

# Contenido

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>3</b>
1.1	Transición Vítrea . . . . .	3
1.1.1	Dos posibles Escenarios; Dinámico <i>vs.</i> Termodinámico . . . . .	9
1.1.2	Teoría de la Rigidez . . . . .	11
1.1.3	Superficie de Energía Potencial . . . . .	14
1.2	Percolación de Rigidez . . . . .	16
1.2.1	Aproximación de Maxwell (Campo Medio) . . . . .	18
1.2.2	Juego de los Guijarros . . . . .	20
<b>2</b>	<b>Relación entre las Transiciones Vítrea y de Rigidez</b>	<b>27</b>
2.1	Modelo de Cummings-Stell . . . . .	28
2.1.1	Método de Monte Carlo . . . . .	31
2.2	Ciclo de MC como Parámetro Temporal . . . . .	36
2.2.1	Simulando Velocidades de Enfriamiento (Ensamble NPT) . . . . .	36
2.2.2	Simulando Tiempos de Relajación Molecular (Gran Canónico) . . . . .	43
2.3	Transición Vítrea Inducida por Auto-organización de Rigidez . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Papel de la Rigidez en la Transición de Fluido a Sólido</b>	<b>61</b>
3.1	Modelo de Discos Duros . . . . .	62
3.2	Estado Aleatorio de Atascamiento Máximo . . . . .	65
3.3	Región de Contacto en 2D . . . . .	71
<b>4</b>	<b>Sintonizando entre el Orden y el Desorden</b>	<b>81</b>
4.1	Sistemas Coloidales . . . . .	82
4.2	Desorden Inducido por un Potencial Atractivo en Monocapas . . . . .	88
<b>5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>95</b>
<b>A</b>	<b>Modelos de Reja</b>	<b>99</b>
A.1	Analogía con el Modelo de CS . . . . .	99
A.2	Modelo de Biroli-Mézard . . . . .	101
<b>B</b>	<b>Atracción Producida por un Efecto Entrópico</b>	<b>103</b>

<b>C Relación con una Transición del Tipo KTHNY</b>	<b>105</b>
<b>D Artículos Publicados</b>	<b>107</b>
D.1 A. Huerta y G. G. Naumis, Physics Letters A 299, 660-665 (2002). . . . .	107
D.2 A. Huerta y G. G. Naumis, Physical Review B 66, 184204 (2002). . . . .	114
D.3 A. Huerta y G. G. Naumis, Physical Review Letters 90, 145701 (2003). . . . .	122
D.4 A. Huerta y G. G. Naumis, J. Non-Cryst. Solids, aceptado (2003). . . . .	127
D.5 A. Huerta, G. G. Naumis, D. Wasan, D. Henderson y A. Trokhymchuck, J. Chem. Phys., aceptado (2003). . . . .	132

# Capítulo 1

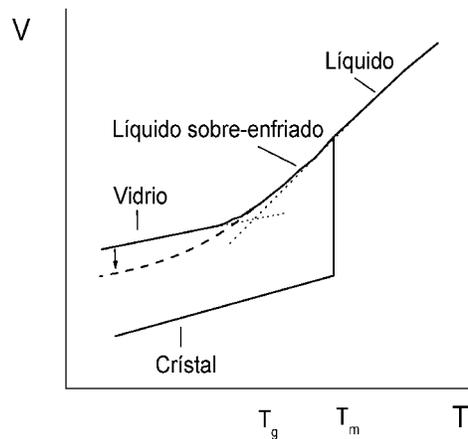
## Introducción

Dos de las razones primordiales que motivaron el desarrollo del presente trabajo son la amplia gama de aplicaciones e implicaciones conceptuales que se derivan de las propiedades que tienen los materiales *vítreos*; comúnmente llamados vidrios. Podría decirse que es posible encontrar una aplicación útil para los vidrios prácticamente en cualquier actividad humana. Algunos ejemplos de ello son la construcción de circuitos, fibras ópticas y celdas fotovoltaicas a menor costo (Nau-mis, 2003); la estabilización comercial de bioquímicos para uso farmacéutico, la preservación de la vida bajo condiciones extremas de frío y deshidratación (Crowe *et al.*, 1998); el procesamiento de alimentos (Blanshard *et al.*, 1993); el endurecimiento de resinas y de algunos derivados del petróleo (Takanohashi, 2002). Así también, la posibilidad de que la mayor cantidad de agua en el universo se encuentre en estado vítreo (Jenniskens y Blake, 1994), es otra muestra de su importancia. La diversidad de sus aplicaciones radica principalmente en sus propiedades, las cuales, como la de cualquier otro sistema *macroscópico*, se atribuyen a las interacciones *microscópicas* entre sus constituyentes (Jäckle, 1986). De manera general, las propiedades de los vidrios tienen fuertes implicaciones conceptuales que impactan a las bases fundamentales de la *física estadística* (Elliot, 1984). Una característica importante, es que los materiales vítreos presentan una estructura *rígida amorfa* que se obtiene mediante un proceso *fuera de equilibrio*, llamado *transición vítrea*, sin embargo, esta estructura no se puede clasificar con claridad como un líquido o sólido, ya que comparte características de ambos estados. Debido a lo anterior, algunas personas definen a los sistemas vítreos como un estado de la materia diferente *i.e.* con transición termodinámica (Mézar-d, 2002). En las siguientes secciones se discuten algunos conceptos importantes que emplearemos en el desarrollo de la presente tesis, así como sus objetivos y las aproximaciones que tomaremos. En la primer sección se describe el fenómeno de la transición vítrea, posteriormente, en la siguiente sección se introduce el concepto de *percolación de rigidez* y su importancia para el estudio de los sistemas vítreos.

### 1.1 Transición Vítrea

El método más común para obtener un vidrio, es mediante el enfriamiento rápido de un líquido, de tal manera que se impide su cristalización y se conduce a un estado metaestable. Dicho es-

tado metaestable se conoce como *líquido sobre-enfriado*, debido a que se obtiene a temperaturas menores a la de fusión del sólido cristalino ( $T_m$ ). Si la temperatura final del líquido sobre-enfriado es lo suficientemente baja, el material se transforma en vidrio (Debenedetti y Stillinger, 2001). Lo anterior se caracteriza por un incremento notable en la viscosidad del líquido sobre-enfriado, el cuál adopta una apariencia sólida. Dicho proceso se conoce con el nombre de *transición vítrea*. El fenómeno de la transición vítrea es familiar para las personas que hayan visto a los artesanos crear figuras de vidrio soplado (López y Martínez, 2000). En la figura 1 se ilustra la dependencia del volumen del sistema conforme disminuye la temperatura del material, en ella se observa empíricamente un cambio en la pendiente al ocurrir la transición vítrea. Lo anterior ocurre en un intervalo de temperaturas y no en una temperatura específica, no obstante, un parámetro experimental muy útil es la temperatura donde se intersectan las pendientes antes y después de la transición, como se muestra en la figura 1. A dicho parámetro se le llama temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y depende generalmente de la velocidad con la que el sistema ha sido enfriado; por ello  $T_g$  no es una propiedad intrínseca del material.

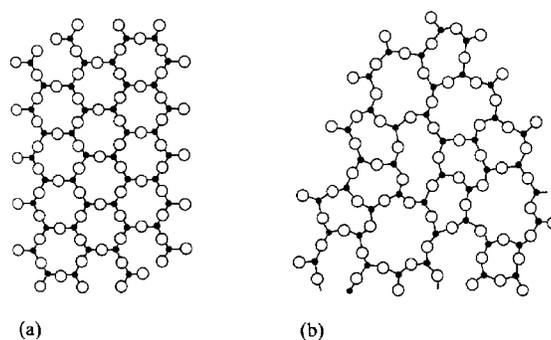


**Figura 1.** Fenómeno de la transición vítrea. La línea de guiones representa la relajación del vidrio y las líneas punteadas las pendientes antes y después de la transición.

Mediante técnicas de difracción de rayos x o de neutrones, es posible caracterizar la estructura de algunos materiales vítreos. A partir de ello, se puede inferir que los vidrios tienen una estructura amorfa, por lo cual, un vidrio se define como un material amorfo con apariencia sólida que presenta el fenómeno de la transición vítrea; sin embargo, se debe resaltar que no todos los materiales amorfos son vítreos (Zallen, 1998; Elliot, 1984). A diferencia de las estructuras cristalinas, las vítreas no se pueden obtener por medio de la repetición de una celda unitaria<sup>1</sup>, debido a pequeñas

<sup>1</sup>Lo mismo ocurre en un líquido.

variaciones angulares y longitudinales de los enlaces formados entre sus constituyentes. Un esquema que muestra las diferencias de las estructuras cristalinas y amorfas se encuentra en la figura 2. Comparando con los sistemas cristalinos, las propiedades de los vidrios son más difíciles de estudiar (Zallen, 1998). W. H. Zachariasen (1932) introdujo un concepto llamado *red continua aleatoria* (RCA), el cual se basa fundamentalmente en el desorden topológico encontrado en las estructuras de los vidrios. La representación de una estructura vítrea a través de una RCA, preserva el orden químico local y a la vez incorpora variaciones angulares y longitudinales de sus enlaces, figura 2. Como veremos posteriormente las estructuras vítreas pueden formarse por enlaces de diferente tipo.



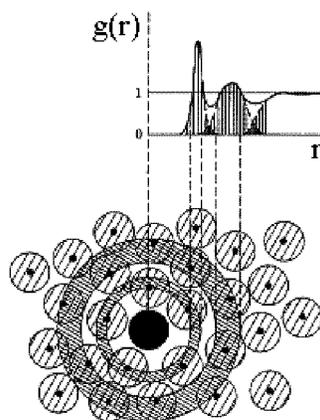
**Figura 2.** Estructura microscópica de (a) un material cristalino y (b) un amorfo. Tomado de Elliot (1984).

Debe mencionarse que el concepto RCA ha tenido seria oposición frente a la propuesta de los modelos micro-cristalinos, los cuales se basan principalmente en un orden local de corto alcance; sin embargo, actualmente la RCA es ampliamente aceptada y ha sido de gran utilidad para estudiar las propiedades de los vidrios y otros materiales amorfos (Thorpe *et al.*, 2000a). Dicho concepto será empleado en este trabajo y regresaremos a él más adelante. La aceptación que ha tenido la RCA se debe, en gran medida, al cuidadoso análisis de las funciones de distribución radial, que se obtienen a partir de los experimentos de difracción (Thorpe *et al.*, 2000a). La función de distribución radial o de pares ( $g(r)$ ), es un elemento muy importante para la descripción de fluidos y materiales amorfos. Dicha función se define como la densidad promedio de partículas ( $\rho(r)$ ), cuyos centros se encuentran a una distancia entre  $r$  y  $r + dr$  del centro de cualquier partícula arbitraria, normalizada por la densidad total del sistema ( $\rho$ ), de tal manera que,

$$g(r)dr = \frac{\rho(r)}{\rho} dr.$$

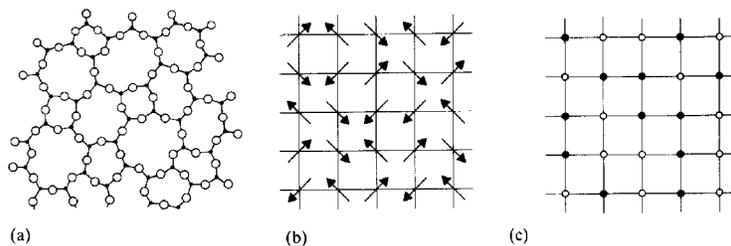
La función  $g(r)$  es esencialmente una función de correlación. En la figura 3, se muestra la relación que tiene la  $g(r)$  con la estructura de un sistema amorfo bidimensional. El primer máximo corresponde a la primera capa de partículas que rodea, en promedio, a una partícula central; el segundo a

la segunda capa y así sucesivamente. A diferencia de lo anterior, la estructura de un cristal perfecto presentaría deltas de Dirac en posiciones bien definidas, sin embargo, las vibraciones naturales del sistema ensanchan dichas distribuciones. Otro límite importante es el estado gaseoso, en el cual  $g(r)$  se encuentra representada por una exponencial decreciente, reflejando el completo desorden de dicho estado. En un amorfo la función  $g(r)$  no posee orden de largo alcance, como en un cristal, ni tampoco se encuentra completamente descorrelacionada, como en un gas. Esta situación intermedia entre un sólido cristalino y un fluido gaseoso se observa también en los líquidos densos y viscosos, lo anterior hace difícil caracterizar el estado de un sistema vítreo (Elliot, 1984).



