



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES**

**“MODELACIÓN DEL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN MEDIANTE UN
SISTEMA DE MATERIA GRANULAR NO VIBRADA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PRESENTA

MARÍA DE LOS ÁNGELES ESCOBAR LÓPEZ

DIRECTORES:

DR. FERNANDO DONADO PÉREZ

DR. JESÚS GARCÍA SERRANO

Mineral de la Reforma, Hidalgo, Julio 2019



Mineral de la Reforma, Hgo., a 14 de junio de 2019

Número de control: ICBI-D/721/2019

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 a la C. María de los Ángeles Escobar López, alumna de la Maestría en Ciencias de los Materiales con número de cuenta 387741, se le autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado " Modelación del proceso de cristalización mediante un sistema de materia granular no vibrada" 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
 SECRETARIO
 VOCAL
 SUPLENTE

Dra. Ana María Herrera González
 Dr. Fernando Donado Pérez
 Dr. Jesús García Serrano
 Dra. Marissa Vargas Ramírez

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

Atentamente
 "Amor, Orden y Progreso"

Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
 Director del 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

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer de manera especial a Dios, a mis padres y familia en general, quienes han sido una guía para mi formación personal.

A mis asesores de Tesis: Dr. Fernando Donado Pérez y Dr. Jesús García Serrano quienes fueron parte crucial en el desarrollo de este trabajo de investigación, su paciencia y dedicación en cada etapa de mi formación fue muy importante. También agradezco a la Dra. Ana María Herrera González y a la Dra. Marissa Vargas Ramírez por darse el tiempo para la revisión del presente trabajo.

De igual manera a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por proporcionarme todas las herramientas necesarias para la conclusión de la maestría en Ciencias de Materiales. Así como al CONACYT por el otorgamiento de la beca que me permitió realizar este posgrado.

Finalmente quiero agradecer a todas aquellas personas que estuvieron conmigo durante todo el proceso y que contribuyeron con su cariño y la muestra de sus valores a lograr mi objetivo.

RESUMEN

En este trabajo se estudia un sistema macroscópico de partículas esféricas bajo un campo magnético dependiente del tiempo, constituyéndose un sistema que comparte características con fluidos moleculares, vidrios y cristales. En particular, el movimiento de las partículas macroscópicas en el modelo presenta algunas similitudes con el movimiento de los átomos y moléculas en los sistemas formadores de vidrio o cristales. Para inducir la cristalización se realizó una modificación de la configuración experimental usada previamente en el estudio de sistemas vítreos, ésta consiste en el cambio de la geometría de la superficie, en vez de usar una forma plana, se usa una superficie curva la cual provoca que el sistema de partículas interactúe con un potencial parabólico. Para producir la temperatura efectiva del sistema se usó un campo magnético senoidal, el cual confiere a las partículas energía cinética de forma continua. Se utilizan diferentes rapidezces de enfriamiento en un intervalo de 2 G/s a 0.02 G/s. Se observa que al enfriarse el sistema rápidamente se obtienen estructuras sin orden aparente, pero cuando el enfriamiento es prolongado se logra la cristalización. Los resultados experimentales se analizaron mediante cantidades que comúnmente se usan en este tipo de modelos, como la función radial de distribución y el desplazamiento cuadrático medio. También se examinaron las distribuciones de las áreas de los polígonos de Voronoi.

TRABAJOS GENERADOS

Participación en eventos académicos

“Modelación del proceso de cristalización mediante un sistema de materia granular no vibrada”, A. Escobar, J. García Serrano, F. Donado. IX Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales (CNCIM), Universidad Tecnológica del Centro de Veracruz, celebrado en Cuitláhuac Veracruz, 21-23 de marzo de 2018.

Artículo en revisión

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. Physical Review E

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I.....	3
ANTECEDENTES	3
I.1 CRISTALIZACIÓN	3
I.2 MODELOS UTILIZADOS EN EL ESTUDIO TRANSICIONES VITREAS O CRISTALINAS.....	6
I.3 MAGNITUDES ESTRUCTURALES Y DINÁMICAS PARA LA DESCRIPCIÓN DE SISTEMAS FORMADORES DE VIDRIOS Y CRISTALES	8
I.3.1 FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL	8
I.3.2 POLÍGONOS DE VORONOI	9
I.3.3 MOVIMIENTO BROWNIANO	10
I.3.4 DESPLAZAMIENTO CUADRÁTICO MEDIO	11
CAPÍTULO II	13
CRISTALIZACIÓN MEDIANTE UN SISTEMA DE MATERIA GRANULAR NO VIBRADA.....	13
II.1 INTRODUCCIÓN.....	13
II.2 CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL	14
II. 3 ANÁLISIS DE DIÁMETRO EFECTIVO A PARTIR DEL USO DE VARIANZA	21
II.4 POLÍGONOS DE VORONOI.....	22
II.5 DESPLAZAMIENTO CUADRÁTICO MEDIO	28
II.6 DISTRIBUCIÓN RADIAL	32
CAPÍTULO III	34
EFFECTO DE PERTURBACIONES EXTERNAS EN LA CRISTALIZACIÓN	34
III.1 INTRODUCCIÓN	34
III.2 MODIFICACIÓN DE SUPERFICIE EXPERIMENTAL.....	35
III.3 MEZCLA DE PARTÍCULAS DE 2 TAMAÑOS DISTINTOS.....	40

III.4 CRISTALIZACIÓN CON NÚCLEO DE 7 Y 4 PARTÍCULAS	44
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	49
BIBLIOGRAFÍA.....	51
APÉNDICE A	54

INTRODUCCIÓN

La cristalización es uno de los procesos más relevantes que ocurren en la naturaleza y en la vida diaria. Ejemplo de ello es la formación de hielo y de algunos minerales en la atmosfera, también se observa en aplicaciones tecnológicas, en las industrias farmacéutica, alimentaria y metalúrgica, entre otras. Los cristales son definidos como sólidos con una disposición molecular ordenada y periódica. Para obtenerlos a partir de sistemas fluidos es necesario cumplir ciertas condiciones, una de ellas es que debe existir una transición de fase lenta y uniforme a través de un lento enfriamiento, ya que si se da un enfriamiento súbito se obtendrán estructuras amorfas. Es muy importante estudiar cada una de las etapas en el proceso de cristalización debido a que muchas de las propiedades de los cristales como el ordenamiento, forma y tamaño, dependen de las condiciones en las que se llevan a cabo, en particular la nucleación y el crecimiento.

Desde hace varias décadas los científicos han intentado explicar lo que ocurre a nivel molecular durante la transición vítrea o cristalina. Por ello, mediante el uso de algunas técnicas indirectas que emplean radiación electromagnética y usando la mecánica estadística, se obtienen cantidades como la función de distribución radial y la función de dispersión intermedia, las cuales aportan información sobre la estructura y dinámica de este tipo de sistemas. Sin embargo, dar una descripción completa de cómo evoluciona el proceso es muy complicado debido a que rastrear un conjunto de partículas en un fluido a escala molecular implica el uso de tecnología aún no desarrollada. De ahí que surja la necesidad de buscar modelos que den una explicación más profunda.

En el presente trabajo se estudia un sistema macroscópico de partículas esféricas bajo un campo magnético dependiente del tiempo, en el cual la energía cinética de las partículas se controla mediante la amplitud del campo magnético y por lo tanto se logra un control de la temperatura efectiva. El campo magnético es análogo a un baño térmico en un sistema real. También este sistema podría modelar un proceso de evaporación de solvente y la respectiva agregación de las partículas suspendidas para formar cristales o vidrios. En este caso el campo magnético controlaría la velocidad de evaporación.

El principal objetivo de este trabajo de Tesis es **estudiar el proceso de cristalización de un sistema de partículas esféricas por medio de un modelo macroscópico, donde pueden seguirse las trayectorias de cada una ellas, analizando cantidades estructurales y dinámicas promedio que se obtienen a partir de la información experimental, para caracterizar la estructura y dinámica local del sistema.** Esto es posible porque el proceso sucede a nivel macroscópico y en escalas de tiempo accesibles experimentalmente. Los movimientos pueden ser grabados con suficiente resolución y se pueden calcular directamente ciertos parámetros que para sistemas moleculares es imposible. Esto se debe a que a nivel molecular el tamaño de las partículas típicamente es del orden de nanómetros y la velocidad con la que se desplazan es alta, de tal manera que para poder rastrearlas es necesaria una resolución temporal de milisegundos. Además, el estudio de sistemas macroscópicos para analizar los procesos de solidificación ofrece una ventaja adicional, se pueden examinar y calcular cantidades dinámicas de cada una de las partículas y luego determinar las distribuciones de estas cantidades, no solo sus promedios.

El documento se organiza de la siguiente manera. El Capítulo 1 está destinado a la recopilación de antecedentes sobre la cristalización, repasar los modelos utilizados para estudiar este proceso, y describir las herramientas de análisis que se usan en este trabajo. En el Capítulo 2 se describe la configuración experimental utilizada, el procedimiento implementado y los resultados obtenidos de las cantidades estructurales y dinámicas. En el Capítulo 3 se analiza el efecto de perturbaciones externas en la cristalización, lo cual implica pequeñas modificaciones al procedimiento experimental, obteniéndose resultados interesantes. Por último, se presentan las conclusiones y perspectivas del trabajo.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

I.1 CRISTALIZACIÓN

La cristalización es un proceso que ocurre cuando un medio fluido es enfriado lentamente hasta temperaturas por debajo de la temperatura de solidificación. Este fenómeno se produce cuando se dan las condiciones necesarias para generar regularidad y orden entre las moléculas, átomos o iones. Se puede definir un “cristal” como un sólido con alto índice de regularidad en las moléculas que lo integran (Mullin, 2014).

Cuando las moléculas carecen de orden y se distribuyen aleatoriamente, el sistema está en un estado gaseoso o líquido, dependiendo de la estructura en particular que adopten las moléculas. Cuando existe un arreglo entre moléculas circunvecinas y luego estas continúan con un arreglo distinto en otra dirección tenemos un sistema con un orden de corto alcance, propio de materiales amorfos. En cambio, este arreglo puede llamarse de largo alcance si el patrón inicial de átomos se repite en todo el material, formando una red reticular que para cada material es distinta de acuerdo con el tamaño de los átomos y el enlace interatómico (Askeland D. R., 1987).

Una estructura cristalina describe la manera en que se ordenan los átomos dentro de la red. Se han determinado siete sistemas de estructura cristalina que puede adoptar un material y que determinan su comportamiento, el siguiente esquema los ilustra (fig. 1.1). En algunos casos un material puede presentar más de una estructura cristalina, en este caso se dice que el material es alotrópico. Por ejemplo, el hierro tiene más de una estructura cristalina y por lo tanto es alotrópico. A temperaturas bajas posee una estructura cristalina centrada en el cuerpo, pero a temperaturas altas es una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, esto permite elegir el tipo de tratamiento térmico a utilizar según su aplicación (Askeland D. , 1998).

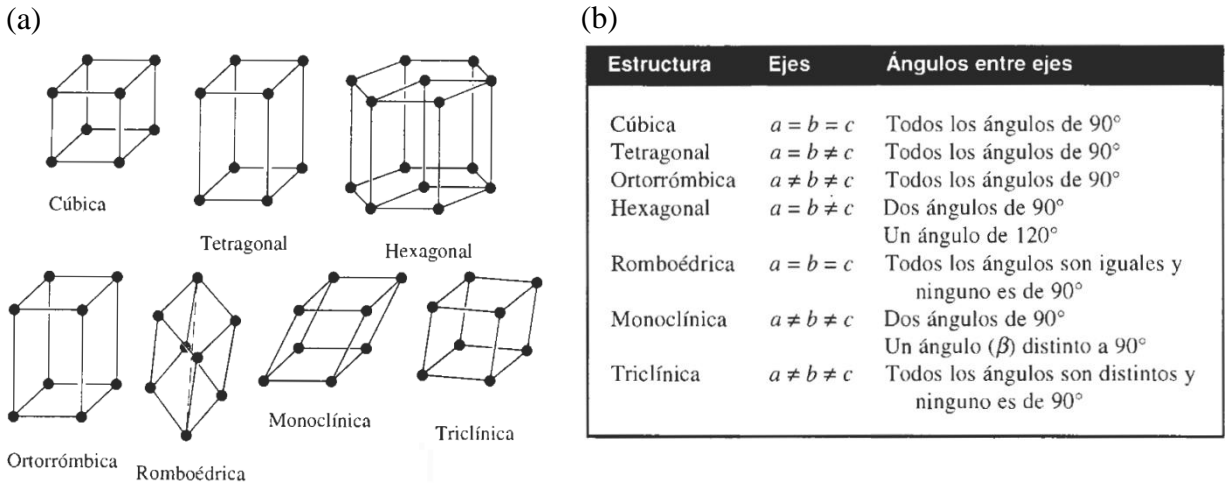


Figura 1.1: (a) Los siete sistemas de estructura cristalina, (b) tabla de las características de los siete sistemas cristalinos. Esquemas extraídos del libro Ciencia e Ingeniería de los materiales, Donald R. Askeland, Tercera Edición.

Aunque podría pensarse que algunos materiales son perfectos, la realidad es que todos tienen irregularidades en su estructura cristalina, estos defectos ocasionan cambios en el comportamiento del material y son aprovechados para una infinidad de aplicaciones. Las dislocaciones implican un deslizamiento de los átomos en la red, que en el caso de los metales les permite ser deformados sin que se fracturen. Los defectos puntuales abordan irregularidades en la disposición de los átomos, por ejemplo, la existencia de espacios vacíos en la red se denominan vacancias, éstas pueden ser utilizadas para dopar materiales. Los defectos de superficie se originan cuando existen límites que separan regiones con un ordenamiento general de corto alcance, es decir, los átomos siguen un mismo patrón hasta llegar al borde delimitante y al terminar este, el arreglo se da en otra dirección.

Los defectos estructurales son empleados en el desarrollo de nuevos materiales, ya que estos permiten realizar modificaciones en sus propiedades. Es posible aumentar la resistencia, variar la capacidad térmica y conductividad eléctrica, regular la ductilidad en metales e incluso la presencia de impurezas pueden cambiar el color en vidrios o polímeros. Por lo que se pone de manifiesto la importancia de poder controlar las etapas de procesamiento de los materiales, ya que de esto dependerá su aplicación final y si se ha cumplido con el propósito de su creación (Askeland D. R., 1987).

El proceso de cristalización inicia con la nucleación, en esta etapa se genera una pequeña semilla dentro del líquido que actúa como foco central del proceso de crecimiento. La nucleación requiere ciertas condiciones para efectuarse, la temperatura y el número de átomos deben ser los adecuados para que se formen el conglomerado inicial. Además, es necesario sobrepasar un determinado radio crítico, ya que de no ser así el núcleo podría ser destruido por variaciones térmicas (A. F. Heneghan & A. D. J. Haymet, 2002).

La nucleación homogénea se origina cuando se ha formado una semilla con mayor tamaño que el considerado como crítico, a partir de ella se formará un sólido estable. Por otra parte, la nucleación heterogénea se da cuando la semilla se construye en la superficie de impurezas que están en contacto con la fase líquida o con las paredes del recipiente. Posteriormente a la formación de un núcleo, surge el crecimiento, en donde las partículas se agregan siguiendo el patrón inicial hasta que el sistema ha adquirido las características de un sólido. En este punto la temperatura se ha equilibrado en todo el sistema al igual que la energía, y las moléculas han conseguido un arreglo estable y uniforme dando origen a un sólido cristalino estable (Askeland D. R., 1987).

Uno de los métodos más efectivos para inducir la cristalización es la siembra de semillas (pequeños agregados de partículas) en el material a solidificar. Esta técnica se utiliza comúnmente en la industria, ya que es posible controlar ciertos parámetros, como el tamaño y la forma del cristal. Además, el proceso es optimizado debido a que la nucleación espontánea requiere de mayor energía que el crecimiento, lo que se traduce en una reducción de tiempo para obtener un cristal (Bergfors, 2003).

Así mismo es posible recomodar los defectos contenidos en estructuras cristalinas a un arreglo totalmente ordenado mediante la recristalización, la cual se da colocando los sólidos cristalinos en un fluido caliente que será enfriado posteriormente. Esto permitirá que las moléculas que estén desordenadas adquieran mayor energía mediante el aumento de la temperatura, ocasionando la transición hacia posiciones de mayor orden, que lleven al patrón inicial cuando se da el enfriamiento. El procedimiento también es conocido como recocido y es necesario determinar la temperatura correcta de recristalización para evitar la completa fusión del sistema (Mullin, 2014).

I.2 MODELOS UTILIZADOS EN EL ESTUDIO TRANSICIONES VITREAS O CRISTALINAS

Desde hace varias décadas, muchos científicos buscan comprender el aumento en los tiempos de relajación estructural en un sistema fluido cuando éste se aproxima a la transición vítrea o a un estado cristalino, debido a un proceso de enfriamiento controlado (Debenedetti & Stillinger, 2001). Todo esto ocurre a nivel molecular donde la observación directa es complicada, por ello el estudio de los cambios estructurales y dinámicos de un sistema durante la solidificación, comúnmente se realiza a través de experimentos de dispersión de ondas electromagnéticas o neutrones, dependiendo de la escala espacial a la que se requiere la observación.

Desde el punto de vista técnico actual, el seguimiento incluso de una sola partícula en un sistema formador de vidrio o de un cristal durante su enfriamiento no es posible. La resolución temporal y la capacidad de rastreo necesarios implican una alta tecnología aún no desarrollada. Aun así, avances recientes donde se utilizan técnicas de interferometría óptica han demostrado que es posible rastrear al menos una partícula Browniana confinada (Pusey P. N., 2011). Sin embargo, analizar con el mismo detalle el comportamiento colectivo de partículas Brownianas es un desafío y más lo es examinar sistemas moleculares. Para estudiar con mayor profundidad la fenomenología que ocurre a nivel molecular, se han utilizado algunos modelos macroscópicos provenientes de diferentes sistemas tales como mezclas de coloides poliméricos, emulsiones, espumas, y sistemas granulares. Estos sistemas exhiben una fase amorfa o cristalina cuando se varía una cantidad física como la fracción de volumen, la temperatura, la concentración, etc.

Los sistemas coloidales son usados para comprender los mecanismos implícitos en las transiciones vítrea y cristalina, desde un gas o líquido. Actualmente, se han realizado importantes avances, como la implementación del microscopio láser confocal de alta velocidad que permite la obtención de secuencias de imágenes en tres dimensiones (Anderson & Lekkerkerker, 2002). Estos sistemas se han empleado como modelos de materiales atómicos debido a que son más grandes que las moléculas y su desplazamiento es más lento, lo que hace posible su observación directa. Además, poseen un comportamiento similar de fases y contracción de volumen durante el enfriamiento (Pusey, Van Megen, Underwood, Bartlett, & Ottewill, 1991).

En particular, se ha demostrado que un sistema ideal para estudiar estos fenómenos es la suspensión coloidal de partículas magnéticas, estos sistemas exhiben características dinámicas y estructurales de formadores de vidrio y de cristales (König, 2005).

Los sistemas microfluidicos se han usado para describir los fenómenos presentes en la nucleación que consecuentemente lleva a la cristalización de partículas pequeñas y de proteínas. Para este fin se utilizan emulsiones de aceite en agua que pueden asumir distintas formas, la más común es la esférica. El procedimiento consiste en hacer pasar gotas del fluido emulsionante en un dispositivo diseñado para tal efecto, a medida que este fluye se da una reducción de temperatura que induce a la cristalización. La experimentación arroja imágenes que son analizadas mediante técnicas ópticas, que derivan en la obtención de información sobre la cinética del proceso (T. A. & E. M. , 2016).

Los sistemas granulares bajo vibraciones mecánicas también han sido estudiados como modelos de transición vítrea o cristalina. Su dinámica puede ser estudiada fácilmente debido a que son partículas macroscópicas y sus movimientos son lo suficientemente lentos como para ser evaluados. La agitación del sistema es inducida por medio del contenedor, que oscila a cierta frecuencia, esto permite ejercer un control sobre la interrelación individual y grupal de los gránulos. En un trabajo reciente se presentó un modelo granular sin vibración para un líquido a base de pequeños balines magnéticos bajo un campo magnético alterno. Se demostró que las partículas tienen movimiento Browniano ya que describen un movimiento aleatorio en la superficie y que la distribución de velocidades sigue una distribución de Maxwell-Boltzmann que puede ser controlada por la amplitud del campo magnético aplicado, de donde es posible la obtención de la temperatura efectiva. El modelo usado es un sistema granular no-vibrante donde las partículas se mueven al azar como moléculas en un líquido, variando el campo magnético, la temperatura efectiva puede ser modulada. Es decir, la energía cinética promedio de las partículas depende de la intensidad del campo magnético. La entrada continua de energía evita que las partículas se detengan y no es necesario usar vibraciones mecánicas. Al inicio las partículas se difunden en toda el área fluyendo como las moléculas en un líquido, pero cuando se enfría, el sistema se convierte en un vidrio y su envejecimiento puede ser observado (Tapia-Ignacio, Garcia-Serrano, & Donado, 2016).

I.3 MAGNITUDES ESTRUCTURALES Y DINÁMICAS PARA LA DESCRIPCIÓN DE SISTEMAS FORMADORES DE VIDRIOS Y CRISTALES

Para determinar las características estructurales y dinámicas del sistema, se pueden utilizar las mismas herramientas usadas en estudios de simulaciones numéricas de líquidos formadores de vidrios o de cristales. Entre ellas se encuentra la función radial de distribución, el desplazamiento cuadrático medio, la función de dispersión intermedia y los potenciales efectivos. También pueden usarse los polígonos de Voronoi los cuales se construyen sobre la base de los vecinos más cercanos, obteniéndose información del área efectiva donde las partículas se mueven.

I.3.1 FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL

Cuando un gas sufre una transición hacia la fase líquida la distancia entre las partículas se hará cada vez más estrecha conservándose un comportamiento difusivo, pero en evolución hacia un comportamiento de partícula arrestada. Si el sistema logra evolucionar hacia un estado sólido el espacio entre ellas será aún más corto obstaculizando el movimiento, esto conduce a la formación de estructuras amorfas si se trata de vidrios, o periódicas y ordenadas si se consigue la cristalización.

