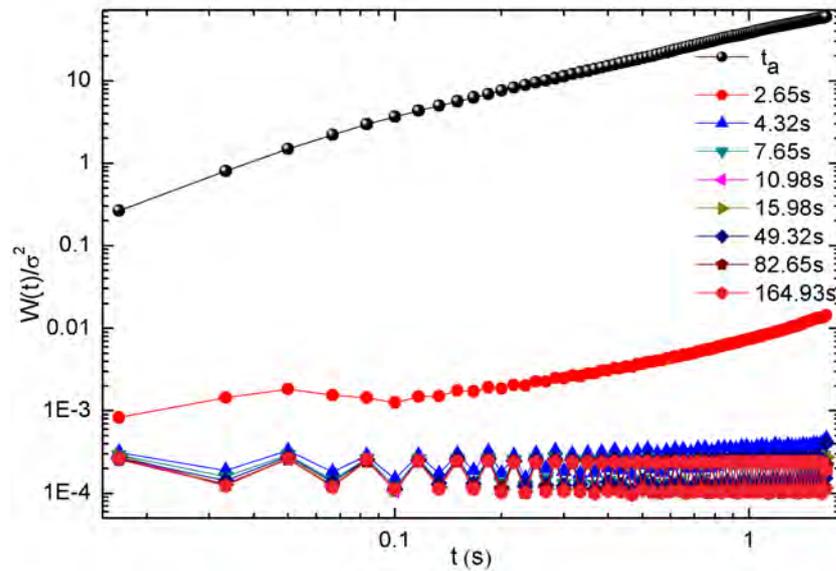


Figura 3.11: Curvas $W(t)$ para el caso en el que la temperatura final es cero. Las curvas evolucionan inmediatamente a estados estacionarios. La curva etiquetada como t_a corresponde a una configuración de alta temperatura antes del enfriamiento.

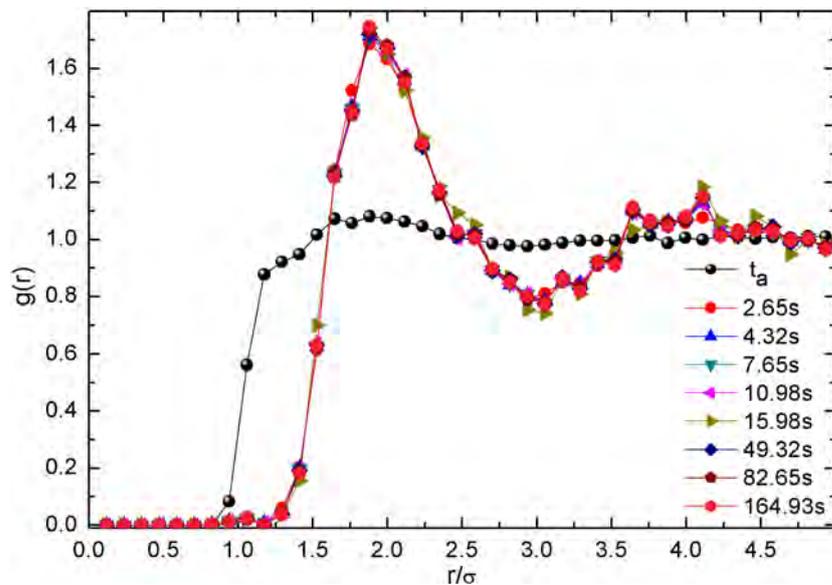


Figura 3.12: Curvas de la función de distribución radial también evolucionan muy rápidamente hacia estados estacionarios. La curva etiquetada como t_a corresponde a una configuración de alta temperatura antes del enfriamiento.

3.2 Potencial efectivo y factor de estructura dinámico

Las curvas de potencial efectivas nos dan información sobre las interacciones efectivas entre las partículas en la dispersión. El método general que seguimos para obtener

el potencial efectivo se describió en la subsección 1.2.3. Mientras que el factor de estructura dinámico o también conocida como función intermedia de dispersión $F(q\sigma, t)$ que nos caracteriza las autocorrelaciones temporales de las posiciones de partículas, que para un sistema homogéneo es dada por la Ec. 1.28. Basados en las curvas $F(q\sigma, t)$, el tiempo de relajación t_α se calcula determinando el tiempo que tarda $F(q\sigma, t)$ en decaer a $1/e$ desde su valor inicial. Cuando la caída es exponencial, se considera que en este momento se inicia el movimiento de difusión. Para determinar las curvas $F(q\sigma, t)$, usamos un valor particular de q ; tomamos el valor máximo del factor de estructura. Por lo tanto, para el caso inicial a alta temperatura, usamos un valor de q , y después del enfriamiento usamos un segundo valor de q distinto al primero, esto porque la estructura ha cambiado ligeramente. Si usamos el mismo valor de q , la evolución de las curvas $F(q\sigma, t)$ es similar.

La Fig. 3.13 muestra las curvas $F(q\sigma, t)$ correspondientes a diferentes ventanas temporales para el caso A. Podemos ver que las correlaciones temporales disminuyen muy rápidamente. Esto significa que las posiciones de las partículas no están correlacionadas en el tiempo y el movimiento es difusivo. El recuadro de la Fig. 3.13 muestra el tiempo de relajación t_α como función del tiempo de espera t_w . Podemos ver que t_α evoluciona rápidamente hacia un estado estacionario. La Fig. 3.14 muestra las curvas $U_E(r)/T_E$ para el sistema en este caso. Ambas relaciones de clausura dan resultados similares. Una vez que baja la temperatura, el sistema alcanza una configuración estacionaria muy rápidamente. Las curvas de potencial efectivas se vuelven prácticamente constantes a medida que crece t_w . Lo que se observa del potencial efectivo es que cuando las partículas están cerca una de la otra, interactúan repulsivamente. Esto se debe a que, en promedio, los momentos de las partículas están orientados en la dirección del campo magnético, que está en la dirección vertical. Así, las partículas interactúan repulsivamente. También observamos un pozo de potencial alrededor de $r/\sigma = 1.5$, lo que indica que las partículas están unidas débilmente a las posiciones donde la energía se minimiza a pesar de que las interacciones son repulsivas. Nos referiremos a este pozo en la energía potencial como $U_{EminR}(r)/T_E$ porque corresponde al pico de la función de distribución radial $g(r)maxR$. Por lo tanto, este pozo debido a la repulsión entre partículas es equivalente a un pozo de atracción efectiva. Todas las partículas se empujan unas a otras, obligándose a acercarse. A largas distancias, el potencial efectivo se reduce a cero debido al decaimiento de las interacciones dipolares y debido a la aleatorización del movimiento. En los videos, se puede observar la formación de algunos agregados pequeños, aunque no duran mucho debido a las colisiones con otras partículas.

El caso B es cuando el sistema ingresa a la región arrestada y aún tiene suficiente energía para producir un comportamiento interesante de las curvas $F(q\sigma, t)$ y $U_E(r)/T_E$. La Fig. 3.15 muestra curvas $F(q\sigma, t)$ para varias ventanas temporales.

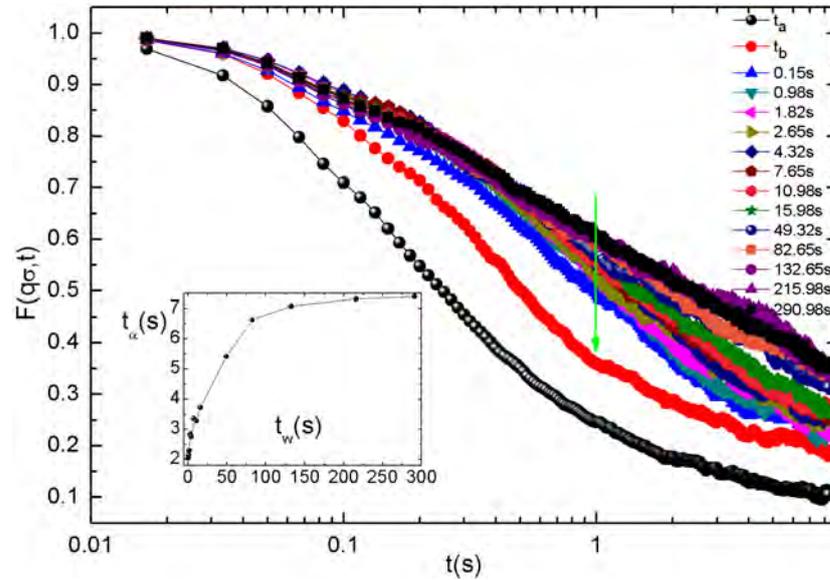


Figura 3.13: Curvas $F(q\sigma, t)$ para varias ventanas de tiempo después de que se inicia el enfriamiento. Las curvas exhiben una rápida pérdida de correlaciones temporales. La curva etiquetada como t_a corresponde a una configuración de alta temperatura antes del enfriamiento. La curva etiquetada como t_b corresponde a un estado en la posición inicial antes de que se produzca el enfriamiento, que experimenta enfriamiento en el punto indicado con la flecha. $q\sigma = 0.72$ para la curva t_a y $q\sigma = 0.65$ para las otras curvas.

Aquí esto se puede observar después de que las posiciones de las partículas de enfriamiento se correlacionan. Sin embargo, las curvas también indican que el sistema no está en una fase de equilibrio. Evoluciona a movimientos aún más correlacionados. Las Figs. 3.16 y 3.17 muestran el potencial efectivo obtenido después de usar las dos relaciones de cerradura de PY y HNC. Los hemos graficado por separado porque en este caso sus comportamientos son diferentes.

Inmediatamente después de que se produce el enfriamiento, el sistema cae en una configuración en el que las partículas ocupan posiciones determinadas principalmente por interacciones repulsivas. Como hemos discutido anteriormente, en el caso A, las partículas se empujan entre sí debido a un pozo efectivo en el potencial como si la interacción fuera atractiva. En ambas figuras se observa que el pozo $U_{EminR}(r)/T_E$ está alrededor de $r/\sigma = 1.5$. A medida que avanza el tiempo, el potencial efectivo cambia. Debido a la parte atractiva del potencial real, surge un segundo pozo, $U_{EminHS}(r)/T_E$. Este pozo se observa al mismo tiempo en que se agregan algunas partículas. Mediante este lento proceso de agregación, el sistema evoluciona localmente hacia configuraciones de menor volumen, y se vuelve más inhomogéneo, ya que la agregación de partículas deja espacios vacíos. Comparando las Figs. 3.16 y 3.17, se puede observar que en ambas figuras, el comportamiento

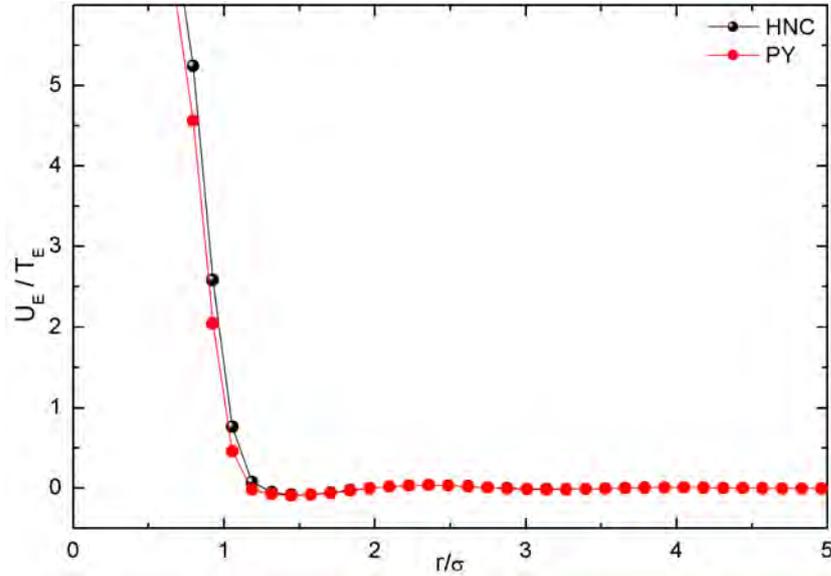


Figura 3.14: Curvas $U_E(r)/T_E$ para el caso en donde el sistema cae en una configuración de menor temperatura efectiva en una fase difusiva. Se puede ver que ambas aproximaciones producen un comportamiento similar. Se observa un pozo de potencial débil alrededor de $r/\sigma = 1.5$. Desde luego que, la parte repulsiva del potencial “gobierna” la dinámica del sistema.

a la derecha de $U_{EminR}(r)/T_E$ es similar. Sin embargo, el comportamiento a la izquierda de $U_{EminR}(r)/T_E$ es diferente. Las diferencias en los potenciales efectivos se hacen evidentes a medida que pasa el tiempo. En ambas aproximaciones, se puede observar el pozo $U_{EminHS}(r)/T_E$, un pozo de aproximadamente un diámetro de partícula de distancia. Sin embargo, mientras que en la aproximación HNC los valores de $U_{EminHS}(r)/T_E$ están por encima del valor cero, en la aproximación de PY los valores de $U_{EminHS}(r)/T_E$ evolucionan a valores negativos. De hecho, este pozo de potencial se vuelve más profundo que el $U_{EminR}(r)/T_E$. Al principio, el pozo $U_{EminHS}(r)/T_E$ no se observa; sin embargo, entre 66 y 160 s después del comienzo del experimento, el pozo se forma y evoluciona. El pozo se desarrolla muy rápido después de unos 160 s y se vuelve muy profundo. La imagen es la que se obtiene después del enfriamiento, donde las partículas se reorganizan localmente. A medida que avanza el tiempo, el sistema experimenta un proceso de envejecimiento, donde el pico $g(r)maxR$ alcanza valores más grandes. Sin embargo, el pico $g(r)maxHS$ comienza a desarrollarse y la $g(r)maxHS$ comienza a decrecer. Esto se debe a que todas las partículas se empujan unas a otras y se obligan a acercarse más y más, produciendo suficiente energía para superar las repulsiones, y algunas partículas entran en el pozo de atracción $U_{EminHS}(r)/T_E$ produciendo pequeños agregados. En estas condiciones, es más probable que las partículas interactúen a través de interacciones similares a una esfera dura que a través de interacciones de largo alcance. Esta es la

razón por la que la relación de cerradura de PY proporciona un potencial efectivo que es más realista que la relación de cerradura de HNC, según se observa en los experimentos.

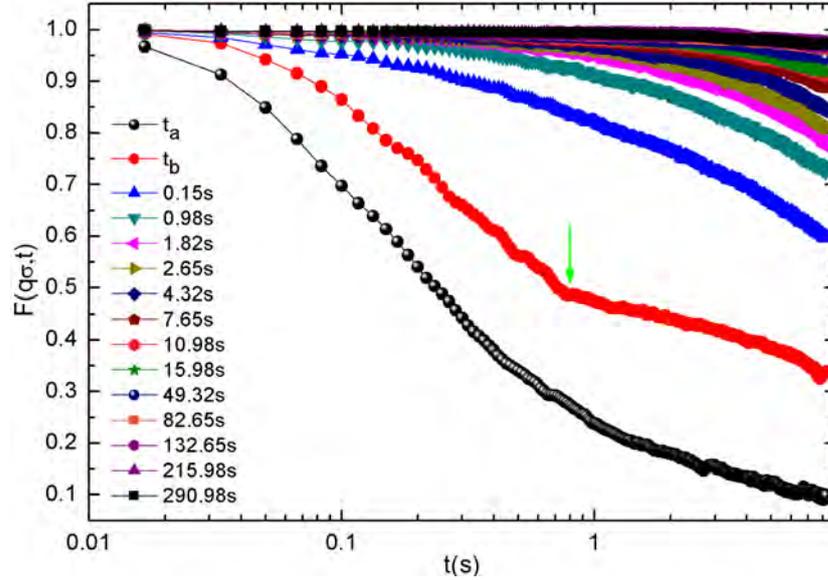


Figura 3.15: $F(q\sigma, t)$ para el caso en el cual el sistema se encuentra en la fase vítrea, cerca de la temperatura de transición vítrea. La correlación temporal se pierde; sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de espera, las curvas se correlacionan más rápido. La curva etiquetada como t_a corresponde a una configuración de alta temperatura antes del enfriamiento. La curva etiquetada como t_b corresponde a un estado en la posición inicial antes de que se produzca el enfriamiento, que experimenta enfriamiento en el punto indicado por la flecha. $q\sigma = 0.75$ para la curva t_a y $q\sigma = 0.57$ para las otras curvas.

La Fig. 3.18 muestra una comparación del comportamiento de los valores $F(q\sigma, t)$ a 1 s en función del tiempo de espera t_w para los dos casos anteriores. Para el caso A, los valores $F(q\sigma, t)$ aumentan a medida que aumenta el tiempo de espera, y los valores son de 0.5 a 0.8, lo que significa que la correlación temporal en este momento casi se pierde. Para el caso B, por otro lado, los valores $F(q\sigma, t)$ son valores casi estacionarios cerca de la unidad, lo que significa que las posiciones están altamente correlacionadas.

En el caso C, el sistema es enfriado rápidamente desde la temperatura efectiva máxima hasta la más baja. La Fig. 3.19 muestra curvas $F(q\sigma, t)$ para varias ventanas temporales después del enfriamiento. Se puede ver que las curvas después del enfriamiento son casi las mismas. Las posiciones de las partículas están altamente correlacionadas porque los movimientos prácticamente se detienen. La Fig. 3.20 muestra el potencial efectivo correspondiente en este caso cuando el sistema cae en una región donde la temperatura está muy por debajo de la transición vítrea. Se

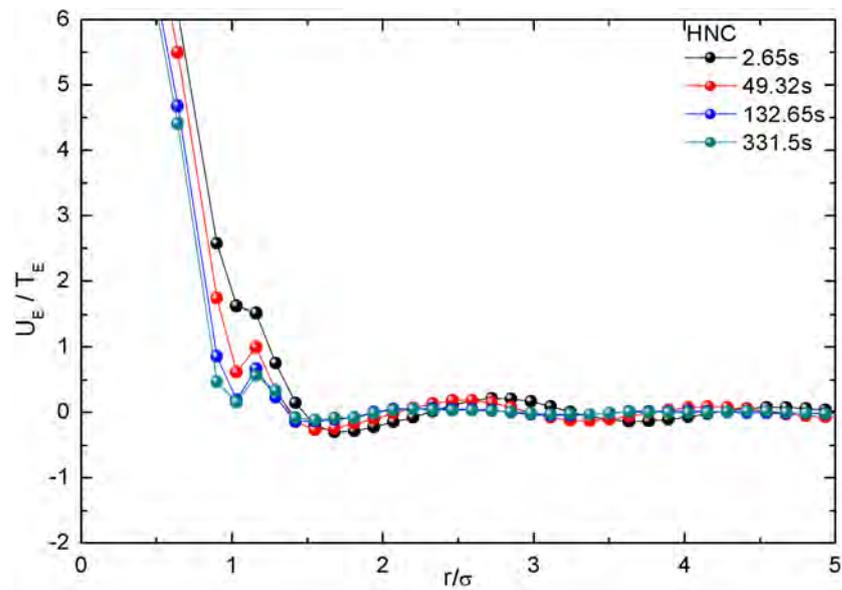


Figura 3.16: Curvas $U_E(r)/T_E$ para diferentes tiempos de espera obtenidos utilizando la aproximación HNC en el caso en que el sistema está cerca pero por debajo de la transición vítrea. Se observa el crecimiento y la evolución de un segundo pozo de potencial alrededor de un diámetro de partícula, aunque todos los valores del segundo pozo de potencial son positivos.