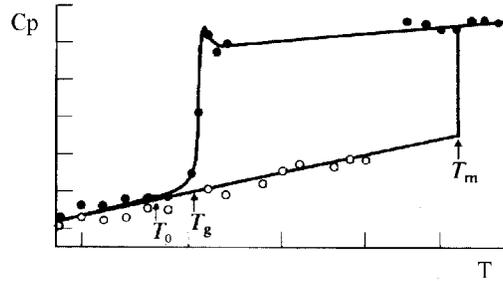
**Figura 3.** Representación esquemática de la función de distribución radial de un material amorfo. Tomado de Elliot (1984).

En diferentes materiales se pueden encontrar otros tipos de desorden, como los mostrados en la figura 4. El desorden orientacional y el sustitucional también son de importancia para el estudio de los sistemas vítreos, como se verá posteriormente (Newman y Barkema, 1999; Biroli y Mézard, 2002). En lo subsecuente, a menos que se indique lo contrario, entenderemos a un vidrio como un sistema con apariencia sólida que presenta desorden topológico en su estructura.



**Figura 4.** Tipos de desorden: (a) topológico, (b) orientacional y (c) sustitucional. Tomado de Elliot (1984).

El fenómeno descrito en la figura 1, no es una transición de fase termodinámica común, debido a que no presenta claras discontinuidades durante el proceso de formación en ninguna de las propiedades observables (Debenedetti y Stillinger, 2001). El volumen, al igual que otras variables extensivas como la entalpía, es continuo al cruzar la temperatura de transición vítrea, sin embargo, el hecho de que se presente un cambio de pendiente da lugar a pensar que dicha transición puede ser de segundo orden en el esquema de Ehrenfest. El orden de una transición de fase en el esquema mencionado, se define como el menor orden en la derivada de la energía libre de Gibbs ( $G$ ) que es discontinua. En la figura 5 se muestra un esquema del comportamiento del calor específico a presión constante,  $C_p = -T(\partial^2 G/\partial T^2)_P = T(\partial S/\partial T)_P$ , para un líquido sobre-enfriado y su correspondiente estado cristalino. Podemos observar que el calor específico tiene un cambio notable al cruzar  $T_g$ . Otras variables que también presentan cambios semejantes son el coeficiente de expansión térmica  $\alpha_T = (\partial \ln V/\partial T)_P$  y la compresibilidad isotérmica  $\kappa_T = -(\partial \ln V/\partial p)_T$ .



**Figura 5.**  $C_p$  contra la temperatura para un líquido sobre-enfriado (puntos negros) y su correspondiente fase cristalina (puntos blancos). El líquido sobre-enfriado presenta transición vítrea en  $T_g$ ,  $T_0$  es la temperatura de VTF definida en la ecuación 1.2. Tomado de Elliot (1984).

Desafortunadamente, a pesar de lo mencionado, no es claro que exista una transición de fase termodinámica de segundo orden del líquido sobre-enfriado, ya que  $T_g$  depende de la velocidad de enfriamiento del sistema, siendo posible observar variaciones de decenas de grados usando diferentes velocidades. Cuando uno intenta predecir el corrimiento en  $T_g$  en función de la velocidad de enfriamiento, se presentan serias dificultades. Un ejemplo extraído del libro de Elliot (1984), es el siguiente: asumiendo una transición de segundo orden, las variables termodinámicas extensivas como la entropía deben ser continuas en la transición, *i.e.*  $S_g = S_l$ , donde los subíndices  $g$  y  $l$  denotan las entropías del vidrio y del líquido respectivamente, de tal manera, que cambios en la temperatura o en la presión implican que  $dS_g = dS_l$ . Mediante la manipulación algebraica de las derivadas parciales, se obtienen las siguientes relaciones

$$\frac{dT_g}{dp} = TV \frac{\Delta\alpha_T}{\Delta C_p} \quad \text{y} \quad \frac{dT_g}{dp} = \frac{\Delta\kappa_T}{\Delta\alpha_T},$$

donde  $\Delta\alpha_T$ ,  $\Delta C_p$  y  $\Delta\kappa_T$  son las diferencias de sus valores respectivos antes y después de cruzar  $T_g$ . Experimentalmente se puede verificar que la primer relación casi siempre se cumple, no siendo

así para la segunda, debido a que  $\Delta\kappa_T/\Delta\alpha_T$  es apreciablemente mayor que  $dT_g/dp$  en todos los casos. Una transición de fase termodinámica de segundo orden debería de aportar el mismo resultado usando cualesquiera de las ecuaciones anteriores, de tal manera que si la transición vítrea es de segundo orden, ésta presenta serias dificultades en su interpretación.

Otras dificultades en el estudio de la transición vítrea son que en la práctica existen diversos factores que modifican a  $T_g$ , además del hecho de que las propiedades de los vidrios dependen del proceso con el que se han formado. La habilidad que tienen ciertos materiales para transformarse en vidrio, depende fuertemente del tiempo disponible para evitar su nucleación cristalina; debido a ello, algunos autores sostienen que sería posible vitrificar prácticamente cualquier material si se pudiera alcanzar la velocidad de enfriamiento adecuada (Jäckle, 1986). Un ejemplo de lo anterior se encuentra en los materiales metálicos; estos sistemas no se consideraban dentro de los materiales que podían vitrificar, no obstante, con las técnicas de enfriamiento actuales se ha mostrado la existencia de vidrios metálicos (Greer, 1995). Experimentalmente es posible encontrar materiales que presentan transición vítrea prácticamente con cualquier tipo de interacción microscópica conocida, (*e.g.* covalente, puente de hidrógeno, ionica, metálica y van der Waals), algunos ejemplos de dichos materiales se muestran en la tabla 1. Otro factor que también facilita la formación de vidrios es la composición química del material. Ambos factores, *i.e.* la velocidad de enfriamiento y la composición química, pueden producir cambios dramáticos en  $T_g$  y éstos hasta la fecha aún no han sido debidamente entendidos (Naumis, 1998).

Tipo de enlace	Material
Covalente	$As_2Se_3, Se$
Ionica	$KNO_3 - Ca(NO_3)_2$
Metálica	$Zr - Cu, Ni - Nb$
van der Waals	orto-terfenil
Puente de hidrógeno	$KHSO_4$ , hielo

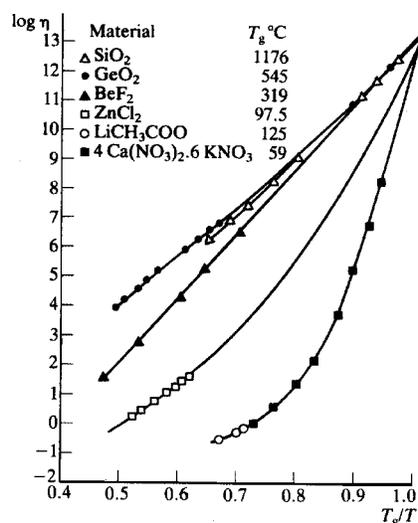
**Tabla 1.** Ejemplos de sistemas que presentan transición vítrea cuyas componentes interactúan con diferentes tipos de enlace.

Dos de las interrogantes más importantes para el desarrollo y la mejora de las aplicaciones de los vidrios son: ¿qué factores facilitan la formación de un vidrio? y ¿cómo predecir y controlar sus propiedades termodinámicas y estructurales?. Las respuestas a estas preguntas podrían ser de gran utilidad para la obtención de vidrios a menor costo y con propiedades predeterminadas. Para ello es necesario entender los mecanismos físicos y químicos que ocurren durante la formación de diferentes tipos de materiales vítreos. P. W. Anderson (1995), premio Nobel de física, opina que junto con la superconductividad de alta temperatura, el fenómeno de la transición vítrea forma parte de los retos más importantes de la física actual, sin embargo, el avance ha sido muy lento y se podría decir que sólo en las últimas cuatro décadas se ha podido llegar a entender, muchas veces de manera parcial, los diversos procesos que regulan sus propiedades.

### 1.1.1 Dos posibles Escenarios; Dinámico *vs.* Termodinámico

Una de las principales controversias, que ya se ha mencionado anteriormente, es si el vidrio corresponde a un estado diferente de los estados conocidos o si es simplemente un líquido cuyo tiempo de relajación es tan grande que prácticamente no se puede diferenciar de un sólido. En los últimos 50 años se han hecho muchos esfuerzos para tratar de explicar si este fenómeno es debido a una transición únicamente dinámica o corresponde a una transición de fase termodinámica, llamada transición vítrea ideal, que debería tener lugar a una temperatura abajo de  $T_g$ , pero que es evitada dinámicamente. Ambos escenarios son soportados por las observaciones que plantearemos a continuación.

Una manera alternativa para determinar la temperatura de transición vítrea es midiendo la viscosidad del sistema, definiendo  $T_g$  cuando el líquido sobre-enfriado alcanza  $10^{13}$  poise. C. A. Angell (1988;1991) propuso una clasificación empírica de la fragilidad de los vidrios, basándose en el comportamiento térmico de su viscosidad. En la figura 6, se muestran algunos ejemplos de dicha clasificación.



**Figura 6.** Clasificación de Angell para los vidrios indicados, desde los más duros (parte alta de la lista) hasta los más frágiles (parte baja). Tomado de Elliot (1984).

La viscosidad de los vidrios duros, cuyos constituyentes tienen fuertes interacciones direccionales como la de los óxidos de silicio y de germanio, sigue la ley de Arrhenius,

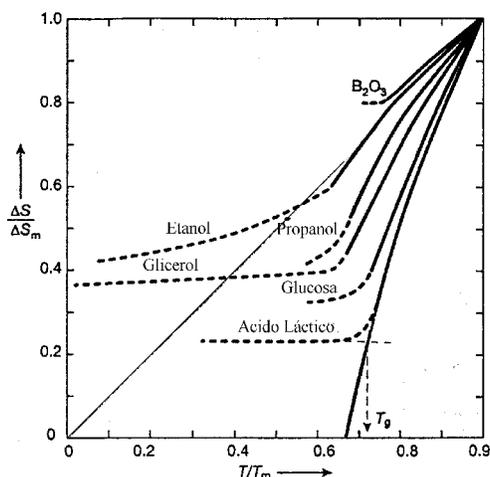
$$\eta = A \exp(E/kT), \quad (1.1)$$

donde  $A$  y  $E$  son parámetros independientes de la temperatura. Por otra parte, la viscosidad de los vidrios frágiles, que generalmente interactúan mediante fuerzas dispersivas no-direccionales, sigue un comportamiento descrito por la ecuación de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF),

$$\eta = A \exp[B/(T - T_0)], \quad (1.2)$$

donde,  $T_0$  es la temperatura de VTF,  $A$  y  $B$  son parámetros independientes de la temperatura. El comportamiento aproximadamente lineal que presentan los vidrios duros es indicativo de una energía de activación independiente de la temperatura *i.e.*  $E = \frac{d \ln \eta}{d(1/T)} \simeq cte$ , mientras que para los vidrios frágiles la energía de activación efectiva se incrementa conforme la temperatura disminuye.