La función radial de distribución $g(\mathbf{r})$, describe la probabilidad de encontrar partículas en la posición \mathbf{r} desde una partícula tomada como referencia. Se considera que esta cantidad describe la estructura de sistemas microscópicos a niveles reales, permitiendo discriminar entre distintas fases y es definida como

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

donde $\rho \cdot g(\mathbf{r})$ corresponde a la densidad de partículas a cierta distancia r de una partícula a la que se tomó como referencia y ρ es la densidad de partículas en el bulto. El superíndice "2" indica que solo se consideran las relaciones a pares (Haro Pérez , Reyes Contreras , & Mayorga Rojas , 2018).

El siguiente esquema (fig. 1.2) exhibe la estructura de un fluido simple y su respectivo gráfico de $g(r)$, las partículas se encuentran distribuidas alrededor de la que se tomó como referencia. Se observa un patrón característico de un ordenamiento de corto alcance evidenciado por la marcada curva inicial. Sin embargo, en las siguientes capas se observa menor orden y provocando que los pozos de $g(r)$ se desvanezcan. Esto sucede porque la probabilidad de encontrar partículas va disminuyendo mientras aumenta la distancia, debido al desorden de las partículas.

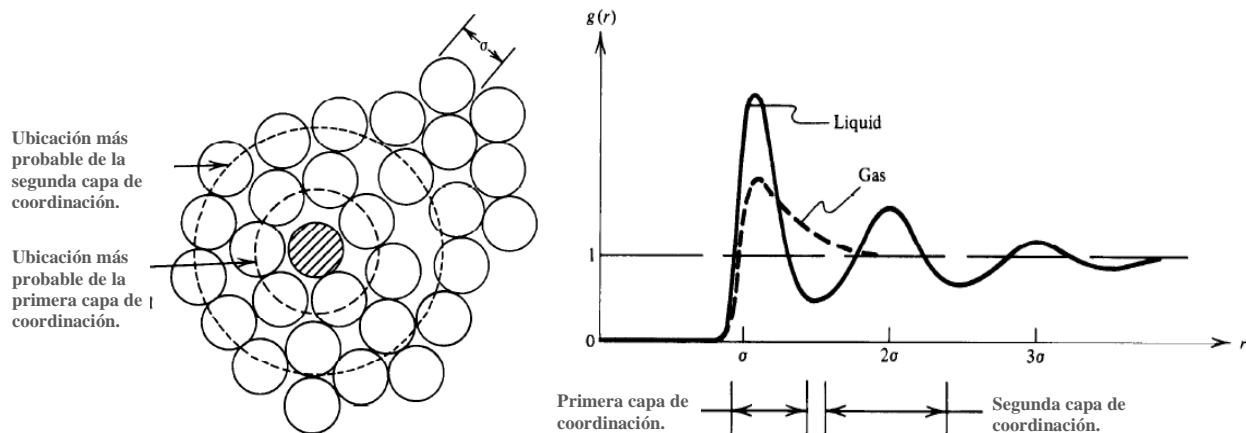


Figura 1.2: Estructura microscópica y esquema de $g(r)$ para un fluido simple. Extraída del artículo Introduction to modern statistical mechanics. Chandler D. 2018. University of California, Berkeley, 1987.

La $g(r)$ es una función relevante para la determinación de estructuras atómicas durante el proceso de solidificación. Esta puede ser calculada por medio de procedimientos experimentales y programas computacionales, y es importante porque facilita la conexión entre modelos propuestos y los experimentos.

1.3.2 POLÍGONOS DE VORONOI

Un polígono es una región planar limitada por segmentos que en su conjunto forman una curva cerrada simple. Los polígonos de Voronoi pueden ser definidos como los poliedros más pequeños formados por la bisección perpendicular entre los puntos centrales de una partícula tomada como referencia y las vecinas más próximas (Tapia-Ignacio, Moctezuma, & Donado, 2018). Al patrón completo formado por el conjunto de polígonos se le conoce como teselación de Voronoi.

Esta herramienta se ha utilizado exitosamente en distintas disciplinas como la geografía, arqueología, ecología, geología y meteorología, por mencionar algunas. Así como en el análisis estructural de diferentes sistemas modeladores de vidrios y cristales.

Los diagramas resultantes ofrecen información sobre la organización de las partículas contiguas (figura 1.3). Cuando no hay un orden aparente la geometría es irregular, pero se vuelve regular al equilibrarse el sistema en su estado de mínima energía. Si el área de los poliedros comienza a ser uniforme significa que ha iniciado la transición cristalina (Kumar, V. S & Kumaran, V., 2005).

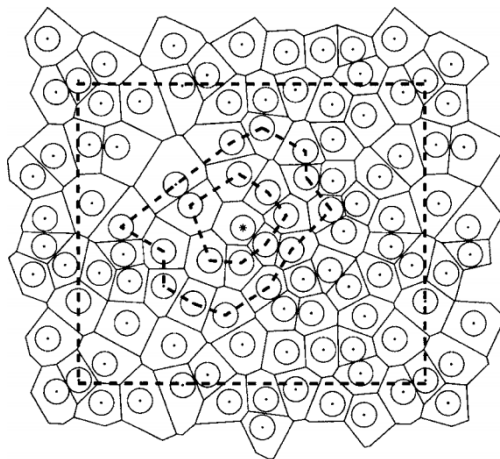


Figura 1.3: Teselación Voronoi de una configuración de esferas duras, con condiciones de contorno periódicas. Obtenida de Voronoi neighbor statistics of hard-disks and hard-spheres. Kumar, V. S., & Kumaran, V. The Journal of Chemical Physics, 2005.

De esta manera la teselación de Voronoi permite seguir la evolución del sistema hacia transiciones vítreas o cristalinas, ya que la regularidad aumentará conforme se consiga la solidificación, permitiendo definir la fase presente a lo largo del procesamiento y por supuesto la fase final.

I.3.3 MOVIMIENTO BROWNIANO

El movimiento Browniano ha sido analizado desde hace varias décadas, comenzando por el escocés Robert Brown de quien deriva el nombre. Brown observó pequeñas partículas de polen suspendidas en un líquido las cuales se desplazaban de manera irregular y sin motivo aparente. Posteriormente este tipo de movimiento fue estudiado más profundamente y observado en distintas disciplinas, como matemáticas, física, estadística, geografía, microbiología, etc.

Su estudio ofrece importante información sobre fenómenos de transporte. Este tipo de movimiento es aleatorio y se da de manera continua debido a las colisiones que ocurren entre la partícula Browniana y las partículas circundantes en el medio fluido. La siguiente imagen ilustra el movimiento Browniano de una partícula y su trayectoria, en una de sus coordenadas obtenidas a través de un ordenador, en ella se puede ver un comportamiento errático y difusivo (Rincón, 2012).

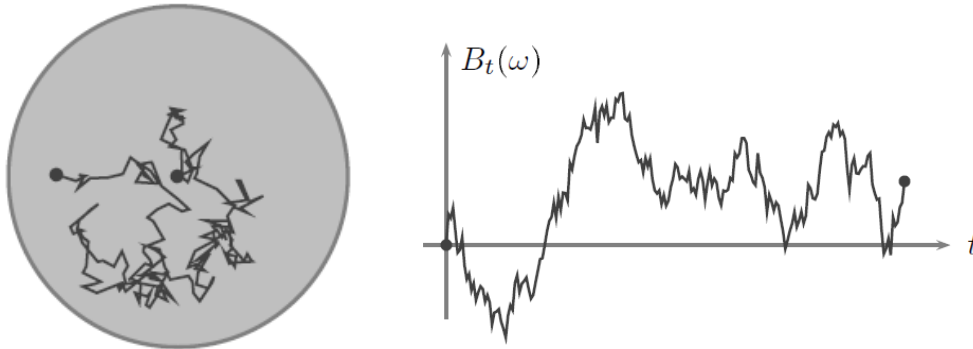


Figura 1.4: Movimiento Browniano y la trayectoria seguida sobre una de sus coordenadas (generada en computadora). Extraída de Introducción a los procesos estocásticos, Facultad de Ciencias UNAM.

Debido a la escala a la que se presenta el fenómeno, los estudios se han realizado mediante técnicas de dispersión de luz y de imágenes ópticas. Es posible seguir las trayectorias descritas por las partículas a intervalos de tiempos, aunque no con la resolución suficiente para observar un movimiento continuo. Para el análisis de este movimiento se ha empleado el desplazamiento cuadrático medio como una medida de difusión (Donado, Moctezuma, López-Flores, Medina-Noyola, & Arauz-Lara, 2017).

I.3.4 DESPLAZAMIENTO CUADRÁTICO MEDIO

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

$$DCM(t) = \langle |r(t + t_0) - r(t_0)|^2 \rangle,$$

donde t_0 es un tiempo inicial y t es un tiempo posterior.

Esta definición corresponde a el DCM de una sola partícula, por lo que es necesario calcular el de todas las partículas del sistema y así obtener un promedio (Onofre Hernández , 2010).

Los resultados dependen de la rapidez con la que se mueven las partículas y de la cantidad de choques que sufran las mismas, por lo que también el tiempo transcurrido y la distancia recorrida influirán en el análisis. La información obtenida del DCM es muy relevante debido a que se pueden determinar las características difusivas del sistema. Si se trata de un medio fluido el valor del DCM (t) es alto sin embargo si este fluido se enfría y se acerca al estado sólido, los valores del DCM disminuirán conforme se enfríe el sistema (Carrasco Fadanelli & Huerta Hernández, 2012).

CAPÍTULO II

CRISTALIZACIÓN MEDIANTE UN SISTEMA DE MATERIA GRANULAR NO VIBRADA

II.1 INTRODUCCIÓN

Cuando un sistema fluido se enfría por debajo de la temperatura de solidificación, se consigue un cuerpo sólido, el cuál puede ser un vidrio si el enfriamiento es rápido o un cristal si la temperatura se reduce lentamente y existen las condiciones necesarias para conseguir un ordenamiento de largo alcance.

Actualmente el estudio del proceso de la cristalización se ha realizado de manera indirecta con técnicas de interferometría óptica y radiación electromagnética, ya que la resolución temporal y espacial necesaria para el análisis a nivel molecular durante el proceso, implica el uso de tecnología muy avanzada. Por ello, se han propuesto distintos modelos macroscópicos que presentan características análogas a sistemas fluidos reales, entre estos sistemas encontramos: suspensiones coloidales, espumas, emulsiones y sistemas granulares vibratorios, los cuales han resultado ser buenos modelos de fluidos formadores de vidrio y cristales.

El modelo propuesto se basa en el uso de pequeñas partículas de acero suspendidas en una superficie cóncava que induce a la cristalización. La temperatura es controlada por medio de un campo magnético sinusoidal dependiente del tiempo. De esta manera se usan distintas rapidezces de enfriamiento que permiten la obtención de diferentes estructuras.

II.2 CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL

El sistema granular estudiado consiste en 130 partículas de acero inoxidable ANSI 420 grado 1000, de 1 mm de diámetro confinadas en una superficie cóncava circular de 50 mm de diámetro que genera un campo gravitacional radial que induce la agregación, dicha superficie es una lente con una distancia focal de 250 mm. El sistema se sitúa horizontalmente en medio de un par de bobinas de Helmholtz de 150 mm de diámetro que producen un campo magnético homogéneo perpendicular al contenedor de las partículas.

Las bobinas son alimentadas por medio de un amplificador de potencia Kepco controlado por una señal generada por una PC a través de una tarjeta de adquisición de datos National Instruments. La forma general del campo magnético \mathbf{B} aplicado al sistema es:

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_c + \mathbf{B}_o \sin (2 \pi f t)$$

\mathbf{B}_c = campo magnético estático y toma valores de 0 G a 120 G

\mathbf{B}_o = amplitud del campo magnético, con valores de 30 G a 120 G.

f = frecuencia de la parte senoidal del campo magnético, se mantiene a 9.25 Hz.

En los ensayos, las partículas se someten a un campo magnético sinusoidal todo el tiempo. Los experimentos se llevan a cabo después de que el campo magnético se activa durante 30 minutos a 120 G, después de este período no se esperan más cambios en el comportamiento del sistema, al menos no durante el tiempo que dura cada experimento.

En este caso, el componente variable del campo magnético aleatoriza los movimientos de las partículas, las partículas ruedan aleatoriamente sobre la superficie de observación de acuerdo con la amplitud del campo aplicado, lo que produce que el movimiento de las partículas sea análogo al movimiento Browniano. En cuanto la intensidad del campo disminuye la dinámica también lo hace, cesando por completo en algún momento. El esquema de la configuración experimental se muestra en la siguiente imagen (ver figura 2.1).

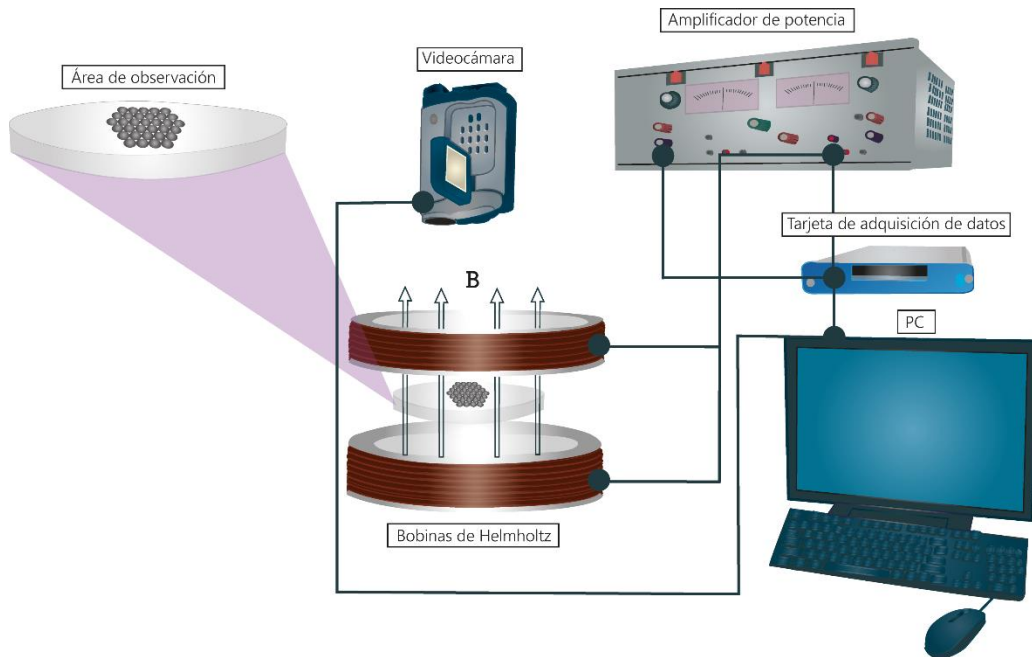


Figura 2.1: Esquema de configuración experimental utilizado durante los ensayos.

Mientras las partículas ruedan, la energía magnética se transforma en energía cinética. Al mismo tiempo parte de esta energía se pierde debido a la fricción con la superficie del contenedor y debido a colisiones con otras partículas. Esta pérdida de energía es compensada por la continua entrada de energía que proviene del campo magnético variable, esto evita que los movimientos de las partículas se detengan. Por lo tanto, el sistema no está en equilibrio termodinámico, pero si alcanza un estado estacionario. En el punto más bajo de intensidad del campo magnético, las partículas quedan estáticas concentradas en el centro de la superficie. A diferencia de trabajos anteriores (Tapia-Ignacio, Garcia-Serrano, & Donado, 2016), en éste se usa una superficie cóncava que hace que las partículas experimenten una interacción hacia el punto central lo cual modela atracción entre ellas, a diferencia de una superficie plana donde las interacciones son solamente repulsivas.

Los experimentos en este sistema a diferentes condiciones de enfriamiento son grabados utilizando una videocámara Sony HandyCam. Posteriormente, los videos son descomprimidos y analizados para obtener información sobre la evolución del proceso de cristalización en función de los distintos tiempos de enfriamiento. Los archivos de vídeo se toman a una rapidez de captura de 30 cuadros por segundo en formato AVI entrelazado. Posteriormente, las capturas son descomprimidas y se aplica un filtro para separar las imágenes en pares e impares obteniendo un aumento en la resolución, quedando finalmente en 1/60.

El procedimiento empleado en los experimentos se detalla a continuación:

-El equipo es encendido en este orden: PC, lámpara, cámara, tarjeta de adquisición de datos y fuente amplificadora.

-El software de enfriamiento y el de captura de videos (Labview 2011) deben ser activados.

-La superficie en la que estarán contenidas las partículas debe ser nivelada y la cámara alineada para garantizar una buena resolución del video.

-Las partículas tendrán que ser magnetizadas durante 30 minutos, bajo un campo magnético constante, sin enfriamiento (120 G).

-Una vez magnetizadas las partículas, los parámetros de enfriamiento (campo magnético estático, amplitud del campo y frecuencia) deben ser ajustados.

-Las partículas serán distribuidas homogéneamente en la superficie para evitar que se formen conglomerados desde el inicio.

-Cuando se tienen las condiciones óptimas para el experimento de enfriamiento se inicia la grabación, una vez que las partículas quedan estáticas se detiene la grabación y se continua con el siguiente ensayo.

-Los videos obtenidos de los experimentos son descomprimidos a través del programa llamado VirtualDub del cual se obtienen una resolución de 60 cuadros por segundo gracias a la aplicación de su filtro bob doubler.

-El conjunto de imágenes descomprimidas es analizado a través de ImageJ (que es un software de edición de imágenes). Este software permite obtener información sobre la evolución del sistema. Las imágenes son sometidas a un proceso de limpieza donde se aplican filtros para obtener solo las partículas y eliminar el fondo, al igual que los límites de la celda de observación y sombras derivadas de la iluminación.

En el sistema el componente oscilatorio del campo magnético permite que las partículas se desplacen aleatoriamente, mientras que el elemento constante del campo evita que se formen cúmulos deformes. El mecanismo fue descrito en trabajos anteriores en donde se utilizó el mismo sistema, pero para modelar transiciones vítreas (Tapia-Ignacio, Garcia-Serrano, & Donado, 2016).

El siguiente esquema (fig. 2.2) describe el comportamiento dinámico de una partícula con momento magnético \mathbf{m} en donde el campo aplicado es de tipo vertical sinusoidal y distribuido de manera uniforme. Cuando el campo está activo la partícula se alinea con el campo magnético para alcanzar una energía potencial mínima ($\alpha = 0$). Dado que el campo magnético es sinusoidal, la intensidad del campo comienza a disminuir y el campo adquiere la dirección opuesta. En esta condición, la energía de la partícula ya no es la mínima, ha cambiado ($\alpha = \pi \text{ rad}$). Entonces para alcanzar nuevamente el mínimo de energía la esfera rueda para alinearse con el campo magnético. La dirección de rodamiento es azarosa debido a la forma esférica de la partícula. Después de varios ciclos del campo, las partículas pueden desplazarse en toda la superficie.

Aunque la energía se disipa debido a la fricción con el plano y a las colisiones entre las partículas mismas, existe una entrada constante de ésta proveniente del campo magnético inestable que evita que la dinámica cese. En si el sistema no está en equilibrio termodinámico, pero si alcanza un estado estacionario. Debido a que las partículas se encuentran en un plano horizontal, la dirección (ϕ) con la que sucede el desplazamiento puede tomar cualquier valor y aquí es donde se origina la aleatorización del movimiento.

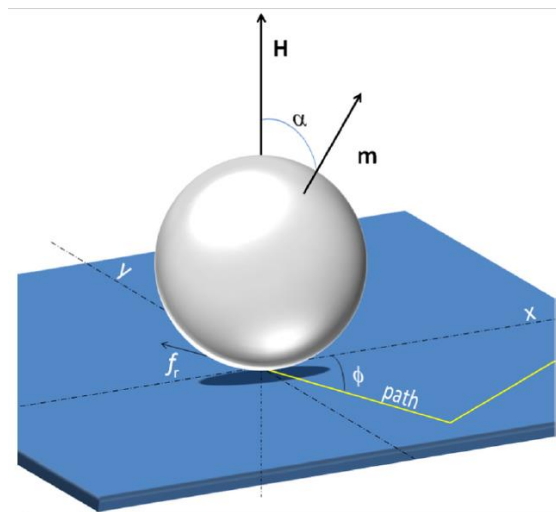


Figura 2.2: Esquema de una esfera con un momento magnético en una región con un campo magnético vertical. Extraída del artículo C. Tapia-Ignacio, Nonvibrating granular model for a glass-forming liquid: Equilibration and aging, 2016.

Para determinar los parámetros adecuados que propiciaran la cristalización, se realizó un primer ensayo en donde se obtuvieron 9 secuencias de videos a diferentes razones de enfriamiento (RE)¹. Al inicio del experimento el campo magnético tiene una intensidad de 120 G, se observa una gran dinámica de las partículas en la superficie. Sin embargo, al llegar a una intensidad de 30 G la dinámica es nula, es aquí donde el experimento ha finalizado. En la tabla 1 se enlistan las distintas razones de enfriamiento empleadas y el tiempo total del experimento correspondiente.

Secuencia	Razón de enfriamiento.	Duración del video.
1	2 G/s	45 s
2	1.4 G/s	65 s
3	1.0 G/s	90 s
4	0.6 G/s	150 s
5	0.2 G/s	450 s
6	0.14 G/s	643 s
7	0.1 G/s	900 s
8	0.06 G/s	1500 s
9	0.02 G/s	4500 s

Tabla 1: Razones de enfriamiento empleadas durante el primer ensayo.

Durante la toma de videos se observó que las partículas presentaban un comportamiento característico del movimiento Browniano, es decir las partículas se difundían aleatoriamente en la superficie, esto debido a la aportación de energía cinética del campo magnético. Realizándose los primeros análisis se advirtió que cuando el tiempo de enfriamiento era corto el sistema alcanzaba un estado estático rápidamente produciéndose estructuras desordenadas. Sin embargo, al ir aumentando el tiempo de enfriamiento se desarrolló un proceso de evolución lento el cual derivó en la formación de agregados estables con estructuras ordenadas y periódicas, es decir cristales.

Para corroborar los resultados obtenidos se realiza un segundo ensayo con las mismas razones de enfriamiento y la misma concentración de partículas, aunque el tiempo de magnetización empleado fue de 20 minutos. Esto condujo a la disminución del rango de la intensidad de campo magnético aplicado, ahora finalizando los experimentos a 40 G, ya que en este punto el sistema no mostraba más cambios. A continuación, se muestra las razones de enfriamiento y el tiempo empleado (tabla 2).