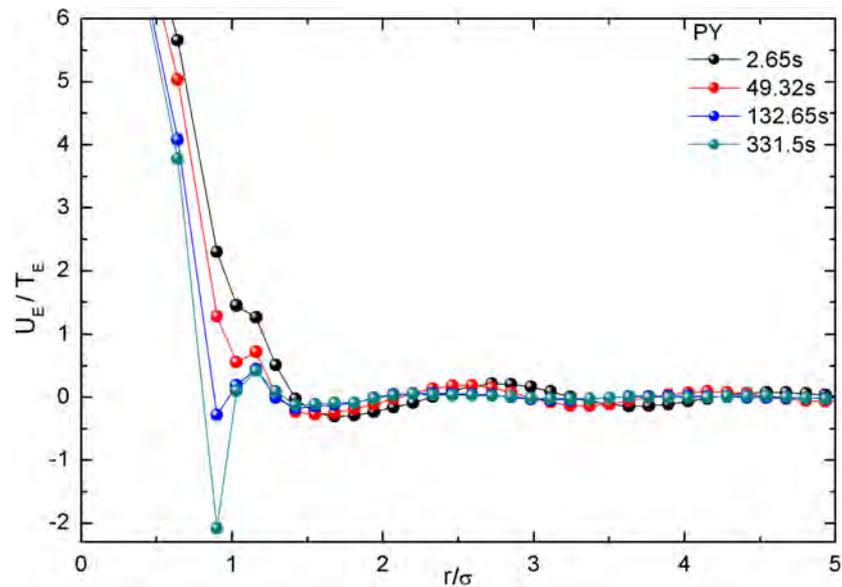


Figura 3.17: Las curvas $U_E(r)/T_E$ para diferentes tiempos de espera obtenidos utilizando la aproximación PY. Se observa el crecimiento y evolución de un segundo pozo de potencial alrededor de un diámetro de partícula. Usando esta aproximación, el segundo pozo toma valores por debajo del valor cero.

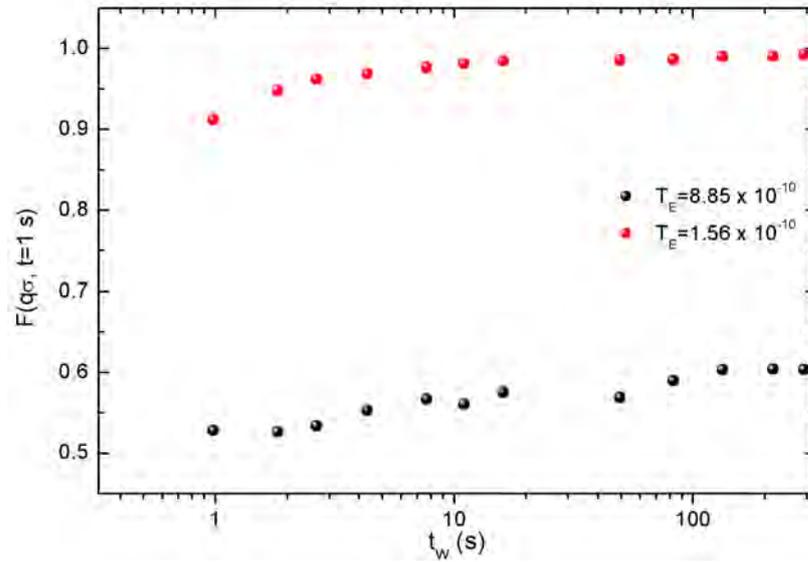


Figura 3.18: Valores de $F(q\sigma, t)$ tomados a 1 s en función del tiempo de espera. Mientras que en el caso A los valores son bajos, en el caso B los valores son casi la unidad lo que muestra una alta correlación temporal.

puede observar que algunos pozos efectivos se forman rápidamente y el sistema alcanza un estado de equilibrio. Una vez que las partículas alcanzan sus posiciones arrestadas, es muy difícil moverlas de esas posiciones porque tienen poca energía cinética y sus interacciones colectivas también son pequeñas. Se puede observar que el segundo pozo a la derecha es de la misma profundidad que el primer pozo. Ambas relaciones de cerradura dan curvas potenciales efectivas similares.

3.3 Fragilidad

Anteriormente se mostró que el sistema granular es un buen modelo formador de vidrio, pues de acuerdo con la Fig. 3.4 el sistema modela un formador de vidrio fuerte. Siguiendo la metodología explicada anteriormente hemos extendido el estudio variando la concentración de partículas. Se tomó $\phi_s = 0.0591, 0.0473, 0.0354, 0.0236$ y 0.0118 . Como hemos establecido anteriormente, la temperatura efectiva es controlada por la intensidad de la parte inestable del campo magnético B_o , por lo que, en lo sucesivo, se hace referencia a B_o como la temperatura efectiva.

Se llevaron a cabo experimentos de enfriamiento desde la misma temperatura efectiva inicial B_o hasta un estado final con temperatura más baja para todas y cada una de las concentraciones de partículas indicadas. La Fig. 3.21 muestra el comportamiento

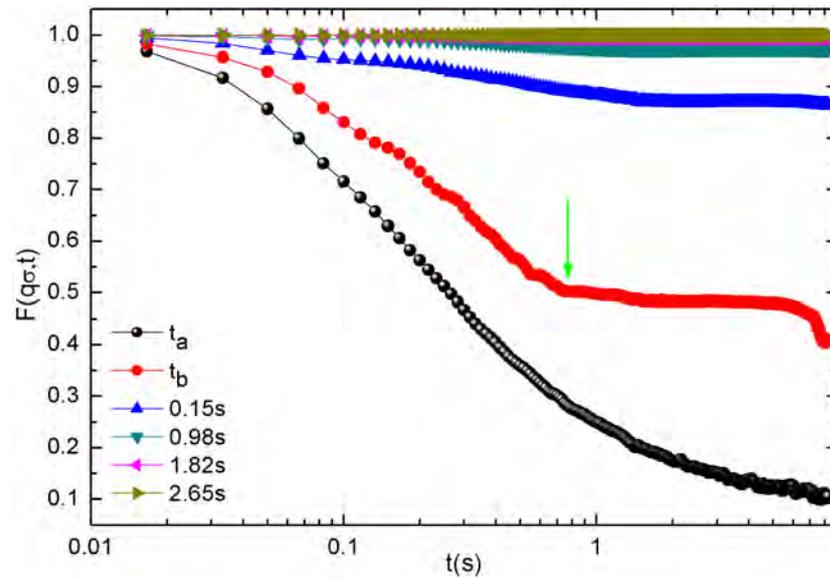


Figura 3.19: Curvas $F(q\sigma, t)$ en el caso de que la temperatura efectiva final sea cero. Las curvas están totalmente correlacionadas porque las partículas se detienen de inmediato. La curva etiquetada como t_a corresponde a una configuración de alta temperatura antes del enfriamiento. La curva etiquetada como t_b corresponde a un estado en la posición inicial antes de que se produzca el enfriamiento, que experimenta enfriamiento en el punto indicado por la flecha. $q\sigma = 0.72$ para la curva t_a y $q\sigma = 0.56$ para las otras curvas.

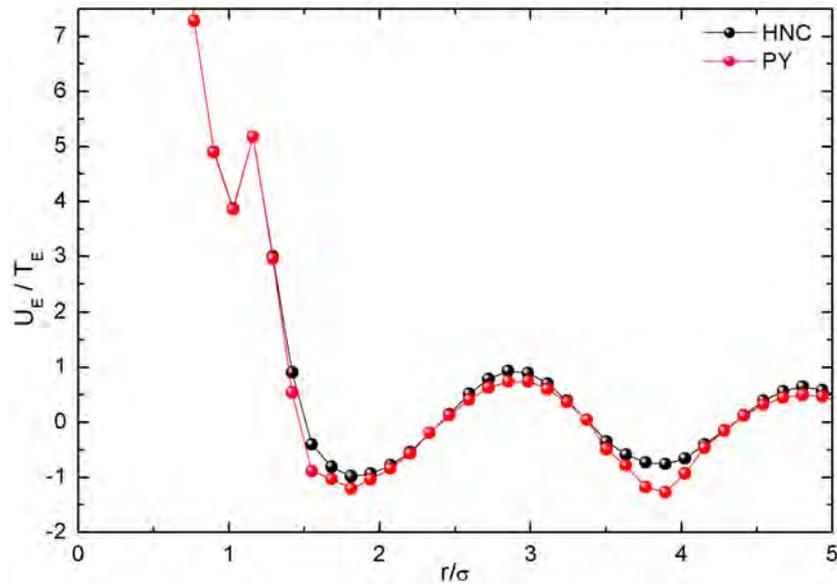


Figura 3.20: Curva $U_E(r)/T_E$ para el caso en el que la temperatura final es cero. El potencial efectivo muestra un pozo de potencial periódico.

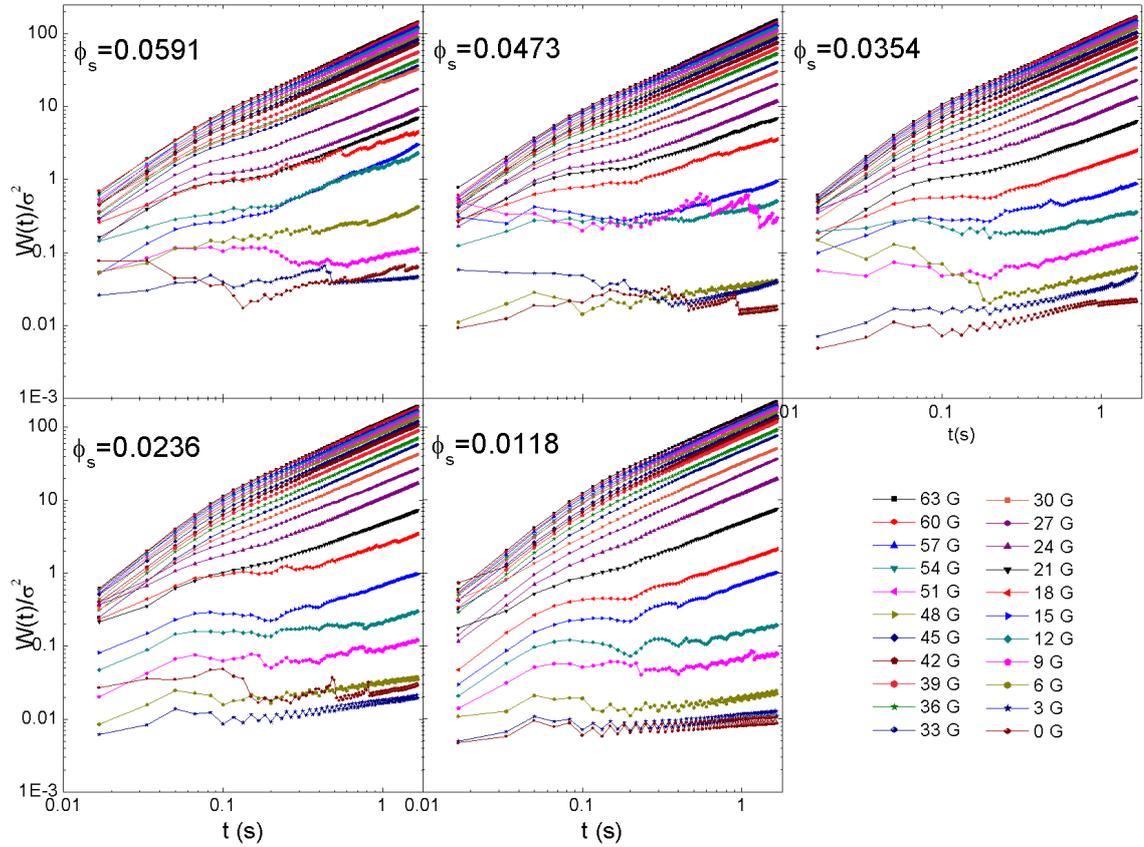


Figura 3.21: Desplazamiento cuadrado medio inmediatamente después de que el sistema se ha enfriado para las concentraciones estudiadas aquí. Cada curva corresponde a una temperatura final diferente. Note el comportamiento lineal de las curvas correspondientes a altas temperaturas. A bajas temperaturas, la aparición de una meseta indica un comportamiento arrestado en el sistema.

del W obtenido para varias concentraciones, en una ventana de tiempo de 1.66 s inmediatamente después de que el sistema se apagó. Cada curva corresponde a una temperatura final diferente. Como se esperaba, a medida que la temperatura disminuye, W disminuye. En cada curva se observa que al principio, las partículas muestran un comportamiento balístico, es decir, la dependencia de W con el tiempo es cuadrática, luego se vuelve lineal y muestra que el movimiento de las partículas es difusivo. Según la relación de Einstein, en el régimen difusivo en un sistema bidimensional (2D), $W = 4Dt$, donde D es el coeficiente de difusión.

La Fig. 3.22 muestra el coeficiente de difusión en función de la temperatura efectiva para diferentes concentraciones de partículas. Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura, D permanece pequeño hasta que la temperatura es más alta que un valor umbral, luego los valores de D crecen rápidamente a medida que aumenta la temperatura; por lo tanto, hay dos regímenes de temperatura, baja y

alta. Determinamos las curvas de ajuste lineal para los valores D en los regímenes de temperatura alta y baja para cada curva, e identificamos su intersección como la temperatura de transición vítrea B_{og} .

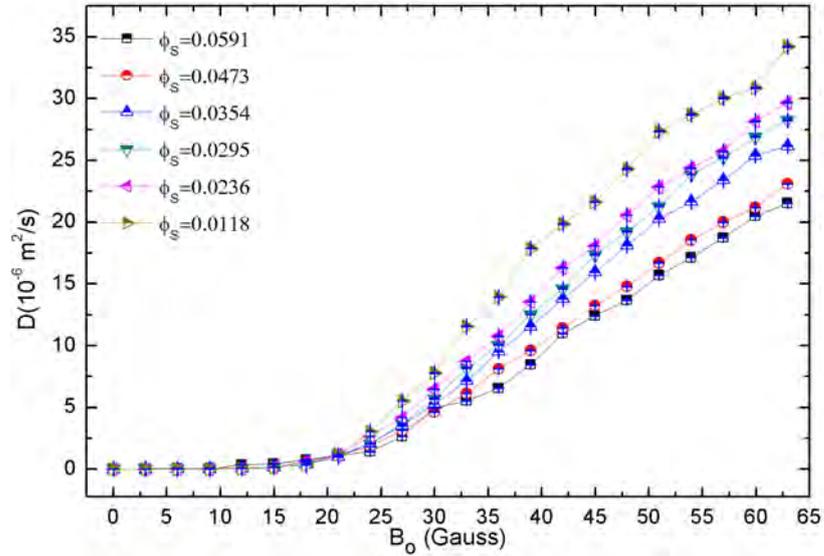


Figura 3.22: Coeficiente de difusión en función de la temperatura, para varias concentraciones de partículas.

Como se ha mencionado antes la ecuación de Stokes-Einstein, en un fluido, la viscosidad efectiva es proporcional a T_E/D . En nuestro sistema granular, T_E es proporcional a B_o . En la Fig. 3.23, trazamos $\log(B_o/D)$ como una función de B_{og}/B_o para varias concentraciones de partículas, donde B_{og} es el campo magnético cuando ocurre la transición vítrea.

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 aproxima a B_{og} . Se determina el índice de fragilidad utilizando la definición

$$m = \frac{d[\log(B_o/D)]}{d[B_{og}/B_o]} \Big|_{B_o=B_{og}} \quad (3.1)$$

Según la Ec. 3.1, la pendiente de los ajustes lineales corresponde a los valores del índice de fragilidad. Se observa que la fragilidad del sistema depende de la concentración de partículas. La Fig. 3.24 muestra el índice de fragilidad para diferentes concentraciones de partículas. Como se observa, el índice de fragilidad es inversamente proporcional a la concentración de partículas: el sistema pasa de un comportamiento de líquido formador de vidrio frágil al de un formador de vidrio

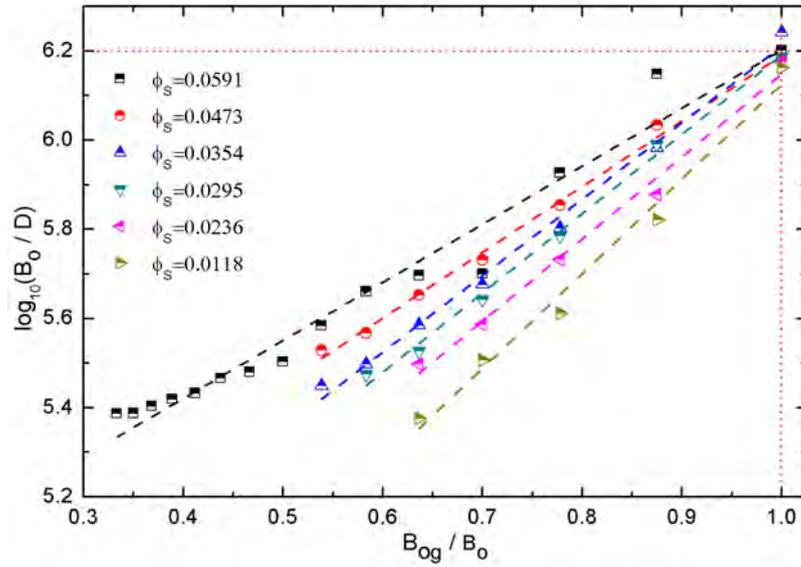


Figura 3.23: $\log(B_0/D)$ en función de B_{0g}/B_0 exhibe el mismo comportamiento que las gráficas clásicas de Angell para líquidos formadores de vidrio con diferentes fragilidades: para altas concentraciones el sistema se comporta como un líquido formador de vidrio fuerte, mientras que a bajas concentraciones se comporta como un líquido formador de vidrio líquido.

fuerte al aumentar la concentración de partículas. Para altas concentraciones de partículas, el inverso de la temperatura incrementa a la misma tasa que $\log(B_0/D)$ lejos de la transición vítrea, lo cual es característico de un líquido formador de vidrio fuerte, un comportamiento de tipo Arrhenius. El comportamiento de Arrhenius en este caso se debe a fuertes interacciones debido a la cercanía entre las partículas y las interacciones repulsivas entre ellas. En muestras con baja concentración de partículas, a medida que aumenta la inversa de la temperatura, el $\log(B_0/D)$ aumenta lentamente al principio, y luego, hay un aumento repentino a medida que el inverso de la temperatura se aproxima a la transición vítrea. Este comportamiento es típico de los líquidos formadores de vidrio frágiles donde las partículas están menos correlacionadas con sus vecinas. De esto, postulamos que la dinámica del sistema se ve afectada por la longitud de las correlaciones espaciales. Las características estructurales deben ser reflejadas por el grado de orden en las configuraciones.