A pesar de lo mencionado, un punto a favor del escenario termodinámico se basa en lo siguiente: debido a que la capacidad calorífica de un líquido es mayor que la de un cristal, la diferencia de entropías disminuye conforme el sistema se sobre-enfría. En la figura 7 se muestran algunos ejemplos del comportamiento con la temperatura de la diferencia entre la entropía del líquido sobre-enfriado y su correspondiente estado cristalino estable ( $\Delta S$ ). Por ejemplo, para el ácido láctico podemos observar que una extrapolación de los datos experimentales predice que  $\Delta S \rightarrow 0$ , sin embargo, en la práctica la transición vítrea interviene y  $\Delta S$  no tiende a cero. Si la transición no interviniera, la entropía del líquido igualaría a la entropía del cristal a una temperatura diferente de cero, llamada *temperatura de Kauzmann* ( $T_K$ ), (Kauzmann, 1948). Puesto que la entropía del cristal tiende a cero conforme la temperatura disminuye, la entropía del líquido eventualmente sería negativa, evidentemente, esto contradice a la tercera ley de la termodinámica, ya que la entropía es una cantidad no negativa ( $S = k \ln \Omega$ ), por lo cual el líquido al ser enfriado entra en una crisis entrópica. Esta contradicción se conoce comúnmente como la paradoja de Kauzmann (1948).



**Figura 7.** Diferencia entre la entropía del líquido sobre-enfriado y su correspondiente cristal a presión atmosférica, normalizada por la misma diferencia pero a la temperatura de fusión  $\Delta S_m$ . La extrapolación cuando  $\Delta S \rightarrow 0$  (línea continua) define la temperatura de Kauzmann  $T_K$ . En la práctica  $\Delta S$  no tiende a cero (línea de guiones). Tomado de Debenedetti y Stillinger (2001).

La extrapolación anterior sugiere una conexión entre los puntos de vista dinámico y termodinámico, debido a que si  $\Delta S \rightarrow 0$  a una temperatura diferente de cero, la entropía configuracional del vidrio sería  $S_c = 0$  a  $T_K$ . Más aún, la sorprendente cercanía de las temperaturas  $T_K$  y  $T_0$ , sugiere

una transición de fase termodinámica hacia la formación de un vidrio ideal<sup>2</sup> con una configuración amorfa única, pero que es evitada cinéticamente (Mézar, 2002).

Cabe mencionar que un problema similar al de la transición vítrea se encuentra en el contexto de los vidrios de espín, los cuales presentan desorden orientacional. Este tipo de vidrios también se caracteriza por una transición, de un estado de líquido paramagnético, donde los espines fluctúan aleatoriamente, a un estado donde dichos espines pierden su movilidad, quedando atrapados en posiciones aleatorias. Los experimentos con vidrios de espín también han encontrado evidencia a favor de un escenario termodinámico, con la presencia de una transición de fase que conduce a un estado diferente del sólido cristalino y del líquido paramagnético, de manera análoga al vidrio con desorden topológico (Newman, 1999; Mézar, 2002; Parisi, 1997; Young, 1998).

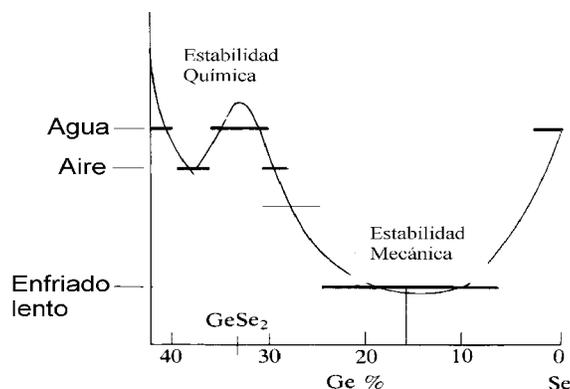
### 1.1.2 Teoría de la Rigidez

Phillips (1979) propuso una conexión entre la coordinación promedio de un sistema con su habilidad para formar un vidrio con interacciones covalentes. Su propuesta es que la formación de un vidrio se favorece cuando la cantidad de constricciones mecánicas, debidas a los enlaces covalentes, es comparable con los grados de libertad de dicho sistema. Por ejemplo, en un sistema con dos componentes,  $A_xB_{(1-x)}$ , la tendencia para formar un vidrio se incrementa para ciertos valores de su concentración  $x$ . Particularmente en un sistema de  $Ge_xSe_{(1-x)}$ , la cantidad de constricciones por partícula se puede aproximar de la siguiente manera  $n_c = n_c^{Ge}x + n_c^{Se}(1-x)$ , donde  $n_c^{Ge}$  y  $n_c^{Se}$  son las constricciones para el germanio y selenio respectivamente. Debe mencionarse que no siempre es fácil realizar el conteo de constricciones. En la siguiente sección se discuten dos métodos que son de gran utilidad para este conteo, no obstante, baste saber por el momento que  $n_c^{Ge} = 7$  y  $n_c^{Se} = 2$ . Ahora bien, cuando  $n_c$  es comparable con el número de grados de libertad por partícula para un sistema en tres dimensiones ( $3D$ ), se tiene que  $7x + 2(1-x) = 3$ , lo anterior se cumple cuando  $x = 1/5$ .

En la figura 8 se describe de manera cualitativa la facilidad para formar un vidrio de  $Ge_xSe_{(1-x)}$ , conforme se varia su concentración  $x$ . La facilidad de vitrificación se identifica como la menor velocidad de enfriamiento tal que evite la cristalización del material, para lo anterior se han usando tres técnicas descritas en la figura. Podemos observar que el sistema presenta menor dificultad para dos concentraciones, la primera corresponde a la formación del compuesto  $GeSe_2$  y representa la estabilidad química de dicho compuesto; no obstante, la segunda es muy cercana a la predicha por Phillips y representa su estabilidad mecánica. Curiosamente, cuando la concentración se acerca a la encontrada por Phillips, la coordinación promedio por partícula es aproximadamente 2.4 y ésta se encuentra en la mayoría de los vidrios inorgánicos.

---

<sup>2</sup>En ocasiones el término de transición vítrea ideal es usado para la temperatura obtenida de la teoría de modos acoplados, la cual no estudiamos en la presente tesis.



**Figura 8.** Gráfica que esquematiza la tendencia que favorece la formación de un vidrio de  $Ge_xSe_{(1-x)}$ . Los datos experimentales se muestran con barras horizontales para las diferentes técnicas usadas, de la más rápida a la más lenta: enfriamiento con agua, con aire y un enfriamiento lento. Tomado de Elliot (1984).

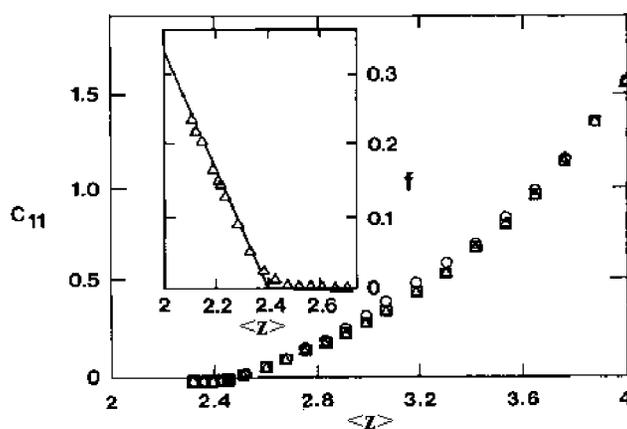
La propuesta de una RCA para describir la topología de la estructura de un vidrio covalente (Zachariasen, 1932), descrita anteriormente, ha sido ampliamente aceptada en la actualidad (Thorpe *et al.*, 2000). Basándose en dicho concepto, se han propuesto *modelos de redes aleatorias* (MRA), los cuales han simplificado el estudio de algunas propiedades electrónicas, mecánicas y ópticas de los sistemas vítreos (Wooten *et al.*, 1985). Un potencial que reproduce de manera cualitativa las interacciones covalentes con una aproximación armónica, se atribuye a J. G. Kirkwood (1939) y P. N. Keating (1966). Este potencial se puede escribir esquemáticamente de la siguiente manera,

$$V = \frac{\alpha}{2}(\Delta l)^2 + \frac{\beta}{2}(\Delta\theta)^2,$$

donde  $\Delta l$  y  $\Delta\theta$ , son variaciones en la elongación de los enlaces y del ángulo entre ellos, respectivamente. En esta aproximación, las constantes de fuerza  $\alpha$  y  $\beta$  son esenciales para la estabilidad mecánica de las estructuras, lo anterior produce una división entre fuerzas débiles y fuertes que facilita el conteo de constricciones del sistema. Un avance muy importante lo hizo M. F. Thorpe (1983), con este tipo de potenciales aplicados a MRA (He y Thorpe, 1985). Podemos observar, que con la aproximación armónica se desprecian otros términos que en realidad tienen pequeñas contribuciones al potencial. Esto da lugar a que ciertas deformaciones finitas de la estructura no tengan prácticamente ningún costo de energía; a los modos correspondientes a dichas deformaciones se les llama *modos suaves* ( $f$ ), debido a que en realidad estos modos tienen una frecuencia finita pero muy pequeña (Cai y Thorpe, 1989).

En la figura 9 se muestra un ejemplo del comportamiento del modulo elástico en una red de diamante, la cual se ha deformado quitando aleatoriamente enlaces, disminuyendo así su coordinación promedio. Después de quitar un enlace, la estructura obtenida se relaja usando el potencial de Kirkwood-Keating y se evalúa el modulo elástico de la estructura obtenida para diferentes realizaciones. Una observación muy importante hecha por Thorpe, es que conforme se disminuye la

coordinación promedio de la red aleatoria obtenida, el modulo elástico tiende a cero cuando la coordinación promedio del sistema es 2.4. Lo anterior coincide sorprendentemente con la predicción de Phillips, cuando el sistema pierde completamente sus grados de libertad.



**Figura 9.** Comportamiento del modulo elástico como función de la coordinación promedio para tres diferentes redes aleatorias. La figura insertada muestra la cantidad de modos suaves para las mismas redes. Tomado de He y Thorpe (1985).