¹ Razón de enfriamiento: cantidad de Gauss que disminuye la intensidad del campo magnético por segundo.

Secuencia	Razón de enfriamiento.	Duración del video.
1	2 G/s	40 s
2	1.4 G/s	58 s
3	1.0 G/s	80 s
4	0.6 G/s	134 s
5	0.2 G/s	400 s
6	0.14 G/s	572 s
7	0.1 G/s	800 s
8	0.06 G/s	1334 s
9	0.02 G/s	4000 s

Tabla 2: Razones de enfriamiento empleadas durante el segundo ensayo.

Así realizando una comparación de las estructuras formadas a una razón de enfriamiento de 0.02 G/s se observa que en el primer ensayo las partículas forman un arreglo hexagonal compacto en el centro de la superficie, pero del lado derecho existe una dislocación. Esto probablemente se originó porque algunas partículas se quedaron en una posición donde alcanzaron un estado de energía muy bajo en una configuración desordenada, pero no el mínimo que correspondería a una configuración ordenada. Esto origino a que otras partículas a lo largo de la dislocación siguieran la misma tendencia. En la segunda estructura las partículas describen un comportamiento similar, aunque puede observarse arreglo más compacto de tipo hexagonal (ver fig. 2.3).

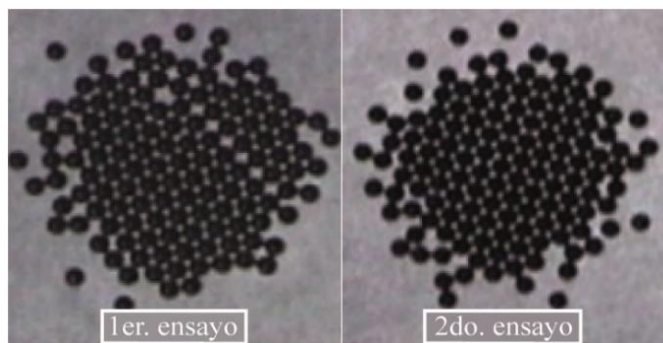


Figura 2.3: Comparación de la estructura final (con una RE de 0.02G/s) del primer y segundo ensayo.

Realizando una comparación de ambos resultados experimentales, se observa que el comportamiento general de las partículas fue el mismo. A temperaturas altas las partículas se difundían aleatoriamente en toda la superficie, mientras se daba el enfriamiento estas disminuían su dinámica, hasta quedar completamente estáticas. Así también, la regularidad estructural fue en aumento al prolongar los tiempos de enfriamiento. Esto fue confirmado por la transformada de Fourier en donde se obtuvieron los esquemas característicos de transiciones cristalinas (fig.2.4).

Para obtener las imágenes de la transformada de Fourier se utilizan las imágenes correspondientes a las estructuras finales, las cuales fueron procesadas utilizando el software ImageJ en donde se hizo una selección del área a utilizar y se cortaron los bordes de exterior con la herramienta Crop del menú Edit. Finalmente en la barra Process se eligió la opción FFT (transformada rápida de Fourier), produciéndose los esquemas mostrados en la siguiente imagen.

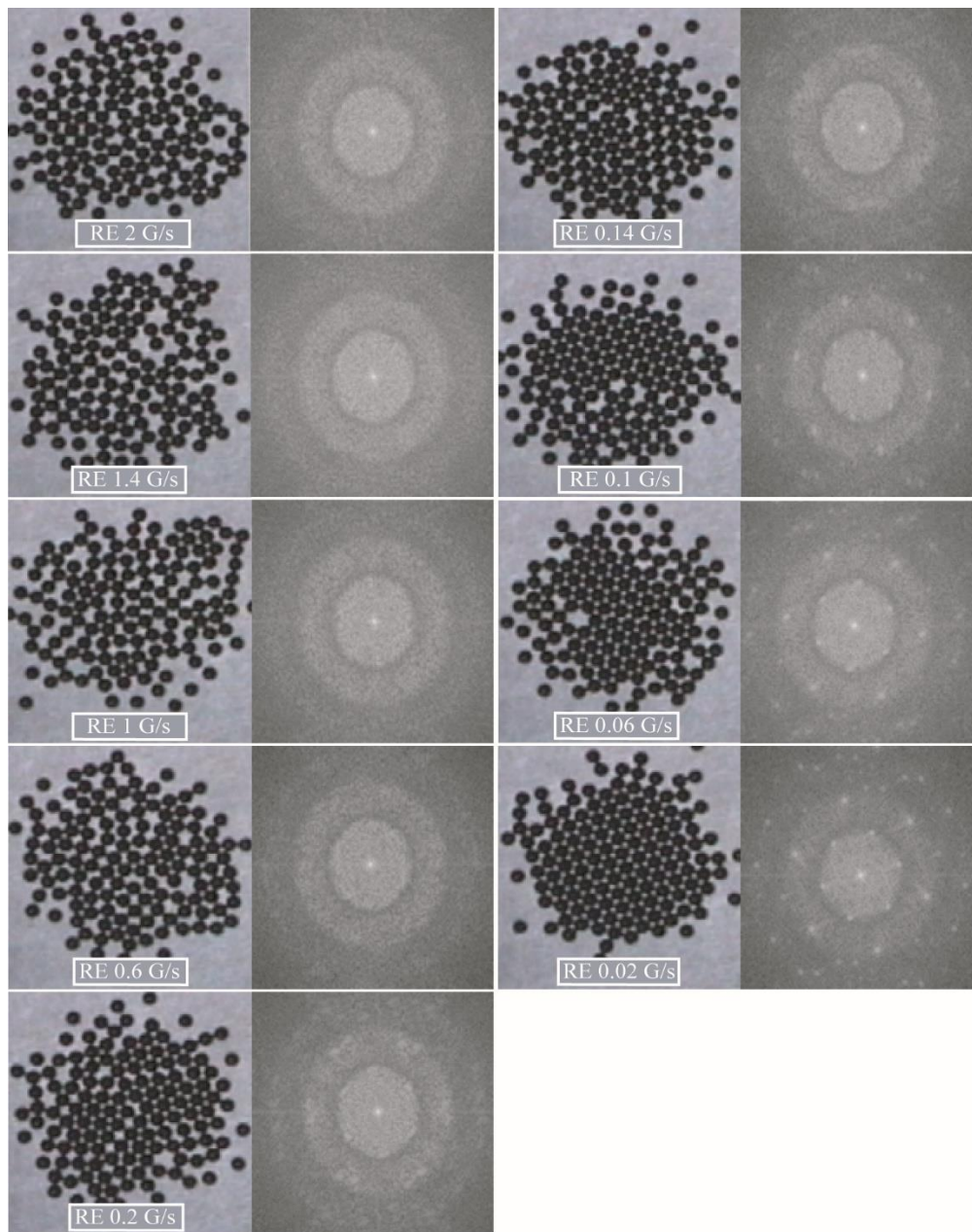


Figura 2.4: Evolución del experimento a diferentes razones de enfriamiento (RE), con su respectivo patrón de Transformada Fourier.

II. 3 ANÁLISIS DE DIÁMETRO EFECTIVO A PARTIR DEL USO DE VARIANZA

Así también se determinó el diámetro efectivo que fue definido a partir de las estructuras formadas por las partículas a diferentes rapidezces de enfriamiento. Para ello se emplean las coordenadas de las partículas, con ellas se realiza el análisis de varianza² en X y en Y de cada una de las series experimentales. El cálculo se realizó con el Plugin Moment Calculator (perteneciente al software ImageJ), posteriormente se obtuvo 4σ que es equivalente al diámetro efectivo de la estructura, deducido a través de la raíz de la suma de los datos en X y Y multiplicado por 4.

El siguiente gráfico (figura 2.5) muestra la disminución del diámetro estructural. Mientras el sistema está en un estado fluido, hay cambios en el diámetro efectivo por el movimiento irregular que describen las partículas. En la etapa final cuando el sistema es sólido (debido al enfriamiento), ya no hay cambios. Se observa que el diámetro total final depende de la rapidez de enfriamiento, mientras más lento el enfriamiento este es más pequeño. El límite inferior del diámetro es cuando las partículas forman un arreglo cristalino hexagonal compacto.

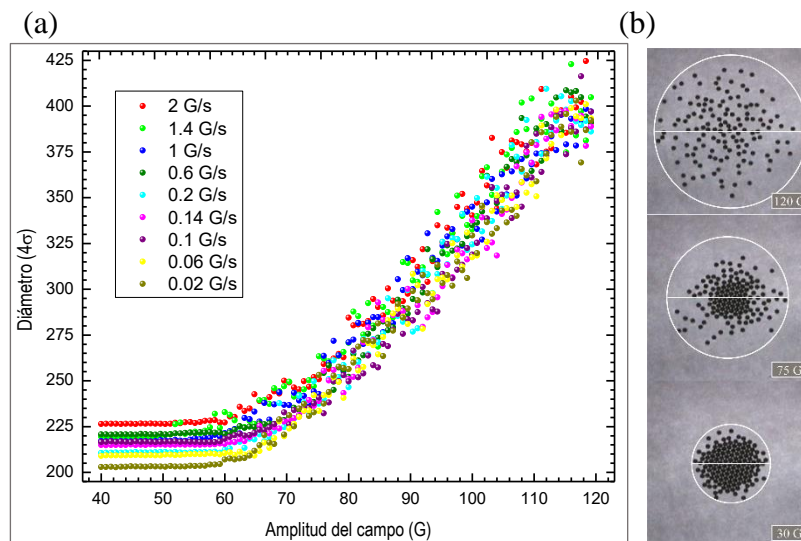


Figura 2.5: (a) Evolución del diámetro efectivo a diferentes rapidezces de enfriamiento, (b) diámetro estructural analizado en la etapa inicial, intermedia y final del experimento.

² El análisis de varianza es un método estadístico para comparar dos o más medidas obtenidas a partir de datos experimentales (Santana Robles , 2007).

II.4 POLÍGONOS DE VORONOI

Los polígonos de Voronoi también llamados diagramas de Voronoi son formaciones geométricas que proveen información acerca de los vecinos más cercanos, que en el caso del modelo presentado definen el área que ocupan las estructuras formadas a partir de las diferentes rapidezces de enfriamiento experimentadas. Esto permite diferenciar entre las distintas fases pertenecientes a un gas, líquido, vidrio o cristal. Asimismo, se puede seguir la evolución estructural del sistema a través del tiempo. Se determinaron inicialmente los polígonos de Voronoi extrayendo 100 imágenes de cada una de las secuencias de los videos resultantes del experimento.

-El procedimiento inicia con la limpieza de las imágenes a través de ImageJ, para ello se abre la secuencia de cuadros a analizar a través del menú File>Import>Image sequence, con la herramienta *Oval* se elige la sección a examinar excluyéndose los bordes del exterior, se creará una máscara seleccionando Edit>Selection>Create mask después seleccionar Process>Image calculator donde se revelan las imágenes sin márgenes externos, nuevamente en el menú Process se elige Binary > Make Binary en este punto el fondo es completamente blanco y las partículas se muestran como puntos negros.

-Para obtener los diagramas de Voronoi seleccionar Process>Binary se da click en la opción Voronoi que se encarga de realizar todo el proceso necesario para originar los diagramas, aquí las secuencias de imágenes aparecen con excedente de brillo así que para ajustarlo se acude al menú Image>Adjust>Threshold en donde se moverán las barras hasta obtener el fondo negro y los polígonos en color blanco.

-La información calculada en cuanto a las propiedades de los poliedros se obtiene yendo Analyze>Analyze Particles, se indica el tamaño de partícula y la circularidad; en Show seleccionar Masks. Marcar las casillas Display results, Clear results, Summarize y Exclude on edges, y pulsar OK. Aquí aparece una base de datos con todas las mediciones realizadas por cada cuadro de la secuencia analizada. Toda esta información permitirá obtener las gráficas correspondientes sobre el área de los polígonos.

En la figura 2.5 (a) se muestra el análisis de la progresión del área de Voronoi, proveniente de las 9 secuencias de videos, en donde se graficó el área de los polígonos contra la amplitud del campo. En contraste se colocó un esquema del lado derecho (fig. 2.5 b) con la superposición de los polígonos de Voronoi sobre las partículas, con la finalidad de analizar la evolución estructural del sistema por medio de la forma de los poliedros de Voronoi a tres temperaturas distintas durante el enfriamiento.

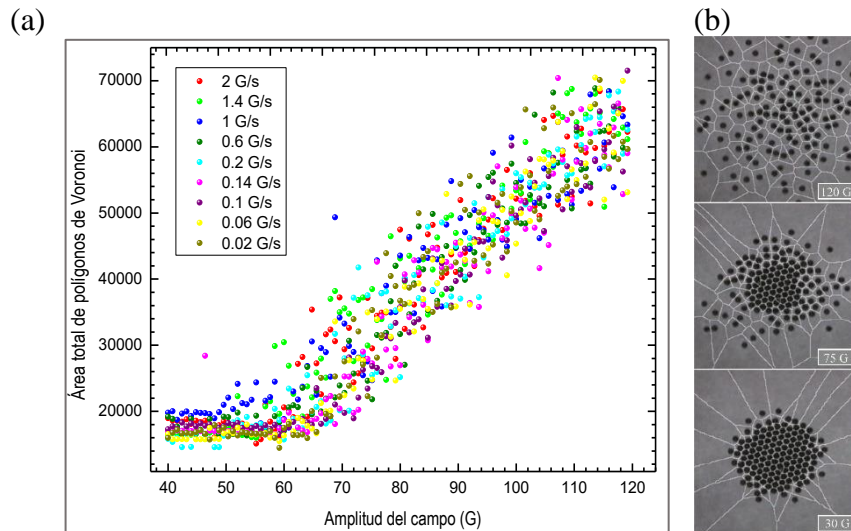


Figura 2.5: (a) Disminución de área de los polígonos de Voronoi a diferentes razones de enfriamiento (b) superposición de estructuras y polígonos resultantes de la etapa inicial, intermedia y final del ensayo, a una razón de enfriamiento de 0.02 G/s.

Como se aprecia en el esquema anterior, para tiempos rápidos de enfriamiento la distribución de las áreas de los polígonos de Voronoi abarca una amplia gama de valores, esto significa que los polígonos son irregulares y que el área ocupada por las partículas es mayor. A medida que se prolonga el tiempo de enfriamiento, los polígonos son más pequeños y la distribución se hace más estrecha, indicando la presencia de homogeneidad. No obstante, la tendencia general no es muy clara.

Para obtener información más precisa sobre el progreso estructural del sistema por medio de la teselación de Voronoi, se hizo un análisis de datos promedios obtenidos a partir de ventanas temporales de 100 imágenes (cada una) de todos los enfriamientos, las cuales se tomaron a 10 temperaturas diferentes es decir a 10 intensidades del campo magnético. El procedimiento fue el mismo que el anterior, pero en este caso fue para cada una de las ventanas temporales.

La figura 2.6 del arreglo inicial y final de las partículas, muestra polígonos irregulares y de mayor tamaño al comienzo del experimento y para el enfriamiento más rápido. Sin embargo, mientras que la razón de enfriamiento era menor y la dinámica de las partículas disminuía, los poliedros presentaron una reducción de área y mayor uniformidad morfológica.

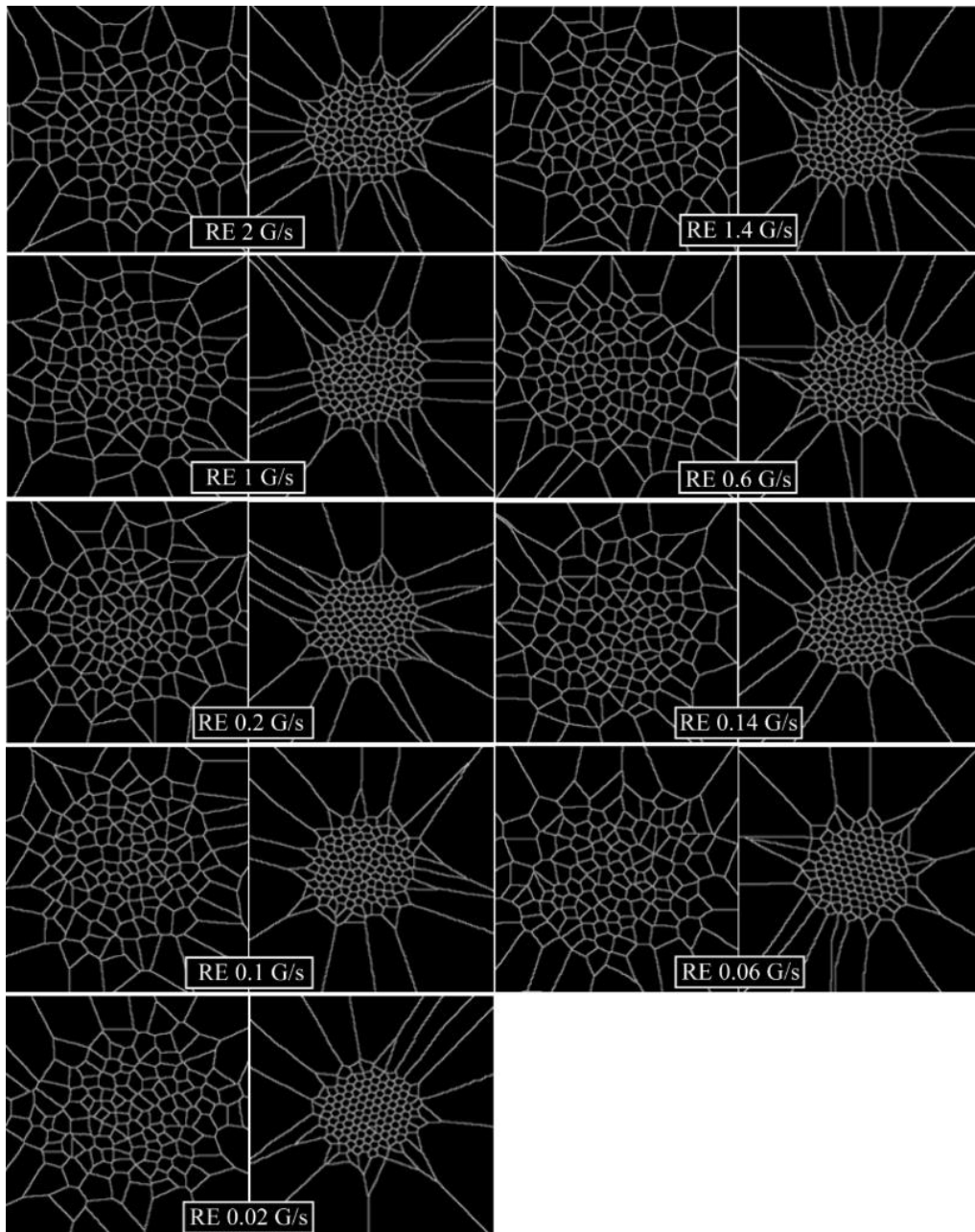
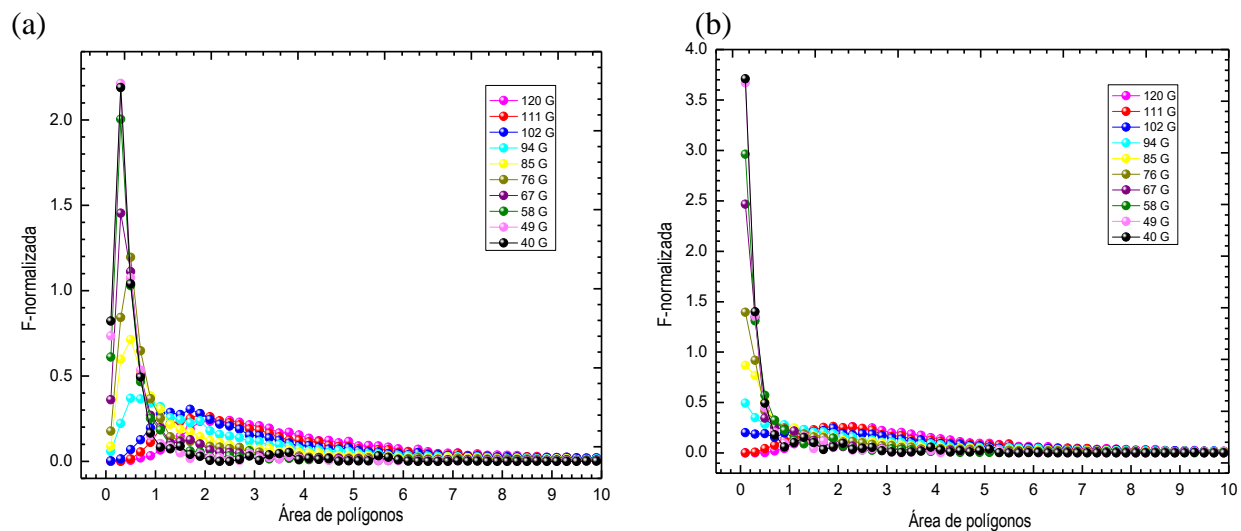


Fig. 2.6: Polígonos de Voronoi a diferentes razones de enfriamiento (RE), al inicio y final del enfriamiento.

La figura 2.7 (a, b y c) referida a las etapa inicial, intermedia y final muestra la distribución del área libre de Voronoi definida por la relación $VA - VA_{hex}$ (área de los polígonos de Voronoi menos el área hexagonal de los mismos), en donde la frecuencia fue normalizada a la unidad. Se puede observar que cuando el sistema está sobre la temperatura más alta los polígonos exhiben un amplio rango de valores, en cambio, si la temperatura disminuye el área se hace más uniforme es decir la distribución se estrecha.

La posición del pico principal se inclina hacia valores más altos en el eje de frecuencia a medida que se da una disminución de temperatura, alcanzándose valores de 2.21 con RE-2 G/s en el enfriamiento más rápido, una frecuencia de 3.66 con RE-0.2 G/s en los tiempos intermedios y 4.37 con RE-0.02 G/s durante el enfriamiento más prolongado. Según este procedimiento, se puede observar una tendencia general clara donde a mayor tiempo de enfriamiento el orden de las partículas es más evidente. Para el caso del enfriamiento más lento (0.02 G/s) se logró una estructura hexagonal compacta propia de un cristal.