3.4 Factor de regularidad

Se utilizaron las distribuciones de área del polígono Voronoi para caracterizar la configuración estructural de partículas en nuestro sistema y su dependencia con la temperatura efectiva y la concentración de partículas. La Fig. 3.25 muestra fotos

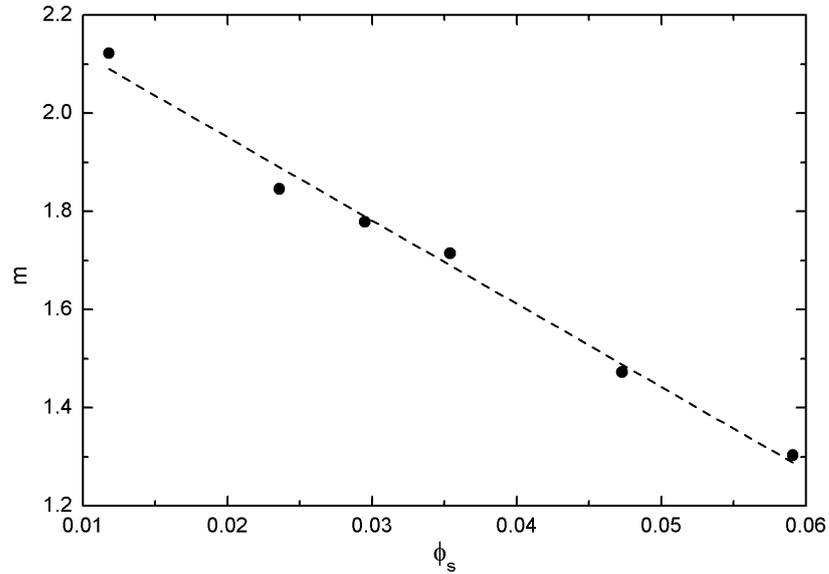


Figura 3.24: El índice de fragilidad, m , es inversamente proporcional a la concentración de partículas.

instantáneas de muestras con diferentes concentraciones de partículas y sus correspondientes polígonos Voronoi. Para concentraciones bajas de partículas, hay pocos polígonos y la distribución del área es amplia. Para muestras con alta concentración de partículas, la distribución es estrecha porque los polígonos grandes están restringidos debido a la cercanía de las partículas. Las áreas de los polígonos de Voronoi Λ fueron medidas en una secuencia de 1000 fotos por cada concentración de partículas. Obtuvimos el área libre de las distribuciones de Voronoi normalizadas con el área de los polígonos de Voronoi correspondientes al empaquetamiento de red hexagonal Λ_{hex} . El área libre de Voronoi es definido como $\Lambda - \Lambda_{hex}$. Hemos definido el área libre normalizada como X . La Fig. 3.26 muestra una comparación entre las distribuciones de área del polígono Voronoi normalizadas para dos concentraciones de partículas, $\phi_s = 0.0591$ y $\phi_s = 0.0118$ a tres temperaturas distintas. Se han excluido los polígonos Voronoi en el borde del área de observación para evitar los efectos de borde. Como se puede ver aquí, para una baja concentración de partículas, la distribución del área libre de Voronoi abarca un rango más amplio de valores. Por otro lado, para la mayor concentración de partículas, los polígonos son más pequeños y la distribución se vuelve más estrecha (de tipo leptocúrtica), exhibiendo un pico principal bien definido. La posición del pico principal se desplaza hacia valores más bajos a medida que aumenta la concentración de partículas, acercándose a la posición de cero (la red hexagonal) pero aún teniendo un ancho que no desaparece, es decir, el sistema se acerca a una estructura más ordenada a medida que aumenta la concentración de partículas.

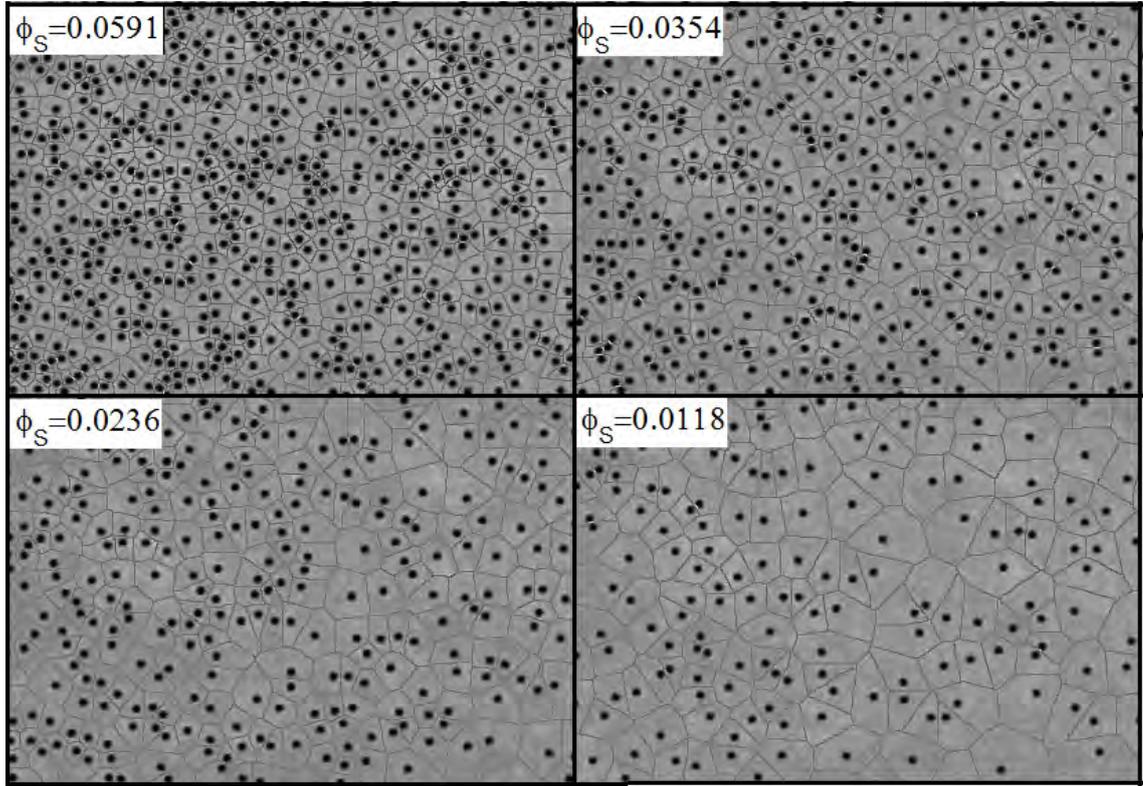


Figura 3.25: Fotos del sistema para varias concentraciones de partículas y sus correspondientes polígonos Voronoi. Las instantáneas fueron tomadas después del enfriamiento.

Se ha demostrado que la distribución del área libre individual de Voronoi en sistemas relacionados puede ajustarse bien con distribuciones de Gamma de dos y tres parámetros [110-113]. Una distribución de Gamma de dos parámetros está dada por

$$f(X) = (\beta^{-\alpha} / \Gamma(\alpha)) X^{\alpha-1} \exp(-X/\beta), \quad (3.2)$$

donde α y β son constantes, α es el factor de regularidad. El factor de regularidad se ha utilizado como medida del orden estructural. Es una medida de cómo se distribuyen las distribuciones, y donde una distribución más leptocúrtica indica una estructura más regular. Este parámetro, como una función de la temperatura efectiva, muestra cambios significativos cuando el sistema se congela. La Fig. 3.27 muestra el factor de regularidad en función de la inversa de la temperatura efectiva para diferentes concentraciones de partículas. Se puede observar que a medida que la temperatura efectiva disminuye, el factor de regularidad aumenta. Alrededor de un valor de umbral, la curva deja de aumentar y los valores comienzan a disminuir. Por lo tanto, este umbral se puede utilizar para determinar la temperatura donde

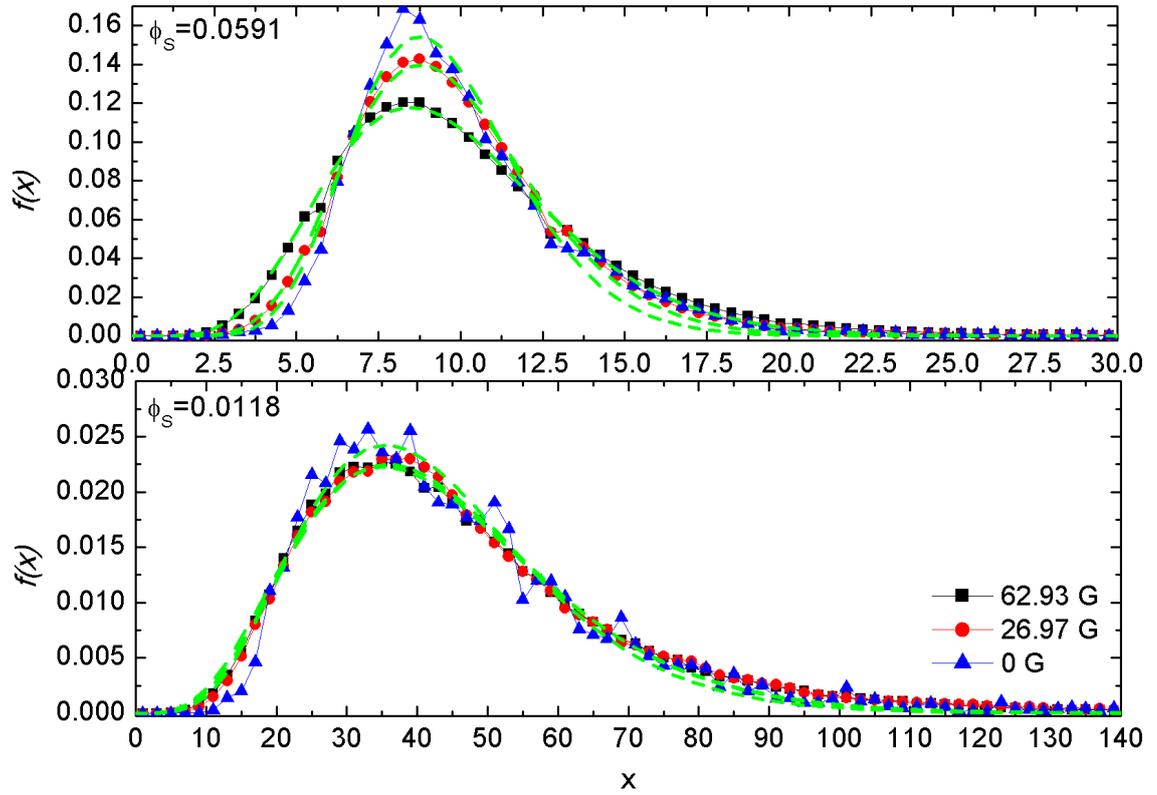


Figura 3.26: Distribuciones de área de Voronoi para la más alta $\phi_s = 0.0591$, y la concentración de partículas más baja $\phi_s = 0.0118$, ambas a tres temperaturas distintas. Las líneas punteadas son los ajustes a las distribuciones.

aparecen cambios estructurales importantes. Para concentraciones de partículas más altas, la transición es muy clara y aguda. A medida que disminuye la concentración de partículas, la transición se vuelve difusa pero es claro que se observa un cambio. La Fig. 3.28 el pico máximo α_{max} para cada curva del factor de regularidad para las diferentes concentraciones de partículas.

Las Figs. 3.24 y 3.28, muestran el comportamiento del índice de fragilidad y el valor máximo del factor de regularidad como funciones de la concentración de partículas, a partir de estas obtuvimos la Fig. 3.29. Esta figura muestra una relación importante entre el índice de fragilidad y el factor de regularidad y constituye un resultado importante. Un sistema formador de vidrio fuerte está más ordenado que un sistema formador de vidrio frágil.

Como antes se calcula el potencial efectivo para discutir nuestro resultado en términos de correlaciones espaciales. Primero, se determina la función de distribución radial para varias temperaturas en cada concentración de partículas. Luego, a partir de estas curvas se obtiene el potencial efectivo. El procedimiento para obtener el po-

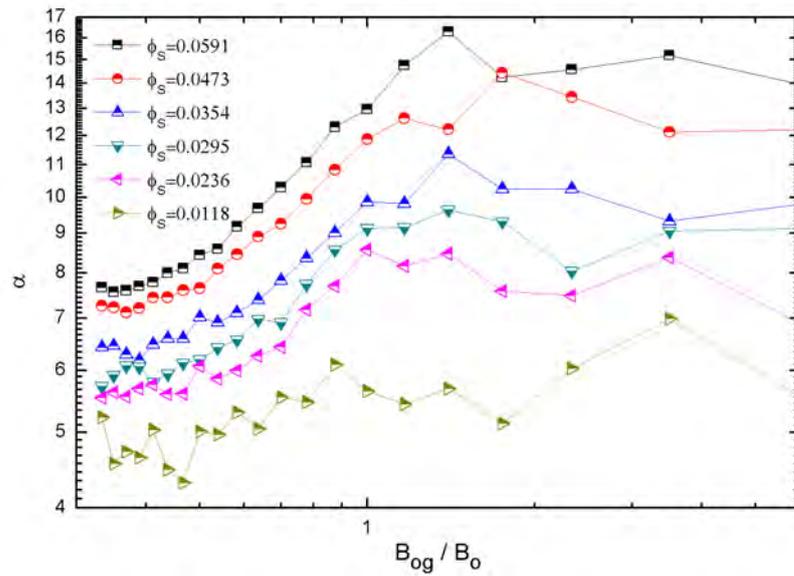


Figura 3.27: Factor de regularidad en función del inverso de la temperatura.

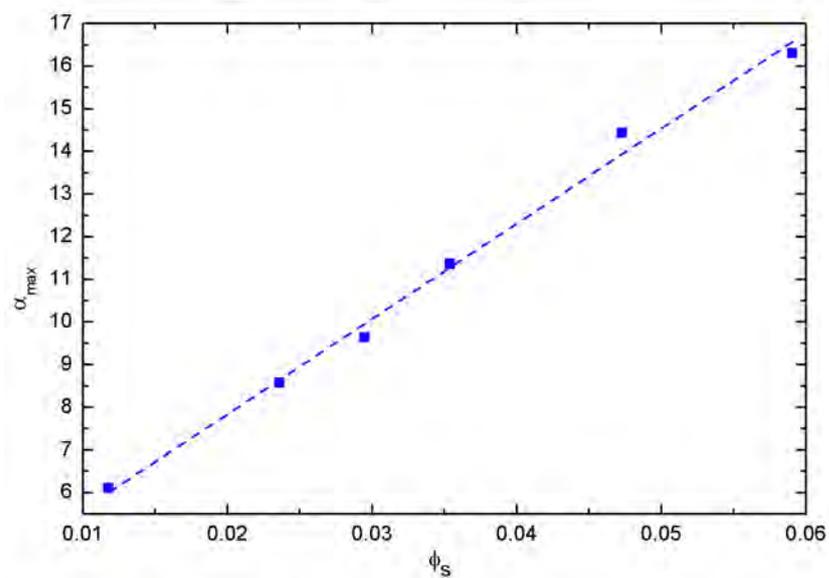


Figura 3.28: Máximo del factor de regularidad, α_{max} , como función de la concentración de partículas.

tencial efectivo se ha descrito en la subsección 1.2.3.

Aquí se utiliza la aproximación de cadena hipertejida para describir al sistema, entre otras relaciones de cerradura, establece una relación aproximada entre $c(r)$ y el potencial efectivo $U_E(r)$ el cual es dada por la Ec. 1.18, o equivalentemente por

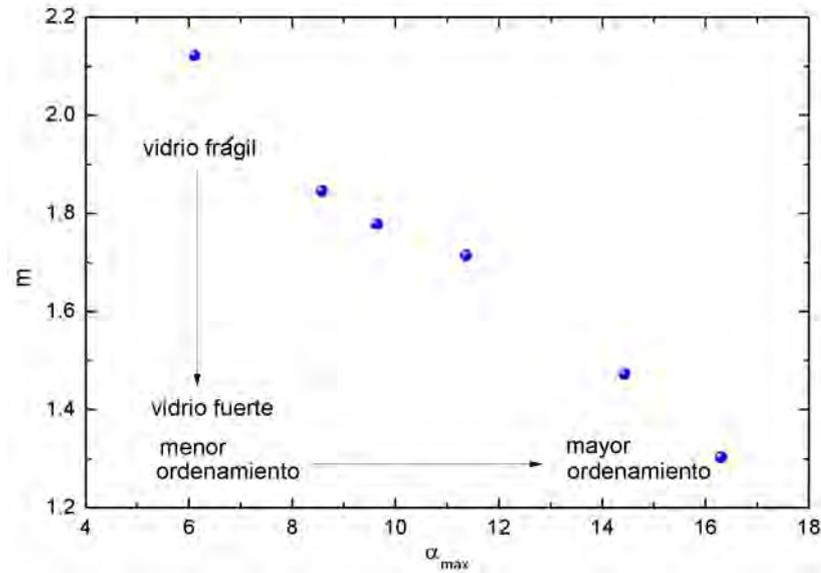


Figura 3.29: Índice de fragilidad en función del máximo del factor de regularidad para los casos analizados.

$$h(r) - c(r) = \ln g(r) + U_E(r)/T_E. \quad (3.3)$$

Esto se puede resolver para $U_E(r)/T_E$. T_E es la temperatura efectiva expresada en unidades de energía, y como se dijo anteriormente, esto es proporcional a B_o . Para el propósito de la discusión del resultado obtenido en términos del potencial efectivo, es suficiente trazar $U_E(r)/T_E$.

La Fig. 3.30 muestra las curvas $g(r)$ a temperaturas distintas para una alta concentración de partículas, $\phi_s = 0.0591$ [Fig. 3.30(a)], y a una baja concentración, $\phi_s = 0.0118$ [Fig. 3.30(b)]. En la alta concentración de partículas, a medida que la temperatura disminuye, las curvas $g(r)$ evolucionan desde un estado de gas donde se observa una zona de depleción debido a las interacciones repulsivas de partículas, a un estado líquido debido a la tendencia local hacia configuraciones de partículas ordenadas. En el caso de una baja concentración de partículas, la distribución radial muestra un orden local difuso que casi no cambia a medida que la temperatura desciende. La Fig. 3.31(a) muestra las respectivas curvas de potencial efectivo para el caso de mayor concentración de partículas. Se puede observar la aparición y evolución de un pozo de potencial responsable del orden local a medida que baja la temperatura. Este pozo se vuelve más profundo y agudo a medida que la temperatura desciende y, al mismo tiempo, otros pozos aparecen y evolucionan de manera similar. Esto significa que el rango de interacción es mayor a medida que la temperatura desciende. Por el contrario, en la Fig. 3.31(b), para el caso de

baja concentración de partículas, se puede observar que el potencial efectivo también muestra una corta distancia de interacción y que los pozos son difusos. En este caso, el rango de interacción permanece relativamente corto y no puede llevar el sistema a configuraciones más ordenados.

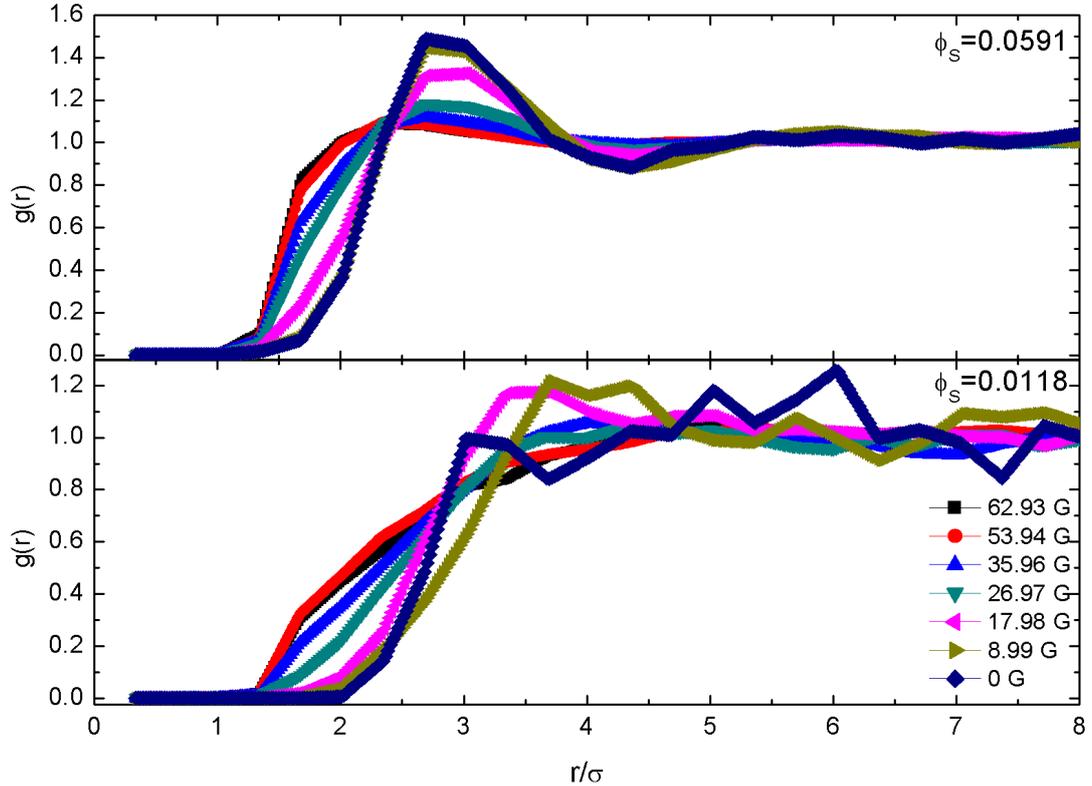


Figura 3.30: Función de distribución radial para la más alta concentración $\phi_s = 0.0591$, y la más alta concentración $\phi_s = 0.0118$ a varias temperaturas efectivas.