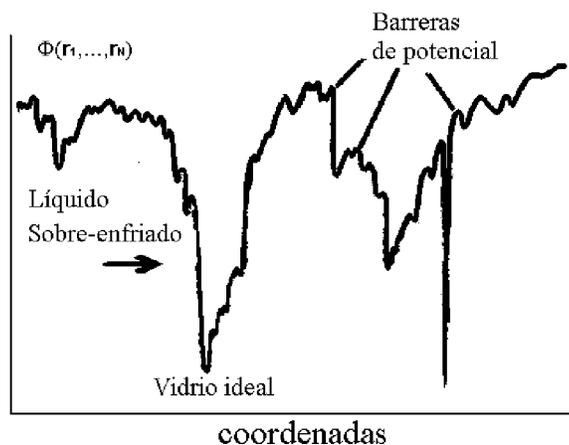
Basándose en lo anterior, es posible intuir una relación entre el concepto de percolación con la rigidez de las estructuras vítreas. Este concepto, que corresponde con la pérdida de grados de libertad del sistema, se detalla en la siguiente sección; no obstante, cabe mencionar que el papel que juega la *percolación de rigidez* de un sistema covalente en la determinación de la temperatura de transición vítrea es determinante. Por ejemplo, estudios basados en la medición de la velocidad del sonido en un sistema *Ge-As-Se*, soportan la idea de una percolación de la rigidez en el momento en que ocurre la transición vítrea (Halfpap, 1986); más aun,  $T_g$  puede elevarse o disminuirse cambiando únicamente sus concentraciones, no obstante, su fragilidad puede cambiar de duro a frágil aún en el mismo sistema (Tatsumisago *et al.*, 1990), por lo cual la composición química también es un parámetro de mucha importancia y que influye directamente en otras propiedades del material. La gran cantidad de parámetros que se ven involucrados dificulta la descripción de la transición vítrea a través de la percolación de rigidez; sin embargo, consideramos que éste es un punto muy importante que se debe entender y a él nos centraremos en el desarrollo de la presente tesis. Debe mencionarse también, que basándose en la estadística de la aglomeración, recientemente (Kerner, 1995; Kerner y Naumis, 2000), han podido obtener la ley empírica de Gibbs-DiMarzio, la cual relaciona la  $T_g$  con la composición química del sistema (Sreeram *et al.*, 1991). Mediante este método se predicen las constantes características que aparecen en dicha ley, prácticamente para cualquier vidrio calcogenoide (Micoulaut y Naumis, 1999), dando una explicación topológica al fenómeno. Sin embargo, el estudio detallado de la influencia que tiene la composición química junto con la rigidez en la  $T_g$ , queda fuera de los objetivos de la presente tesis.

### 1.1.3 Superficie de Energía Potencial

La complicada fenomenología de los sistemas vítreos dificulta una descripción microscópica del sistema, sin embargo, con objeto de apreciar un panorama cualitativo de su comportamiento, actualmente se han hecho algunos intentos para dar una interpretación en términos de la superficie de energía potencial del sistema. La superficie de energía potencial multidimensional se define por  $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ , donde  $\mathbf{r}_i$  contiene la posición y orientación de cada uno de los constituyentes del sistema. Una representación esquemática de dicha superficie se muestra en la figura 10.

Para un sistema compuesto por  $N$  partículas en un volumen  $V$ , la superficie de energía potencial es fija. Para una cierta temperatura, el sistema viaja a través de dicha superficie, siendo posible obtener información de su comportamiento dinámico usando la trayectoria descrita en él. Por otra parte, la forma en la que dicha superficie se deforma por el incremento en la densidad o variación de la conectividad del sistema puede proporcionar información acerca de las propiedades mecánicas del material, *e.g.* al quitar enlaces aleatoriamente en el ejemplo descrito en el apartado anterior.

Los mínimos de la superficie de energía definen las estructuras inherentes del sistema. Los puntos silla separan mínimos contiguos de la superficie, a través de los cuales pueden ocurrir cambios en la estructura del sistema para ciertas temperaturas. Cuando éste tiene suficiente energía cinética, *i.e.* temperaturas relativamente altas, la superficie de energía puede ser recorrida ampliamente, en correspondencia con la idea de un fluido; no obstante, conforme la temperatura disminuye el sistema sólo puede viajar por la región permitida por las barreras de potencial, disminuyendo el número de configuraciones accesibles. Si el sistema es enfriado lentamente, éste puede alcanzar su cristalización mediante el reacomodo de sus componentes en posiciones energéticamente favorables; sin embargo, si el enfriamiento es rápido el reacomodo será incompleto, conduciendo al sistema al estado de líquido sobre-enfriado descrito en la figura 1, dicho estado se ha representado por un mínimo ancho en la superficie de energía de la figura 10. El estado del líquido sobre-enfriado al que se ha conducido al sistema, tiene conexiones a través de sus puntos silla y éstos sólo se pueden acceder durante un intervalo de temperatura en el cuál ocurre la transición vítrea.

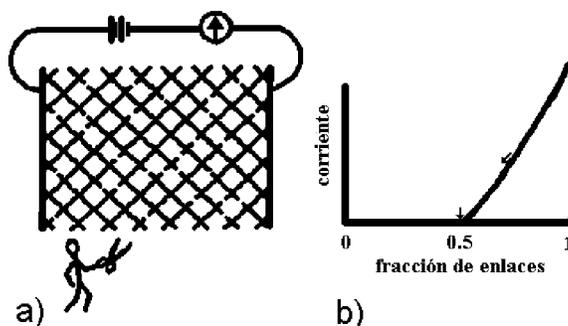


**Figura 10.** Esquema de la superficie de energía potencial. El eje  $x$  representa todas las coordenadas configuracionales del sistema.

Si el enfriamiento del sistema continua, los caminos que permiten el recorrido a través de las configuraciones correspondientes con dicho mínimo se agotan, y el sistema se queda atrapado en una configuración desordenada, correspondiendo con el esquema de Kauzmann. Relacionado con lo anterior, debe mencionarse que recientemente se ha propuesto una estrecha relación de la estadística de dicha superficie con la cantidad de modos suaves que permite deformaciones de la estructura durante el proceso de enfriamiento (Naumis, 2000). Desde este punto de vista, la transición vítrea es un rompimiento de ergodicidad del sistema, determinado por la transición de rigidez en la estructura. Cuando este rompimiento ocurre, el relajamiento exponencial que se observa en un fluido decrece de manera importante, cambiando por un relajamiento exponencial estrecho que es aparentemente universal (Phillips, 1996). Debe aclararse que la descripción que se ha hecho hasta el momento de la transición vítrea, corresponde con el punto de vista desde el *líquido*, el punto de vista desde el *sólido* incluye aspectos relacionados con los tiempos de relajación estructural, como el mencionado anteriormente, y da lugar a efectos de envejecimiento (*aging*) muy interesantes, no obstante, estos efectos no serán investigados en el desarrollo de la presente tesis.

## 1.2 Percolación de Rigidez

El concepto de percolación ha sido muy útil para explicar una gran variedad de fenómenos. Por ejemplo, si se mantiene una diferencia de potencial eléctrico entre dos extremos opuestos de una malla conductora en 2D, como la mostrada en la figura 11, una corriente eléctrica fluirá a través de sus enlaces. Ahora bien, si se cortan los enlaces de la malla de manera aleatoria, eventualmente la corriente eléctrica se detendrá al no encontrar un camino entre las terminales eléctricas. Se dice que un sistema de este tipo percola, cuando es posible encontrar al menos un camino que una los extremos opuestos de la red, existiendo una cantidad crítica de enlaces ( $P_c$ ), a través de los cuales se permite la conductividad. Usualmente, el valor de  $P_c$  depende del tipo de red empleada y de su tamaño, no obstante, para una misma red lo suficientemente grande *i.e.* en el límite termodinámico, dicha cantidad tiende a un valor crítico, en el ejemplo de una red cuadrada este valor es el 50%.



**Figura 11.** a) Ejemplo de percolación escalar en una red conductora cuadrada. b) Corriente promedio en función de la fracción de enlaces conductores del sistema.

Otros ejemplos importantes, donde la percolación ha sido muy útil son: el estudio de la propagación de incendios a través de reservas forestales, la extracción de petróleo en suelos porosos y la filtración de agua (Stauffer y Aharony, 1992). Una generalidad observada en la diversidad de los problemas mencionados se encuentra al estudiar la topología de las redes correspondientes a dichos problemas. La percolación ha sido también de gran ayuda para estudiar las propiedades estructurales de los sistemas vítreos (Halfpap y Lindsay, 1986; Tatsumisago *et al.*, 1990). En una *red topológica* o *genérica*, como la de una RCA, existen dos tipos de percolación; la de *conectividad* y la de *rigidez* (Thorpe y Chubynsky, 2000b). En los ejemplos anteriores la percolación descrita corresponde con la de conectividad y es un problema escalar, a diferencia, la percolación de rigidez es un problema vectorial (no-local), por su naturaleza es más complicado que el anterior y su dificultad se incrementa con la dimensionalidad. Este último tipo de percolación puede transformar súbitamente una red flexible en una red rígida de muy largo alcance.

El concepto de restricción holonómica usado para reducir la dimensionalidad efectiva del espacio (Lagrange, 1788), ha sido de gran ayuda para describir a los sistemas rígidos. Estrictamente, se entiende que un sistema es rígido, cuando las distancias entre sus constituyentes se mantienen invariantes *i.e.*  $(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) - c_{ij} = 0$ , donde  $\mathbf{r}_i$  es el vector posición de la partícula  $i$  y  $c_{ij}$  son constantes. Desde ese punto de vista, la rigidez es un concepto *estático* y es posible concebir un cambio en la configuración del sistema haciendo desplazamientos virtuales  $(\delta\mathbf{r}_i)$ , compatibles con las fuerzas y restricciones impuestas en un instante dado (Goldstein, 1980). Debido a lo anterior, el aspecto geométrico de la rigidez es el mismo para cualquier potencial de pares, no obstante, debe aclararse que la *dinámica* del problema queda absolutamente descrita por las características específicas del potencial involucrado *e.g.* potencial armónico. De manera general, se dice que un sistema es rígido cuando no es posible realizar un movimiento relativo dentro de él, sin producir un gasto de energía (Thorpe y Chubynsky, 2000b). En la sección anterior se mencionó que la cantidad de modos suaves de una red corresponde con el número de deformaciones que se le pueden hacer, sin producir un costo de energía. Ahora bien, debido a que las propiedades geométricas de la rigidez y la cantidad de modos suaves no dependen de los detalles del potencial involucrado, ambas propiedades pueden determinarse a partir del estudio de una estructura equivalente, en donde las *restricciones del sistema* se representan mediante la unión de barras. Debe mencionarse que la cantidad total de restricciones,  $(N_c)$ , esta compuesta por *restricciones linealmente independientes*  $(N_{ind})$  y *linealmente dependientes*  $(N_{dep})$ ; las primeras hacen rígida a una estructura, mientras que las segundas producen estrés en una estructura que ya es rígida *per se*, dándole mayor estabilidad como ocurre en un sólido cristalino. Por ejemplo, en un sistema en  $2D$  con  $2N$  grados de libertad, la cantidad de modos suaves por grado de libertad ( $f$ ) esta dado por:

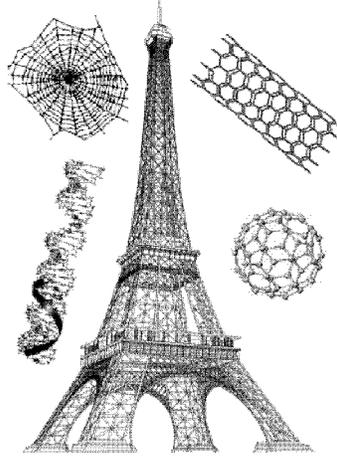
$$f = \frac{2N - N_{ind}}{2N} = 1 - \frac{N_{ind}}{2N} = 1 - \frac{N_c}{2N} + \frac{N_{dep}}{2N},$$

donde  $N_c = N_{dep} + N_{ind}$ . Podemos ver que cuando  $f = 0$ , el sistema pierde completamente sus grados de libertad, *i.e.* la rigidez ha percolado en todo el sistema.