Finalmente se realizó una comparación del área final de los diagramas de Voronoi correspondientes a las 9 razones de enfriamiento y se llegó una importante conclusión, a medida que el tiempo de enfriamiento se prolongaba la intensidad de los picos era mayor, es decir los poliedros presentaban homogeneidad. Esto significa que el sistema ha cristalizado (figura 2.7 d).



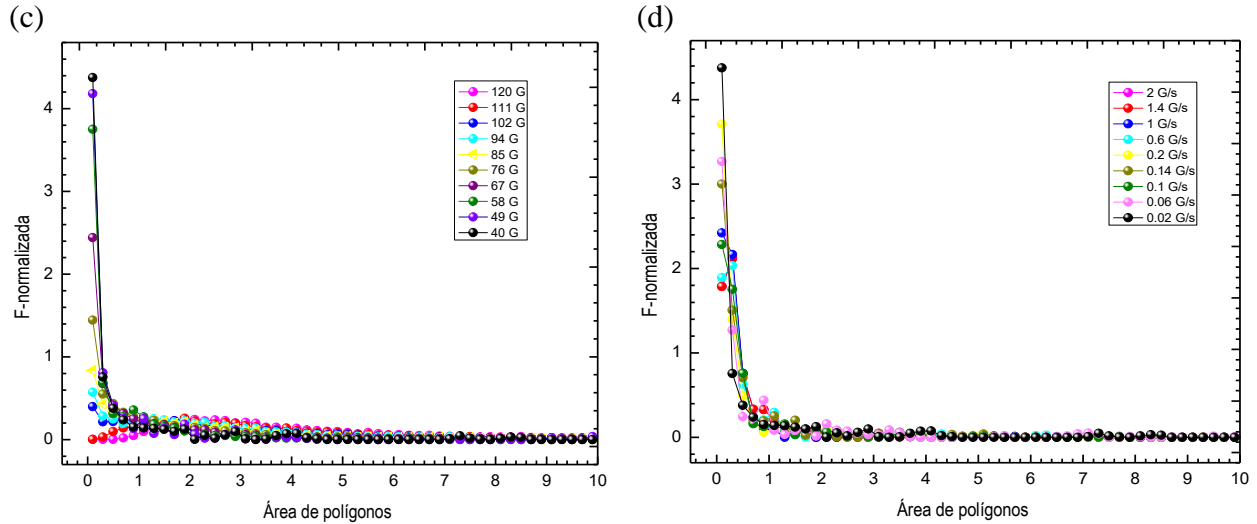


Figura 2.7: Histogramas del área de polígonos de Voronoi para tres razones de enfriamiento (RE), (a) RE-2 G/s. (b) RE-0.2. y (c) RE-0.02 G/s; cada línea pertenece a una específica intensidad del campo magnético. (d) Comparación de área final de diagramas de Voronoi con distintas RE.

En estudios anteriores de este tipo se encontró que la distribución del área libre individual de Voronoi estaba muy bien ajustada por la distribución gamma de dos parámetros $f(x) = \frac{\beta^{-\alpha}}{\tau(\alpha)} x^{\alpha-1} e^{-\frac{x}{\beta}}$ que es una distribución de probabilidad continua adecuada para modelar el comportamiento de variables aleatorias en el que está involucrado el tiempo, donde α es el llamado factor de regularidad el cuál es usado como una medida del parámetro de orden estructural. Se espera que este parámetro aumente significativamente en función de la disminución de la temperatura, indicando mayor regularidad en el sistema (Moctezuma, Arauz-Lara, & Donado, 2018).

Para realizar el ajuste de la función gamma se utilizó *OriginPro8* que es un software de creación de gráficos y análisis estadístico de datos, ampliamente utilizado en estudios científicos. En este caso se utilizaron las gráficas del área de los polígonos de Voronoi, sobre las curvas obtenidas se realizó el ajuste. Se eligió el menú Analysis>Fitting>No Lineal Fitting, se introdujo la fórmula de la distribución y se aplicó. El siguiente gráfico (fig. 2.8) ejemplifica el proceso de ajuste en las curvas del área de los diagramas de Voronoi, la línea roja corresponde a la distribución gamma, que deriva en un acoplamiento muy cercano a la curvilínea original. En el recuadro se expone la ecuación de la distribución, y aparecen los valores deducidos a partir de esta, de los cuales se empleará el denotado con la letra “A” que corresponde al factor de regularidad.

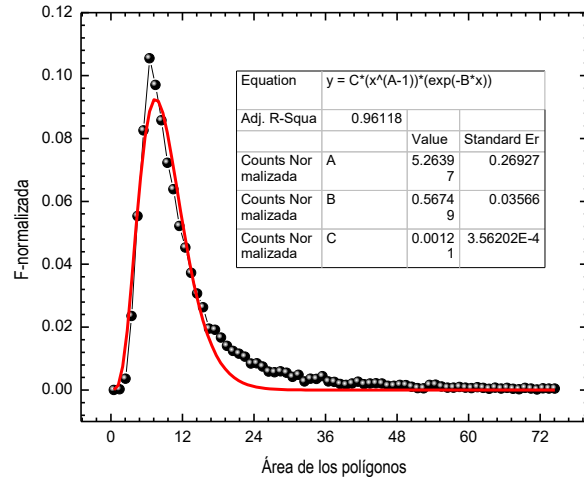


Fig. 2.8: Ajuste de distribución gamma, sobre el área de los polígonos de Voronoi del comienzo del experimento con una razón de enfriamiento de 0.02 G/s.

De la implementación de la función gamma se obtuvo α (factor de regularidad) que fue graficado contra la amplitud del campo magnético. Según los datos obtenidos, el sistema describe un comportamiento distinto al pronosticado, al inicio del experimento (120 G) los valores son muy similares entre sí, pero al ir disminuyendo el campo magnético el factor de regularidad también disminuyó. Esta tendencia se observa (figura 2.9) entre el enfriamiento más rápido 2 G/s con un valor de 3,64 y el más lento de 0.02 G/s con un valor de -0.46. Aunque no se consigue un aumento del factor de regularidad con la disminución de temperatura como se esperaba, si se observan cambios que podrían indicar una transición.

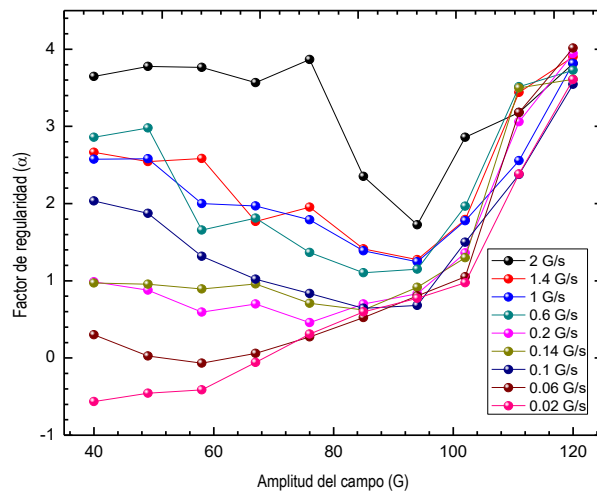


Figura 2.9: Factor de regularidad (ajuste de distribución gamma) a diferentes rapidezces de enfriamiento.

II.5 DESPLAZAMIENTO CUADRÁTICO MEDIO

El desplazamiento cuadrático medio (DCM) es una de las magnitudes más utilizadas para determinar el comportamiento difusivo de las partículas con movimiento Browniano. De esta cantidad es posible obtener el coeficiente de difusión, a través de un cuarto de la pendiente del DCM que es calculado a partir de las trayectorias que describen las partículas.

Las trayectorias fueron obtenidas con el software ImageJ, el procedimiento es el siguiente:

-Se abre el programa y se elige la secuencia de imágenes a analizar, para después realizar la limpieza que excluye los bordes exteriores, este proceso se ha detallado en el apartado anterior.

-Posteriormente elegir el menú Analyze>Analyze Particles colocando el tamaño de píxel cuadrado (de 0-100 en este caso) para descartar todos los demás, en este mismo recuadro hacer click sobre las casillas Display Results, Clear Results, Summarize, Add to Manager y Exclude on Edges y por último pulsar Ok, aparece un panel denominado Process Stack donde pregunta si se quiere realizar el análisis en toda la secuencia, dar una respuesta afirmativa. Se obtendrán dos tablas, la primera con información de cada una de las partículas sobre área, perímetro, ángulo y posición de estas en X y Y, y la segunda contiene todas estas propiedades, pero resumidas por cada cuadro.

-En el menú Plugins elegir Mosaic>Particle Tracker 2D/3D, en la siguiente ventana que dice Data dimensión dar que no, aparecerá un nuevo recuadro donde se colocan los parámetros necesarios sobre las casillas Radius (6), Cutoff (0), Per/Abs (0.1), LinkRange (1), Displacement (20), se marca Absolute y pulsar sobre Preview detected, aquí las partículas aparecen remarcadas en color rojo y proporciona la cantidad de estas, después dar click en Ok.

-Al terminar el análisis aparece otro recuadro en donde se selecciona All Trajectories to Table que arroja todos los datos sobre las coordenadas de las trayectorias, para visualizar las trayectorias hacer click sobre Visualize All Trajectories, en este punto ya se han obtenido todas las posiciones de las partículas y el proceso ha terminado.

En el siguiente esquema se pueden observar las trayectorias obtenidas después del análisis. Cuando el sistema alcanza la mayor temperatura (fig. 2.10 A) se puede apreciar varias líneas que describen la difusión de las partículas en la superficie. Sin embargo, cuando se llega a la temperatura más baja, la cinética queda suspendida observándose pequeñas líneas y puntos (fig. 2.10 B) pertenecientes a trayectorias confinadas, lo que indica la formación de un sólido.

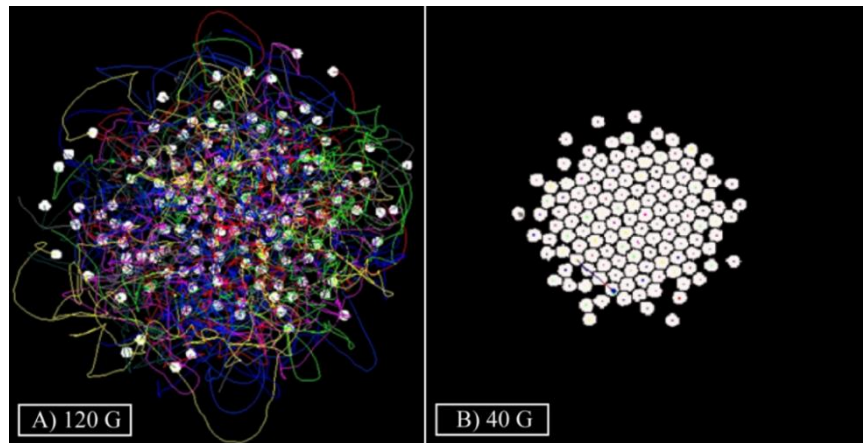


Figura 2.10: Trayectorias descritas por las partículas al inicio y final del enfriamiento (RE-2 G/s).

A partir de las coordenadas obtenidas de las trayectorias descritas por las partículas, fue posible calcular el desplazamiento cuadrático medio (figura 2.11), del cual se espera que a altas temperaturas se obtenga un alto coeficiente de difusión y que al bajar la temperatura exista una disminución de este.

El DCM fue calculado por medio de Code::Blocks que es un entorno de desarrollo integrado de código abierto para realizar una variedad de programas los cuales pueden ser enlazados con distintos compiladores.

El programa compilado funciona de la siguiente manera:

- Lee cada una de las filas de las coordenadas.
- Calcula el número de trayectorias de cada una de las imágenes y el total de estas por todas las secuencias.

-Determina los desplazamientos a diferentes lapsos de tiempo, los eleva al cuadrado y suma todas estas.

-Posteriormente obtiene el promedio de todas ellas, que es en si el desplazamiento cuadrado medio.

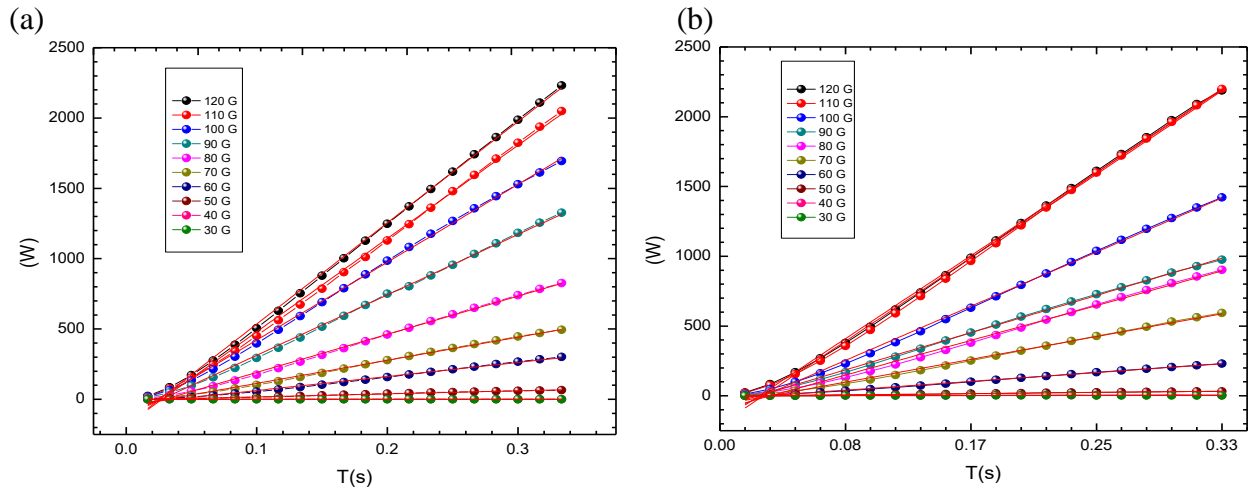


Figura 2.11: Desplazamiento cuadrático medio al inicio (a) y final (b) del enfriamiento, con una RE de 2 G/s.

La figura 2.12 muestra el comportamiento de las curvas $W(t)$ (coeficiente de difusión) contra el tiempo (s), a distintas temperaturas de enfriamiento, que fue calculado con la pendiente del desplazamiento cuadrático medio dividido entre 4. Cada curva corresponde a las 10 ventanas temporales tomadas de las secuencias de imágenes. Se observó que a medida que la temperatura disminuye, los valores $W(t)$ disminuyen. Así mismo, durante la solidificación se observa una disminución de las curvas $W(t)$ con el tiempo, lo que indica que las partículas han adquirido un estado estacionario.

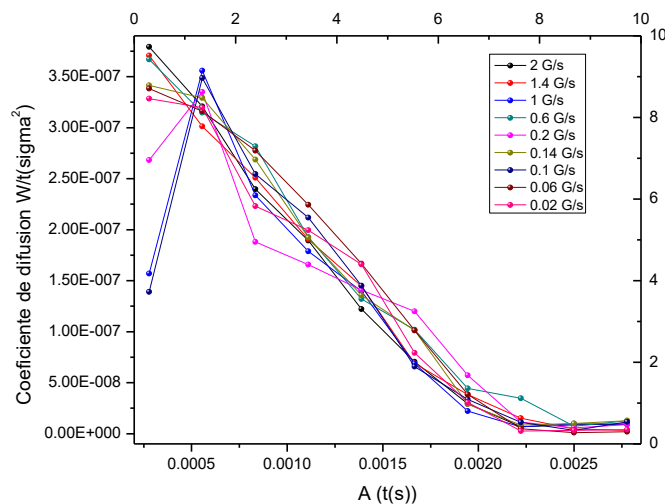


Figura 2.12: Coeficiente de difusión a distintas rapidezces de enfriamiento.

De lo anterior se deduce que la transición de un alta a baja temperatura produce un cambio de un estado altamente difusivo a uno arrestado, donde las partículas consiguen un estado confinado que, dependiendo de la velocidad de enfriamiento, es posible la formación de una estructura desordenada o cristalina. Cabe mencionar que un proceso de agregación desordenada o cristalina ocurre también cuando se tienen partículas disueltas en un líquido que al evaporarse produce cambios similares a la disminución de temperatura.

II.6 DISTRIBUCIÓN RADIAL

La función de distribución radial $g(r)$, en el sistema propuesto describe la probabilidad de encontrar partículas entre la distancia $r + dr$, desde una tomada como referencia (figura 2.13). Para tal efecto se crea un número determinado de circunferencias concéntricas y se calcula el número de partículas existentes en dr , para finalmente obtenerse la media. De esta manera se podrá realizar una caracterización estructural.

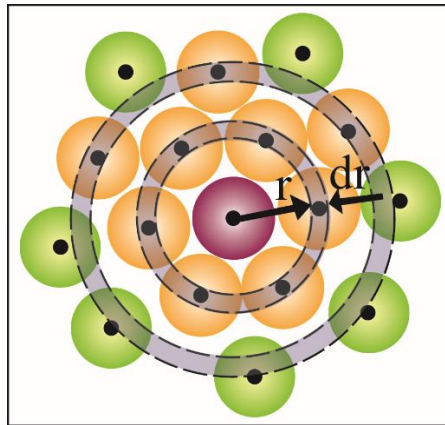


Figura 2.13: Distribución radial $g(r)$, las esferas en color naranja se encuentran sobre la distancia $r + dr$, la rosa es la utilizada como referencia.

Así para estudiar el sistema a partir de la distribución radial se utilizó ImageJ iniciando con la limpieza de las imágenes para dejar libres a las partículas, posteriormente se selecciona rectangularmente la sección a analizar. Mediante la herramienta Crop del menú Edit se recorta la parte a analizar, una vez realizado esto ir al menú Plugins>Radial Distribution Function (previamente debió instalarse ese plugin), cuando se ejecuta todo el proceso se obtiene la $g(r)$.

Los datos obtenidos del proceso son graficados, la figura 2.14 expresa las curvas de $g(r)$ que para el sistema muestra la evolución de un medio fluido al inicio del experimento hacia uno sólido cuando el enfriamiento había concluido. Realizando una comparación de las gráficas de la función de distribución radial se observa que a medida que la temperatura se redujo lentamente se consiguió una configuración de tipo cristalina.

Este fenómeno fue validado por la disposición de las curvas, que para el primer gráfico (2.14 a) son poco marcadas con tendencia lineal indicando la presencia de estados desordenados, en la segunda figura (2.14 b) se observan pozos un tanto más definidos que demuestran la formación de agregados más estables. Pero cuando se llegó al enfriamiento más prolongado (2.14 c) los pozos se hicieron más profundos sugiriendo la formación de estructuras bien ordenadas, es decir se consiguió la cristalización. La última grafica (2.14 d) es una comparación de los valores de distribución radial para las estructuras obtenidas al final del enfriamiento de todas las series del experimento, en ella se exhibió la progresión de curvas poco marcadas a pozos más definidos confirmando la transición de una estructura amorfa a una cristalina.

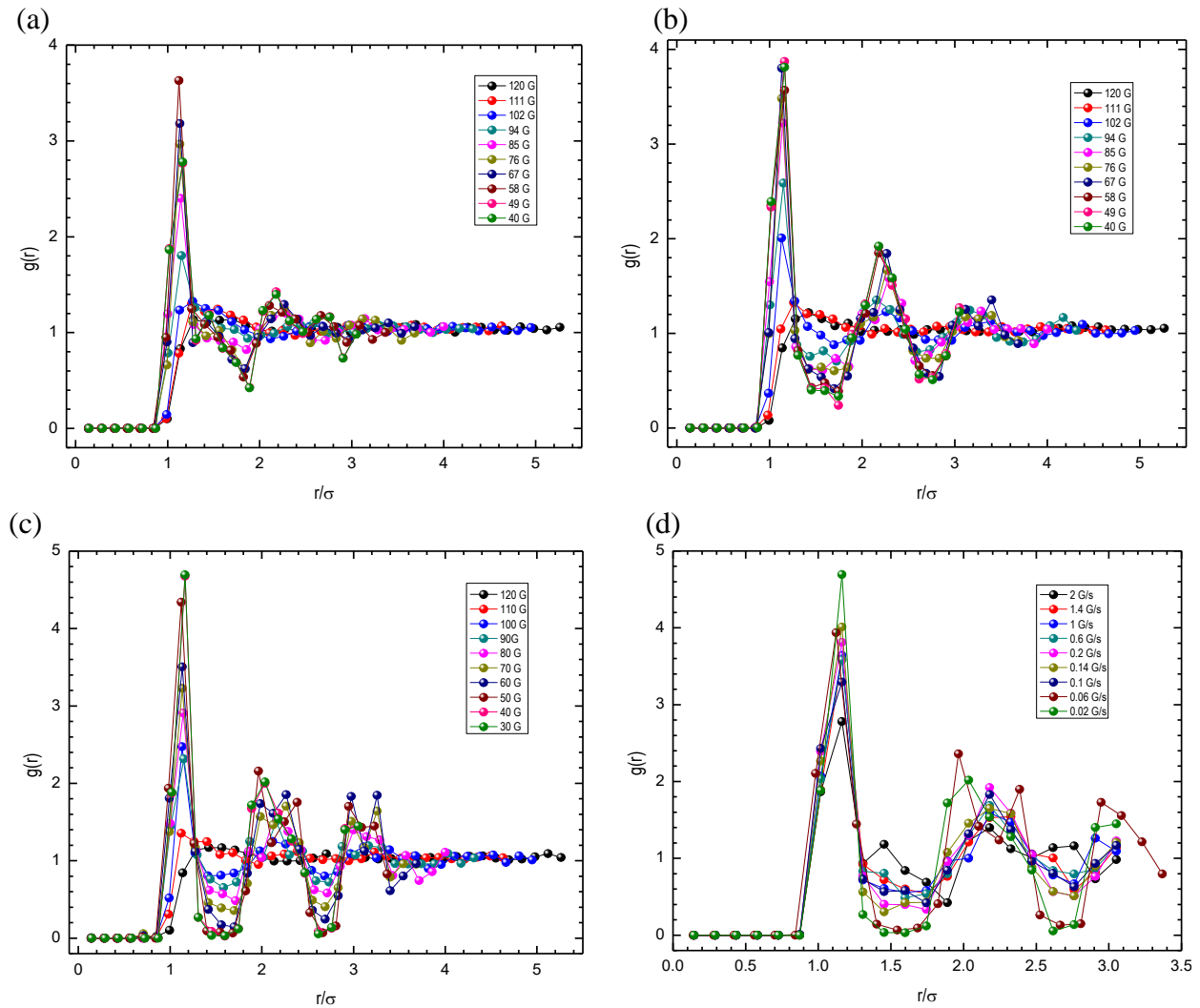


Fig. 2.14: Función de distribución radial $g(r)$ a diferentes rapidezces de enfriamiento, (a) 2 G/s, (b) 0.2 G/s y (c) 0.02 G/s, (d) comparación de $g(r)$ al final del enfriamiento de todas las secuencias.