J. Mattsson, et al. [109], por ejemplo, estudian un sistema basado en un sistema coloidal suave, los resultados principales son básicamente que los coloides blandos producen sistemas formadores de vidrio fuertes y las esferas duras crean sistemas formadores de vidrio frágiles, y que la elasticidad del sistema está directamente relacionada con la fragilidad. Cuando se usan coloides blandos, debido a que las partículas son deformables para alcanzar una transición vítrea, se necesita una mayor concentración de partículas en vez del uso de partículas duras. Es decir, las concentraciones más altas de partículas hacen que los sistemas sean formadores de vidrio fuertes de acuerdo con nuestros resultados.

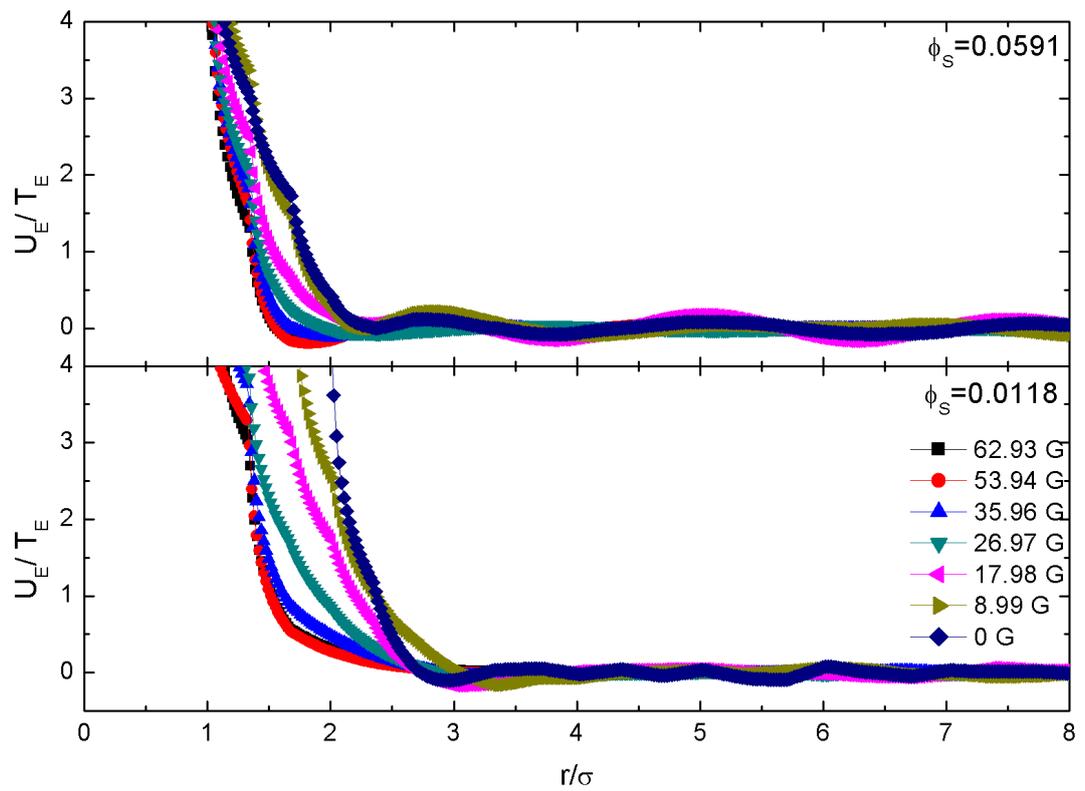


Figura 3.31: Potencial efectivo para la más alta y la más baja concentración a varias temperaturas efectivas.

Capítulo 4

Potenciales efectivos dependientes de la temperatura y correlaciones de largo alcance

La función de distribución radial puede obtenerse experimentalmente con ayuda del programa *ImageJ* como se ha descrito en el Capítulo 2 (2.4). Para obtener el potencial efectivo de interacción es necesario la $g(r)$, una vez que se tienen las curvas de la $g(r)$ se usa la ecuación de Ornstein-Zernike en combinación con las relaciones de cerradura de Percus-Yevick, cadena hipertejida, y Rogers-Young. En este capítulo discutimos la relación existente de la $g(r)$ y de los potenciales efectivos para distintas concentraciones de partículas y diferentes temperaturas. Se demuestra que, conforme la temperatura efectiva disminuye, las curvas del potencial efectivo cambian cualitativamente y varios pozos de potencial cerca de la transición vítrea comienzan a aparecer. Finalmente, se hablará brevemente del espectro de potencias de Fourier, pues a partir de éste se puede obtener el exponente de densidad espectral β con el cual también se puede caracterizar la transición vítrea.

4.1 Función de distribución radial y potenciales efectivos dependientes de la temperatura efectiva

Una vez que las bolas de acero se fluidizan debido a la contribución sinusoidal del campo magnético, las partículas presentan movimiento browniano. En esta condición experimental, el fluido granular no presenta *clusters* estables para ninguna de las condiciones estudiadas aquí debido a la contribución de B_o que asegura inte-

racciones entre partículas repulsivas. La Fig. 4.1 muestra la función de distribución radial a varias temperaturas para diferentes concentraciones de partículas. Para los casos de mayor concentración de partículas, a medida que la temperatura disminuye, las curvas $g(r)$ evolucionan desde un estado de gas donde se observa una zona de depleción debido a interacciones repulsivas de partículas, a una fase vítrea debido a partículas que están confinadas por sus partículas vecinas. En el caso de las concentraciones de partículas más bajas $\phi_s = 0.0236$ y 0.0118 , la función de distribución radial muestra un orden local difuso que casi no cambia a medida que se reduce la temperatura.

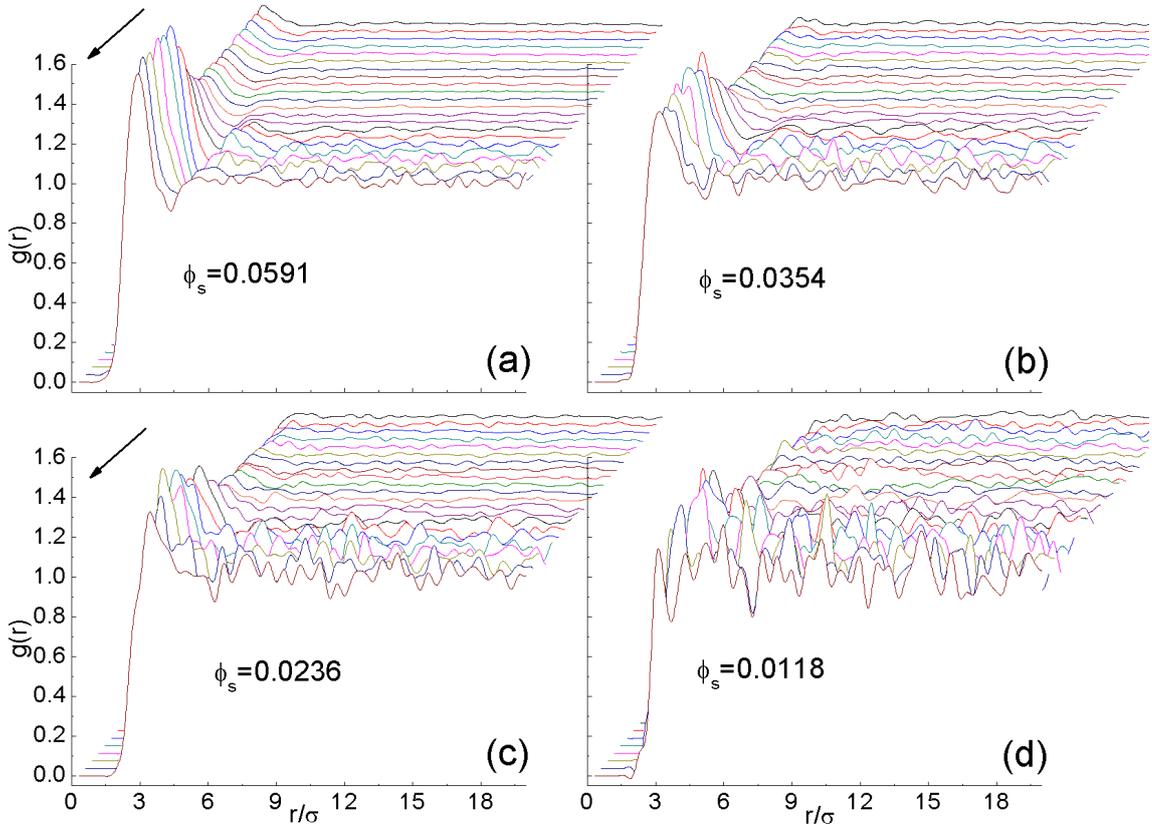


Figura 4.1: Función de distribución radial para diferentes concentraciones de partículas. La amplitud de la parte oscilatoria del campo magnético B_o toma valores de 0 a 63 G, ver la dirección de la flecha (el aumento va de 3 en 3 Gauss desde 0 Gauss hasta 63 Gauss).

La Fig. 4.2 muestra el valor máximo de $g(r)$, en función de la amplitud del campo magnético B_o , para las concentraciones de partículas: $\phi_s = 0.0591$, 0.0354 y 0.0118 . Aquí se puede ver que la tendencia general del valor máximo de la $g(r)$ es disminuir con B_o , ya que la gran intensidad del campo magnético tiende a destruir el orden local estructural. Si el máximo de las curvas $g(r)$ se traza como una función de

B_o , muestra un comportamiento de tipo exponencial decreciente a medida que B_o disminuye. La Fig. 4.2 muestra los ajustes a los datos de la función $g_{max}(r) = g_0 + A \exp[(B_o - 15)/(B - 15)]$ para $B_o > 15 G$. Para $B_o < 15 G$ se observa un comportamiento diferente.

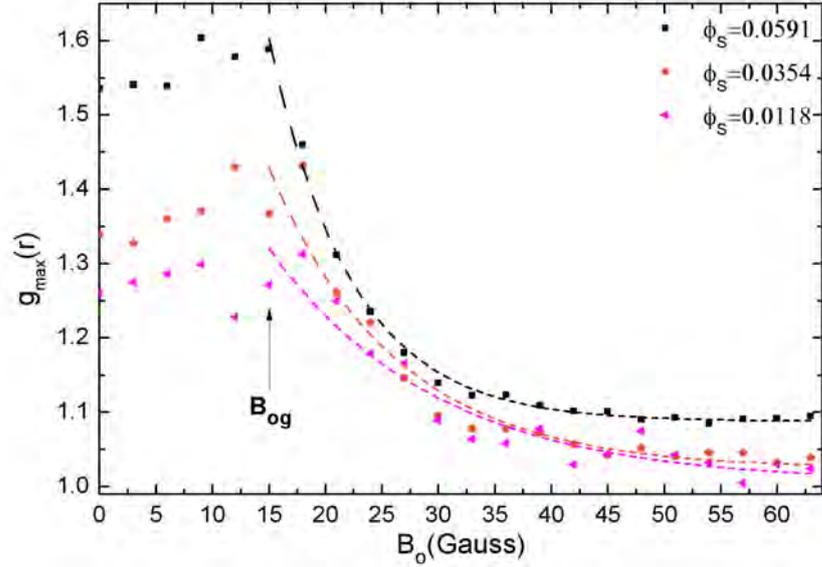


Figura 4.2: Máximo de la $g(r)$ en función de B_o para tres concentraciones distintas. El máximo de la $g(r)$ se muestra junto con el ajuste exponencial dado en el texto. B_{og} es el campo magnético cuando se produce la transición vítrea.

Las curvas del potencial efectivo nos dan información sobre las interacciones efectivas entre las partículas en la dispersión. Sin embargo, la relación entre los potenciales efectivos y la $g(r)$ correspondiente no se resuelve fácilmente. El método general que seguimos para obtener el potencial efectivo se describe en [48], también se describió en el capítulo 1 (1.2.3). Se comienza por calcular la función de distribución radial $g(r)$ y luego se obtiene la función de correlación total $h(r) = g(r) - 1$. La función de correlación directa $c(r)$ y $h(r)$ se relacionan usando la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ): $h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int d^3 \mathbf{r}_3 c(r_{13}) h(r_{32})$. Tomando la transformada de Fourier de esta ecuación se obtiene la expresión algebraica para $\hat{c}(k)$ en términos de $\hat{h}(k)$, esto es que $\hat{c}(k) = \frac{\hat{h}(k)}{1 - \rho \hat{h}(k)}$. Usando los valores experimentales de $h(r)$, se puede obtener $\hat{h}(k)$ y luego usando la ecuación $\hat{c}(k) = \frac{\hat{h}(k)}{1 - \rho \hat{h}(k)}$ obtuvimos $\hat{c}(k)$. Ahora, $\hat{c}(k)$ se transforma de nuevo al espacio real para obtener la función de correlación directa $c(r)$. La relación entre $c(r)$ y el potencial efectivo $U_E(r)$ se da de manera aproximada mediante relaciones de cerradura. En este trabajo se utilizan las relaciones de cerradura de Percus-Yevick (PY), de la cadena hipertejida (HNC) y Rogers-Young (RY) [Ecs. 1.17, 1.18 y 1.19]. En la aproximación RY $\gamma(r) = h(r) - c(r)$ es la

función de correlación indirecta y $f(r)$ es definida como $f(r) = 1 - e^{-\alpha r}$, con α un parámetro fijo; en nuestro caso $\alpha = 0.5$. Finalmente, estas aproximaciones se pueden resolver para $U_E(r)/T_E$. Se ha seguido la práctica habitual de asumir que $k_B = 1$ en sistemas granulares. En este trabajo, se reportan los resultados utilizando las tres relaciones de cerradura.

4.1.1 Aproximación de Percus-Yevick

Se utiliza el esquema OZ-PY para extraer curvas de potencial efectivas de las curvas $g(r)$ experimentales. Las Figs. 4.3 (a) y 4.3 (b) muestran las respectivas curvas de potencial efectivo para los casos de mayor concentración de partículas. Se puede observar la aparición y evolución del primer pozo responsable del orden local a medida que se enfría el sistema. Este pozo se vuelve más profundo y agudo alrededor de $1.5 < r/\sigma < 2.1$ a medida que la temperatura desciende. Al mismo tiempo, otros pozos aparecen y evolucionan de forma similar. Observamos que los pozos son más profundos en este rango de temperatura. Esto significa que el rango de interacción es mayor a medida que la temperatura desciende. Sin embargo, si la temperatura está muy por debajo de la temperatura de transición vítrea, el rango de interacción disminuye. Para los casos de menor concentración de partículas, las Figs. 4.3 (c) y 4.3 (d) muestran que el potencial efectivo presenta una corta distancia de interacción y que los pozos son difusos. En estos casos, el rango de interacción permanece relativamente corto y no puede llevar el sistema a configuraciones locales más ordenadas, como es el ejemplo de los casos de mayor concentración de partículas.

La Fig. 4.4 muestra las profundidades del primer pozo del potencial efectivo para todos los casos de concentración de partículas. Observamos que, para el caso de mayor concentración de partículas, cuando $B_o \sim 15 G$ el pozo alcanzó su valor más bajo.

4.1.2 Aproximación de la cadena hipertejida y de Rogers-Young

Ahora se usan los esquemas OZ-HNC y OZ-RY para obtener curvas de potencial efectivas de las curvas $g(r)$ experimentales. Las Figs. 4.5 y 4.6 muestran las correspondientes curvas de potencial efectivo en función de la temperatura para diferentes concentraciones de partículas. En ambas aproximaciones para los casos de concentraciones más altas de partículas, se puede observar la aparición y evolución del primer pozo responsable del orden local a medida que se enfría la temperatura. Este pozo se vuelve más profundo y agudo a medida que la temperatura desciende, y al

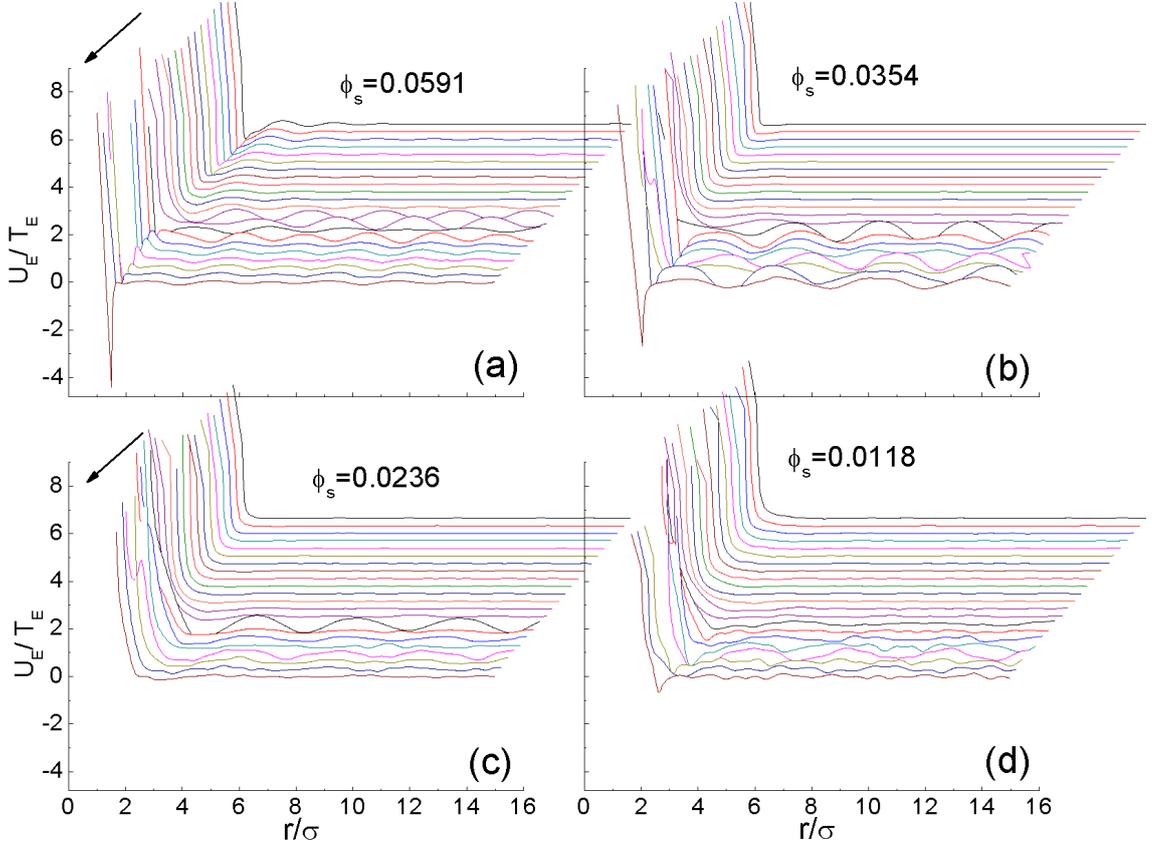


Figura 4.3: Curvas del potencial efectivo utilizando la aproximación de Percus-Yevick para diferentes concentraciones de partículas. La amplitud de la parte oscilatoria del campo magnético B_o toma valores de 63 a 0 Gauss, ver la dirección de la flecha.

mismo tiempo, otros pozos aparecen y evolucionan como se describió anteriormente para la aproximación de PY. Sin embargo, este pozo es menos profundo alrededor de $1.5 < r/\sigma < 2.1$ en ambos casos en comparación con el obtenido con el enfoque PY. Esto significa que el enfoque PY de manera más precisa la interacción efectiva con la reducción de la temperatura de las primeras partículas vecinas que otras aproximaciones. De manera similar al caso de la aproximación PY, para los casos de concentración de partículas más bajas, las Figs. 4.5 y 4.6 (para $\phi_s = 0.0236$ y 0.0118) muestran que el potencial efectivo también presenta una corta distancia de interacción y los pozos de potencial son difusos.