En la sección anterior se mencionó que la percolación de rigidez forma la base de la teoría que lleva el mismo nombre, la cual fué propuesta por Phillips (1979) y refinada posteriormente por Thorpe (1983). Desde su punto de vista, la facilidad para formar un vidrio está relacionada con la proporción de grados de libertad disponibles. Esta teoría ha tenido éxito en explicar cualitativamente algunas características de la transición vítrea y algunos experimentos confirman su validez (Boolchand, 2000), sin embargo, aún no es claro como la percolación de rigidez se relaciona con la temperatura de transición vítrea del sistema. En el siguiente capítulo se muestra como el uso de modelos simples de asociación entre partículas han ayudado a entender la relación entre la percolación de rigidez y temperatura de transición vítrea (Huerta, 2002a; Huerta, 2002b), no obstante, antes de proseguir se presentan dos métodos que son de gran ayuda para el cálculo de modos suaves y el conteo de restricciones usando estructuras de barras. El primero es una aproximación de campo medio debida a Maxwell (1864) y el segundo es un algoritmo numérico llamado *el juego de los guijarros* (Jacobs y Thorpe, 1995). Cabe mencionar que el juego de los guijarros es exacto para sistemas que interactúan mediante fuerzas centrales en  $2D$  y en algunos casos particulares en  $3D$ .

### 1.2.1 Aproximación de Maxwell (Campo Medio)

La estabilidad de las estructuras formadas por la unión de barras ha motivado a muchos ingenieros, químicos, biólogos, matemáticos y físicos, ver figura 12.



**Figura 12.** “Collage” que muestra el impacto que tiene el estudio de la estabilidad de las estructuras, en diversas areas del conocimiento.

Maxwell (1864), intrigado por la estabilidad de este tipo de estructuras, propuso una aproximación de campo medio para contar el número de constricciones involucradas. Esta aproximación ha sido muy útil cuando la densidad del sistema es uniforme y en algunas situaciones particulares que describiremos a continuación. La suposición más fuerte en la aproximación de Maxwell, viene de despreciar el número de constricciones dependientes  $N_{dep}$ , de tal manera que para un sistema en  $2D$  se tiene

$$f \simeq f_M = 1 - \frac{N_c}{2N}, \quad (1.3)$$

donde el subíndice  $M$  se ha puesto para indicar la aproximación de Maxwell. El siguiente paso es el de suponer que las barras pueden girar libremente como si fueran unidas por pivotes, es decir, sin constricciones angulares. La cantidad total de uniones o pivotes  $N$ , los cuales representan a los átomos o constituyentes del material, pueden agruparse como la suma de la cantidad de pivotes con diferente número de barras  $n_z$ , *i.e.*

$$N = \sum_{z=0}^{z_{\max}} n_z,$$

en donde  $z$  es la cantidad de barras y  $z_{\max}$  es el máximo número de barras que puede unirse a cada pivote. De este modo la coordinación promedio es,

$$\langle z \rangle = \frac{\sum_{z=0}^{z_{\max}} z n_z}{N} = \sum_{z=0}^{z_{\max}} z x_z,$$

donde se ha definido a  $x_z$  como la fracción de pivotes con  $z$  número de barras.

$z$		$z/2$ (enlace)	$z-1$ (ángulo)
0		0	-1
1		1/2	0
2		1	1
3		3/2	2

**Figura 13.** *Conteo de constricciones de enlace y ángulo. Los círculos representan los pivotes (átomos) y las barras las constricciones de enlace. Las flechas indican las constricciones angulares entre cada par de enlaces.*

En la figura 13 podemos observar que cada enlace está compartido por dos pivotes, por lo cual existen  $z/2$  constricciones por cada partícula con coordinación  $z$ , de donde el total de constricciones en el sistema es

$$N_c = \sum_{z=1}^{z_{\max}} n_z \left( \frac{z}{2} \right) = \frac{N}{2} \sum_{z=1}^{z_{\max}} x_z z = N \frac{\langle z \rangle}{2},$$

de esta manera, es posible obtener la cantidad de modos suaves para un sistema en  $2D$  usando la aproximación de Maxwell, obteniendo

$$f_M = 1 - \frac{\langle z \rangle}{4}.$$

Cuando ocurre una percolación de rigidez, el sistema pierde completamente sus grados de libertad, *i.e.*  $f_M = 0$ . Lo anterior se cumple, en el ejemplo anterior cuando  $\langle z \rangle = 4$ .

Análogamente para un sistema en  $3D$ , la cantidad de modos suaves en la aproximación de Maxwell es,

$$f_M = 1 - \frac{1}{3N} \left( \sum_{z=1}^{z_{\max}} n_z \left( \frac{z}{2} \right) \right) = 1 - \frac{\langle z \rangle}{6},$$

por lo cual, la percolación de rigidez se da para  $\langle z \rangle = 6$ .

Por otra parte, si se consideran fuertes interacciones angulares entre las partículas, como en el potencial de Kirkwood-Keating mencionado anteriormente, los ángulos entre los enlaces también actúan como constricciones *i.e.*  $N_c = N_c^{\text{enlace}} + N_c^{\text{angular}}$ , de tal manera que el sistema en  $2D$  cuenta

con  $(z - 1)$  constricciones angulares por partícula con coordinación  $z$ , según se indica en la figura 13, por lo cual

$$\begin{aligned} N_c^{enlace} &= \sum_{z=1}^{z_{\max}} n_z \left( \frac{z}{2} \right), \\ N_c^{angular} &= \sum_{z=1}^{z_{\max}} n_z (z - 1), \end{aligned} \quad (1.4)$$

sustituyendo esta información se obtiene que la cantidad de modos suaves con la aproximación de Maxwell para un sistema en  $2D$  es

$$f_M = \frac{3}{2} - \frac{3}{4} \langle z \rangle,$$

y la percolación de rigidez tiene lugar cuando  $\langle z \rangle = 2$ .

Haciendo el mismo análisis para el caso en  $3D$ , se obtiene

$$f = 1 - \frac{1}{3N} \sum_{z=1}^{z_{\max}} \left( n_z \left( \frac{z}{2} \right) + n_z (2z - 3) \right),$$

y la percolación se da en  $\langle z \rangle = 2.4$ , como se indicó en el capítulo anterior para el ejemplo de  $Ge - Se$ .

### 1.2.2 Juego de los Guijarros

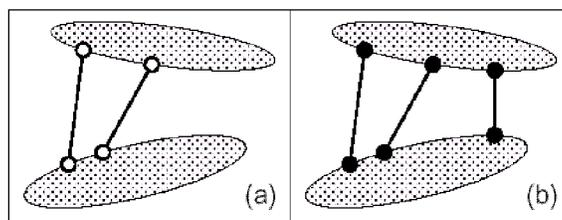
En la actualidad se cuenta con un algoritmo exacto para los modelos de redes aleatorias en  $2D$ , con el cuál es posible diferenciar los enlaces linealmente dependientes de los independientes. Usando dicho algoritmo, llamado juego de los guijarros, es posible calcular con exactitud la cantidad de modos suaves de una estructura, identificar las zonas rígidas y localizar las regiones estresadas *i.e.* las formadas por enlaces linealmente dependientes. Dicho algoritmo fué propuesto inicialmente por Hendrickson (1992) y desarrollado por Jacobs y Thorpe (1995); éste se basa en el teorema de Laman (1970) de teoría de gráficas, el cual dice:

**Teorema:** Una red genérica en  $2D$  con  $N$  sitios y  $B$  enlaces (lo cual define una gráfica) no cuenta con enlaces redundantes (*i.e.* linealmente dependientes) *si y sólo si* ningún subconjunto (o subgráfica) de la red que contenga  $n$  sitios y  $b$  enlaces viola  $b \leq 2n - 3$ .

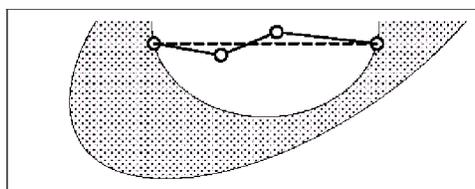
En una red genérica, no se espera encontrar singularidades geométricas como son la presencia de *enlaces colineales* ó *paralelos*. En la figura 14, se ilustra la unión de dos cuerpos rígidos mediante dos enlaces no paralelos, como puede observarse dicha estructura es flexible. Si a la estructura anterior se añade otro enlace no paralelo, el sistema se hace rígido. Cabe resaltar que si los tres enlaces anteriores fuesen paralelos la estructura sería flexible.

La presencia de enlaces colineales puede producir que el sistema se extienda con un costo de energía, mientras que al comprimirse los enlaces y desalinearse por inestabilidad no se produzca ningún costo, como se ilustra en la figura 15.

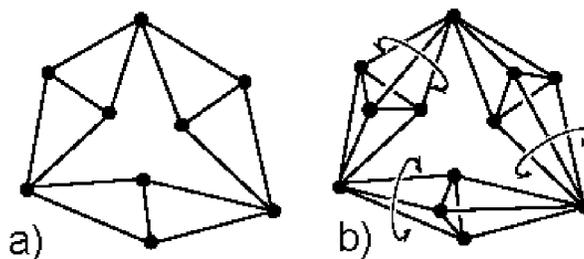
Basándose en el teorema de Laman se tiene que la aparición de enlaces redundantes en  $2D$  se obtiene cuando  $b > 2n - 3$ , lamentablemente, la suficiencia de este teorema no se puede generalizar para dimensiones mayores de  $2D$ , debido a la aparición de otro tipo de singularidades como la mostrada en la figura 16.



**Figura 14.** a) Sistema flexible de cuatro cuerpos rígidos, en donde dos de ellos son uniones genéricas (no paralelas) y los otros dos son cuerpos rígidos mayores. b) Sistema completamente rígido producido por la interconexión de tres enlaces genéricos. Las regiones sombreadas representan cuerpos rígidos extensos en  $2D$ . Los enlaces con uniones circulares blancas representan la flexibilidad de la estructura, mientras que las negras representan la rigidez de todo el sistema. Tomado de Thorpe y Chubynsky (2000b).

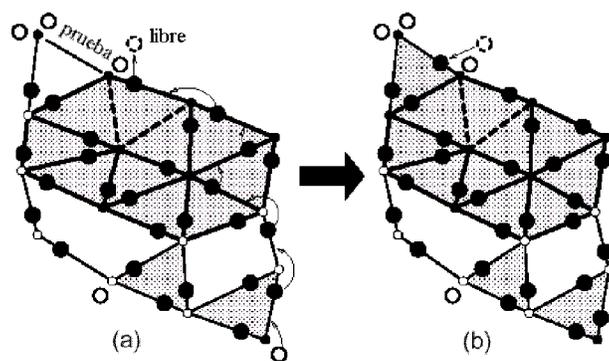


**Figura 15.** Ejemplo de enlaces colineales que producen un grado de libertad al extenderse, mientras que se producen tres grados al comprimirse por la inestabilidad del sistema. Tomado de Thorpe y Chubynsky (2000b).



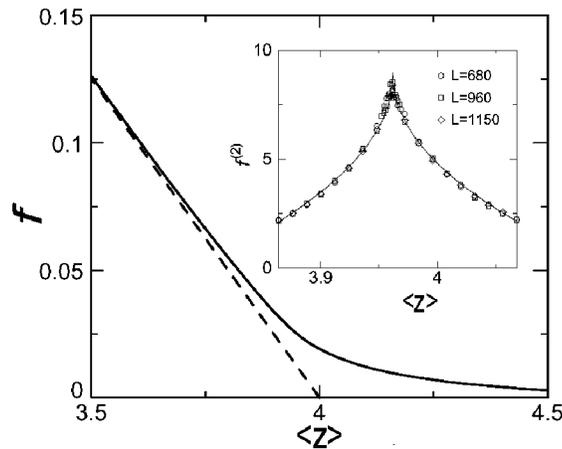
**Figura 16.** a) Complejo rígido en  $2D$ . b) singularidad observada en  $3D$ , por lo cual el teorema de Laman no se cumple en  $3D$ . Tomado de Thorpe y Chubynsky (2000b).