CAPÍTULO III

EFFECTO DE PERTURBACIONES EXTERNAS EN LA CRISTALIZACIÓN

III.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior, se determinaron las propiedades estructurales y dinámicas de un sistema granular 2D sometido a un campo magnético sinusoidal externo. Se utilizaron análisis estadísticos, como la varianza, polígonos de Voronoi y la función de distribución radial $g(r)$ para caracterizar la homogeneidad espacial de las estructuras formadas por las partículas. Así también se estudió la dinámica de las partículas mediante el desplazamiento cuadrático medio que da origen al coeficiente de difusión, proporcionando información complementaria sobre los cambios ocurridos con la disminución o la rapidez de enfriamiento. Todos estos procedimientos fueron explicados a detalle en la sección correspondiente y de manera gráfica en el apéndice A.

De los resultados obtenidos se determinó que el sistema era apto para la modelación del proceso de cristalización, debido a que las distintas rapidezces de enfriamiento empleadas mostraron la transición de un arreglo desordenado hacia una estructura de tipo cristalina cuando se disminuía la razón de enfriamiento.

Entonces se decidió realizar más ensayos en donde se modificarían las condiciones experimentales para determinar los efectos causados sobre la cristalización. En el segundo experimento se empleó una superficie con menor curvatura que la utilizada en el primero (capítulo 2), para este caso en particular la lente fue de 500 mm (distancia focal) con la finalidad de precisar a qué razón de enfriamiento se daría la cristalización. En el tercero se hizo una combinación de partículas de 2 tamaños (0.7 y 1 mm) para cuantificar la cantidad de las de menor tamaño que obstruían el arreglo periódico. En último y cuarto ensayo se implantaron semillas de 7 y 4 partículas para observar si estas influían en la velocidad del proceso y en la estructura final.

III.2 MODIFICACIÓN DE SUPERFICIE EXPERIMENTAL

Para este experimento se utilizaron 135 partículas de 1 mm las cuales fueron magnetizadas durante 30 minutos, las series iniciaron con una amplitud de 120 G y finalizaron con 30 G. En cuanto a la modificación de la superficie se decidió utilizar una lente de ft 500 mm, con menor curvatura que la utilizada en el primer experimento con una distancia focal de 250 mm. Las razones de enfriamiento empleadas fueron de 2, 0.2, 0.1 0.02, 0.01 y 0.005 G/s, para efecto de análisis de este apartado se utilizaron solo tres: 2 G/s, 0.01 G/s y 0.005 G/s. El objetivo principal fue determinar a qué razón de enfriamiento se propiciaba la cristalización. En la observación directa de los videos se observó que, para conseguir la formación de agregados, era necesario aumentar el tiempo de enfriamiento encontrado durante el primer experimento, el cual fue realmente extenso.

La siguiente imagen muestra la estructura final formada por las partículas, en un tiempo de enfriamiento súbito con una duración de 45 s, intermedio (2.5 hrs.) y el más largo grabado durante 5 horas (fig. 3.1). Cuando la razón de enfriamiento fue de 2 G/s (fig. 3.1 a) las partículas están dispersas sobre la superficie sin orden aparente, en el momento en el que la intensidad del campo fue de 0.01 G/s (fig. 3.1 b) se logró un arreglo compacto hexagonal en el centro de la superficie, pero no en las orillas. Por esta razón se empleó un mayor tiempo de enfriamiento, disminuyendo a 0.005 Gauss por segundo (fig. 3.1 c). Las partículas consiguieron cristalizar de manera más uniforme, aunque pueden observarse dislocaciones, vacancias y partículas dispersas en el exterior. Las secuencias de imágenes se analizaron mediante ventanas temporales de 100 cuadros cada una.

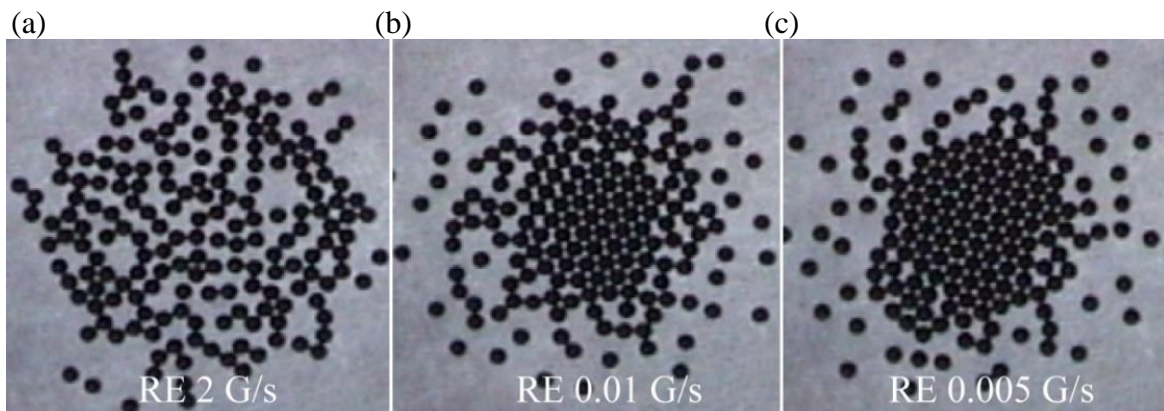


Figura 3.1: Estructura al final del enfriamiento formada por las partículas a una RE de 2, 0.01 y 0.005 G/s (lente de ft 500 mm).

El análisis de las secuencias de imágenes por medio de polígonos de Voronoi determina el grado de uniformidad estructural de las partículas, mediante la medición del área de los diagramas y la forma de éstos. Cuando los polígonos son irregulares la estructura es desordenada como la de un gas o un vidrio, sin embargo, si los poliedros son homogéneos, entonces se trata de una fase cristalina

En la siguiente imagen (fig. 3.2) se muestra que el enfriamiento más rápido de 2 G/s consigue polígonos irregulares y de mayor tamaño. Mientras que al ir aumentando el tiempo (con la disminución de los Gauss por segundo del campo magnético) los polígonos muestran mayor uniformidad en el centro de la superficie, de esta manera cuando la razón de enfriamiento fue de 0.005 G/s los diagramas se hicieron más estrechos y en general se aprecia mayor homogeneidad entre ellos.

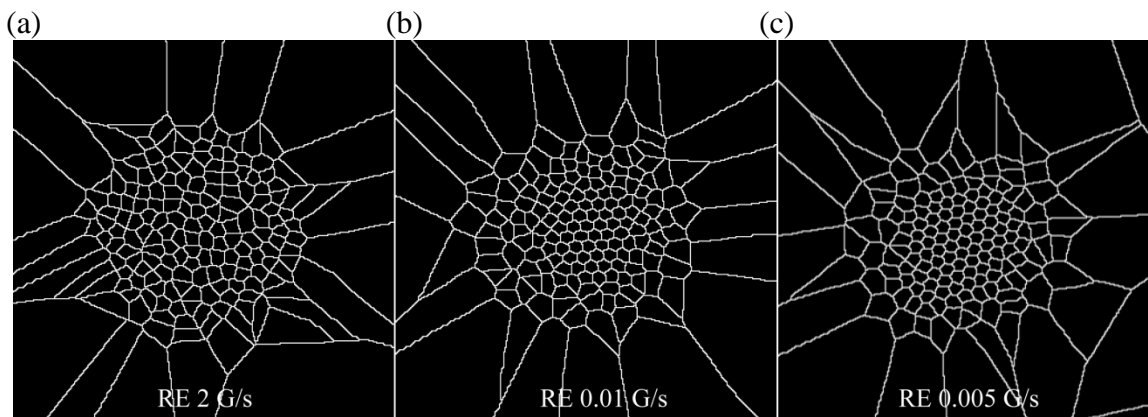


Figura 3.2: Polígonos de Voronoi a 3 diferentes razones de enfriamiento (lente de ft 500mm).

Graficando el área de los poliedros contra la frecuencia normalizada se confirmó lo expuesto en las imágenes anteriores. Cuando las partículas estaban dispersas en la superficie y en movimiento, las curvas demostraron que el área de los polígonos es muy irregular, pero al final del enfriamiento se formaron picos con mayor valor en el eje de la frecuencia (RE-2 G/s). Así al llegar a un tiempo intermedio (RE-0.01 G/s) se consiguieron valores más altos sobre la frecuencia con respecto al tamaño de los diagramas, y los picos desaparecieron debido a la regularidad de la estructura. Pero cuando se llegó al enfriamiento más lento (RE-0.005 G/s) se observó que las distribuciones muestran curvas más definidas y valores más altos en comparación con las gráficas anteriores, ver la figura 3.3.

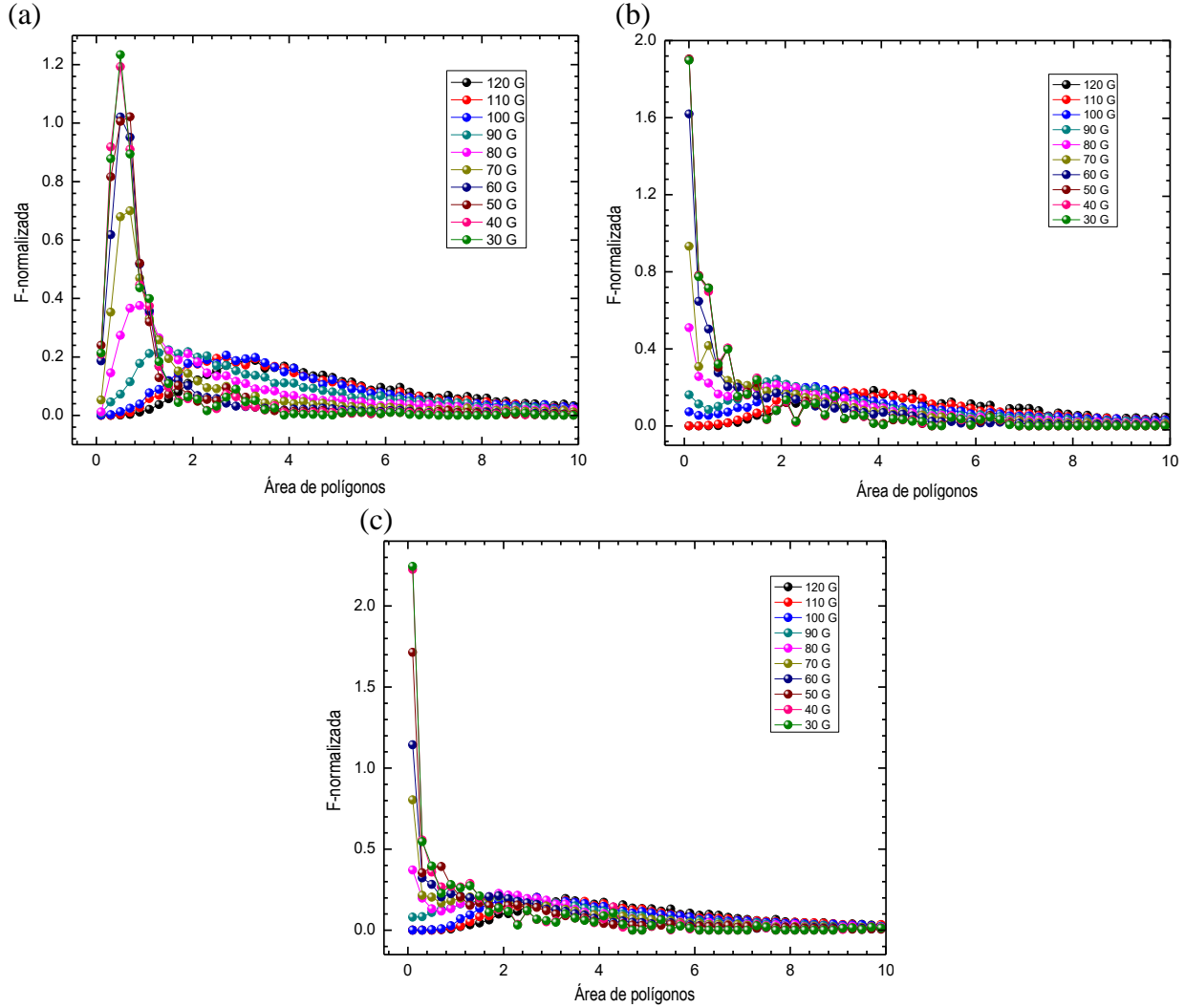


Figura 3.3: Área de polígonos de Voronoi contra frecuencia normalizada empleando una razón de enfriamiento 2 (a), 0.01 (b) y 0.005 (c) G/s (lente de ft 500 mm).

Realizando el ajuste de la distribución gamma de dos parámetros $f(x) = \frac{\beta - \alpha}{\tau(\alpha)} x^{\alpha-1} e^{-\frac{x}{\beta}}$ se encontró el valor de α , que es el llamado factor de regularidad. Se puede observar una tendencia hacia valores menores al aumentar el ordenamiento de la estructura al finalizar el experimento (fig. 3.4).

Esta característica fue observada en el primer experimento, durante el enfriamiento más rápido los valores disminuyen hasta cierto tiempo sin embargo este aumenta con valores similares al inicio. Ahora cuando ya se observan conglomerados la predisposición siempre fue la misma, pasar de valores altos a más bajos (por debajo del cero).

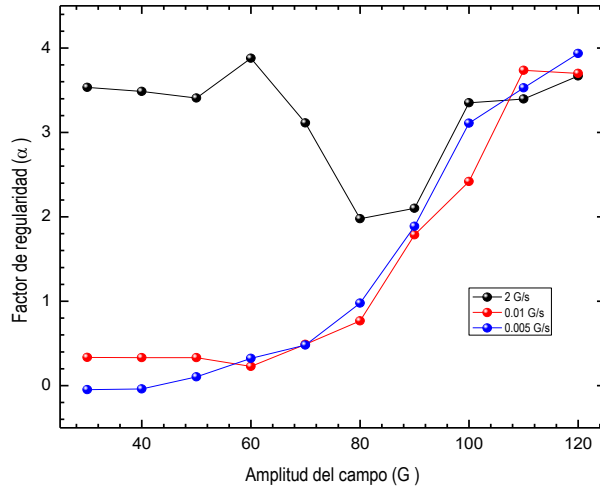
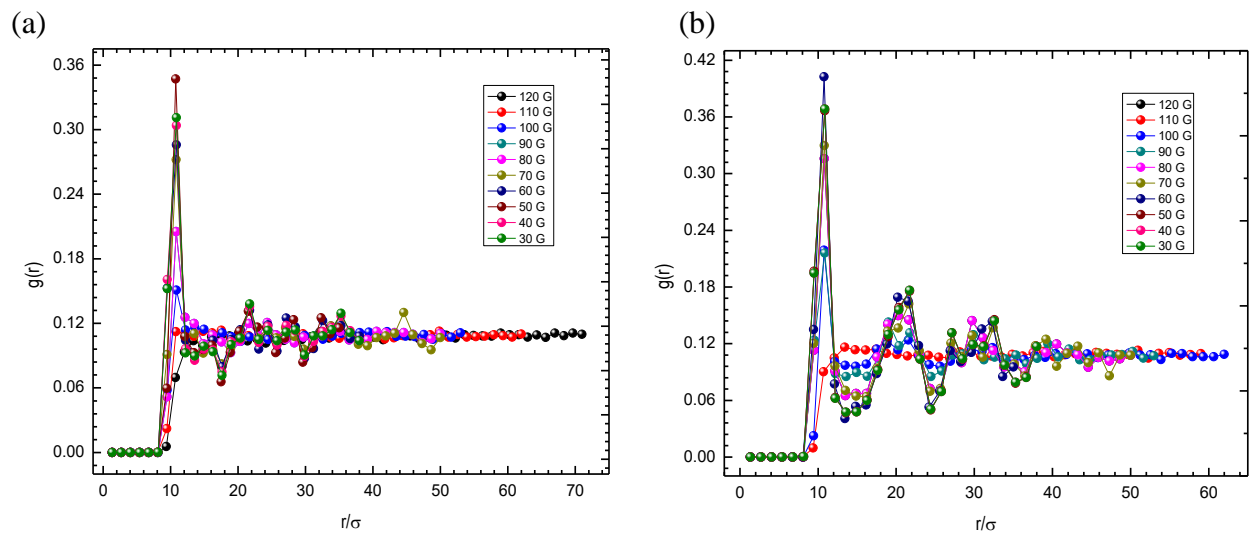


Figura 3.4: Factor de regularidad a 3 diferentes razones de enfriamiento (lente de ft 500 mm).

Los resultados de la distribución radial (figura 3.5) demostraron la presencia de fases parecidas a un gas o líquido al inicio del experimento y de vidrio o cristal cuando este había finalizado. El primer esquema denota un arreglo amorfo debido a un enfriamiento súbito (RE-2 G/s). Mientras que, cuando se utilizó la razón de enfriamiento de 0.01 G/s las curvas mostraron ser más marcadas con pozos profundos que indican la formación de un agregado estable. Ya durante el enfriamiento más prolongado (fig. 3.5 c) se obtuvo un gráfico correspondiente a una transición cristalina, aunque pueden verse picos un tanto irregulares debido a que el sistema no cristalizó completamente.



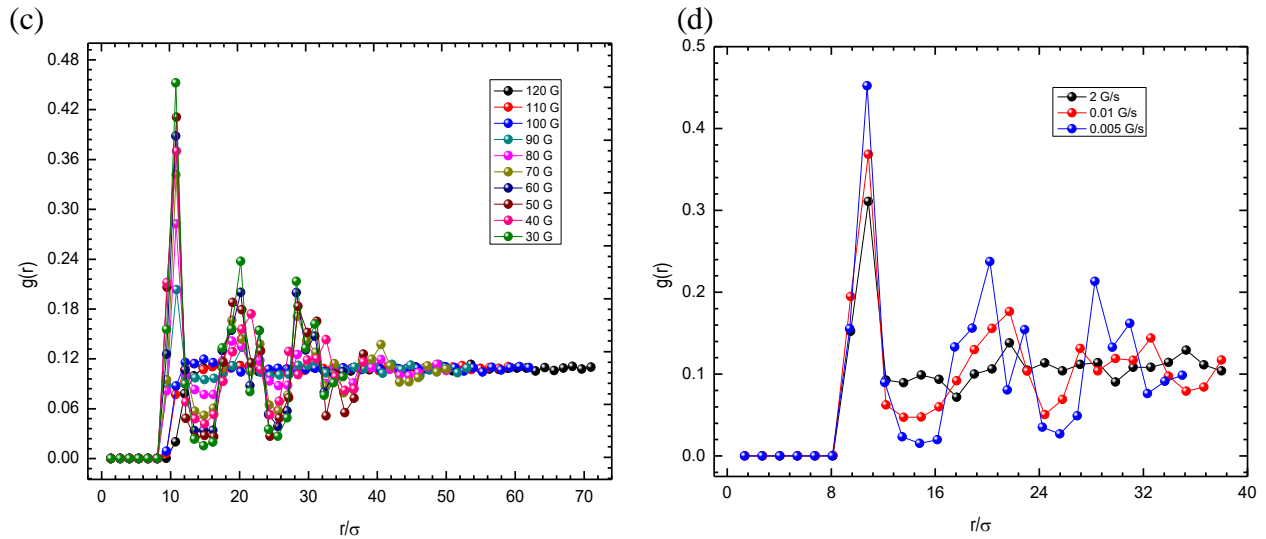


Figura 3.5: Función de distribución radial $g(r)$ correspondiente a los enfriamientos rápido (2 G/s), intermedio (0.01 G/s) y el más lento (de 0.005 G/s). (d) Comparación de $g(r)$ de las estructuras finales en tres distintas razones de enfriamiento.

El último esquema expone las $g(r)$ de las estructuras percibidas al finalizar el experimento (fig. 3.5 d), en donde se exhibe la transición de un sistema desordenado a uno homogéneo. Así la línea negra corresponde al enfriamiento más rápido con una forma propia de un arreglo amorfo, en las siguientes se muestran picos más prolongados referidos a una fase ordenada, no obstante, la línea perteneciente al enfriamiento más lento posee una curvatura más profunda indicando la presencia de una estructura cristalina, con algunas irregularidades debido a que ciertas partículas quedaron dispersas en el exterior.

III.3 MEZCLA DE PARTÍCULAS DE 2 TAMAÑOS DISTINTOS

Este experimento se realizó con una combinación de partículas de 1 mm y de 0.7 mm con la finalidad de determinar, qué cantidad de esferas de menor tamaño obstruirían el arreglo ordenado de las mismas, es decir la cristalización. Se emplearon las condiciones experimentales convencionales, usando la lente de 250 ft, un delta de enfriamiento de 0.02 G/s que fue constante en todos los videos, y se inició con 120 G y finalizó 30 G. En todas las series se utilizaron 80 partículas de 1 mm y las de 0.7 mm se fueron aumentando hasta llegar a 80, lo que significa que en la última serie se empleó un 50% de cada tamaño.

Durante el enfriamiento se observó que las esferas pequeñas eran desplazadas al exterior de la superficie, formándose agregados de corto alcance, pero solo con las que compartían las mismas características. Al enfriarse el sistema las esferas de menor tamaño fueron agregadas a la estructura, aunque estas influyeron en el arreglo, el cual se hizo cada vez más irregular al aumentar la concentración de las partículas de 0.7 mm, lo que derivó en la formación distintos defectos como dislocaciones y vacancias.