Estos resultados apoyan observaciones previas que indican que la aproximación HNC es más apropiada para grandes distancias entre partículas y que la ecuación de PY es más adecuada para distancias pequeñas entre partículas. En nuestro caso, las partículas interactúan en distancias más cortas de lo esperado a partir de las interacciones magnéticas debido a que las partículas interactúan con el piso del

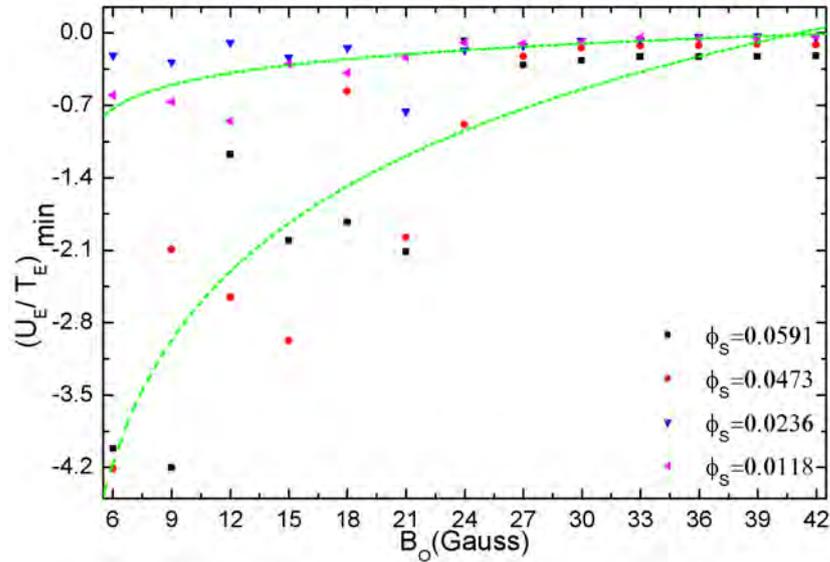


Figura 4.4: Mínimos de los potenciales efectivos de interacción en función de B_0 para cinco fracciones de empaquetamiento diferentes, mediante la aproximación de Percus-Yevick.

contenedor.

A partir del análisis de las curvas de potencial efectivo, se propone la siguiente descripción: a altas temperaturas, las trayectorias son difusivas y tienden a cubrir todo el espacio disponible, Fig. 4.7 (a) y (b). En esta condición, debido a la energía cinética, la correlación de las interacciones es corta y se destruye cualquier orden local. El potencial efectivo es esencialmente repulsivo. A temperaturas muy bajas, las correlaciones espaciales son más fuertes debido a la contribución de interacción repulsiva del campo magnético y se crea un orden local. En este caso, las partículas experimentan una energía mínima y permanecen allí porque no tienen suficiente energía para explorar otras configuraciones, Fig. 4.7 (d). Por mucho, el caso más interesante es cuando la temperatura está muy cerca de la transición vítrea. En esa condición, el sistema está en un estado sólido; sin embargo, las partículas tienen suficiente energía cinética para interactuar fuertemente con las partículas vecinas, Fig. 4.7 (c). En este caso, el rango de interacción es mayor que en el caso de temperaturas aún más bajas y, por supuesto, más grande que en el caso de temperaturas altas. Las trayectorias son limitadas, pero debido a su energía cinética, las partículas interactúan fuertemente con las partículas vecinas y hacen que lleguen a configuraciones de partículas de energía más baja.

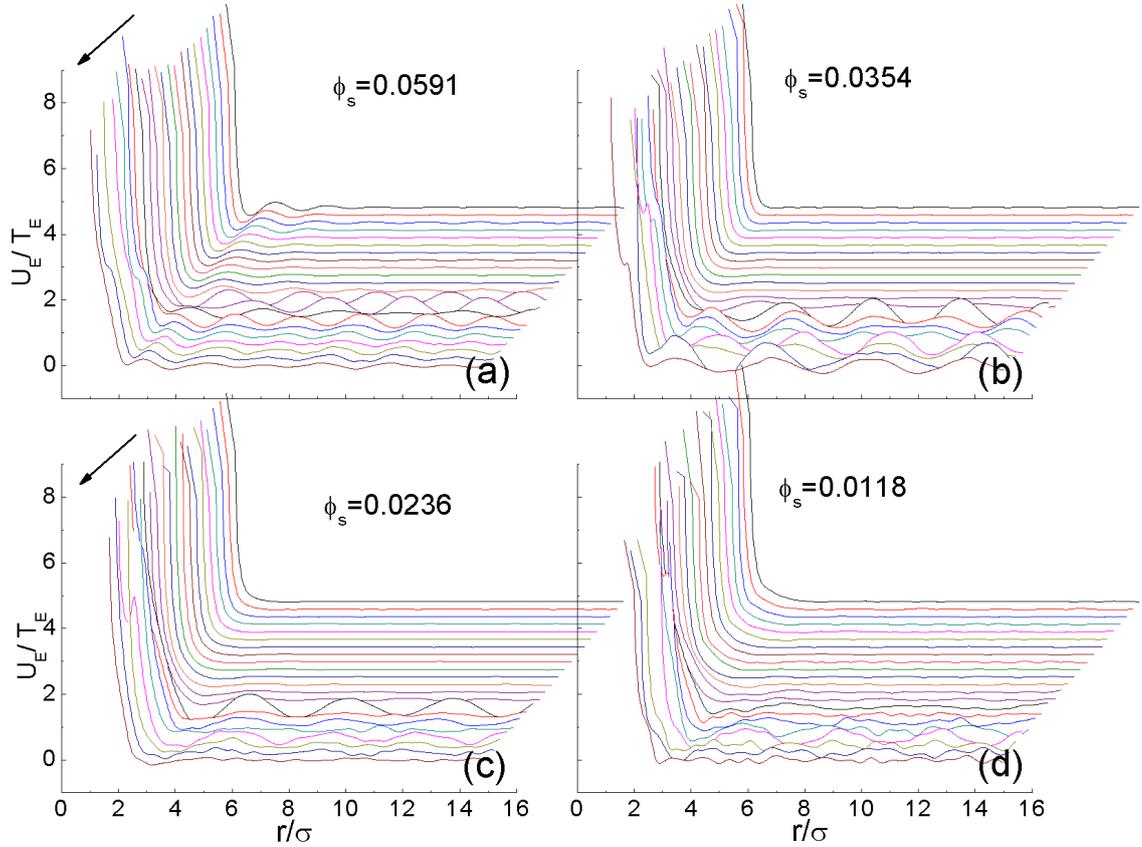


Figura 4.5: Obtención de las curvas de potencial efectivo mediante el uso de la aproximación de la cadena hipertejida para diferentes concentraciones de partículas. La amplitud de la parte oscilatoria del campo magnético B_o toma valores de 63 a 0 de Gauss, ver la dirección de la flecha.

4.2 Series de tiempo y correlaciones de largo alcance

Una tarea común en el análisis de series de tiempo es determinar si una fluctuación específica está presente en nuestro conjunto de observaciones, así como obtener los valores de los parámetros que describen esta fluctuación. Una forma de realizar la tarea anterior es proyectar las series de tiempo sobre una base que abarca el intervalo de observaciones. Dado que muy a menudo el tipo de fluctuaciones que buscamos son periódicas, esta base se construye con funciones periódicas simples como senos o cosenos. El Análisis de Fourier (AF) es el mecanismo mediante el cual es posible realizar esto, el AF descompone una señal en una combinación de ondas sinusoidales, cada una con cierta frecuencia f y amplitud $A(f)$. El espectro de potencia de Fourier, $P(f)$, es una representación de esta descomposición. La

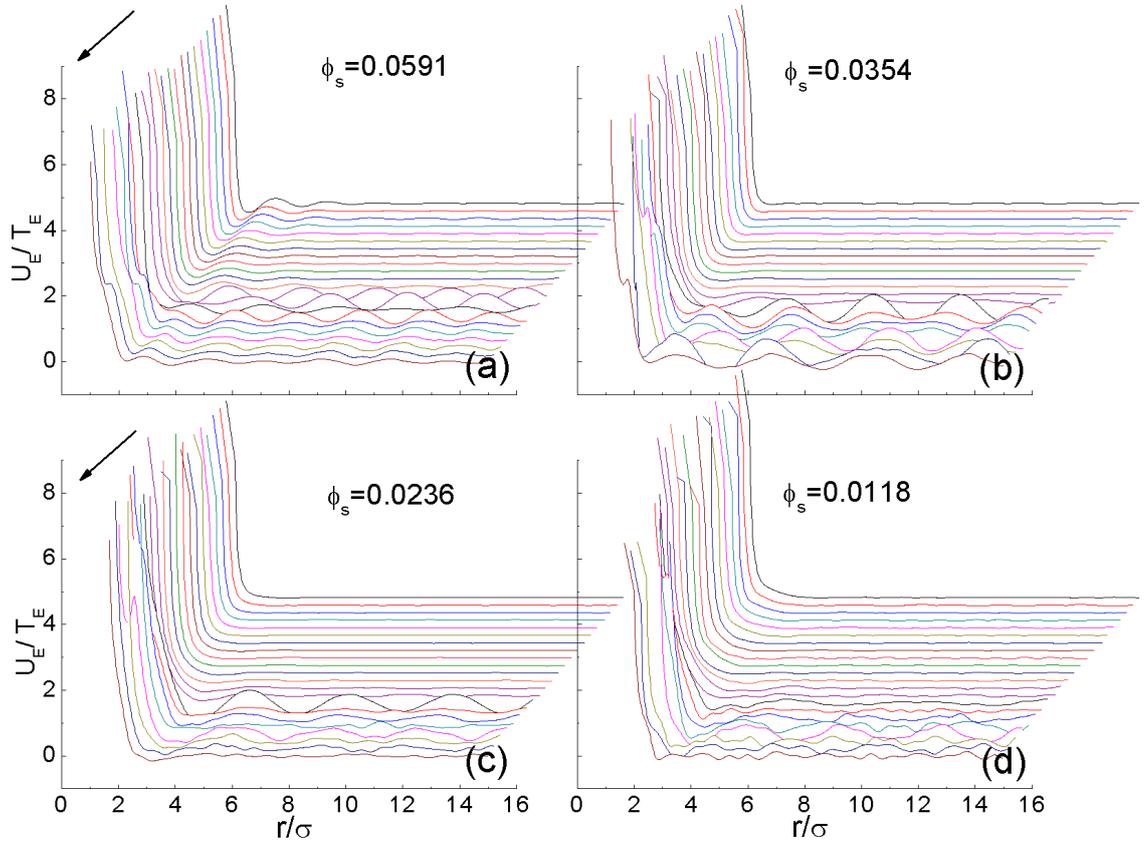


Figura 4.6: Curvas del potencial efectivo, aproximación de Rogers-Young con $\alpha = 0.5$ para diferentes concentraciones de partículas. La amplitud de la parte oscilatoria del campo magnético B_o toma valores de 63 a 0 de Gauss, ver la dirección de la flecha.

potencia en la frecuencia f es igual al cuadrado del valor absoluto de la amplitud, $P(f) = |A(f)|^2$. De esta manera, el espectro de potencia nos muestra cuál es la importancia relativa de cada una de las frecuencias componentes. En la práctica, $P(f)$ se puede calcular como el cuadrado del valor absoluto de la transformada de Fourier de una serie de tiempo.

En este contexto, se dice que una serie de tiempo está correlacionada si un punto específico de la serie de tiempo está por encima del promedio, entonces es muy probable que los puntos vecinos también estén por encima del promedio. Si un punto específico está por debajo del promedio, es muy probable que los puntos vecinos también estén por debajo del promedio. Una serie de tiempo es anticorrelacionada si un punto específico de la serie de tiempo está por encima del promedio, entonces es muy probable que los primeros vecinos de izquierda y derecha estén por debajo del promedio y viceversa. El espectro de potencia es capaz de capturar la información relacionada con las correlaciones presentes en una serie de tiempo. Por

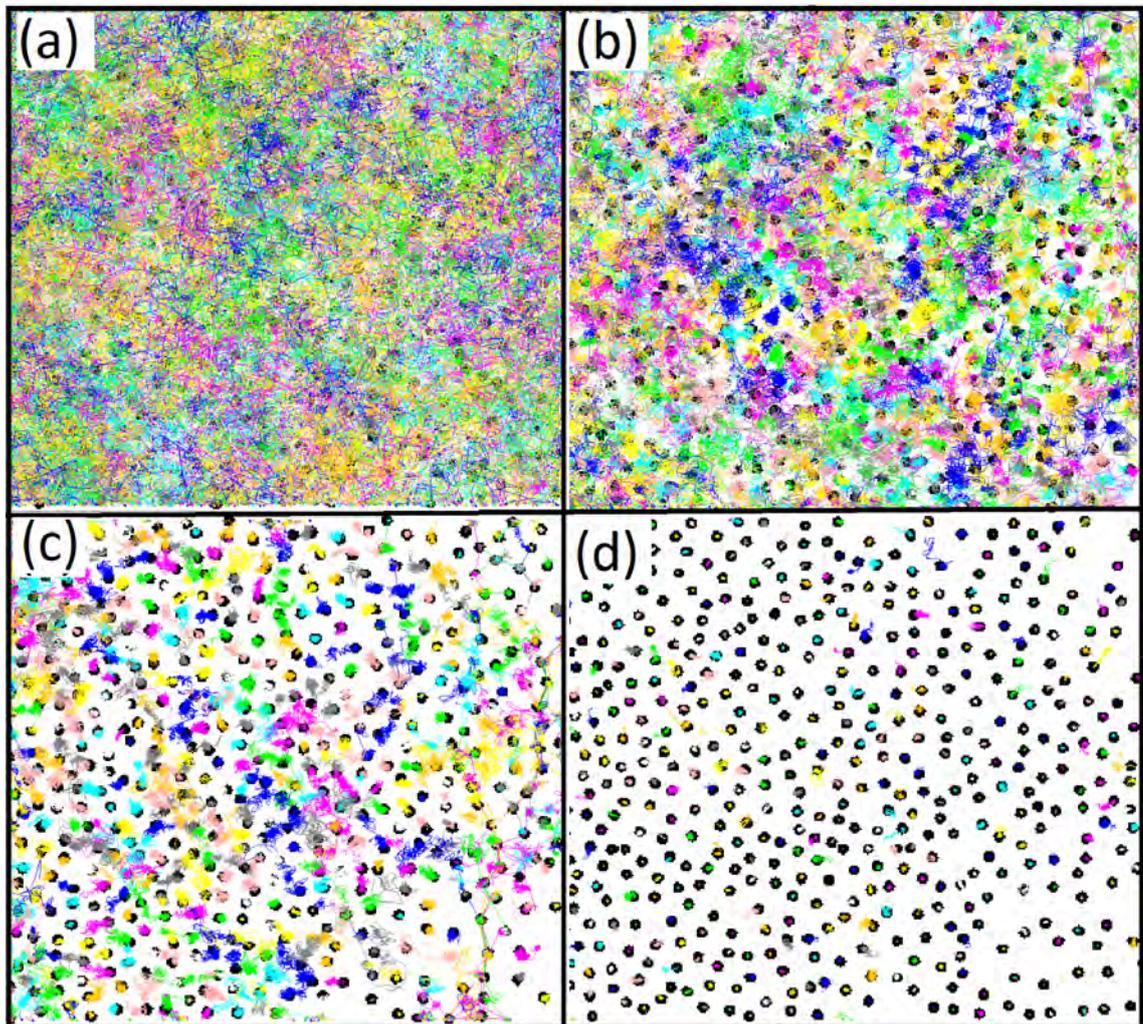


Figura 4.7: Trayectorias típicas observadas en el sistema. A alta temperatura; (a) $B_o = 48$ Gauss, y (b) $B_o = 27$ Gauss. (c) Temperatura cercana a la transición vítrea, $B_o = 18$ Gauss. (d) A baja temperatura, $B_o = 9$ Gauss.

ejemplo, para una serie de tiempo periódica, $P(f)$ tiene un número discreto de picos que indican las frecuencias dominantes que constituyen la serie, mientras que en el caso de una serie aleatoria no correlacionada, $P(f)$ es continua porque no hay frecuencias dominantes presentes. Estas series de tiempo también se conocen como ruido blanco. El espectro de potencia de Fourier de una serie temporal no periódica pero correlacionada también puede ser continua, sin embargo, debido a las correlaciones, algunas escalas de frecuencia contribuirán más a la serie que otras. Se dice que una serie temporal es fractal cuando los fragmentos de ella son estadísticamente auto-similares a toda la serie. En este caso, el espectro de potencia también debe

ser invariante en escala y sigue una ley de potencia $P(f) \propto 1/f^\beta$, donde β se conoce como el exponente de densidad espectral, es una medida de que tan “fuertes” son las correlaciones en una serie de tiempo. En una representación log-log, la ley de potencia es transformada a una línea recta, siendo β su pendiente. Si $\beta < 0$ se dice que tenemos series de tiempo anticorrelacionadas, si $\beta = 0$ tenemos series de tiempo no correlacionadas ni anticorrelacionadas (ruido blanco) y si $\beta > 0$ tenemos series de tiempo correlacionadas. En particular si $\beta = 2$ significa que tenemos series de tiempo fuertemente correlacionadas (ruido browniano) [58, 114].

De esta manera, para estudiar las correlaciones en las posiciones de cada partícula que constituyen el modelo granular no vibrado, en experimentos de enfriamiento súbito, calculamos los espectros de potencia de Fourier de las series temporales de posiciones, en la dirección x , de la partículas en el sistema, $X(i) = (x_1, x_2, x_M)$, con $M = 500$ elementos, para varios valores de la fracción de empaquetamiento bidimensional, $\phi_s = 0.0118, 0.0236, 0.0354$ y 0.0591 , y varios valores de la amplitud del campo magnético oscilante, $0 G \leq B_o < 63 G$. Dado que el tiempo de resolución es $1/60$ s, y cada serie consta de 500 observaciones, entonces la duración de las series de tiempo analizada es aproximadamente de 8.33 s. Los resultados correspondientes a $\phi_s = 0.0118$ y $\phi_s = 0.0591$ se muestran en la Fig. 4.8. El espectro de potencia en la parte inferior de cada gráfico corresponde al valor mínimo en la amplitud del campo magnético, $B_o = 0 G$, y el espectro de potencia en la parte superior corresponde al valor máximo, $B_o \approx 63 G$. En ambos casos límite, hay picos agudos dominantes en los espectros de potencia para valores bajos de B_o , que desaparecen a medida que aumenta B_o . Estos picos se producen en la frecuencia $f = 9.25$ Hz, que corresponde a la frecuencia de B_o , que en unidades del espectro de potencia (número de oscilaciones a lo largo de la duración de la serie de tiempo) ocurre a $(9.25 \text{ Hz}) \times (8.33 \text{ s}) \approx 77.073$, tal que $\log_{10}(77.073)$. Los picos dominantes amplios en un espectro de potencia indican un comportamiento determinístico cuasi-periódico. En este caso, una vibración local en respuesta a la fuerza oscilante del campo magnético.