En la figura 17 se muestra un ejemplo del funcionamiento del juego de los guijarros en una red triangular genérica en  $2D$ , la estructura básica del algoritmo consiste en aplicar recurrentemente el teorema de Laman al ir construyendo la red. Si cada subconjunto de la red satisface la condición de Laman  $b \leq 2n - 3$ , la nueva restricción es linealmente independiente, de otra forma es redundante. Lo anterior se pone en práctica de la siguiente manera: cada sitio actúa como un pivote para las barras, las cuales unen dos sitios y representan las restricciones del sistema. A cada sitio se asignan dos guijarros que representan sus grados de libertad y permanecerán siempre cerca de él, como se indica en la figura 17. Dichos guijarros cubren las líneas continuas que representan las restricciones linealmente independientes. Estas restricciones independientes se identifican cuando es posible coleccionar cuatro guijarros libres, dos en cada sitio entre los que se ha puesto la nueva restricción, una vez que se ha probado su independencia cualquiera de los cuatro guijarros libres debe cubrir dicha restricción. Para lo anterior es necesario reacomodar los guijarros como se indica en la figura, manteniendo cerca los dos guijarros correspondientes a cada sitio durante el reacomodo y cubriendo con guijarros las restricciones linealmente independientes ya identificadas. Cuando no es posible encontrar los cuatro guijarros libres entre los dos sitios, la restricción correspondiente es linealmente dependiente y no se cubrirá (líneas de guiones en la figura 17). Cabe mencionar que siempre será posible encontrar al menos tres guijarros, ya que éstos representan los movimientos de un cuerpo rígido en  $2D$ . Para mayores detalles, se refiere al lector a las referencias (Jacobs y Thorpe, 1995; Thorpe y Chubynsky 2000b).



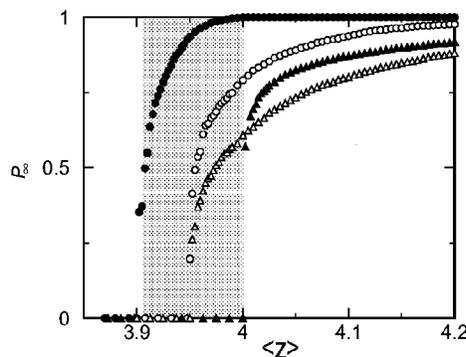
**Figura 17.** *Funcionamiento del juego de los guijarros en una red triangular genérica. Las restricciones independientes (dependientes) se ilustran con líneas continuas (líneas de guiones), las cuales han sido cubiertas (no han sido cubiertas) por un guijarro. Los guijarros son los círculos negros (blancos), que representan los grados de libertad perdidos (libres) por cada sitio de la red. Los dos guijarros más cercanos a cada sitio son los dos grados de libertad de dicho sitio y se mantendrán siempre alrededor de él. Si se añade una nueva restricción, como se indica en la figura, es necesario probar su independencia mediante el reacomodo de los guijarros, siguiendo las reglas indicadas, un ejemplo de este reacomodo se indica con flechas en la figura. Tomado de Thorpe y Chubynsky (2000b).*

En la figura 18 se comparan los resultados del juego de los guijarros con la aproximación de Maxwell, para una red genérica triangular. Como podemos ver el valor exacto de  $f$ , calculado con el juego de los guijarros, es muy cercano con la predicción de Maxwell para valores menores al valor de la coordinación promedio 4 y se desvía significativamente para valores cercanos y mayores que este. La segunda derivada muestra una singularidad correspondiente a la percolación de rigidez, cuya posición se estima en 3.96.



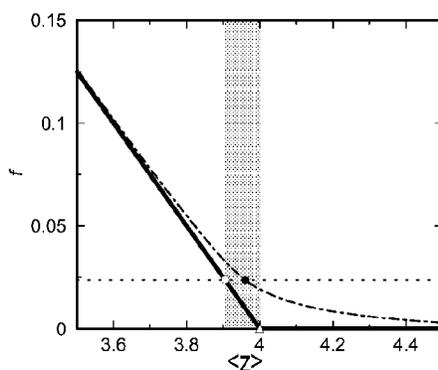
**Figura 18.** Modos suaves calculados con el juego de los guijarros (línea sólida) y la aproximación de Maxwell (línea de guiones). La figura en el recuadro muestra la segunda derivada de los modos suaves. Tomado de Thorpe y Chubynsky (2000b).

Thorpe *et al.* (2000a) introdujeron el concepto de *auto-organización de rigidez*, usando para ello el juego de los guijarros. Dicho concepto se basa en la posibilidad de construir una red genérica de enlaces libres de estrés, identificando a los posibles enlaces redundantes en la red antes de añadirlos. El concepto de auto-organización de rigidez es de gran utilidad en el siguiente capítulo, por lo que a continuación se presentan algunos resultados para una red triangular genérica en  $2D$ , los cuales han sido extraídos de Thorpe y Chubynsky (2000b). En la figura 19 se muestra el comportamiento de la fracción de enlaces rígidos ( $P^r$ ) y estresados ( $P^s$ ). Podemos ver que los valores críticos  $P_c^r$  y  $P_c^s$ , correspondientes a la percolación de rigidez y la percolación de un complejo rígido estresado, respectivamente, coinciden en la misma coordinación promedio, lo cual significa que bajo estas condiciones la rigidez y el estrés percolan conjuntamente. Por otra parte, en una red auto-organizada *i.e.* donde se ha evitado la presencia de enlaces redundantes, la rigidez percola antes que el estrés. Lo anterior, obviamente, se debe a que el sistema se ha construido sin estrés. Si al llegar el límite en el que no es posible añadir más enlaces a la red, se permite incluir enlaces a la red ya rígida, se inicia el crecimiento de un complejo estresado en el sistema hasta que este último percola. Los límites, entre la percolación de rigidez y la de estrés, definen una región intermedia que es rígida pero no completamente estresada. Esta región es muy importante, dado que en experimentos hechos con vidrios calcogenoides reales, se ha observado la existencia de dicha región intermedia (Boolchan, 2000; Selvanathan, *et al.*, 2000).



**Figura 19.** Fracción de enlaces rígidos  $P^r$  (círculos) y estresados  $P^s$  (triángulos) para una red aleatoria (símbolos blancos) y una red auto-organizada (símbolos negros). La región sombreada corresponde a la fase intermedia de la red auto-organizada. Tomado de Thorpe y Chubynsky (2000b).

En la figura 20 se muestra la cantidad de modos suaves como función de la coordinación promedio, obtenidos para la misma red genérica triangular en 2D. Nótese que el procedimiento para construir una red auto-organizada, corresponde a construir una red en donde se sigue de manera exacta la aproximación de Maxwell (*i.e.* sin enlaces linealmente dependientes ya que por construcción  $n_{dep} = 0$ ),



**Figura 20.** Modos suaves para una red aleatoria (línea de guiones) y auto-organizada (línea continua). El círculo negro indica la percolación de rigidez y de estrés de la red aleatoria; el círculo y el triángulo blanco la percolación de rigidez y de estrés en la red auto-organizada, respectivamente. La región sombreada representa la zona intermedia, *i.e.* rígida pero libre de estrés. Tomado de Thorpe y Chubynsky (2000b).

---

Los conceptos de esta sección son de utilidad para los siguientes capítulos. Como se mencionó anteriormente, el incremento en la dimensionalidad del problema complica metodológicamente el análisis de constricciones. Debido a lo anterior, en el resto del texto nos concretaremos al estudio de los sistemas en  $2D$  por simplicidad en el conteo de constricciones, no obstante, se remite al lector a las referencias (Jacobs y Thorpe, 1995; Thorpe, *et al.*, 2000a; Thorpe y Chubynsky, 2000b), para la generalización de estos conceptos a sistemas en  $3D$  y para mayores detalles sobre el juego de los guijarros.



## Capítulo 2

# Relación entre las Transiciones Vítreas y de Rigidez

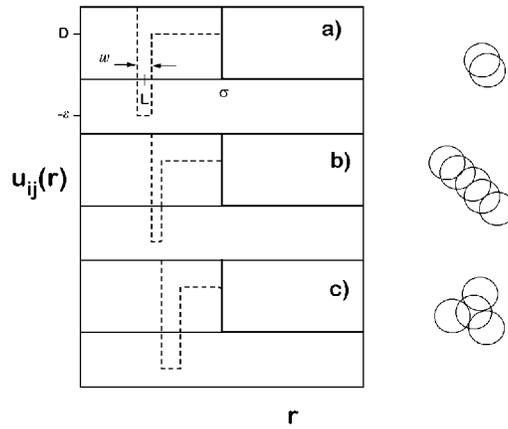
En este capítulo se relaciona el efecto de la percolación de rigidez con el comportamiento vítreo de un modelo simple de asociación de partículas, el cuál permite la formación de enlaces entre pares de ellas, mediante un pozo de potencial cuadrado. Dichos enlaces actúan como constricciones, disminuyendo los grados de libertad disponibles del sistema a medida que se incrementa su conectividad; de esta forma se representa cualitativamente la física del problema a estudiar. El modelo fué propuesto originalmente por Cummings, P. T. y Stell, G. (1984) para evaluar las propiedades termodinámicas de un fluido compuesto por dos tipos de partículas ( $A$  y  $B$ ) capaces de reaccionar químicamente, *i.e.*  $A + B \rightleftharpoons AB$ . Cabe señalar que este modelo se ha generalizado para toda una familia de fluidos bidimensionales cuya estructura esta compuesta por redes de enlaces (Henderson *et al.*, 1997; Huerta *et al.*, 1998-99), considerando además que una mezcla facilita la formación de un sistema desordenado. En la sección 2.1 se detallan las peculiaridades del modelo de Cummings-Stell (CS) y el método de Monte Carlo (MC), el cual será el método que aplicaremos para su estudio. Posteriormente en la siguiente sección 2.2, se presentan y discuten los resultados obtenidos con los ensambles isobárico-isotérmico (NPT) y gran canónico (GC), estos últimos utilizando el paso de MC como parámetro temporal. Finalmente, en base a las conclusiones hechas con los resultados anteriores, en la sección 2.3 se propone un algoritmo de MC que conduce al sistema a un estado correspondiente con el líquido sobre-enfriado, en el cual se auto-organiza la rigidez de manera análoga al método presentado en la sección 1.2. Debe mencionarse que todos nuestros resultados se restringen a estudiar el modelo de CS en  $2D$ , principalmente por la simplicidad en el cálculo de constricciones comparando con el caso en  $3D$ , sección 1.2. Se espera que los sistemas en  $2D$  sirvan como punto de partida para continuar con el análisis de sistemas en  $3D$  en futuros estudios, no obstante, cabe resaltar que los sistemas bidimensionales son de gran importancia en muchas aplicaciones tecnológicas como es la fisiosorción de moléculas orgánicas sobre sustratos cristalinos (Batina *et al.*, 1998) y la formación de monocapas coloidales (Huerta *et al.*, 2003), problema que revisaremos en el siguiente capítulo.