En la siguiente imagen se muestran las estructuras obtenidas al final del enfriamiento (fig. 3.6). Cuando se utilizaron solo 5 partículas pequeñas estas no influyeron en el arreglo consiguiéndose uno de tipo compacto, dos de ellas fueron incluidas en el centro de la estructura demostrando un fenómeno interesante: las de mayor tamaño siguieron su configuración regular hexagonal alrededor de la menor. En la siguiente secuencia, la estructura fue menos regular debido a que el aumento de esferas de 0.7 mm influyó en el desplazamiento de las de 1 mm originándose dislocaciones y vacancias. La irregularidad aumentó cuando se emplearon 20 partículas pequeñas las cuales interfirieron en el movimiento de estas impidiendo que se obtuviera un solo agregado con la inclusión de todas las esferas. En las secuencias posteriores la dinámica del sistema fue realmente afectado por las cuentas de menor tamaño, originándose patrones cada vez más amorfos. Esto fue confirmado por los patrones de la transformada de Fourier, incluidos en la imagen en correspondencia con cada formación estructural, en dichos esquemas se exhibe una marcada transición de un ordenamiento de largo alcance, pasando por uno de corto alcance a una estructura totalmente amorfa.

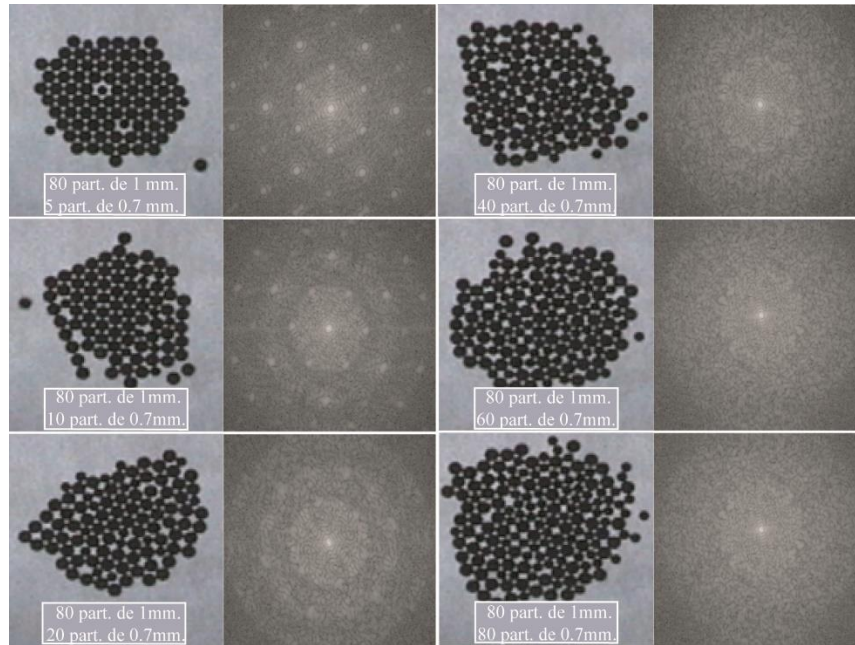


Figura 3.6: Estructura final y transformada de Fourier de combinación de partículas de 1mm y 0.7mm.

Las secuencias de imágenes fueron analizadas mediante polígonos de Voronoi los cuales son una medida de orden estructural. Así como se muestra en la siguiente figura (fig. 3.7) se avanza de polígonos regulares a irregulares. Inicialmente, cuando se agregaron pocas partículas de 0.7 mm no se afectó la estructura, pero si cuando aumento la concentración de éstas, se obtuvieron poliedros cada vez más irregulares y de mayor tamaño.

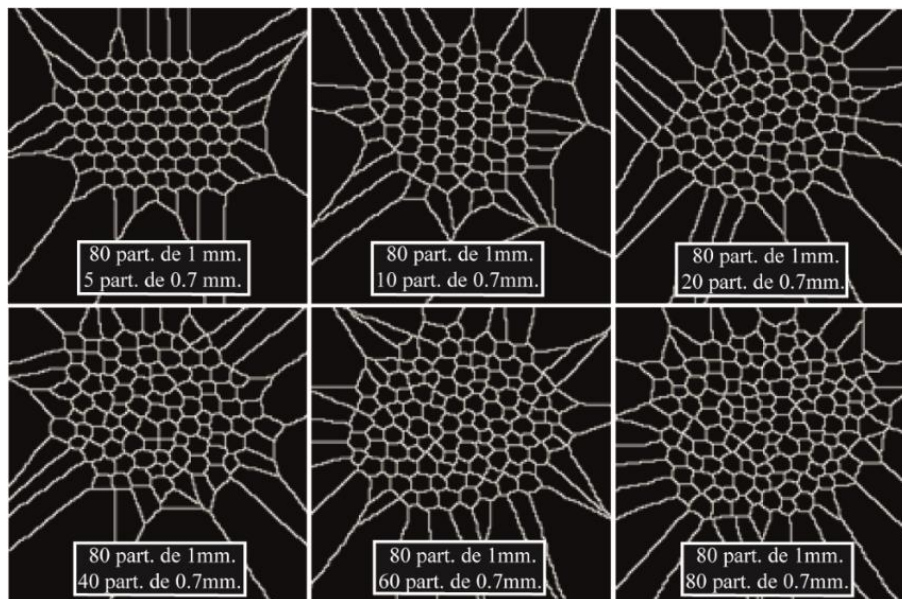


Figura 3.7: Polígonos de Voronoi de las estructuras al final del enfriamiento, resultantes de la combinación de partículas de 1mm y 0.7 mm.

La siguiente gráfica (fig. 3.8) corresponde a las estructuras finales del sistema, la frecuencia (normalizada a la unidad) indica la cantidad de poliedros con área similar. La cual es muy diferente a las obtenidas en experimentos anteriores, ya que en ellas se observaba una tendencia a aumentar los valores sobre la frecuencia mientras se prolongaba el tiempo de enfriamiento, sin embargo, en este caso en particular se observa algo distinto debido a los dos tamaños empleados.

Inicialmente cuando se tienen pocas partículas de 0.7 mm se observa un solo pico con mayor magnitud (línea negra) que va disminuyendo al aumentar la concentración de las de menor tamaño. En el momento en el que se llega a un 20% de las partículas más pequeñas se aprecia un pico extra del lado izquierdo, aunque con menor frecuencia (color azul). Al ir aumentando la cantidad de las esferas pequeñas los picos correspondientes a los diagramas de las esferas de 1mm disminuyen desplazándose hacia la derecha mientras que los otros (de las partículas de 0.7 mm) van aumentando. Este fenómeno se debe a la presencia de partículas de dos tamaños en la superficie y también a la transición de un estado cristalino a uno amorfo, ya que la frecuencia en cuanto a la cantidad de polígonos regulares ha disminuido.

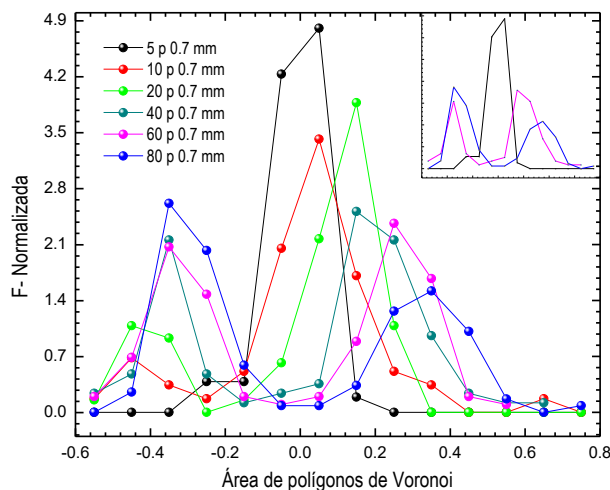


Figura 3.8: Histograma del área de los polígonos de Voronoi obtenidos en la etapa final del enfriamiento, pertenecientes a la mezcla de partículas de 1mm y 0.7mm.

El análisis de distribución radial durante los experimentos en general mostró una evolución de estado gaseoso a uno sólido a medida que la temperatura disminuye.

Ahora bien, realizando una comparación entre las gráficas de función de distribución radial obtenidas a distintas concentraciones de esferas de 0.7 mm (fig. 3.9 a, b, c), se puede observar una disminución en la curvatura de las $g(r)$, debido a que estas interfieren en la dinámica de las partículas provocando defectos en las estructuras finales. Esto es más evidente en el gráfico final (fig. 3.9 d) donde las $g(r)$ (correspondientes a las estructuras al final del enfriamiento) describen la progresión de un orden de largo alcance cuando se emplearon 5 y 10 esferas de 0.7 mm, de uno de corto alcance al usar 20 partículas de menor tamaño, a uno totalmente irregular a partir de 40, donde los picos son menos pronunciados, aunque aún describen la forma correspondiente a una estructura sólida.

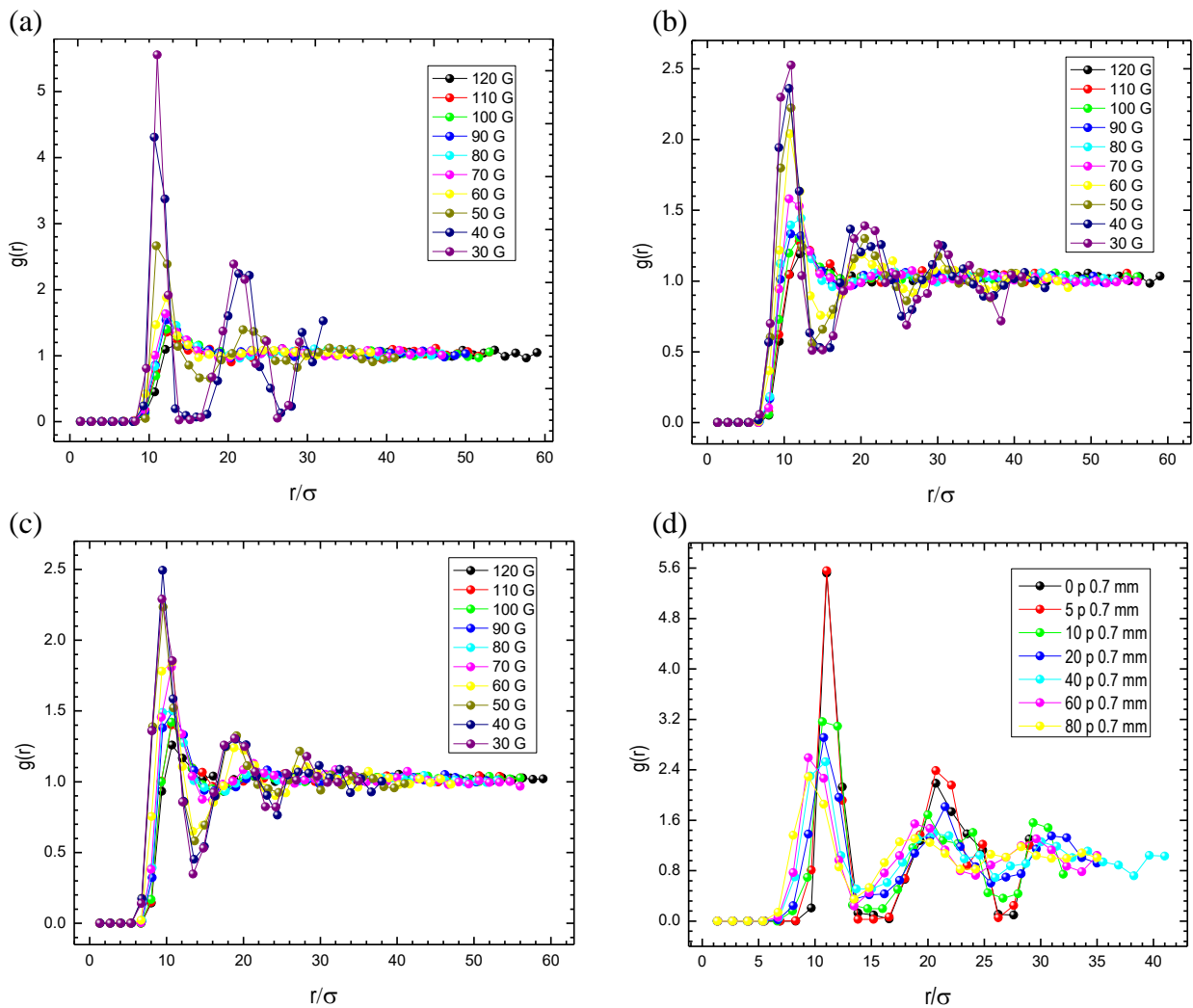


Figura 3.9: Función de distribución radial $g(r)$, (a) 5 partículas de 0.7 mm, (b) 40 partículas de 0.7 mm, (c) 80 partículas de 0.7 mm y (d) estructuras de la etapa final del enfriamiento derivada del aumento en la concentración de esferas pequeñas.

III.4 CRISTALIZACIÓN CON NÚCLEO DE 7 Y 4 PARTÍCULAS

El proceso de cristalización ocurre cuando el enfriamiento es lento y se dan las condiciones necesarias para conseguir un arreglo periódico y ordenado. No obstante, algunas técnicas implementan la “siembra de embriones” en donde colocan semillas ya cristalizadas, consiguiendo que las partículas sigan la estructura inicial y que el proceso se dé más rápida y fácilmente. En el sistema se observa que para lograr la cristalización primero debía formarse un agregado de partículas en el centro de la superficie, el cual debía ser lo suficientemente estable para soportar las colisiones de las partículas circundantes. Entonces se dedujo que si se colocaba un núcleo durante el experimento el tiempo de procesamiento podría ser menor.

Para tal efecto se utilizaron 120 partículas de 1 mm magnetizadas durante 30 minutos. Se usó la lente de ft 250 mm, empleando 5 diferentes rapidezces de enfriamiento, las series iniciaron con 120 G y finalizaron en 30 Gauss. Para este experimento se realizaron 2 núcleos: uno de 4 y otro de 7 partículas de igual tamaño. Las semillas se colocaron en el centro del área de observación donde se originan los agregados iniciales, durante la toma de los videos se observó que estos sufrieron cierto desplazamiento hacia distintas posiciones, debido a los choques entre las partículas por la alta interacción entre ellas. Así también, se advirtió que el tiempo de procesamiento fue mucho menor que el empleado durante un proceso de cristalización convencional (en el modelo).

En la imagen siguiente (fig. 3.10) se realizó una comparación de las estructuras formadas durante los primeros experimentos (capítulo anterior) y las obtenidas con la implantación de los núcleos de 7 y 4 partículas, con el propósito de observar la evolución del sistema en cuanto a la morfología estructural y el tiempo de procesamiento. De manera general se puede ver que la formación de conglomerados se da desde el enfriamiento más rápido (2 G/s), observándose un orden de corto alcance, cuando se aumentó el tiempo de enfriamiento (0.02 G/s) el empaquetamiento fue haciéndose cada vez más uniforme y compacto.

Para el caso de la semilla de 7 partículas se dio un ordenamiento de corto alcance desde la primera serie, el arreglo conseguido fue compacto de tipo hexagonal en donde todas las partículas fueron agregadas a excepción de una vacancia al exterior.

Cuando se utilizó el núcleo de 4 partículas se produjo defectos en el arreglo, originándose dislocaciones en ciertos puntos, aunque en las siguientes capas se siguió con el arreglo de tipo hexagonal. Así también, se observó una disminución en el tiempo de cristalización con la formación de agregados desde el primer enfriamiento.

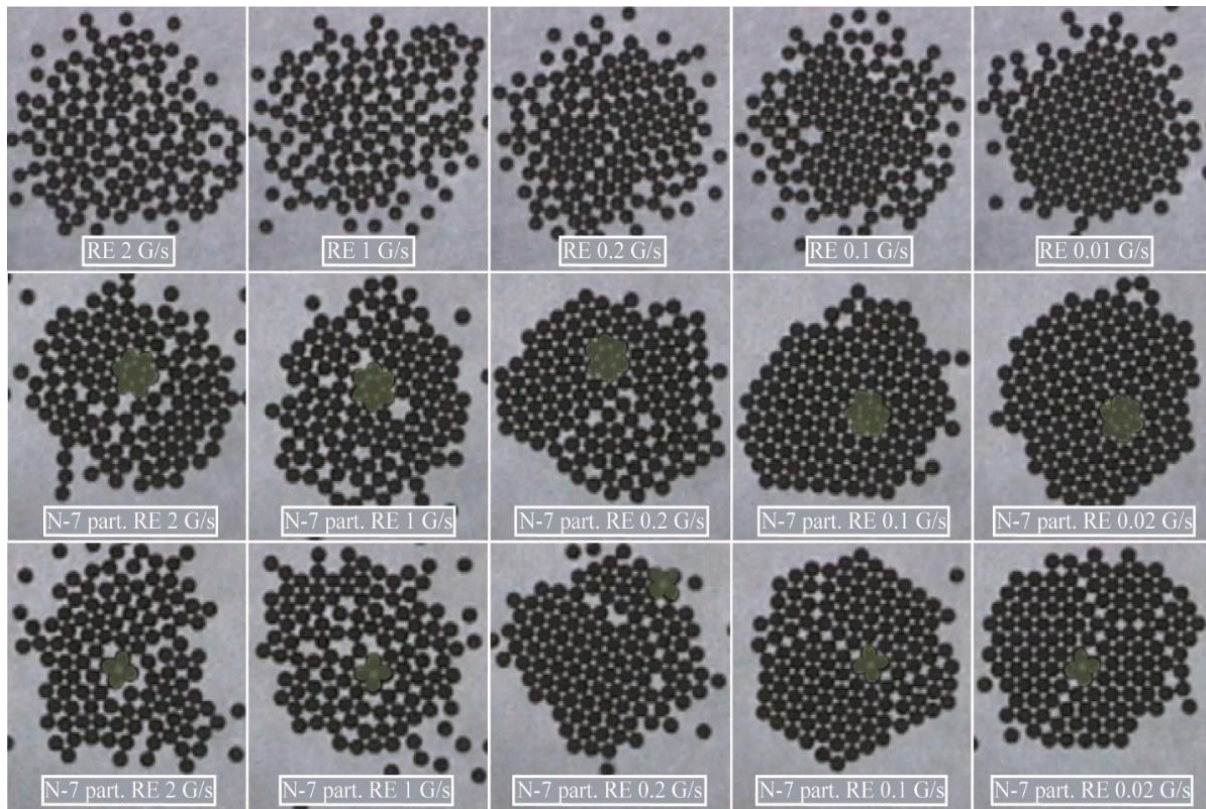


Figura 3.10: Evolución del experimento a diferentes razones de enfriamiento (RE), las estructuras corresponden al final del enfriamiento durante el primer experimento y empleando un núcleo (resaltado) de 7 Y 4 partículas.

La imagen siguiente (fig. 3.11) muestra la comparación de los polígonos de Voronoi obtenidos a diferentes rapidezces de enfriamiento del primer experimento, y con los núcleos de 7 y 4 partículas, los espacios vacíos concéntricos corresponden a los embriones implantados. En ella se puede ver, que cuando se empleó la semilla los polígonos fueron más regulares en comparación con los del experimento convencional, en el caso de la semilla de 7 partículas la regularidad es mayor que para el de 4 partículas.

En general se observa que durante los enfriamientos rápidos la uniformidad en cuanto a la forma y tamaño era muy dispersa, pero al aumentar el tiempo de enfriamiento los poliedros fueron reduciendo su área y regulando su morfología. Aunque es evidente que el núcleo de 4 partículas modifico un tanto la estructura hexagonal compacta, produciéndose dislocaciones en ciertas direcciones, lo que produjo una línea divisoria totalmente recta entre los polígonos.

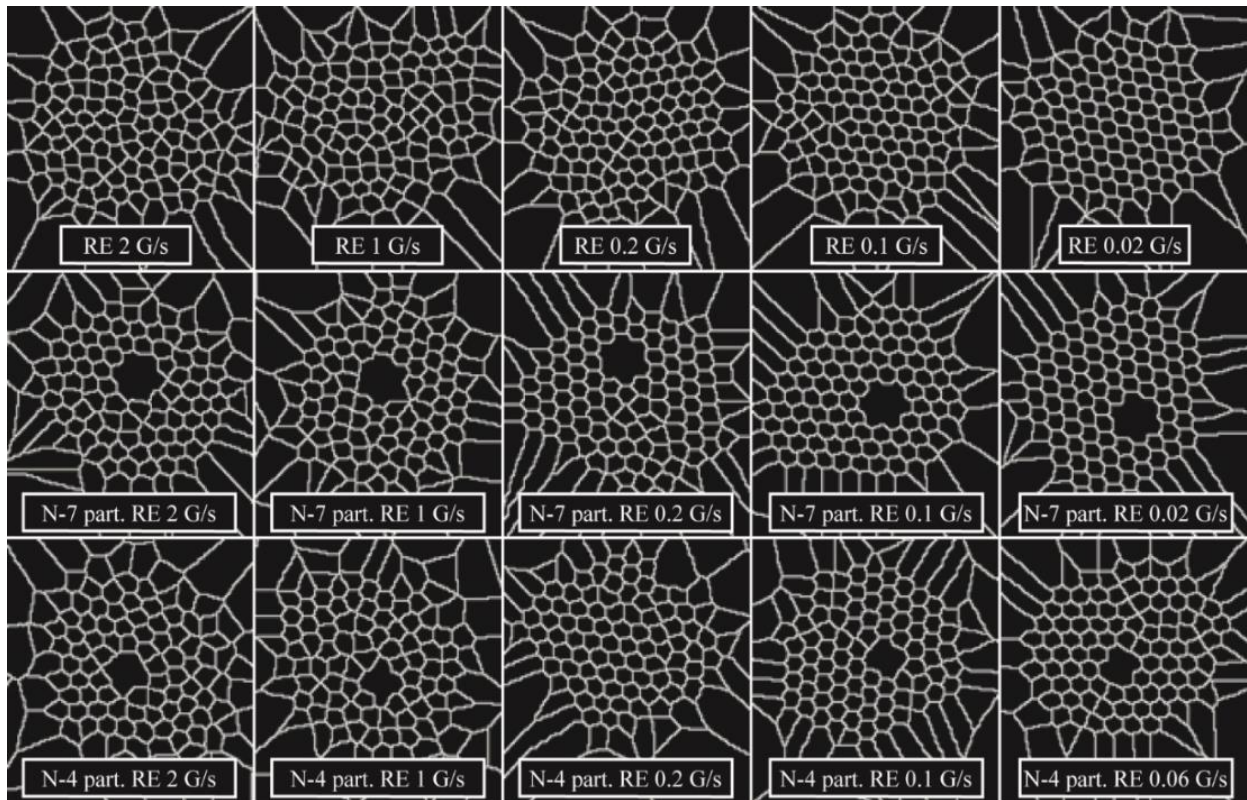


Figura 3.11: Polígonos de Voronoi a diferentes razones de enfriamiento (RE) del primer experimento, y empleando un núcleo de 7 y 4 partículas.