Cuando $B_o \approx 0$, el campo no tiene suficiente potencia para mover las partículas, que permanecen casi inmóviles y el espectro de potencia de Fourier es plano. En las energías bajas, pero no nulas, no hay colisiones entre las partículas, y las partículas vibran con la frecuencia y la energía del campo magnético. A temperaturas algo más altas, este pico se amplía por colisiones locales entre partículas, de modo que la energía se redistribuye. Cuando aumenta la energía, también aumenta la probabilidad de colisiones, y los desplazamientos son tales que el pico ampliado se superpone a una ley de potencia local con una pendiente cada vez mayor y un rango espectral cada vez mayor, hasta que se alcanza el límite Browniano. De esta manera, a pesar de la presencia de esta señal periódica, se puede realizar un ajuste adecuado de una línea recta a los espectros de potencia de Fourier mostrados en la Fig. 4.8, y por lo tanto, una caracterización de la transición en la dinámica exhibida por las series

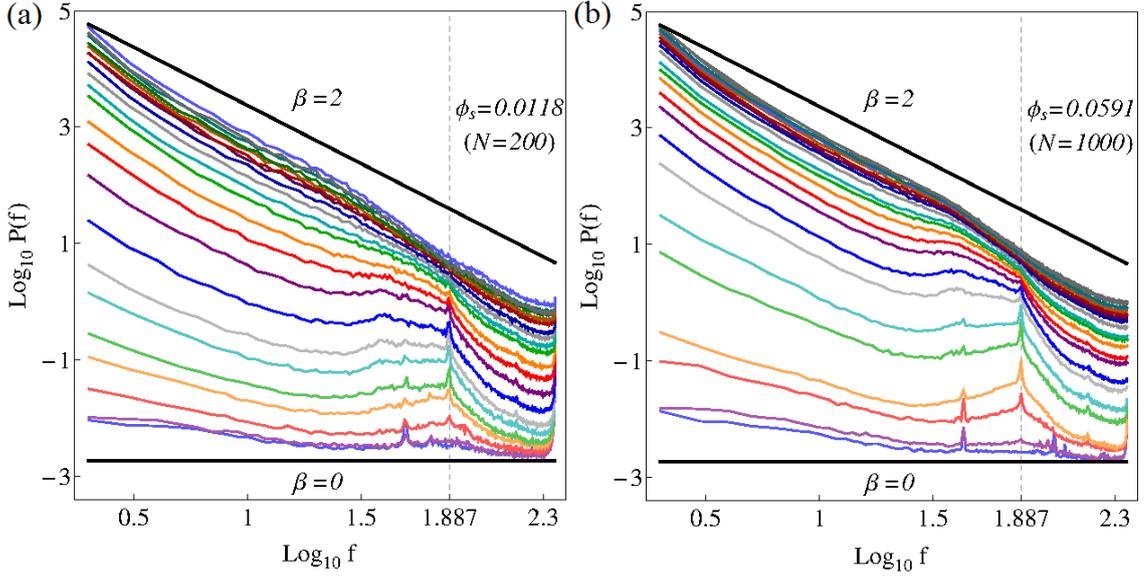


Figura 4.8: Espectros de potencia de Fourier en un gráfico log-log, promediados sobre todas las partículas, de las series de tiempo de las posiciones de las partículas en la dirección x , $X(i)$, para diferentes valores del campo magnético oscilante, $0 G \leq B_o < 63 G$, y para dos concentraciones $\phi_s = 0.0118$ (a), y $\phi_s = 0.0591$ (b). La fuerza de la correlación β se calcula a partir de la pendiente de una línea recta ajustada a cada espectro de potencia promedio.

de tiempo de las posiciones de ruido blanco hasta ruido Browniano. Los valores correspondientes obtenidos de β se recabaron en la Tabla 4.1 (con los valores de la temperatura efectiva) y se muestran en la Fig. 4.9. Como se observa para $B_o \gtrsim 40 G$, los valores de β permanecen casi constantes para todas las concentraciones lo que significa que las correlaciones permanecen sin cambios. En esta gráfica se puede observar una transición, que si lo relacionamos con la sección previa donde determinados que $B_{og} \sim 15 G$ para todas las concentraciones. Entonces se podría decir, que otra manera de caracterizar a la transición vítrea es mediante los coeficientes β obtenidos vía los espectros de potencias de Fourier. Hay que destacar que no obtenemos un valor exacto de la temperatura de transición vítrea pero si en que región podría encontrarse de manera aproximada.

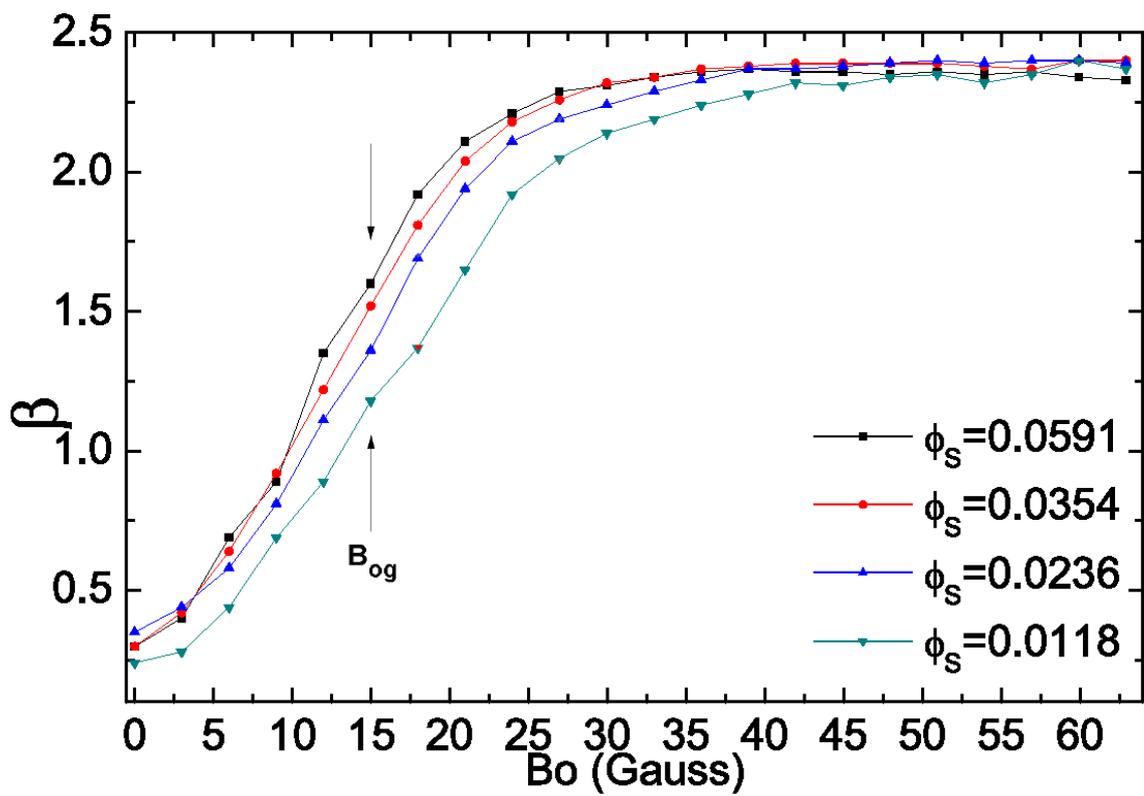


Figura 4.9: Gráfica del exponente β en función de la amplitud del campo magnético oscilante B_o . Se indica con dos flechas la temperatura de transición vítrea.

B_o	$\phi_s = 0.0118$		$\phi_s = 0.0236$		$\phi_s = 0.0354$		$\phi_s = 0.0591$	
	T_E	β	T_E	β	T_E	β	T_E	β
62.93	46.12	2.37	45.71	2.39	44.88	2.40	39.52	2.33
59.94	43.48	2.40	44.38	2.40	42.92	2.40	36.26	2.34
56.94	40.80	2.35	41.30	2.40	40.23	2.37	35.95	2.36
53.94	37.99	2.32	38.51	2.39	37.37	2.38	33.51	2.35
50.94	34.49	2.34	34.38	2.40	35.34	2.39	31.21	2.36
47.94	32.13	2.34	31.95	2.39	33.00	2.39	29.17	2.35
44.95	27.02	2.31	28.12	2.38	29.71	2.39	27.15	2.36
41.96	23.71	2.32	25.31	2.37	27.65	2.39	24.94	2.36
38.96	20.79	2.28	22.15	2.37	24.40	2.38	22.26	2.37
35.96	16.17	2.24	19.45	2.33	21.83	2.37	20.33	2.36
32.97	13.14	2.19	15.53	2.29	18.57	2.34	17.83	2.34
29.97	10.26	2.14	13.30	2.24	15.41	2.32	15.67	2.31
26.97	8.06	2.05	10.61	2.19	12.65	2.26	13.38	2.29
23.97	4.69	1.92	8.45	2.11	9.92	2.18	10.53	2.21
20.98	2.98	1.65	5.60	1.94	7.19	2.04	7.70	2.11
17.98	1.45	1.37	3.01	1.69	4.07	1.81	5.05	1.92
14.98	0.61	1.18	1.14	1.36	2.32	1.52	1.33	1.60
11.99	0.36	0.89	0.56	1.11	0.79	1.22	0.59	1.35
8.99	0.35	0.69	0.41	0.81	0.47	0.92	0.41	0.89
5.99	0.30	0.44	0.31	0.58	0.33	0.64	0.30	0.69
2.99	0.29	0.28	0.30	0.44	0.30	0.42	0.26	0.40
0	0.29	0.24	0.27	0.35	0.27	0.30	0.26	0.30

Figura 4.1: Relación entre la amplitud del campo magnético oscilante B_o (Gauss), las temperaturas efectivas correspondientes T_E ($\times 10^{-10}$ J) y el exponente de densidad espectral β , para varios valores de la fracción de empaquetamiento, ϕ_s . El exponente β se calcula ajustando una línea recta al espectro de potencia de la Fig. 4.8. Se enmarcan en negrita los valores cerca de la transición vítrea. Una gráfica de estos datos se muestra en la Fig. 4.9.

Conclusiones y perspectivas

Se estudió un sistema granular no vibrado para modelar el enfriamiento rápido en un líquido formador de vidrio. Este es un sistema 2D porque los movimientos de las partículas están siempre en el plano, en contraste con los sistemas vibratorios en los que los movimientos de las partículas tienen lugar en un espacio con una dimensión que es efectivamente mayor que 2. A partir de los resultados, ahora se comprenden algunos aspectos de la transición vítrea que con otros sistemas experimentales no es posible. Dadas las excelentes cualidades de este sistema como modelo de fluidos en 2D, se puede ahora no solo profundizar en el estudio de la transición vítrea sino también estudiar procesos como la cristalización. Se inició con el objetivo de estudiar la transición vítrea por medio de nuestro sistema granular no vibrado y se cumplió el objetivo pues no sólo se demostró que es un buen modelo formador de vidrio y que se puede obtener la T_g y estudiar el envejecimiento en vidrios, sino que también es un buen modelo para estudiar la fragilidad en los sistemas formadores de vidrio. La ventaja de este sistema granular respecto de otros que se han reportado en la literatura es su facilidad para seguir las posiciones de las partículas en tiempo real y de esta manera utilizar las herramientas de la física estadística basadas en las posiciones de las partículas para estudiar las propiedades físicas del sistema. En este sistema, la concentración de partículas y la temperatura efectiva se pueden cambiar independientemente a diferencia con otros sistemas granulares o coloidales. En sistemas tales como coloides y sistemas granulares vibrados que modelan sistemas de partículas de esfera dura, la concentración de partículas se acopla a la temperatura, por lo tanto, para enfriar un sistema es necesario aumentar la concentración de partículas.

Conclusiones

Se observó que a una concentración de partículas fija, cuando se realiza un enfriamiento rápido y el estado final tiene energía alta o muy baja, el sistema alcanza fases de equilibrio muy rápidamente. Cuando el estado final está cerca de la transición vítrea, el sistema queda fuera del equilibrio y muestra un proceso de envejecimiento. En este último caso, se observa que el sistema cae en un estado arrestado debido a las interacciones repulsivas entre las partículas y luego cambia lentamente hacia configuraciones de menor energía lo cual es conocido como envejecimiento.

Se demostró que este sistema de partículas pasa de un comportamiento de vidrio frágil a uno fuerte a medida que aumenta la concentración de partículas. Se observó que el comportamiento de formador de vidrio frágil está asociado con un orden local más bajo en comparación con un comportamiento de formador de vidrio fuerte donde el orden local es más notable. Por lo tanto, la fragilidad y el orden local dependen de la concentración de partículas y, a su vez, esta controla el alcance y la intensidad de la interacción efectiva. Este resultado concuerda con los resultados recientes que afirman que un líquido formador de vidrio fuerte presenta una hiperuniformidad mayor que un líquido formador de vidrio frágil [115], si consideramos que la uniformidad representa más orden en el sistema.

El potencial efectivo del sistema obtenido usando la cerradura de Perkus-Yevick describe muy bien el comportamiento físico del sistema. A alta temperatura, las partículas tienen suficiente energía cinética para destruir cualquier orden local y la interacción repulsiva domina la dinámica del sistema. A menor temperatura, las interacciones repulsivas de las partículas se vuelven importantes y surge un orden local. El movimiento se vuelve mucho más lento incluso aunque las partículas no se toquen entre sí, en estas condiciones el sistema entra en la fase vítrea. Cuando el estado final está cerca de la transición vítrea, observamos que el sistema cae hacia un estado arrestado debido a las interacciones repulsivas, pero que las partículas tienen todavía suficiente energía cinética para cambiar la configuración del sistema hacia estados de menor energía y con mayor orden local. Curiosamente, si la temperatura disminuye aún más por debajo de la transición vítrea, aunque el potencial efectivo se vuelve menos pronunciado, las partículas tienen menos energía cinética para producir cambios adicionales y el sistema alcanza el equilibrio rápidamente.

El exponente de densidad espectral β obtenido a partir de los espectros de potencias de Fourier de las series de tiempo de las posiciones puede ser utilizado para caracterizar la transición vítrea. Es una manera rápida para ver en qué regiones puede existir una transición.

Perspectivas

Este sistema también puede usarse para llevar a cabo experimentos que modifiquen la intensidad de la interacción entre partículas a través de la intensidad del campo magnético constante B_c . Resultados preliminares muestran que también es posible modelar líquidos formadores de vidrio fuertes y frágiles.

Resultados recientes muestran que con este sistema experimental es posible modelar el movimiento Browniano de una sola partícula, el de un dímero y el de un trímero a altas temperaturas y estudiar su comportamiento al disminuir la temperatura. Sus trayectorias traslacionales y su movimiento rotacional se pueden seguir con la metodología explicada en el Capítulo 2 y se puede analizar la dinámica con las herramientas matemáticas antes estudiadas. Cabe señalar que el estudio de la dinámica de un dímero se ha realizado en coloides mediante el análisis del desplazamiento cuadrático medio de la componente rotacional y también de la componente traslacional. Ahora nosotros estamos realizando un estudio análogo usando nuestro sistema macroscópico. Este trabajo se está realizando en colaboración con el Dr. Eric R. Weeks de la Universidad de Emory.

También es posible estudiar el proceso de cristalización mediante una configuración de un plano inclinado donde las partículas forman un gradiente de concentraciones. Otra configuración para estudiar cristales es mediante una lente cóncava en donde las partículas están constreñidas a moverse sobre su superficie curva. Resultados preliminares muestran que es posible llegar a la cristalización mediante la disminución gradual, a través de una rampa, del campo magnético. Esta colaboración se está realizando con la Dra. Rosario Esperanza Moctezuma Martiñón y el Dr. Bernardo José Luis Arauz Lara de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Como posible trabajo a futuro se puede estudiar la transición vítrea con la configuración descrita en el capítulo 2 pero ahora en vez de utilizar el mismo tamaño de partícula se utilizaría dos distintos tamaños de las partículas y utilizando para el análisis un análisis estadístico para dos especies.

Bibliografía

- [1] E. Flenner and G. Szamel. Long-range correlations in glasses and glassy fluids. *J. Phys. Condens. Matter.* **27**, 194125 (2015).
- [2] M. R. Tant and A. J. Hill. *The Structure and Properties of Glassy Polymers* (ACS Symposium Series, 1999).
- [3] T. Neusius, I.M Sokolov, and J.C. Smith. Subdiffusion in time-averaged, confined random walks. *Phys. Rev E.* **80**, 011109 (2009).
- [4] X. Michalet. Mean square displacement analysis of single-particle trajectories with localization error: Brownian motion in an isotropic medium. *Phys. Rev. E.* **82**, 041914 (2010).
- [5] R. Huang, I. Chavez, K. M. Taute, B. Lukić, S. Jeney, M. G. Raizen and E. L. Florin. Direct observation of the full transition from ballistic to diffusive Brownian motion in a liquid. *Nat. Phys.* **7**, 576 (2011).
- [6] C. Tapia-Ignacio, J. Garcia-Serrano, and F. Donado, *Phys. Rev. E* **94**, 062902 (2016).
- [7] D. R. Askeland, P.P Fulay, and W. J. Wright. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Cuarta edición. México, D.F. Thomson. 644 (2004).
- [8] J. M. Fernández-Navarro. *El vidrio*. Tercera edición. Madrid, España. CSIC. 62-63 (2003).
- [9] Ciara Curtin. Scientific American. Fact or Fiction?: Glass Is a (Supercooled) Liquid. <https://www.scientificamerican.com/article/fact-fiction-glass-liquid/>. (2007).
- [10] UPV. Consideraciones de la caracterización de la Transición Vítrea. <https://www.youtube.com/watch?v=q8mVFhN3o6o>. (2011).
- [11] K. K. Chee. Prediction of glass transition temperatures of plasticized polymers. *Eur. Polym. J.* **21**, No. 1 (1985).

- [12] F. P. Reding, E. R. Walter, and F. J. Welch. Glass Transition and Melting Point of Poly (vinyl Chloride). *Journal of Polymer Science*. **56**, (1962).
- [13] K. Zin Win and N. Menon. Glass transition of glycerol in the volume-temperature plane. *Phys. Rev. E*. **73**, 040501(R) (2006).
- [14] R. Angelini, E. Zaccarelli, F. A. de Melo Marques, M. Sztucki, A. Fluerasu, G. Ruocco, and B. Ruzicka. Glassglass transition during aging of a colloidal clay. *Nature Communications*. **5**, 4049 (2014).
- [15] I.M. Hodge. Physical Aging in Polymer Glasses. *Science*. **267**, 1945-7 (1995).
- [16] B. Abou, D. Bonn, and J. Meunier. Aging dynamics in a colloidal glass. *Phys. Rev. E*. **64**, 021510 (2001).
- [17] D. Bonn, S. Tanase, B. Abou, H. Tanaka, and J. Meunier. Laponite: Aging and Shear Rejuvenation of a Colloidal Glass. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 015701 (2002).
- [18] R. L. Leheny and S. R. Nagel. Frequency-domain study of physical aging in a simple liquid. *Phys. Rev. B*. **57**, 5154 (1998).
- [19] P. Lunkenheimer, R. Wehn, U. Schneider, and A. Loidl. Glassy Aging Dynamics. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 055702 (2005).
- [20] T. Jonsson, J. Mattsson, C. Djurberg, F. A. Khan, and P. Svedlindh. Aging in a Magnetic Particle System. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4138 (1995).
- [21] C. Djurberg, P. Svedlindh, P. Nordblad, M. F. Hansen, F. Bodker, and S. Morup. Dynamics of an Interacting Particle System: Evidence of Critical Slowing Down. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5154 (1997).
- [22] M. Sasaki, P. E. Jönsson, H. Takayama, and H. Mamiya. Aging and memory effects in superparamagnets and superspin glasses. *Phys. Rev. B*. **71**, 104405 (2005).
- [23] J. H. Gibbs and E. A. DiMarzio. Nature of the Glass Transition and the Glassy State. *J. Chem. Phys.* **28**, 373 (1958).
- [24] M. D. Ediger, C. A. Angell, and S. R. Nagel. Supercooled Liquids and Glasses. *J. Phys. Chem.* **100**, 1320012 (1996).
- [25] H. Sillescu. Heterogeneity at the glass transition: a review. *J. Non. Cryst. Solids*. **243**, 81108 (1999).
- [26] W. Kob and J. Barrat. Aging Effects in a Lennard-Jones Glass. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4581 (1997).