## 2.1 Modelo de Cummings-Stell

El modelo de CS en  $2D$  consiste en un sistema de dos componentes ( $A$  y  $B$ ), representados por discos duros del mismo tamaño, los cuales son capaces de asociarse entre diferentes especies (Huerta *et al.*, 1998). Las partículas de la misma especie interactúan mediante un potencial de discos duros de diámetro  $\sigma$ , mientras que las partículas de diferente especie interactúan mediante un potencial que permite el traslape de las corazas de los discos, de tal manera que la longitud del enlace formado es menor que el diámetro los discos  $\sigma$ . Sin pérdida de generalidad, asumiremos que  $\sigma = 1$ , de tal forma que el potencial de interacción podemos escribirlo de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 U_{ij}(r) &= U_{ij}^{hd}(r) + (1 - \delta_{ij})U_{as}(r), \\
 U_{AA}^{hd}(r) &= U_{BB}^{hd}(r) = \begin{cases} \infty & r < 1, \\ 0 & r > 1, \end{cases} \\
 U_{AB}^{hd}(r) &= U_{BA}^{hd}(r) = \begin{cases} \infty & r < L - 0.5w, \\ D & L - 0.5w < r < 1, \\ 0 & r > 1, \end{cases} \\
 U_{as}(r) &= \begin{cases} 0 & r < L - 0.5w, \\ -\varepsilon_{as} - D & L - 0.5w < r < L + 0.5w, \\ 0 & r > L + 0.5w, \end{cases}
 \end{aligned}$$

donde  $i$  y  $j$  indican la especie de la partícula, tomando los valores  $A$  ó  $B$ ,  $r$  es la separación entre centros,  $L$  es la posición media del pozo de potencial,  $w$  es el ancho de dicho pozo,  $\varepsilon_{as}$  su profundidad o energía de asociación y  $D$  la altura de la barrera de potencial, figura 21.



**Figura 21.** Modelo de Cummings-Stell. La elección de los parámetros geométricos  $L$  y  $w$ , permite la formación de diferentes número de enlaces por partícula, e.g. a) dímeros A-B, b) cadenas y c) complejos.

Con objeto de fijar la coordinación máxima que cada partícula puede tener en el modelo, se consideró el límite cuando  $D \rightarrow \infty$ , como se ha hecho en trabajos anteriores (Henderson *et al.*, 1997; Huerta *et al.*, 1999). Esta elección impide que las partículas enlazadas se encuentren entre  $L + 0.5w$  y 1, de tal forma que no se permitan coordinaciones mayores a la máxima deseada. El modelo facilita la formación de complejos constituidos por partículas de diferente especie, cuya coordinación máxima se puede fijar dependiendo de la elección de los parámetros  $L$  y  $w$ , de tal manera que se cumplan las condiciones que se indican en la tabla 2.

Coordinación máxima		
$cpx\ 1_{\max}$ (dimeros)	$0 < L - \frac{w}{2}$	$L + \frac{w}{2} < \frac{1}{2}$
$cpx\ 2_{\max}$ (cadenas)	$\frac{1}{2} \leq L - \frac{w}{2}$	$L + \frac{w}{2} < \frac{1}{\sqrt{3}}$
$cpx\ 3_{\max}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \leq L - \frac{w}{2}$	$L + \frac{w}{2} < \frac{1}{\sqrt{2}}$
$cpx\ 4_{\max}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \leq L - \frac{w}{2}$	$L + \frac{w}{2} < \frac{2}{\sqrt{10-2\sqrt{5}}}$
$cpx\ 5_{\max}$	$\frac{2}{\sqrt{10-2\sqrt{5}}} \leq L - \frac{w}{2}$	$L + \frac{w}{2} < 1$

**Tabla 2.** Coordinación máxima de las partículas del modelo de CS, la notación  $cpx\ Z_{\max}$ , significa complejo cuya coordinación máxima es  $Z$ .

Una vez elegidos los parámetros  $L$ ,  $w$  y  $\varepsilon_{as}$ , es necesario traducir la información *microscópica* del potencial de interacción en términos *macroscópicos*, y así poder calcular alguna propiedad observable del modelo. Como se comentó en la sección 1.1.3, esta transformación se logra usando herramientas provenientes de la física estadística. Fijando la cantidad total de partículas ( $N = N_A + N_B$ ) y el volumen ( $V$ ) que las incluye, el sistema puede ubicarse en diferentes estados de energía ( $E^i = -\varepsilon_{as}N_{enlaces}$ , donde  $N_{enlaces}$  es la cantidad de enlaces en el sistema), de tal manera que  $E_i^j = 0, -\varepsilon_{as}, -2\varepsilon_{as}, \dots, -\frac{N}{2}\varepsilon_{as}$  (este último sólo se puede alcanzar cuando  $N = \frac{1}{2}N_A + \frac{1}{2}N_B$ ). La prima indica que dichos estados se encuentran continuamente degenerados, debido a que el sistema puede tener múltiples configuraciones con la misma energía, de tal forma que para caracterizar completamente los estados del sistema, además de tomar en cuenta las contribuciones *energéticas*, es necesario considerar las contribuciones *entrópicas*. Lo anterior dificulta en gran medida su descripción, no obstante, es posible obtener resultados satisfactorios usando un método numérico como se describirá a posteriormente.

Siguiendo la trayectoria del estado microscópico del sistema a través del espacio fase ( $\Gamma$ ), obtenida con las ecuaciones de Hamilton, podríamos obtener un panorama cualitativo acerca del comportamiento macroscópico del modelo de CS, el cual representaría a un experimento imaginario de dicho modelo. El valor macroscópico de la observable ( $O_{obs}$ ), se calcularía mediante el promedio temporal,

$$O_{obs} = \langle O(\Gamma(t)) \rangle_{tiempo} = \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} dt O(\Gamma(t)),$$

donde  $t_{obs}$  es el tiempo que dura la observación. Al procedimiento descrito anteriormente se le conoce con el nombre de *dinámica molecular* (DM). Lamentablemente, debido a las peculiaridades

del modelo de CS, el método de DM presenta muchas dificultades para entender el proceso de formación de los enlaces. Lo anterior se debe a que las barreras de potencial infinitas del modelo impiden que, una vez elegida una configuración inicial, las partículas entren o salgan del pozo en el que se encuentran, de manera que el método de DM no es conveniente para los propósitos que necesitamos. Una alternativa viable es la de atacar el problema mediante un punto de vista *probabilístico*. Un elemento muy importante bajo esta óptica es la presencia de un *reservorio térmico* que intercambia energía con el sistema produciendo fluctuaciones, no sólo entre los estados energéticos que tienen la misma energía, sino también entre estados con diferente energía. Para incorporar el efecto del reservorio térmico en el modelo de CS es necesario asignar una regla *dinámica* que permita transiciones periódicas a través de todos los estados permitidos  $E'_i$ . Con objeto de asignar dicha regla es posible suponer que, si el sistema se encuentra en un estado  $E'_i$ , la probabilidad de que ocurra una transición a un estado  $E'_j$  en un tiempo posterior  $dt$  es  $R(i \rightarrow j)dt$ . Ahora bien, la probabilidad  $P_i(t)$ , de que el sistema se encuentre en el estado  $E'_i$  al tiempo  $t$ , evoluciona con  $R(i \rightarrow j)$  mediante la ecuación maestra,

$$\frac{dP_j(t)}{dt} = \sum_i' [P_i(t)R(i \rightarrow j) - P_j(t)R(j \rightarrow i)], \quad (2.1)$$

donde la prima denota la suma sobre la totalidad de estados permitidos. El primer término del lado derecho de la ecuación representa la tasa con la que ocurre una transición hacia el estado  $j$  desde cualquier otro estado  $i$ ; el segundo término es la tasa con la que el sistema sale del estado  $j$  y llega a cualquier otro estado  $i$ . Una condición que se debe cumplir es que el sistema siempre se encuentre en alguno de los estados disponibles, de tal suerte que  $\sum_i' P_i(t) = 1$ . Ahora bien, usando las probabilidades  $P_i(t)$ , el valor esperado al tiempo  $t$  de la propiedad observable en cuestión es

$$O(t) = \sum_i' O_i P_i(t), \quad (2.2)$$

donde  $O_i$ , es el valor que toma dicha propiedad en el estado  $i$ . Indudablemente, el valor esperado  $O(t)$  contiene información sobre el valor  $O_{obs}$ , no obstante, no es claro cuál es precisamente su relación. Una relación, válida únicamente cuando el sistema alcanza el equilibrio termodinámico, se obtiene al aplicar rigurosamente la mecánica estadística clásica desarrollada por Maxwell, Boltzmann y Gibbs (Pathria, 1996). Gibbs sugirió promediar  $O$  sobre un ensamble, basándose en el problema de Boltzmann<sup>1</sup>, recordando que un ensamble está compuesto por una colección muy grande de sistemas independientes. Cuando el sistema alcanza el equilibrio térmico, los detalles acerca del tipo de interacción que tiene el sistema con su reservorio carecen de sentido. En esta situación  $P_i$  no depende del tiempo, *i.e.*  $dP_i/dt = 0$ , y la probabilidad de que un sistema se encuentre en un estado  $E'_i$  es

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E'_i},$$

---

<sup>1</sup>El problema de Boltzmann consistió en establecer un puente entre los estados microscópicos de un sistema de partículas con sus correspondientes estados macroscópicos, a través de la famosa ecuación  $S = k \ln \Omega$ , aportando un método para el cálculo del número de microestados.

donde  $Z = \sum_i' e^{-\beta E_i'}$ , es la función de partición y  $\beta = 1/kT$ , con  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. De modo que en el equilibrio se espera que

$$O_{obs} = \frac{1}{Z} \sum_i' O_i e^{-\beta E_i'} \quad (2.3)$$

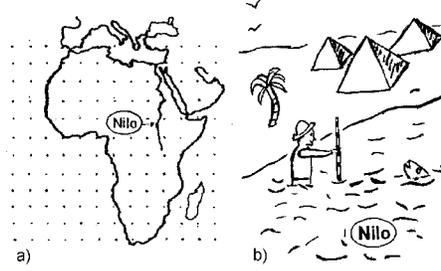
Una alternativa menos rigurosa, consiste en promediar la expresión 2.2 sobre el tiempo, de manera análoga al método de DM, pero ahora con la dinámica "discreta" es establecida por  $R(i \rightarrow j)$ , con lo cual

$$O_{obs} = \lim_{\tau_{max} \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau_{max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{max}} O(\tau), \quad (2.4)$$

donde  $\tau$  es un parámetro temporal correspondiente con la tasa en que ocurre una transición entre estados  $R(i \rightarrow j)$ . Cabe mencionar que dicha tasa no puede tomar cualquier valor, en principio esta debería adoptar valores determinados por el tipo de interacción que tenga el sistema con el reservorio térmico, sin embargo, la determinación de este tipo de interacción es el mayor obstáculo encontrado para estudiar el comportamiento vítreo de un sistema. La mecánica estadística de sistemas fuera de equilibrio se encuentra mucho menos desarrollada que para sistemas en equilibrio y no existe una base sólida para su estudio. Debido a lo anterior, antes de embarcarnos en el intento de dar una representación de un sistema real, es de gran importancia entender los procesos que ocurren en un sistema simple, como el modelo de CS cuando se encuentra fuera de equilibrio. En la sección 2.2, se presentan algunos resultados de dichos procesos, pero antes de continuar con ello, a continuación se describe el método de MC y su aproximación al equilibrio, mediante el uso del criterio de Metropolis *et al.*, (1949), lo cual será de utilidad para definir una dinámica a través de las tasas de transición  $R(i \rightarrow j)$ .

### 2.1.1 Método de Monte Carlo

La evaluación exacta de cualquier propiedad macroscópica del modelo de CS es prácticamente imposible, para ello sería necesario conocer una infinidad de estados, ecuaciones 2.4 y 2.3. Una forma de salvar esta dificultad se hace usando método de MC. Dicho método fué desarrollado por Von Neumann, Ulam (1945) y Metropolis *et al.* (1949; 1953) y su nombre es debido al uso de números aleatorios en sus cálculos. Dicho método se usa para generar un *muestreo aleatorio por importancia* del espacio de configuraciones y ha sido muy útil para el cálculo de las propiedades macroscópicas de muchos modelos de la física estadística (Allen y Tildesley, 1987). El método de MC se basa en el hecho de que el sistema pasa la mayor parte del tiempo en un subconjunto representativo  $\{E_1', E_2', \dots, E_M'\}$ , del total de estados energéticos, dicho subconjunto es determinado por la temperatura del reservorio térmico y el volumen del sistema. Una analogía del muestreo aleatorio por importancia, en el que se basa el método de MC, se muestra en la figura 22. En este ejemplo, se pretende medir la profundidad promedio del río Nilo, por lo cual es preferible elegir aleatoriamente puntos sobre el propio cauce del río, en lugar de integrar sobre todo el continente Africano.