En las gráficas siguientes (fig. 3.12) se compara la frecuencia normalizada contra el área de los poliedros, los puntos iniciales demuestran una variación en el tamaño de los diagramas, mientras aumenta la rapidez de enfriamiento los valores de los picos son mayores en el eje de la frecuencia indicando que el sistema se hace más homogéneo. Así en la gráfica (3.12) la frecuencia es mayor que al siguiente esquema (3.13) que corresponde al núcleo de 4 partículas, en ésta se observa un ligero desplazamiento de los picos, esto debido a que en las estructuras formadas existen dislocaciones.

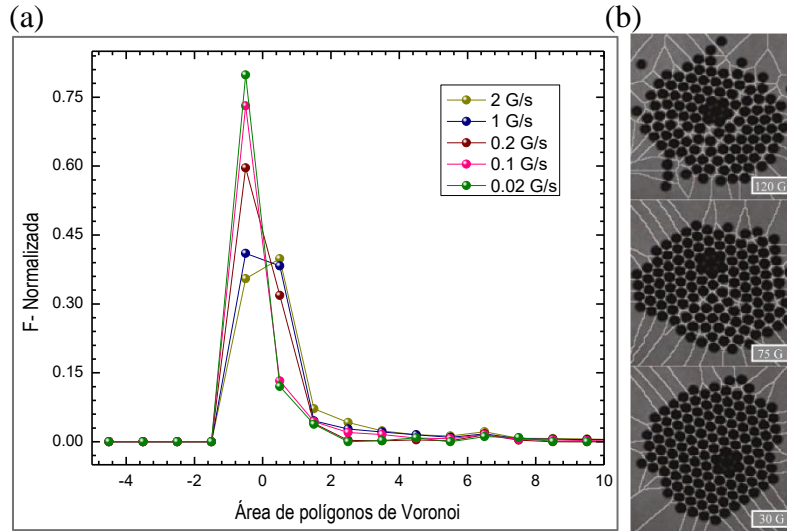


Figura 3.12: (a) Histograma del área de los polígonos de Voronoi a diferentes razones de enfriamiento (RE) empleando un núcleo de 7 partículas, (b) superposición de los polígonos de Voronoi en las estructuras obtenidas a tres temperaturas experimentadas.

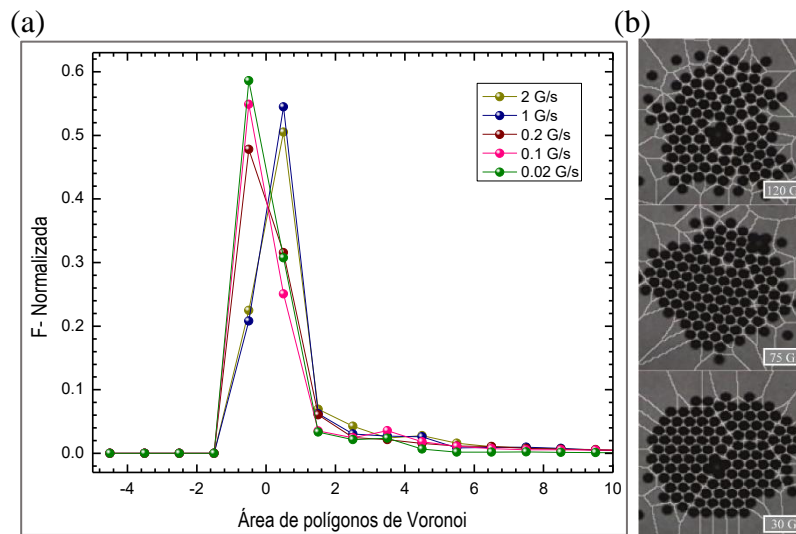


Figura 3.13: (a) Histograma del área de los polígonos de Voronoi a diferentes razones de enfriamiento (RE) empleando un núcleo de 4 partículas, (b) superposición de los polígonos de Voronoi en las estructuras obtenidas a tres temperaturas experimentadas.

Los resultados de la $g(r)$ de la estructura al final de los enfriamientos demuestran la evolución de una estructura con ordenamiento de corto alcance a un sistema completamente cristalino. En este caso las curvas no exhiben mucha variación en su forma debido a que los conglomerados suceden más rápidamente con la siembra de los núcleos. Aunque los pozos son más evidentes del lado izquierdo en la gráfica 3.14 (a) que en el esquema de 4 partículas ya que en este no se dio la cristalización completa.

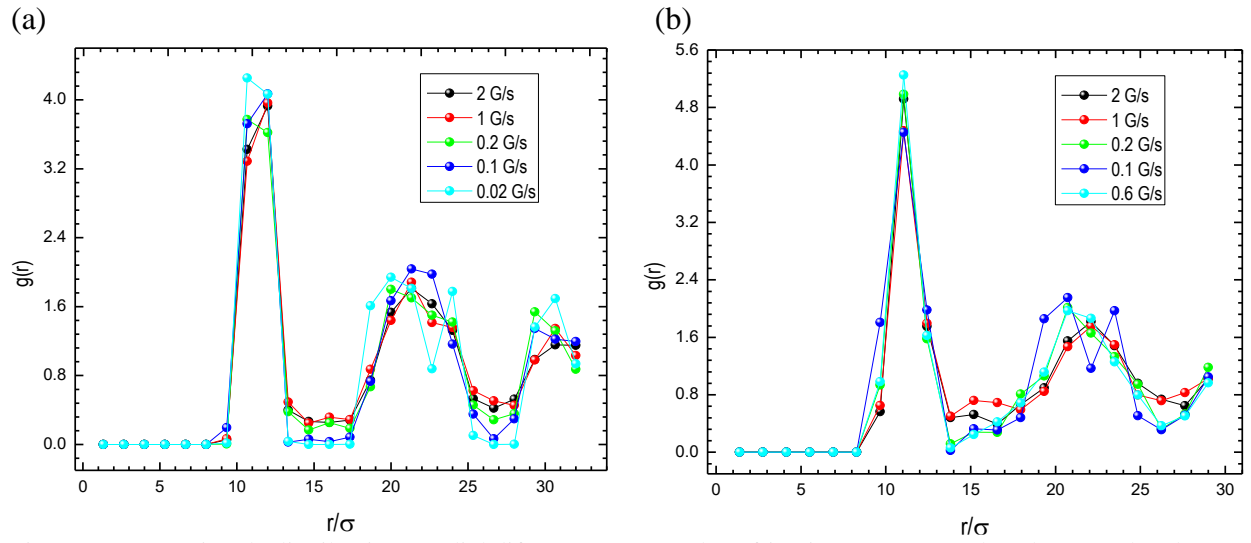


Figura 3.14: Función de distribución a radial diferentes razones de enfriamiento (RE), empleando un núcleo de 7 (a) y 4 (b) partículas.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se estudió un modelo de cristalización basado en un sistema granular no vibrado, bajo un campo magnético sinusoidal vertical, en el cual las partículas describen movimientos aleatorios similares a los de las partículas brownianas. Las propiedades dinámicas y estructurales del sistema pueden controlarse mediante la variación de la magnitud del campo magnético (análogo a la temperatura) y la superficie donde se colocan las partículas. El campo externo dependiente del tiempo produce interacciones atractivas y repulsivas induciendo a un comportamiento complejo que varía conforme a la razón de enfriamiento, las partículas ruedan en la superficie en diferentes direcciones, sufren colisiones y en algún punto forman grupos de diferentes tamaños. Cuando el enfriamiento es rápido se forman pequeños agregados poco estables, pero a medida que se aumenta el tiempo, la dinámica del sistema se vuelve más lenta, entonces en estas condiciones se puede lograr un solo conglomerado que incluye todas las partículas.

Al realizar los experimentos se observó que, al disminuir la magnitud del campo el sistema produjo un proceso de enfriamiento que originó distintos fenómenos. Las estructuras desordenadas fueron provocadas por enfriamientos súbitos, pero a medida que el tiempo se prolongó las partículas consiguieron arreglarse de manera regular. Así que empleando diferentes razones de enfriamiento se llegó a la formación de distintas estructuras parecidas a un gas, líquido, vidrio o a un cristal (objetivo principal del presente trabajo). Al cambiar las condiciones experimentales se pudieron analizar algunas variaciones del proceso de cristalización.

Modificando la curvatura de la superficie experimental por una menor (de 250 mm de distancia focal a 500 mm) se llegó a estructuras ordenadas, pero el tiempo de enfriamiento tuvo que aumentarse considerablemente, esto fue porque la cristalización se logra al agruparse las partículas en el centro del contenedor por su forma cóncava. En otro experimento se emplearon partículas de tamaños distintos (1 y 0.7 mm) a una razón de enfriamiento de 0.02 G/s, la concentración de las de menor tamaño fue aumentándose hasta llegar a un 50% de cada una. Lo que produjo una transición de orden cristalino a estructuras amorfas ya que las de menor tamaño influyeron en la dinámica del sistema impidiendo que estas se reacomodaran de manera regular.

Por último, se colocaron semillas de 7 y 4 cuentas en la superficie de análisis las cuales ocasionaron una disminución en el tiempo de cristalización y en el caso de la semilla de 4 partículas ésta influyó en el arreglo estructural, produciéndose dislocaciones lineales.

En conclusión, el sistema granular se puede usar para modelar el proceso de cristalización bajo un campo magnético estable. La configuración experimental se puede modificar para modelar otros fluidos complejos ya que la concentración de partículas, la "temperatura" y las interacciones adicionales se pueden controlar fácilmente.

En cuanto a las perspectivas a futuro se observa que el sistema puede adecuarse al estudio de diferentes transiciones de fases, vítrea o cristalina, cuando el sistema fluido se enfría en distintas condiciones, ya que la configuración experimental permite aumentar la concentración de las partículas, su tamaño, la intensidad del campo magnético y la superficie.

Se podría describir puntualmente el momento (tiempo y temperatura) en que se da la nucleación y las propiedades estructurales del núcleo formado, así como determinar el radio crítico en el cual las colisiones de las partículas exteriores no destruyan el conglomerado inicial. También se podría implantar semillas con nuevas y diferentes formas a las ya estudiadas, para conseguir otro tipo de estructuras.

La superficie puede ser modificada utilizando, por ejemplo, planos inclinados e implementando formas geométricas sobre el área de observación. También se podría agregarse una fuerza central, por medio de un imán, por debajo de la superficie, la cual, en el experimento eliminaría la necesidad de una amplia curvatura. Se espera que esta especie magnética extra atraiga las partículas al centro, promoviendo la nucleación o en algún punto la formación de cadenas.

BIBLIOGRAFÍA

- A. F. Heneghan, & A. D. J. Haymet. (2002). Liquid-to-crystal nucleation: A new generation lag-time apparatus. *Journal of Chemical Physics*, 117(11), 5319-5327.
- Anderson, V., & Lekkerkerker, H. (2002). Insights into phase transition kinetics from colloid science. *Nature*, 416, 811.
- Askeland, D. (1998). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales* (Tercera ed.). México: International Thomson Editores S.A. de C.V.
- Askeland, D. R. (1987). *La ciencia e ingeniería de los materiales* . México: Grupo Editorial Iberoamériica .
- Bergfors, T. (2003). Seeds to crystals. *Journal of Structural Biology*, 142, 66-76.
- Carrasco Fadanelli, V., & Huerta Hernández, A. (2012). *Tesis: Estudio computacional de los mecanismos estructurales involucrados en las transformaciones de fases en fluidos*. Xalapa Veracruz, México.
- Crocker , J., Levitt, A., Schofield, A., Weeks, E., & Weitz, D. (2000). Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition. *Science*, 287, 627.
- Debenedetti, P. G., & Stillinger, F. H. (2001). Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410, 259.
- Donado, F., Moctezuma, R., López-Flores, L., Medina-Noyola, M., & Arauz-Lara, J. (2017). Brownian motion in non-equilibrium systems and the ornstein-uhlenbeck stochastic process. *Scientific Reports*, 7(12614).
- Ediger, M., Angell, C., & Nagel, S. R. (1996). Supercooled Liquids and Glasses. *J. Phys. Chem.*, 100, 13200-13212.
- Haro Pérez , C., Reyes Contreras , D., & Mayorga Rojas , M. (2018). Caracterización óptica de sistemas coloidales. México.
- Herrmann, H., Luding, S., & Cafier, C. (2003). Dynamics of granular media. *Revista Mexiana de física*, 49, 1-4.
- Hunter, G. L., & Weeks, E. R. (2012). The physics of the colloidal glass transition. *Rep. Prog. Phys.*, 75, 066501.
- König, H. (2005). Elementary triangles in a 2D binary colloidal glass former. *EDP Sciencens*, 71(5), 838 - 844.

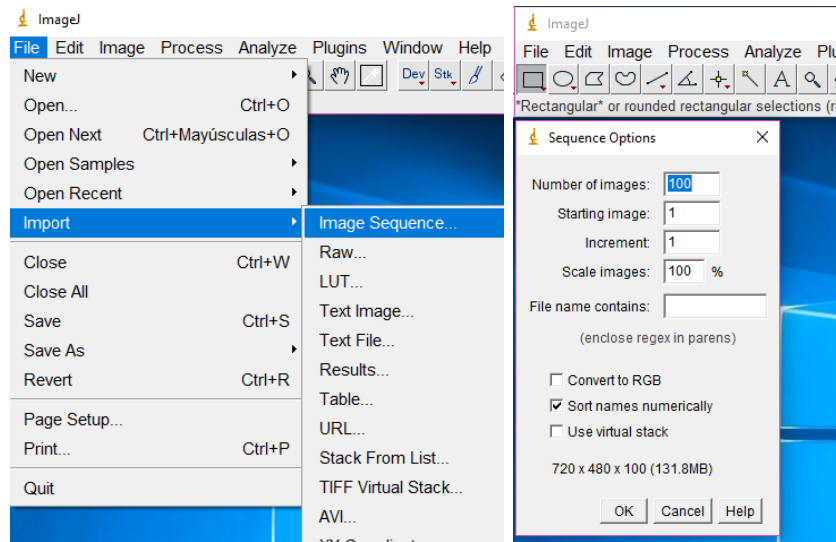
- König, H., Hund, R., Zahn, K., & Maret, G. (2005). Experimental realization of a model glass former in 2D. *The European Physical Journal E*, 18, 287-293.
- Kumar, V. S., & Kumaran, V. (2005). Voronoi neighbor statistics of hard-disks and hard-spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 123, 10.
- Li, T., Kheifets, S., Medellin, D., & Raizen, M. G. (2010). Measurement of the instantaneous velocity of a Brownian particle. *Science*, 328, 1673.
- Mendoza-Méndez, P., Lázaro-Lázaro, E., Sánchez-Díaz, L., Ramírez-González, P., Pérez-Ángel, G., & Medina-Noyola, M. (2017). Crossover from equilibration to aging: Nonequilibrium theory versus simulations. *Physical Review E*, 96, 022608.
- Moctezuma, R., Arauz-Lara, J., & Donado, F. (2018). Structural characterization of a magnetic granular system under a time-dependent magnetic field: Voronoi tessellation and multifractal analysis. *Physic A*, 496, 27-39.
- Mullin, J. W. (2014). *Crystallization* (Cuarta ed.). Londres: Butterworth-Heinemann.
- Onofre Hernández, A. (2010). Coeficientes de difusión de fluidos de Yukawa y aplicación a fullerenos. *Revista mexicana de física*, 56, 416-422.
- Panaitecu, A., & Kudrolli, A. (2010). Spatial distribution functions of random packed granular spheres obtained by direct particle imaging. *Physical Review E*, 81, 060301.
- Pusey, P. N. (2011). Brownian Motion Goes Ballistic. *Science*, 332, 802-803.
- Pusey, P., Van Meegen, W., Underwood, S., Bartlett, P., & Ottewill, R. (1991). Colloidal Fluids, Crystals and Glasses. *Physica A*, 176, 16-27.
- Reis, P., Ingale, R., & Shattuck, M. (2007). Caging dynamics in a granular fluid. *Physical Review Letters*, 98, 188301.
- Rincón, L. (2012). *Introducción a los procesos estocásticos*. México: UNAM Facultad de matemáticas.
- Santana Robles, F. (2007). *Tesis: Técnicas estadísticas (DOE, RSM y VRT) para el análisis de un modelo de simulación*. Pachuca, Hgo.: UAEH.
- T. A., P., & E. M., F. (2016). Cinética de la cristalización de gotitas de emulsión parcialmente cristalinas en un dispositivo microfluídico. *Langmuir*, 32, 5141-5146.
- Tapia-Ignacio, C., Garcia-Serrano, J., & Donado, F. (2016). Nonvibrating granular model for a glass-forming liquid: Equilibration and aging. *Physical Review E*, 94, 062902.

- Tapia-Ignacio, C., Moctezuma, R., & Donado, F. (2018). Structure and fragility in a macroscopic model of a glass-forming liquid based on a nonvitrating granular system. *Physical Review E*, 98, 6 p.
- Weeks , E. R., Crocker , J., Levitt, A., Schofield , A., & Weitz, D. (2000). Three-Dimensional Direct Imaging of Structural Relaxation Near the Colloidal Glass Transition. 287, 627-629.

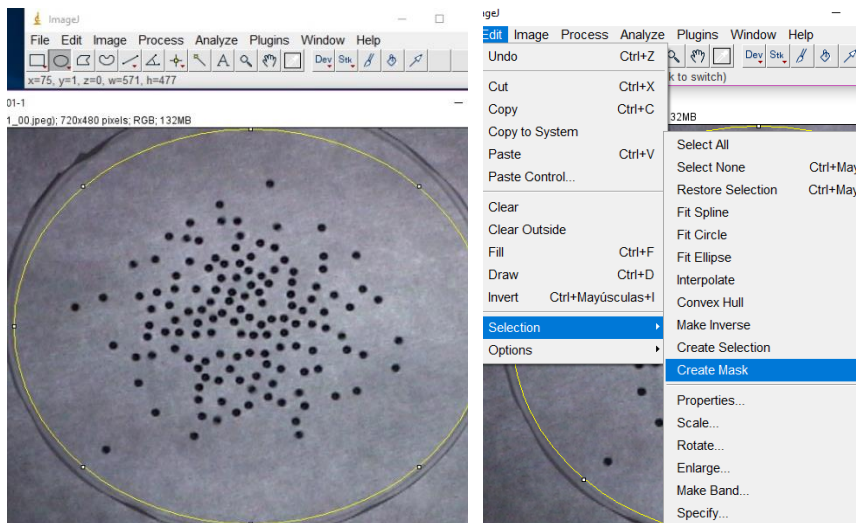
APÉNDICE A

Limpieza de imágenes en ImageJ

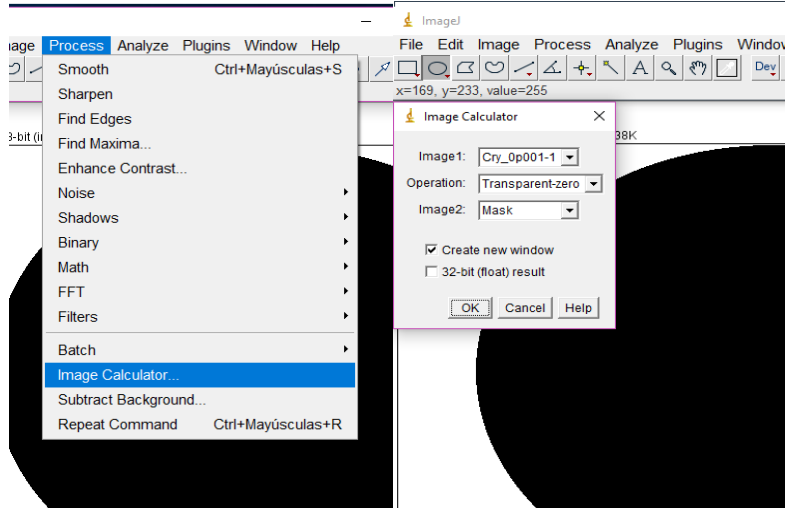
Para abrir la secuencia de imágenes ir al menú File>Import>Image Sequence, aparece un recuadro con opciones determinadas, en el número de imágenes quedarán 100, inicia en 1 y en incremento 1, solo quedará activa la casilla Sort names numerically. Pulsar Ok.



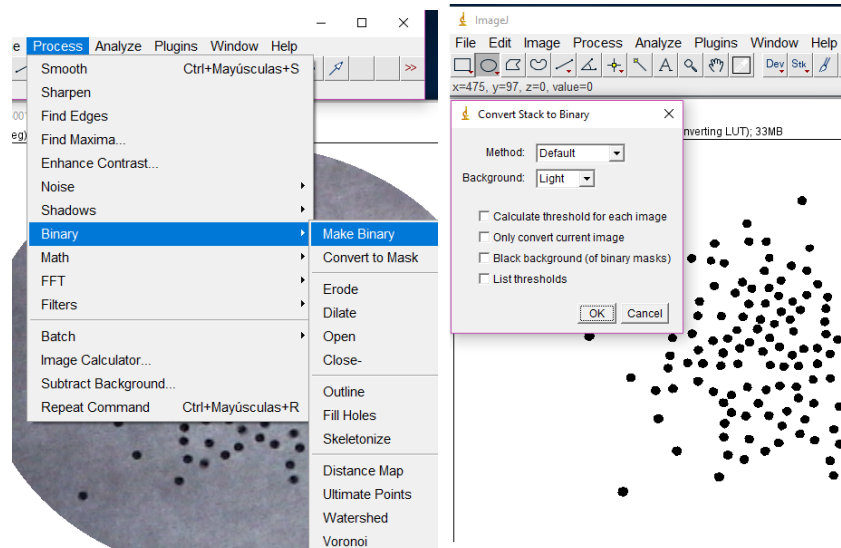
Posteriormente marcar la sección a analizar con la herramienta *Oval* para excluir los bordes. Ir al menú Edit>Selection>Create Mask.