- [27] R. Casalini, and C. M. Roland. Thermodynamical scaling of the glass transition dynamics. *Phys. Rev. E.* **69**, 062501 (2004).
- [28] V. Lubchenko and P. G. Wolynes. Theory of Structural Glasses and Supercooled Liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 235 (2007).
- [29] P. G. Debenedetti, F. H. Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature.* **410**, 6825 (2001).
- [30] L. Berthier and G. Biroli. Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 587 (2011).
- [31] P. Ramírez-González and M. Medina-Noyola. Aging of a homogeneously quenched colloidal glass-forming liquid. *Phys. Rev. E* **82**, 061504 (2010).
- [32] P. E. Ramírez-González, L. López-Flores, H. Acuña-Campa, and M. Medina-Noyola. Density-Temperature-Softness Scaling of the Dynamics of Glass-Forming Soft-Sphere Liquids. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 155701 (2011).
- [33] L. López-Flores, H. Ruíz-Estrada, M. Chávez-Páez, and M. Medina-Noyola. Dynamic equivalences in the hard-sphere dynamic universality class. *Phys. Rev. E* **88**, 042301 (2013).
- [34] U. Bengtzelius, W. Götze, and A. Sjölander. Dynamics of supercooled liquids and the glass transition. *Journal of Physics C: Solid State Physics.* **17**, 33 (1989).
- [35] B. Charbonneau, P. Charbonneau, and G. Tarjus. Geometrical Frustration and Static Correlations in a Simple Glass Former. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 035701 (2012).
- [36] G. Wolfgang. Recent tests of the mode-coupling theory for glassy dynamics Recent tests of the mode-coupling theory for glassy dynamics. *Journal of Physics: Condensed Matter* **11**, 10A (1999).
- [37] E.R. Weeks, J. C. Crocker, A. C. Levitt, D. A. Weitz. Three-Dimensional Direct Imaging of Structural Relaxation Near the Colloidal Glass Transition. *Science* **287**, 5453 (2000).
- [38] N. Saklayen, G.L. Hunter, K. V. Edmond, and E. R. Weeks. *Slow dynamics in cylindrically confined colloidal suspensions. 4th International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems*, AIP Conf. Proc. 1518, 328-335 (2013).
- [39] G. L. Hunter and E. R. Weeks. The physics of the colloidal glass transition. *Rep. Prog. Phys.* **75**, 066501 (2012).

- [40] L. Assoud, F. Ebert, P. Keim, R. Messina, G. Maret, H. Löwen. Crystal nuclei and structural correlations in two-dimensional colloidal mixtures: experiment versus simulation. *J Phys Condens Matter*. **21**, 464114 (2009).
- [41] H. König, K. Zahn, G. Maret. Glass transition in a two-dimensional system of magnetic colloids. *Am Inst Phys*. **40**, 1764057 (2004).
- [42] H. Köning. Elementary triangles in a 2D binary colloidal glass former. *Europhysics Letter*. **71**, 5 (2005).
- [43] H.König, R. Hund, K. Zahn, G. Maret. Experimental realization of a model glass former in 2D. *Eur Phys J E*. **18**, (2005).
- [44] J. P. Garrahan and D. Chandler. Coarse-grained microscopic model of glass formers. *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **100**, 9710 (2003).
- [45] G. Nägele. *The Physics of Colloidal Soft Matter*. Centre of Excellence for Advanced Materials and Structures. Warsawa, Poland. Edit AMAS (2004).
- [46] G. D. G. Phillies. *Elementary Lectures in Statistical Mechanics*. Springer-Verlag (2000).
- [47] M. D. Carbajal-Tinoco, F. Castro-Román, and J. L. Arauz-Lara. Static properties of confined colloidal suspensions. *Physical Review E*, **53**, 3745 (1996).
- [48] R. A. Bordallo-Favela, A. Ramírez-Saíto, C. A. Pacheco-Molina, J. A. Perera-Burgos, Y. Nahmad-Molinari, and G. Pérez. Effective potentials of dissipative hard spheres in granular matter. *Eur. Phys. J. E*, **28**, 10432 (2009).
- [49] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, (University Science Books, Sausalito, CA, 2000).
- [50] F. J. Rogers and D. A. Young. New, thermodynamically consistent, integral equation for simple fluids. *Phys. Rev. A* **30**, 999 (1984).
- [51] C. Grima. ABC Ciencia. El diagrama de Voronoi, la forma matemática de dividir el mundo. El ABCDARIO de las matemáticas, Real Sociedad Matemática Española. [https : //www.abc.es/ciencia/abci – diagrama – voronoi-forma – matematica – dividir – mundo – 201704241101-noticia.html](https://www.abc.es/ciencia/abci-diagrama-voronoi-forma-matematica-dividir-mundo-201704241101-noticia.html) (2017).
- [52] F. Aurenhammer. Voronoi diagramsa survey of a fundamental geometric data structure. *Journal ACM Computing Surveys* **23**, 116880 (1991).
- [53] A. Okabe, B. Boots, and K. Sugihara. *Spatial Tessellations: Concepts and Applications of Voronoi Diagrams* (J. Wiley and Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto and Singapore), (1992).

- [54] G. Schliecker. Structure and dynamics of cellular systems. *Adv. Phys.* **51**, 140814 (2002).
- [55] V. S. Kumar and V. Kumaran. Voronoi cell volume distribution and configurational entropy of hard-spheres. *The Journal of Chemical Physics* **123**, 114501 (2005).
- [56] B. J. Berne, and R. Pecora. *Dynamic Light Scattering*(John Wiley and Sons, New York), (1976).
- [57] C. Kurzthaler, S. Leitmann, and T. Franosch. Intermediate scattering function of an anisotropic active Brownian particle. *Sci. Rep.* **6**, 36702 (2016).
- [58] C. K. Peng, J. Mietus, J. M. Hausdorff, S. Havlin, H. E. Stanley and A. L. Goldberger, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1343-1346 (1993).
- [59] C. K. Peng, J. E. Mietus, Y. Liu, C. Lee, J. M. Hausdorff, H. E. Stanley, A. L. Goldberger and L. A. Lipsitz. Quantifying Fractal Dynamics of Human Respiration: Age and Gender Effects. *Annals of Biomedical Engineering* **30**, 683 (2002).
- [60] E. Landa, I. O. Morales, C. Hernández, J. C. López-Vieyra and A. Frank. Scale invariance and criticality in nuclear spectra *Rev. Mex. de Fís.* **54**, 055009 (2008).
- [61] E. Landa, I. O. Morales, R. Fossion, P. Stránský, V. Velázquez and A. Frank. C Criticality and long-range correlations in time series in classical and quantum systems criticality and long-range correlations in time series in classical and quantum systems. *Phys. Rev. E* **84**, 016224 (2011).
- [62] G. Torres-Vargas, R. Fossion, C. Tapia-Ignacio and J. C. López-Vieyra. Determination of scale invariance in random-matrix spectral fluctuations without unfolding *Phys. Rev. E* **96**, 012110 (2017).
- [63] R. Fossion, A. L. Rivera, J. C. Toledo-Roy, J. Ellis and M. Angelova, Multiscale adaptive analysis of circadian rhythms and intradaily variability: application to actigraphy time series in acute insomnia subjects. *PLoS ONE* **12**, e0181762 (2017).
- [64] A. Diaz Rivero, F. Y. Cyr-Racine and C. Dvorkin, Power spectrum of dark matter substructure in strong gravitational lenses.- *Phys. Rev. D* **97**, 023001 (2018).

- [65] Z. Chen, C. K. Yeo, B. S. Lee and C. T. Lau. Power spectrum entropy based detection and mitigation of low-rate DoS attacks. *Computer Networks* **136**, 1016 (2018).
- [66] R. Dong, Z. Zhu, C. Yin, R. L. He and S. S.-T Yau. A new method to cluster genomes based on cumulative Fourier power spectrum *Gene* **673**, 239-250 (2018).
- [67] D. W. Schmidt, T. Cardenas, F. W. Doss, C. Di Stefano, P. M. Donovan, F. Fierro, K. A. Flippo, J. I. Martinez and A. M. Rasmus. Machining Specific Fourier Power Spectrum Profiles into Plastics for High Energy Density Physics Experiments. *Fusion Sci. Technol.* **73**, 1406235 (2018).
- [68] M. B. Priestly, *Spectral analysis and time series* (Acad. Press, New York, 1981), 1st ed.
- [69] L. H. Koopmans, *The spectral analysis of time series* (Acad. Press, San Diego, California 1995), 2nd ed.
- [70] P. Bloomfield, *Fourier analysis of time series* (John Wiley and SONS, INC., New York, 2000), 2nd ed.
- [71] D. R. Brillinger, *Time series: data analysis and theory* (SIAM, USA, 2001), 3rd ed.
- [72] P. N. Pusey. Brownian Motion Goes Ballistic. *Science* **332**, 802 (2011).
- [73] T. Li, S. Kheifets, D. Medellin, M.G. Raizen. Measurement of the Instantaneous Velocity of a Brownian Particle. *Science* **328**, 1673 (2010).
- [74] K. N. Pham, S. U. Egelhaaf, P. N. Pusey, and W. C. K. Poon. Glasses in hard spheres with short-range attraction. *Glasses in hard spheres with short-range attraction. Phys. Rev. E.* **69**, 011503 (2004).
- [75] E. H. Purnomo, D. van den Ende, S. A. Vanapalli, and F. Mugele. Glass Transition and Aging in Dense Suspensions of Thermosensitive Microgel Particles. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 238301 (2008).
- [76] H. König, K. Zahn, and G. Maret, in *Slow Dynamics in Complex Systems: 3rd International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems*, edited by M. Tokuyama and I. Oppenheim, AIP Conf. Proc. No. 708 (AIP, New York, 2004), pp. 4045.
- [77] C. R. Nugent, K. V. Edmond, H. N. Patel, and E. R. Weeks. Colloidal Glass Transition Observed in Confinement. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 025702 (2007).

- [78] H. Acuña-Campa, M. D. Carbajal-Tinoco, J. L. Arauz-Lara, and M. Medina-Noyola. Collective Dynamics in Quasibidimensional Colloidal Suspensions. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5802 (1998).
- [79] J. Santana-Solano, A. Ramírez-Saito, and J. L. Arauz-Lara. Short-Time Dynamics in Quasi-Two-Dimensional Colloidal Suspensions. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 198301 (2005).
- [80] P. M. Reis, R. A. Ingale, and M. D. Shattuck. Caging Dynamics in a Granular Fluid. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 188301 (2007).
- [81] S. Merminod, M. Berhanu, and E. Falcon. Transition from a dissipative to a quasi-elastic system of particles with tunable repulsive interactions. *EPL*. **106**, 44005 (2014).
- [82] T.S. Majmudar, M. Sperl, S. Luding, and R. P. Behringer. Jamming Transition in Granular Systems. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 058001 (2007).
- [83] G. W. Baxter, and J. S. Olafsen. The temperature of a vibrated granular gas. The temperature of a vibrated granular gas. *Granular Matter*. **9**, 135 (2007).
- [84] M. Nicodemi and A. Coniglio. Aging in Out-of-Equilibrium Dynamics of Models for Granular Media. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 916 (1999).
- [85] X. Nie, E. Ben-Naim and S. Y. Chen. Dynamics of vibrated granular monolayers. *Europhys. Lett.* **51**, 679 (2000).
- [86] A. Götzendorfer, C.-H. Tai, C. A. Kruehle, I. Rehberg, and S.-S. Hsiau. Fluidization of a vertically vibrated two-dimensional hard sphere packing: A granular meltdown. *Phys. Rev. E*. **74**, 011304 (2006).
- [87] D. L. Blair and A. Kudrolli. Clustering transitions in vibrofluidized magnetized granular materials. *Phys. Rev. E*. **67**, 021302 (2003).
- [88] L. Oyarte, P. Gutiérrez, S. Aumaitre, and N. Mujica. Phase transition in an out-of-equilibrium monolayer of dipolar vibrated grains. *Phys. Rev. E*. **87**, 022204 (2013).
- [89] A. R. Abate, and D. J. Durian. Effective Temperatures and Activated Dynamics for a Two-Dimensional Air-Driven Granular System on Two Approaches to Jamming. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 245701 (2008).
- [90] I. F. Sbalzarini and P. Koumoutsakos. Feature point tracking and trajectory analysis for video imaging in cell biology. *J. Struct. Biol.* **151**, 182 (2005).

- [91] S. McNamara and S. Luding. Energy flows in vibrated granular media. *Phys. Rev. E.* **58**, 813 (1998).
- [92] S. McNamara and E. Falcon. Simulations of dense granular gases without gravity with impact-velocity-dependent restitution coefficient. *Powder Technology.* **182**, 232 (2008).
- [93] C. R. K. Windows-Yule, A. D. Rosato, D. J. Parker, and A. R. Thornton. Maximizing energy transfer in vibrofluidized granular systems. *Phys. Rev. E.* **91**, 052203 (2015).
- [94] W. Losert, D. G. W. Cooper, J. Delour, A. Kudrolli, and J.P. Gollub. Velocity statistics in excited granular media. *Chaos.* **9**, 682 (1999).
- [95] A. Barrat, E. Trizac, and J.-N. Fuchs. Heated granular fluids: The random restitution coefficient approach. *Eur. Phys. J. E.* **5**, 161 (2001).
- [96] A. Barrat and E. Trizac. Random inelasticity and velocity fluctuations in a driven granular gas. *Eur. Phys. J. E.* **11**, 99 (2003).
- [97] J. A. Perez, S. B. Kachuck, and G. A. Voth. Visualization of collisional substructure in granular shock waves. *Phys. Rev. E.* **78**, 041309 (2008).
- [98] P. M. Reis, R. A. Ingale, and M. D. Shattuck. Forcing independent velocity distributions in an experimental granular fluid. *Phys. Rev. E.* **75**, 051311 (2007).
- [99] P. Melby, F. V. Reyes, A. Prevost, R. Robertson, P. Kumar, D.A. Egolf, and J.S. Urbach. The dynamics of thin vibrated granular layers. *J. Phys. Condens. Matter.* **17**, S2689 (2005).
- [100] J. S. van Zon, and F. C. MacKintosh. Velocity distributions in dilute granular systems. *Phys. Rev. E.* **72**, 051301 (2005).
- [101] C. Qiong and H. Mei-Ying. Effective temperature and fluctuation-dissipation theorem in athermal granular systems: A review. *Chin. Phys. B.* **23**, 074501 (2014).
- [102] H. W. Sheng, W. K. Luo, F. M. Alamgir, J. M. Bai, and E. Ma. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature.* **439**, 419 (2006).
- [103] H. G. E. Hentschel, V. Ilyin, N. Makedonska, I. Procaccia, and N. Schupper. Statistical mechanics of the glass transition as revealed by a Voronoi tessellation. *Phys. Rev. E.* **75**, 050404(R) (2007).

- [104] Y. Song, Z. Wang, L. Zhao, and J. Luo. Dynamic crushing behavior of 3D closed-cell foams based on Voronoi random model. *Mater. Des.* **31**, 4281 (2010).
- [105] T. Aste, K. Y. Szeto, and W. Y. Tam. Statistical properties and shell analysis in random cellular structures. *Phys. Rev. E.* **54**, 5482 (1996).
- [106] A. Soyer, J. Chomilier, J. P. Mornon, R. Jullien, and J. F. Sadoc. Voronoi tessellation reveals the condensed matter character of folded proteins. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3532 (2000).
- [107] A. Poupon. Voronoi and Voronoi-related tessellations in studies of protein structure and interaction. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **14**, 233 (2004).
- [108] M. Wu, F. Xiao, R. M. Johnson-Paben, S. T. Retterer, X. Yin, and K. B. Neeves. Single-and two-phase flow in microfluidic porous media analogs based on Voronoi tessellation. *Lab. Chip.* **12**, 253 (2012).
- [109] J. Mattsson, H. M. Wyss, A. Fernandez-Nieves, K. Miyazaki, Z. Hu, D. R. Reichman, and D. A. Weitz. Soft colloids make strong glasses. *Nature (London)*. **462**, 83 (2009).
- [110] V. S. Kumar and V. Kumaran. Voronoi cell volume distribution and configurational entropy of hard-spheres. *J. Chem. Phys.* **123**, 114501 (2005).
- [111] T. Aste and T. Di Matteo, *Phys. Rev. E.* **77**, 021309 (2008).
- [112] I. Schenker, F. T. Filser, L. J. Gauckler, T. Aste, and H. J. Herrmann. Quantification of the heterogeneity of particle packings. *Phys. Rev. E.* **80**, 021302 (2009).
- [113] T. Aste, G. W. Delaney, and T. Di Matteo, in *IUTAM-ISIMM Symposium on Mathematical Modeling and Physical Instances of Granular Flows*, edited by J. Goddard, J. T. Jenkins, and P. Giovine, AIP Conf. Proc. No. 1227 (AIP, Melville, NY, 2010), p. 157.
- [114] J. M. Halley and P. Inchausti, *Fluctuation and Noise Letters.* **4**, R1-R26 (2003).
- [115] G. Zhang, F. H. Stillinger, and S. Torquato. The Perfect Glass Paradigm: Disordered Hyperuniform Glasses Down to Absolute Zero. *Sci. Rep.* **6**, 36963 (2016).

Apéndice A

Propiedades termodinámicas

Existen varias rutas a través de las cuales las propiedades termodinámicas de los líquidos pueden relacionarse con las integrales que involucran a $g(r)$ y a $U(r)$. A continuación, repasamos los tres más importantes.

La ecuación de la energía

$$E = \langle T_{cin} \rangle + \langle U(\mathbf{r}^N) \rangle = \frac{3}{2}Nk_B T + \frac{1}{2}\rho N \int_0^\infty dr 4\pi r^2 g(r) U(r) \quad (\text{A.1})$$

expresa la energía interna, E , de un sistema de N partículas de una especie en términos de $U(r)$ y $g(r)$. La energía interna es la suma de una parte cinética y una parte de interacción. Este último se puede entender en términos físicos de la siguiente manera: para cada partícula hay $4\pi r^2 \rho g(r) dr$ vecinos en una cáscara esférica de radio r y espesor dr . La energía de interacción entre las partículas centrales y estos vecinos es $U(r)$. La integración de 0 a ∞ proporciona la parte de energía de interacción de E , con el factor 1/2 que corrige el doble conteo de pares de partículas.

La ecuación de la presión

$$p = p_{cin} + p_{int} = \rho k_B T - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int_0^\infty dr r^3 g(r) U'(r) \quad (\text{A.2})$$

relaciona la presión termodinámica, p , con una integral sobre $g(r)$ y la derivada, $U'(r)$, del potencial por pares. Aquí $p_{cin} = \rho k_B T$ es la presión cinética del gas ideal. Mientras que la contribución p_{int} es debida a las interacciones de partículas. Para un potencial por pares repulsivo con $U'(r) < 0$, p_{int} es una contribución de presión positiva que se origina en el bombardeo térmico más fuerte de las paredes del

contenedor por las partículas que se repelen mutuamente. Una dispersión coloidal se compone de partículas coloidales y del disolvente. Para coloides, por ejemplo, la Ec. A.2 proporciona la presión osmótica ejercida por las partículas sobre una membrana permeable al solvente.

La ecuación de compresibilidad,

$$\frac{\chi_T}{\chi_T^{ideal}} = \lim_{q \rightarrow 0} S_c(q) = 1 + \rho \int d\mathbf{r} [g(r) - 1], \quad (\text{A.3})$$

vincula la compresibilidad isotérmica (osmótica, en el caso de los coloides), χ_T , definida como

$$\chi_T := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (\text{A.4})$$

a una integral que involucra sólo a $g(r)$. Aquí, $\chi_T^{ideal} = (\rho k_B T)^{-1}$ es la compresibilidad de un gas ideal. La ecuación de compresibilidad es más general que las ecuaciones de energía y presión, ya que es válida incluso cuando las fuerzas entre partículas no son aditivas por pares. De acuerdo a las Ecs. 1.3 y A.3, χ_T puede ser determinada experimentalmente por la medición de $S_c(q)$ en la longitud de onda larga ($\lim q \rightarrow 0$).

Apéndice B

Derivación de la distribución de Maxwell-Boltzmann bidimensional MBD-2D

Comenzamos con la distribución de Boltzmann

$$n_i^* = Ae^{-\beta\varepsilon_i} \quad (\text{B.1})$$

donde A and B son dos parámetros que pueden ser determinados, de las restricciones: $\sum_i n_i^* = N$, and $\sum_i n_i^* \varepsilon_i = E$. En el caso estrictamente clásico para el cual las dimensiones de las celdas son: $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$, la Ec. B.1 se reemplaza por

$$n^*(\mathbf{p}, \mathbf{r})d\mathbf{r}d\mathbf{p} = \mathbf{A}e^{-\beta(1/2\mathbf{m} \mathbf{p}^2 + \phi(\mathbf{r}))}d\mathbf{r}d\mathbf{p} \quad (\text{B.2})$$

donde ϕ es la energía potencial que, como máximo, dependerá de la coordenada de posición de las moléculas contenidas en la celda de volumen. $(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r})$. Aquí, $n^*(\mathbf{p}, \mathbf{r})d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ es el número de moléculas incluidas en una celda de dimensiones $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$. Entonces, si integramos sobre todo el espacio μ obtenemos que

$$\int \int_{(\mu)} n^*(\mathbf{r}, \mathbf{p})d\mathbf{r}d\mathbf{p} = \mathbf{N} \quad (\text{B.3})$$

Ahora integrando a la Ec. B.2 (sobre todo el espacio μ) y el resultado lo igualamos a la Ec. B.3, obtenemos el valor de A. Si ahora este valor de A es reemplazado en la Ec. 2, se obtiene inmediatamente que

$$n^*(\mathbf{r}, \mathbf{p})d\mathbf{r}d\mathbf{p} = \frac{\mathbf{N}e^{-\beta(\mathbf{p}^2/2\mathbf{m} + \phi(\mathbf{r}))}d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{\int \int_{(\mu)} e^{-\beta(\mathbf{p}^2/2\mathbf{m} + \phi(\mathbf{r}))}d\mathbf{r}d\mathbf{p}} \quad (\text{B.4})$$

Si ahora utilizamos la notación convencional y denotamos por $F(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ al número $n^*(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, obtenemos

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{p})d\mathbf{r}d\mathbf{p} = \frac{N e^{-\beta(\mathbf{p}^2/2m + \phi(\mathbf{r}))} d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{\int_{(\text{Area})} d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(\mathbf{p}^2/2m + \phi(\mathbf{r}))} d\mathbf{p}} \quad (\text{B.5})$$

el cual es la MBD-2D, las moléculas son distribuídas en el espacio fase en acorde a la Ec. B.5. Si queremos saber cómo se distribuyen las partículas en el espacio de momentos independientes de sus posiciones, esta función se obtendrá integrando todos los valores de \mathbf{r} ,

$$F(\mathbf{p})d\mathbf{p} = \left(\int_{(\text{Area})} d\mathbf{r} F(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \right) d\mathbf{p} \quad (\text{B.6})$$

donde $\int_{(\text{Area})}$ indica una integral en dos dimensiones sobre toda el área ocupada por el sistema. De las Ecs. B.5 and B.6 obtenemos inmediatamente que

$$F(\mathbf{p})d\mathbf{p} = \frac{N e^{-\beta\mathbf{p}^2/2m} d\mathbf{p}}{I}$$

donde ahora,

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_x^2/2mk_B T} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_y^2/2mk_B T} dp_y = 2\pi mk_B T$$

Así que

$$F(\mathbf{p})d\mathbf{p} = \frac{N}{2\pi mk_B T} e^{-\mathbf{p}^2/2mk_B T} d\mathbf{p} \quad (\text{B.7})$$

O en su forma usual, reemplazando $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ con $d\mathbf{v} = d\mathbf{v}_x d\mathbf{v}_y$

$$F(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \frac{Nm}{2\pi k_B T} e^{-m(\mathbf{v}_x^2 + \mathbf{v}_y^2)/2k_B T} d\mathbf{v} \quad (\text{B.8})$$

Si ahora nos preguntamos acerca de la distribución de las velocidades moleculares, es decir, la magnitud de la velocidad, independientemente de la dirección, de la Ec. B.8 tenemos

$$\int F(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Nm}{2\pi k_B T} e^{-m(\mathbf{v}_x^2 + \mathbf{v}_y^2)/2k_B T} d\mathbf{v}_x d\mathbf{v}_y$$

$$= \int_0^{\infty} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{Nm}{2\pi k_B T} e^{-mv^2/2k_B T} v dv d\theta = \int_0^{\infty} \frac{Nm}{k_B T} v e^{-mv^2/2k_B T} dv$$

or

$$\int F(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \int_0^{\infty} \frac{Nm}{k_B T} v e^{-mv^2/2k_B T} d\mathbf{v} = N \int_0^{\infty} \mathbf{f}(\mathbf{v}) d\mathbf{v}.$$

Finalmente, de las ecuaciones previas se tiene

$$f(v) := \frac{m}{k_B T} v e^{-mv^2/2k_B T} \quad (\text{B.9})$$

el cual es la MBD-2D, y satisface que $\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$. Un área bajo la curva de la altura $f(v)$ y el grosor dv nos da directamente la fracción de moléculas cuya velocidad está entre v y $v + dv$.

A manera de ejemplo, la Fig. B.1 muestra las distribuciones MBD-2D experimentales para el caso de la más alta y la más baja concentración estudiadas en este trabajo.

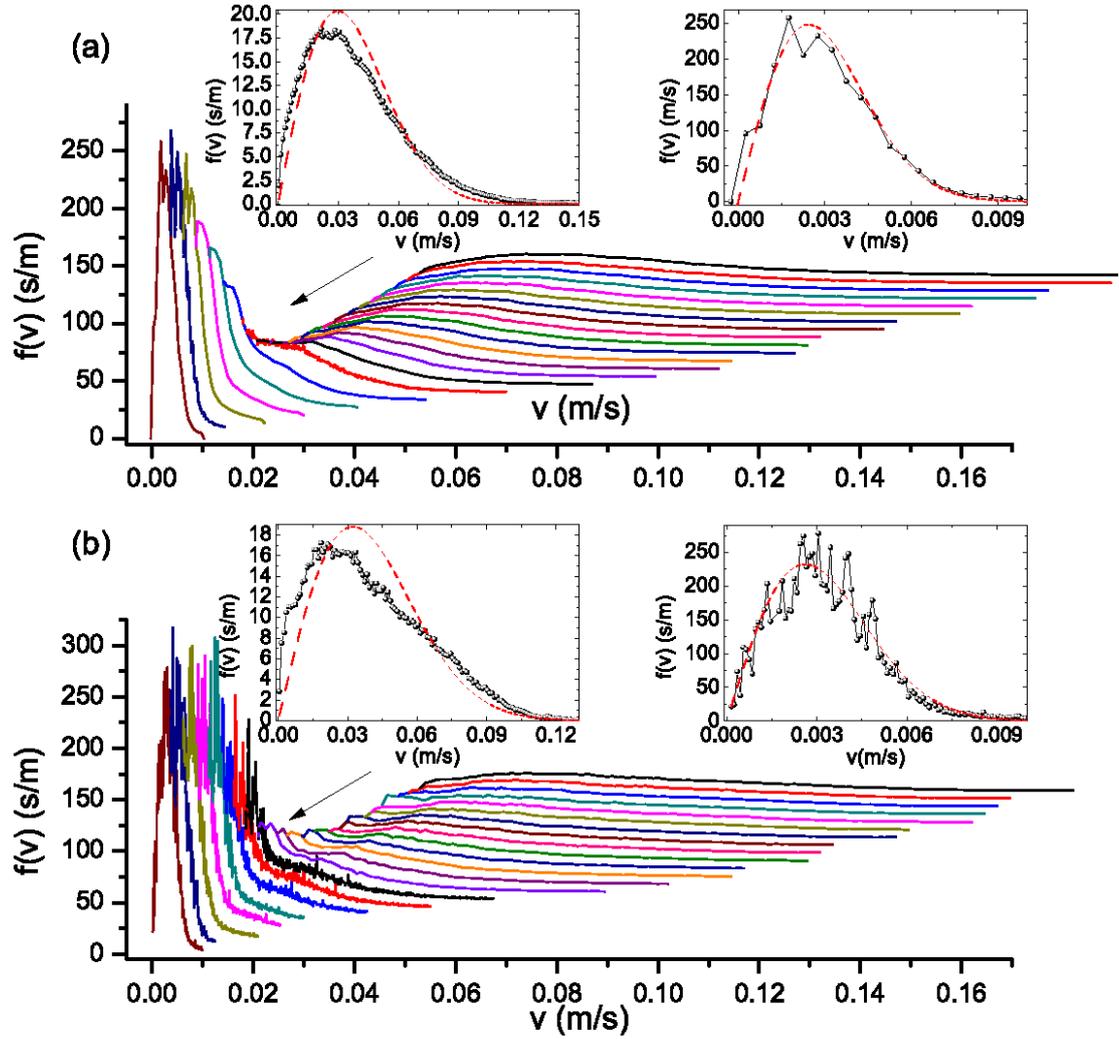


Figura B.1: Función de distribución bidimensional de Maxwell-Boltzmann (MBD-2D) para la concentración más alta y más baja, a diferentes valores de la T_E . La flecha indica la evolución de las distribuciones desde la temperatura más alta a la más baja. (a) MBD-2D a $\phi_s = 0.0591$, (b) MBD-2D a $\phi_s = 0.0118$. Las distribuciones experimentales para la temperatura más alta y más baja, respectivamente, se muestran en los recuadros. La línea discontinua es el ajuste de la Ec. B.9 a los datos experimentales.

Nonvibrating granular model for a glass-forming liquid: Equilibration and aging

C. Tapia-Ignacio, J. Garcia-Serrano, and F. Donado

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca 42184, Hidalgo, Mexico
(Received 21 May 2016; revised manuscript received 1 September 2016; published 1 December 2016)

We studied experimentally a model of a glass-forming liquid on the basis of a nonvibrating magnetic granular system under an unsteady magnetic field. A sudden quenching was produced that drove the system from a liquid state to a different final state with lower temperature; the latter could be a liquid state or a solid state. We determined the mean-squared displacement in temporal windows to obtain the dynamic evolution of the system, and we determined the radial distribution function to obtain its structural characteristics. The results were analyzed using the intermediate scattering function and the effective potential between two particles. We observed that when quenching drives the system to a final state in the liquid phase far from the glass-transition temperature, equilibration occurs very quickly. When the final state has a temperature far below the glass-transition temperature, the system reaches its equilibrium state very quickly. In contrast, when the final state has an intermediate temperature but is below that corresponding to the glass transition, the system falls into a state that evolves slowly, presenting aging. The system evolves by an aging process toward more ordered states. However, after a waiting time, the dynamic behavior changes. It was observed that some particles get close enough to overpass the repulsive interactions and form small stable aggregates. In the effective potential curves, it was observed that the emergence of a second effective well due to the attraction quickly evolves and results in a deeper well than the initial effective well due to the repulsion. With the increase in time, more particles fall in the attractive well forming inhomogeneities, which produce a frustration in the aging process.

DOI: 10.1103/PhysRevE.94.062902

I. INTRODUCTION

Particles forming a liquid move randomly because of their collisions with other particles. The temporal correlations fall very quickly as time progresses. For short time periods, it is claimed that particles have a ballistic behavior. After many collisions, in the long-time regime, the motion becomes random and the particle behavior is diffusive. These dynamics can also be observed in the motion of microscopic particles immersed in a liquid. This motion is the Brownian motion, which would be ballistic over a short-time period and diffusive for a long-time regime. To study the full dynamics of a Brownian particle, it is necessary to follow the particle with a time resolution on the order of 10^{-6} s and a spatial resolution on the order of a nanometer scale. It had not been possible to carry out such experiments. However, recently, the transition from the ballistic regime to the diffusive regime in Brownian motion has been addressed experimentally and discussed in Refs. [1–3]. In these papers, it is reported that a single particle is tracked by optical interferometric techniques while it is confined in an optical trap. It has been corroborated that mean-squared displacement follows the solution of the Langevin equation. Despite this progress, experimental study of short-time regimes of an ensemble of particles having Brownian motion remains challenging. Furthermore, the study of similar experiments in systems composed of smaller particles, such as molecules in a liquid, is beyond reach using current experimental techniques.

When a liquid is cooled quickly, it suffers a glass transition. The slow evolution of the glassy state, known as *aging*, is observed. In the glassy state, the system is out of thermodynamic equilibrium, and particles exhibit slowed-down dynamics [4–8]. A direct study of the dynamics and the structural characteristics of the aging process in the system is not possible because we cannot currently track such particles. From indirect experiments, mainly dispersion experiments,

it has been observed that the system evolves into more ordered configurations driving it toward the thermodynamic equilibrium state, but not reaching it at experimental times.

The dynamic equivalence between atomic liquids and colloidal liquid has been studied in Refs. [9,10]. Thus, colloidal systems have been used to model glass-forming liquids. The particle configuration in a concentrated colloidal system experiment changes as a function of the particle concentration in a way similar to a molecular system presenting structural changes as the temperature is decreased [9,11–17]. Studying these systems allows us to comprehend some aspects that are not possible to study in actual molecular glass-forming liquids. In colloidal systems, particles can be tracked for long periods of time and with a resolution high enough to determine their diffusive behavior [18,19]. Thus, the dynamics and structural properties can be studied directly from particle positions. In addition, granular systems have been used to model molecular glass-forming liquids [20,21]. Granular systems are composed of very large objects that can be observed macroscopically [22]. In some systems, the dynamics of the particles can be studied easily because their dynamics are relatively slow and can be tracked using standard methods to follow particles. Usually, a granular system is vibrated vertically [23–28], although some other mechanisms have been used to fluidize particle motions [29]. A useful characteristic of colloidal and granular systems for macroscopic models for glass-forming liquids is that interparticle interactions can be modulated by active controls.

We propose a method to carry out experiments to model Brownian particle motion and molecular motion using a non-vibrating granular system. In this system, the dimensionality is actually two-dimensional (2D), where the particle motions are constrained to the horizontal plane, in contrast with vertically vibrating systems in which the dimensionality is actually greater than 2D. Motions of the magnetizable particles are

Structure and fragility in a macroscopic model of a glass-forming liquid based on a nonvibrating granular system

C. Tapia-Ignacio,¹ R. E. Moctezuma,² and F. Donado¹

¹Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma 42184, Hidalgo, México

²CONACYT-Instituto de Física “Manuel Sandoval Vallarta”, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Alvaro Obregón 64, 78000 San Luis Potosí, S.L.P., México



(Received 9 April 2018; revised manuscript received 18 July 2018; published 11 September 2018)

We studied glass transition in a nonvibrating granular system composed of magnetic steel beads under an unsteady magnetic field. In this model system, particle concentration and effective temperature can be changed independently. We analyzed several particle concentration cases. As concentration increases, the system goes from a fragile to a strong glass-forming liquid behavior and the regularity factor increases showing that the system becomes more regular. As the effective potential shows deeper wells, the fragility index decreases, and the regularity factor increases.

DOI: [10.1103/PhysRevE.98.032901](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.032901)

I. INTRODUCTION

When a glass-forming liquid is quickly cooled, it undergoes a glass transition. In the glassy state, the system is out of thermodynamic equilibrium and particles exhibit a slowed-down dynamic. Thus far, a direct study of the dynamics and structural characteristics of this transition has not been possible since we cannot currently track molecular particles. Consequently, macroscopic models such as colloidal and granular systems are being used to obtain information about the detailed particle behavior occurring inside the glass-forming liquid as it approaches the glassy state [1–9]. In these systems, the inverse of the particle concentration plays the role of the effective temperature. The interactions between particles are mainly due to hard sphere interactions and the structural configurations change resulting from various particle concentration. In these systems, the particles only interact when they are close enough to collide, reaching states near jamming [5,6].

In some experiments, using vibrating granular systems to model glass transition, a fragile glass-forming liquid behavior has been found [7,8]. Additionally, in Ref. [10] we have found that a nonvibrating granular system could behave as a strong glass-forming liquid. In this model system, the inter-particle interactions can be modulated by an active control, thus the interparticle interactions are strong enough to interact at long distances. From these previous findings, we infer that the length and strength of the particle interaction in granular models for a glass-forming liquid, determine its fragility. Therefore, changing particle concentration or interparticle interactions it could be possible to modify fragility in these model systems.

In this work, we studied the dynamical and structural properties of a nonvibrating granular system in series of experiments where it is suddenly quenched; it goes from a gaslike state to a lower temperature state that could be a fluid state or a solid state. We determined the glass transition temperature and studied the behavior of the effective viscosity near glass

transition. We determined the fragility of the system for each one of several different particle concentration cases. Furthermore, we studied the structural properties of the system by means of the regularity factor obtained from Voronoi polygon area distributions. The regularity factor, which is a parameter in a two-parameter γ distribution, shows differences in structures belonging to a gas, liquid, glass, crystal, or gel such as those that have been shown in Refs. [11–17].

II. EXPERIMENTAL SETUP

The system is composed of stainless steel particles confined within a circular plate measuring 72 mm in diameter. The particle concentration is given by the surface fraction occupied by the particles, $\phi_s = \frac{\pi N \sigma^2}{4A}$, where N is the average number of particles within the field of view of area A , and σ is the particle diameter. The system is located horizontally in the middle of a pair of Helmholtz coils of 150 mm in diameter, which produce a homogeneous magnetic field perpendicular to the container. Figure 1 shows the experimental setup used in the experiments. Previously to the experiments, particles were subjected to the magnetic field for 1 h to assure that during the experiments no further changes in the behavior of the particles in the system were observed. The applied magnetic field is a superposition of a constant component and a sinusoidal component given by

$$B = B_c + B_o \sin(2\pi f t), \quad (1)$$

where B_c is a static magnetic field fixed at 75 G, B_o and f are, respectively, the amplitude and frequency of the unsteady part of the magnetic field. B_o takes values from 0 G to 66 G, and f is kept at 9.25 Hz. The steady component of the magnetic field prevents particles from forming chains and crystals as particles did in Refs. [18,19]. Trajectories of the particles were obtained using ImageJ and its plugin Mosaic [20], and from these, the mean square displacement, W , was determined. We also used ImageJ to obtain the radial distribution function $g(r)$