En Process seleccionar Image Calculator, aparece un recuadro: la primera opción queda predeterminada, en Operation elegir Transparent-zero, Image 2 elegir Mask queda marcado Create New Window y dar Ok.

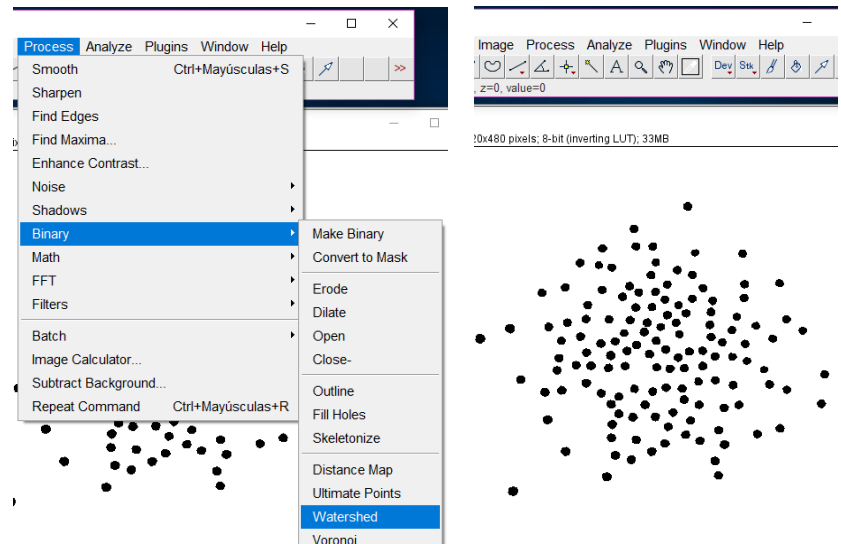


Después ir a menú Process>Binary>Make Binary, en el recuadro en la opción Method se queda la que aparece determinada (Default) y en Background elegir Light, desmarcar Calculate treshold for each image, y dar click en Ok.



Por último, ir nuevamente a Process>Binary y elegir Watershed, para separar las partículas que pudieron haber quedado juntas y que se muestran como una sola.

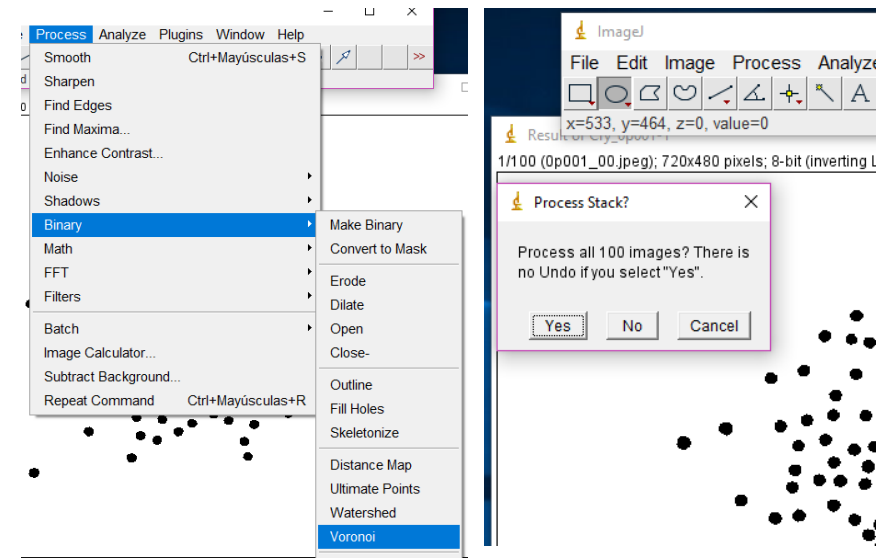
Aquí el proceso de limpieza ha concluido.



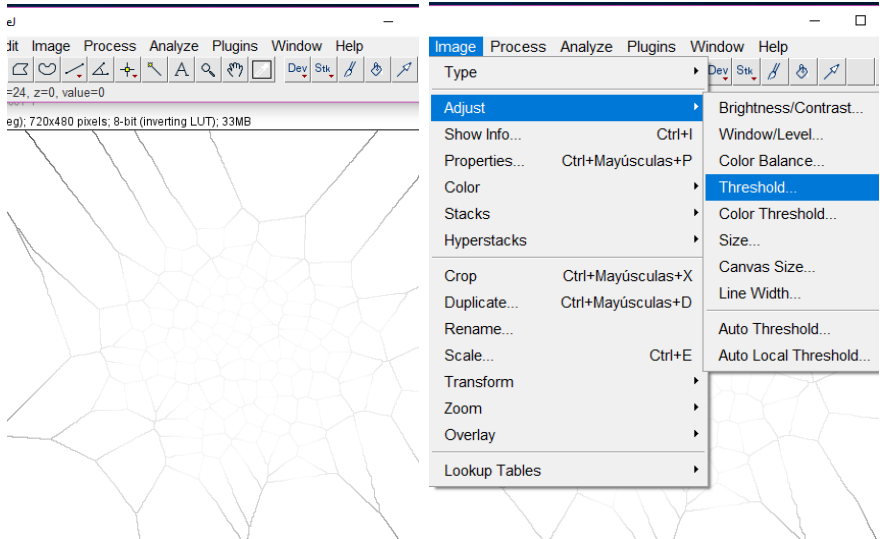
Polígonos de Voronoi en ImageJ

Previamente la secuencia a examinar debió haber pasado por el proceso de limpieza, después ir a Process>Binary>Voronoi.

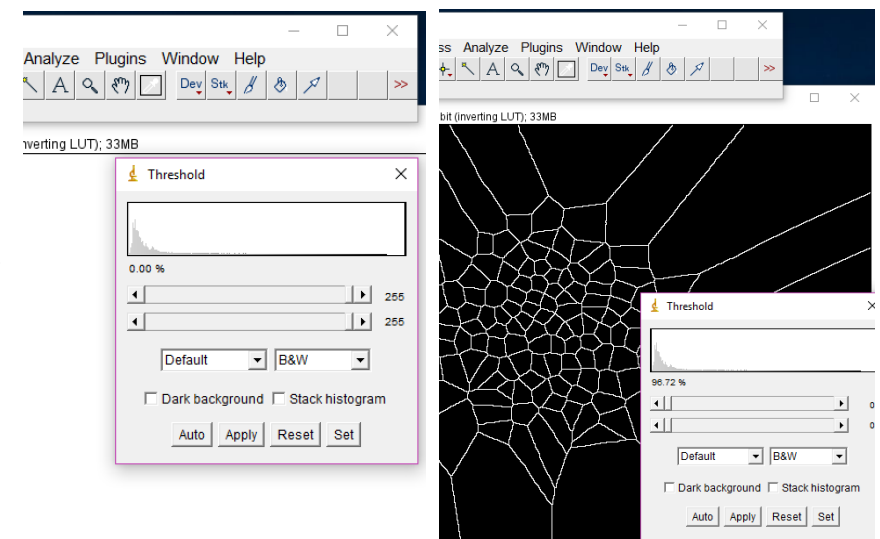
En la ventana siguiente indicar que si procesar los 100 cuadros.



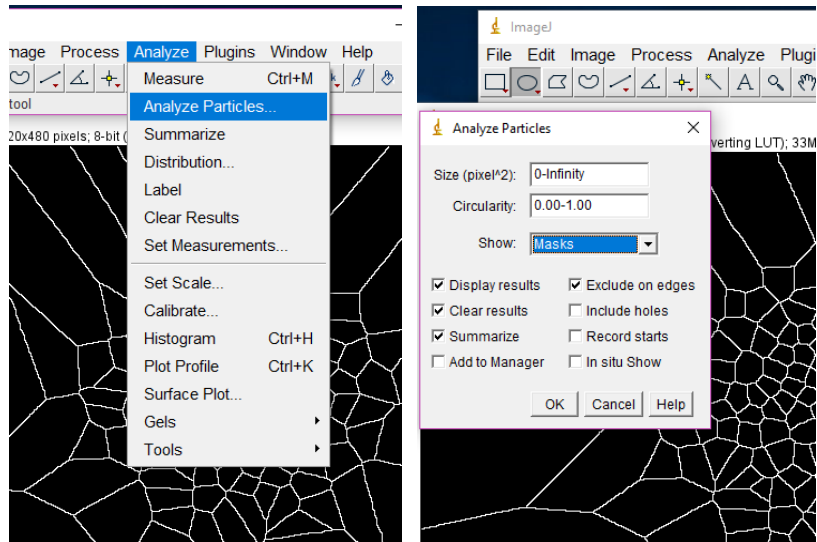
Una vez completado el proceso aparecen ya los polígonos correspondientes a la secuencia de imágenes, pero con mucho brillo, para arreglarlo ir al menú Image>Adjust>Threshold.



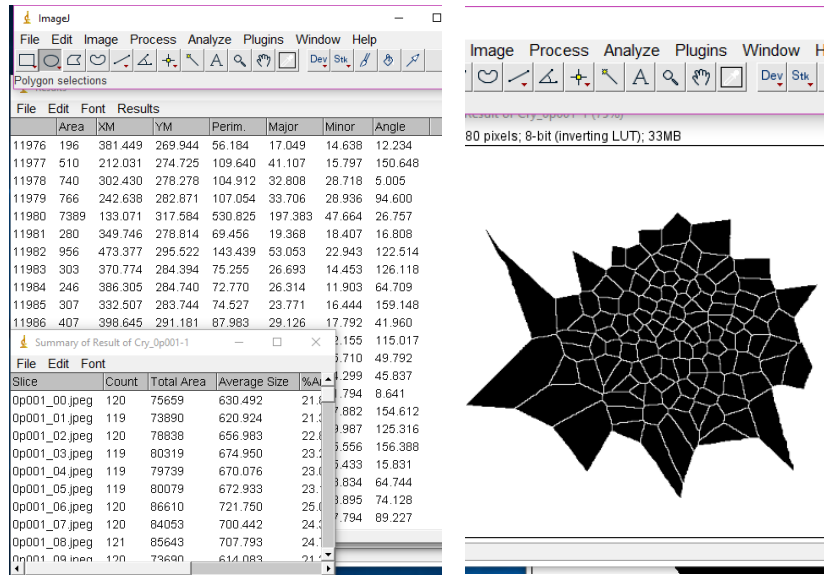
Aparecerá la ventana de Threshold, ahí arrastrar las barras hacia el lado izquierdo, las demás opciones quedan tal cual, dar click en Apply y Ok. Las imágenes adquieren un fondo negro y los polígonos de color blanco.



Para obtener las propiedades de los polígonos ir a Analyze>Analyze Particles, en la ventana siguiente el tamaño de partícula queda el predeterminado al igual que la circularidad, y en Show seleccionar Masks. Marcar las casillas Display results, Clear results, Summarize y Exclude on edges, y pulsar OK.



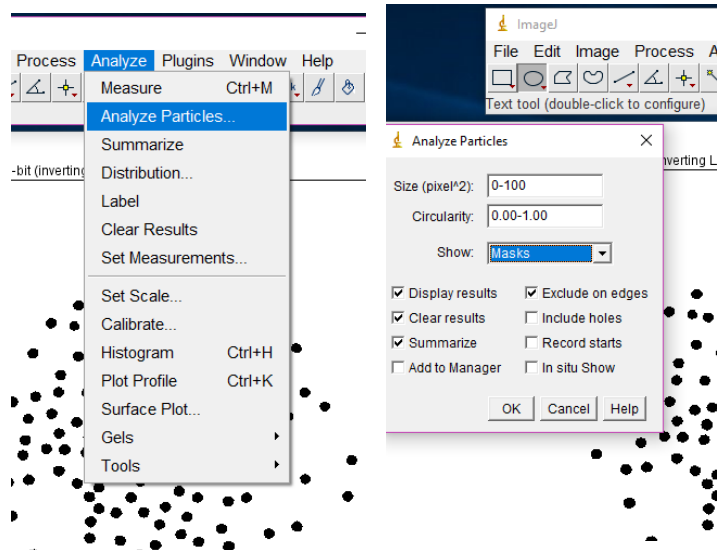
Se obtienen dos tablas con las dimensiones área, diámetro, etc. de los polígonos de Voronoi, estas deberán ser almacenadas para graficar. Así también aparecen los poliedros, pero sin los diagramas del exterior.



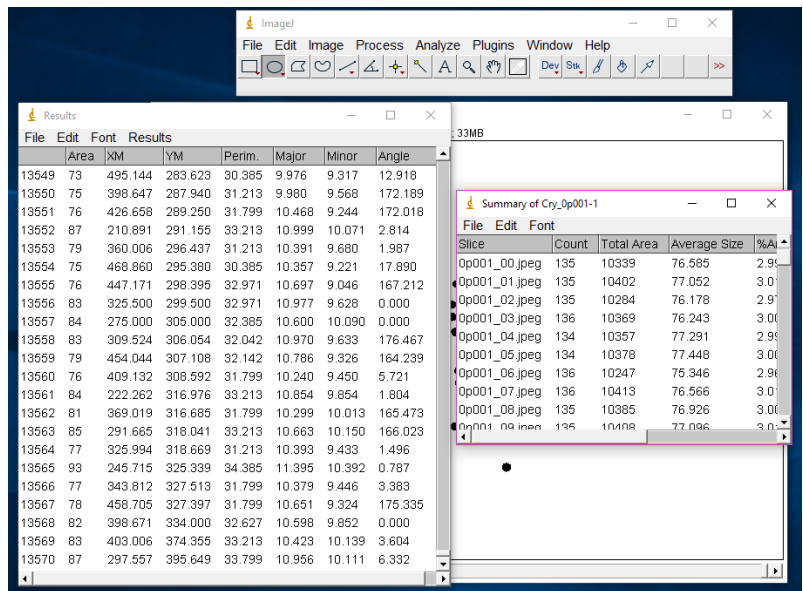
Obtención de trayectorias de las partículas en ImageJ

Una vez seleccionada la secuencia a analizar y de haber realizado el proceso de limpieza (previamente descrito).

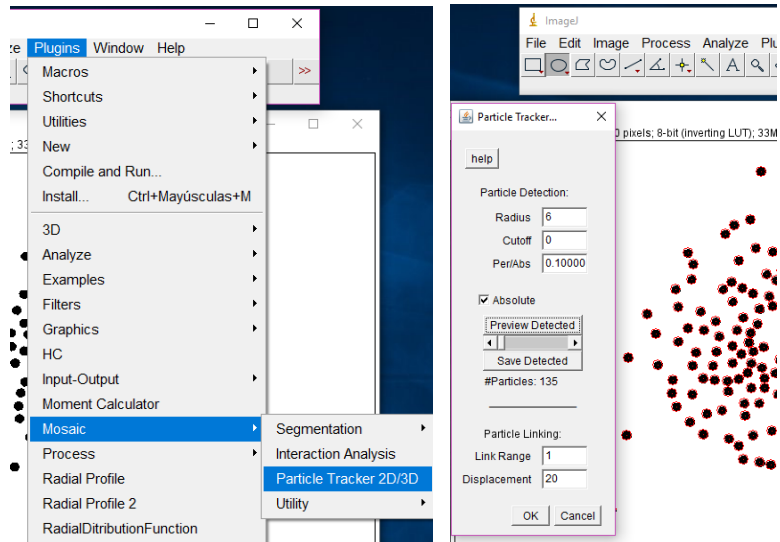
Ir al menú Analyze>Analyze Particles, aparecerá un recuadro, en el tamaño (pixel al cuadrado) colocar de 0-100, la siguiente opción se queda igual y en Shows elegir Masks. En cuanto a las casillas quedaran marcadas: Display results, Clear results, Summarize y Exclude on edges, dar Ok.



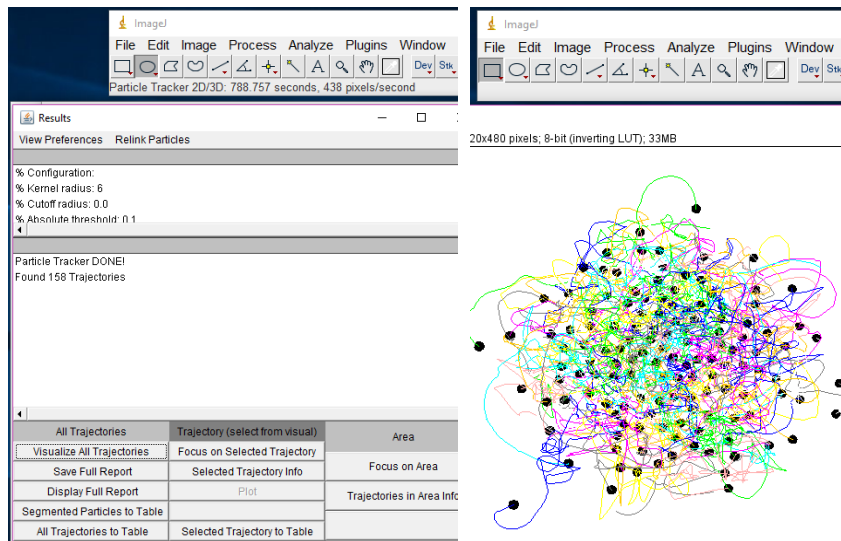
Enseguida se obtendrán una tabla con datos sobre las partículas como área, perímetro, ángulo y posiciones de cada una de las partículas en cada imagen. Y la otra tabla contiene un resumen de las propiedades de partículas en conjunto por cada cuadro. Esta información puede ser almacenada o solo se cierran las ventanas.



Ir a Plugins>Mosaic>Particle Tracker 2D/3D, aparece una ventana en donde hay que teclear lo siguiente: Radius-6, Cutoff-0, Per/Abs-0.10000, Link Range-1, Displacement-20. Marcar la casilla Absolute y dar en Preview Detected, aquí las partículas son remarcadas en color rojo y se indica cuantas son. Pulsar OK.



Cuando todo el proceso se ha realizado aparece el siguiente recuadro que indica cuantas trayectorias se encontraron, la opción de verlas y de abrir la tabla con las coordenadas de las posiciones de las partículas. Presionar Visualize All Trajectories y aparecen en distintos colores.



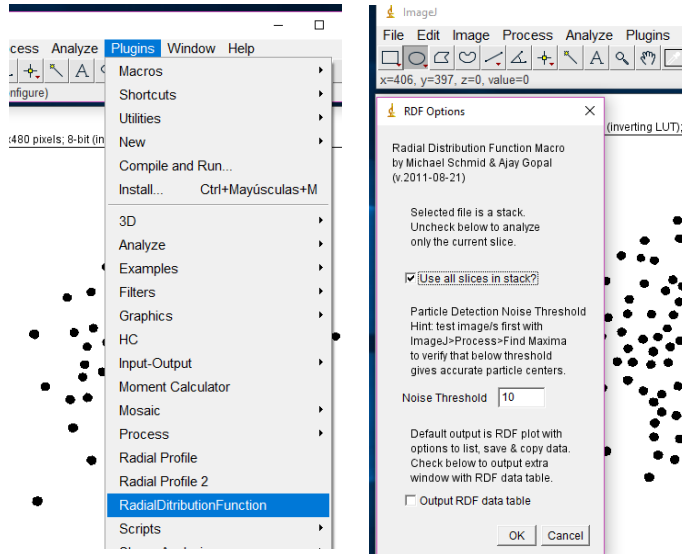
Al dar click en All Trajectories to Table aparece una tabla como la siguiente con todos los datos sobre las trayectorias de las partículas, que servirá para la obtención del desplazamiento cuadrático medio. Esta debe ser guardada y el proceso ha terminado.

File	Edit	Font	Results								
Trajectory	Frame	x	y	z	m0	m1	m2	m3	m4	NPscore	
1	1	0	67.147	383.933	0	36.452	3.202	11.780	47.025	198.765	99.385
2	1	1	60.976	383.603	0	37.835	3.295	12.390	50.266	214.855	86.699
3	1	2	55.185	382.577	0	38.299	3.331	12.628	51.551	221.368	31.383
4	1	3	48.287	380.753	0	37.767	3.293	12.362	50.049	213.436	165.107
5	1	4	43.340	377.560	0	38.896	3.378	12.967	53.552	232.495	26.780
6	1	5	38.969	373.353	0	38.612	3.366	12.907	53.366	232.345	113.551
7	1	6	34.927	368.338	0	37.822	3.295	12.393	50.300	215.213	64.094
8	1	7	32.311	362.820	0	37.819	3.290	12.338	49.908	212.613	132.978
9	1	8	31.679	357.202	0	37.241	3.248	12.054	48.294	204.023	85.658
10	1	9	32.055	349.781	0	38.108	3.342	12.782	52.887	231.126	103.023
11	1	10	34.176	343.328	0	37.962	3.315	12.550	51.295	221.083	74.203
12	1	11	37.857	337.230	0	38.555	3.361	12.869	53.125	231.022	51.231
13	1	12	42.786	331.601	0	38.033	3.312	12.500	50.857	217.901	59.145
14	1	13	47.682	326.087	0	37.182	3.292	12.448	51.088	222.199	75.990
15	1	14	52.929	325.784	0	38.834	3.388	13.073	54.375	238.186	53.200
16	1	15	59.102	324.271	0	38.137	3.322	12.587	51.463	221.734	99.536
17	1	16	63.893	322.857	0	37.499	3.276	12.269	49.657	212.100	58.132
18	1	17	67.887	320.993	0	37.234	3.269	12.248	49.688	218.068	128.627
19	1	18	73.066	319.549	0	37.848	3.312	12.545	51.357	221.826	49.445
20	1	19	77.903	319.767	0	37.834	3.316	12.589	51.690	224.129	68.409
21	1	20	81.944	321.274	0	36.043	3.160	11.476	45.202	188.389	265.956
22	1	21	86.992	322.080	0	36.267	3.180	11.623	46.091	193.532	204.691

Función de distribución radial en ImageJ

La función de distribución radial para las secuencias se realiza una vez limpiadas las imágenes.

Posteriormente ir a Plugins > RadialDistrutionFunction, en el recuadro que aparece las opciones quedan tal y como están y pulsar Ok.



Cuando ya se ha dado todo el proceso se obtiene la gráfica correspondiente a la $g(r)$ de la secuencia analizada. Presionando List se muestran los datos que constituyen la gráfica. En File dar click en Save para almacenar los datos.