**Figura 22.** Medición de la profundidad del río Nilo, a) representa la evaluación directa de la ecuación 2.3, b) representa el muestreo aleatorio por importancia. Tomado de Frenkel (1996).

Usando la idea anterior, es posible disminuir considerablemente la cantidad de estados necesarios para dar un valor aceptable de  $O_{obs}$ . Para ello es necesario asignar un peso estadístico ( $w_i$ ), al subconjunto de estados que tienen mayor importancia. De la expresión 2.3 se obtiene que

$$O_{obs} \simeq \frac{\sum_{i=1}^M O_i w_i^{-1} e^{-\beta E'_i}}{\sum_{i=1}^M w_i^{-1} e^{-\beta E'_i}}.$$

Para evaluar la expresión anterior, se recurre al uso de una técnica de muestreo no uniforme. Esta técnica consiste en generar estados aleatoriamente correspondientes con la distribución  $w_i$ , muestreando las regiones del espacio de configuraciones que dan las contribuciones más importantes de 2.3. Podemos puntualizar que entre mayor sea  $M$ , mejor será la aproximación de la observable, sin embargo, hasta el momento no se ha especificado cual será la distribución  $w_i$ , ni de que manera se tomarán los  $M$  estados representativos del sistema. Debido a la arbitrariedad en la elección de  $w_i$  una opción muy simple sería asignar la misma probabilidad a los  $M$  estados, pero esto no resuelve el problema. Una elección más conveniente es tomar

$$w_i = \frac{e^{-\beta E'_i}}{\sum_{i=1}^M e^{-\beta E'_i}},$$

con lo cual el cálculo de la observable se simplifica de manera notoria,

$$O_{obs} \simeq \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M O_i.$$

La similitud de las expresiones 2.4 y esta última no es coincidencia ya que hasta el momento hemos supuesto válida la condición de ergodicidad, a lo cual regresaremos más adelante. Para generar una secuencia de estados aleatoriamente, tales que cada uno ocurra con la probabilidad apropiada, se construyen una *cadena de Markov*, la cual es una secuencia de estados que satisfacen dos condiciones:

1. Cada estado pertenece al subconjunto de estados  $\{E'_1, E'_2, \dots, E'_M\}$ , cuyo número no varía con el tiempo.

2. Un estado únicamente depende del estado inmediato anterior.

Dos estados  $E'_i$  y  $E'_j$  están ligados por la probabilidad de transición  $R(i \rightarrow j)$ ; esta probabilidad forma parte de una matriz de transición que constituye una cadena de Markov irreducible o ergódica *i.e.* aquella en la cual cada estado puede ser eventualmente accesado desde cualquier otro estado (Allen y Tildesley, 1987). Como se mencionó anteriormente, conforme el sistema se acerca al equilibrio,  $P_i(t) \rightarrow \frac{1}{Z} e^{-\beta E'_i}$ , esto sucede cuando ambos términos de la parte derecha de la ecuación maestra se igualan *i.e.*  $P_i(t)R(i \rightarrow j) = P_j(t)R(j \rightarrow i)$ , a esta condición se le conoce con el nombre de *balance detallado*. Esta última condición impone restricciones en la forma de obtener el subconjunto representativo de los  $M$  estados, a través de la matriz  $R(i \rightarrow j)$ , su interpretación física alude el hecho de que el sistema es reversible microscópicamente (Newman y Barkema, 1999). A partir de la condición de balance detallado se obtiene que conforme el sistema se aproxima al equilibrio

$$\frac{R(i \rightarrow j)}{R(j \rightarrow i)} = \frac{P_j(t)}{P_i(t)} \rightarrow \frac{e^{-\beta E'_j}/Z}{e^{-\beta E'_i}/Z} = e^{-\beta(E'_j - E'_i)} = e^{-\beta \delta E'_{ij}}.$$

Usando la libertad de elegir la matriz de transición  $R(i \rightarrow j)$ , con tal que se cumpla la relación anterior, es posible escribir  $R(i \rightarrow j) = g(i \rightarrow j)A(i \rightarrow j)$ , donde  $g(i \rightarrow j)$  es la *probabilidad de elección* de un estado  $j$  a partir de  $i$  y  $A(i \rightarrow j)$  es la *probabilidad de aceptar* dicha elección. Más aun si se elige que  $g(i \rightarrow j) = g(j \rightarrow i)$  se obtiene

$$\frac{R(i \rightarrow j)}{R(j \rightarrow i)} = \frac{g(i \rightarrow j)A(i \rightarrow j)}{g(j \rightarrow i)A(j \rightarrow i)} = \frac{A(i \rightarrow j)}{A(j \rightarrow i)} \rightarrow e^{-\beta(E'_j - E'_i)}.$$

Donde  $A(i \rightarrow j)$  puede variar entre  $(0, 1)$ , no obstante, debe observarse que si  $A(i \rightarrow j) = 0$ , no se produce ningún cambio de estado. Metropolis *et al.*, (1953) propusieron una forma eficiente de satisfacer esta condición, la cual se basa en observar lo siguiente: fijando un valor para  $A(i \rightarrow j)$ , el valor de  $A(j \rightarrow i)$  se puede ajustar de tal manera que se mantenga válida en equilibrio. El criterio de Metropolis consiste en elegir la máxima aceptación de la siguiente manera, si la energía nueva es menor o igual que la inicial, *i.e.*  $E'_j \leq E'_i$ , siempre se acepta la transición  $A(i \rightarrow j) = 1$ , y en consecuencia  $A(j \rightarrow i) = e^{\beta(E'_j - E'_i)}$ . Mientras que si la nueva energía es mayor que la inicial, *i.e.*  $E'_j > E'_i$ , este cambio se acepta con un criterio  $e^{-\beta(E'_j - E'_i)}$ , siendo  $A(j \rightarrow i) = 1$ .

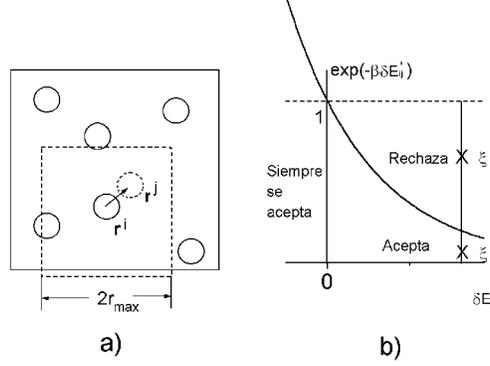
Una manera de aplicar el criterio de Metropolis se presenta en la figura 23a, en ella se muestran seis partículas en el estado  $i$ . Para construir un estado vecino  $j$ , se selecciona una partícula aleatoriamente y se desplaza de su posición  $\mathbf{r}^i$  a  $\mathbf{r}^j$ , para lo cual se fija un desplazamiento máximo ( $r_{\max}$ ), que se puede hacer en las direcciones  $x$  e  $y$ , usando condiciones periódicas a la frontera. Lo anterior define una superficie cuadrada ( $S$ ), de lados  $2r_{\max}$ , centrado en  $\mathbf{r}^i$ , como se mencionó podemos tomar

$$g(i \rightarrow j) = g(j \rightarrow i) = \frac{1}{N_s}, \quad \mathbf{r}^i \in S, \quad (2.5)$$

donde  $N_s$  son todos los estados posibles que se pueden generar dentro de  $S$ , con lo cual

$$A(i \rightarrow j) = \begin{cases} e^{-\beta \delta E'_{ij}}, & \text{si } \delta E'_{ij} > 0 \\ 1, & \text{si } \delta E'_{ij} \leq 0 \end{cases}.$$

De manera que si  $\delta E'_{ij} \leq 0$ , la nueva configuración siempre es aceptada, pero si  $\delta E_{ij} > 0$ , el movimiento se acepta con probabilidad  $e^{-\beta\delta E_{ij}}$ . Esto último se hace generando un número aleatorio  $\xi$  entre  $(0, 1)$  de una distribución uniforme, si  $\xi < e^{-\beta\delta E_{ij}}$  el movimiento es aceptado, pero si  $\xi > e^{-\beta\delta E_{ij}}$  el movimiento se rechaza, como se ilustra en la figura 23b. El parámetro  $r_{\max}$  fija el tamaño de  $S$  y controla también la convergencia de la cadena de Markov.



**Figura 23.** a) Generación de un estado vecino  $j$  a partir de un estado  $i$ , b) Aceptación con el criterio de Metropolis de los nuevos estados. Tomado de Allen y Tildesley (1987).

En el capítulo 1, se comentó que en un experimento real la velocidad de enfriamiento, entre otros factores, puede determinar que el sistema se transforme en cristal o se conduzca a un estado de líquido sobre-enfriado. Durante la competencia entre la cristalización del material o su vitrificación, ocurre un rompimiento de ergodicidad naturalmente, de manera que

$$\lim_{\tau_{\max} \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau_{\max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} O(\tau) \neq \frac{1}{Z} \sum_i O_i e^{-\beta E'_i},$$

recordando que la prima indica una suma sobre todos los estados energéticos degenerados. En otras palabras, para temperaturas menores que  $T_g$ , no se espera que el promedio temporal determinado por la dinámica de  $R(i \rightarrow j)$  corresponda con el promedio efectuado sobre un ensamble de sistemas, mientras que para temperaturas mayores que  $T_g$  ambos promedios deben de coincidir. Como se ha mencionado anteriormente este punto está sujeto a fuertes controversias, sin embargo, se cree que existe una fuerte relación entre el rompimiento de ergodicidad y la temperatura de transición vítrea (Dzugutov *et al.*, 2000).

Por otra parte, las propiedades termodinámicas y estructurales del modelo de CS han sido estudiadas satisfactoriamente usando el método de MC, cuando las densidades y temperaturas corresponden con un fluido en equilibrio térmico (Henderson *et al.*, 1997). Dichos resultados han sido útiles para probar la exactitud de algunas teorías de ecuaciones integrales (Huerta *et al.*, 1999), sin embargo, conforme se incrementa la densidad y/o se disminuye la temperatura, el sistema entra en una región no ergódica y los tiempos de simulación necesarios para alcanzar el equilibrio crecen de

---

manera exponencial. Se ha observado que el uso de diferentes ensamblajes puede conducir al sistema a un estado fuera de equilibrio (Huerta, 1998). Lo anterior, no necesariamente corresponde con una falla del método utilizado, ya que dicho estado podría corresponder con la formación de un líquido sobre-enfriado, como en el caso del modelo de reja que recientemente ha sido propuesto por Biroli y Mézard (2002), el cual se discute en el apéndice A. Debido a lo anterior, un muestreo limitado de los estados accesibles durante el enfriamiento podría imitar el comportamiento de un sistema real durante la formación de un líquido sobre-enfriado, no obstante, su interpretación es complicada debido a la dificultad para elegir la dinámica adecuada que conduzca el sistema a dicha región. Una manera de aclarar si el efecto observado corresponde con la formación de un estado metaestable relacionado con la formación de un vidrio o a una elección errónea de la dinámica (o simplemente una falla en el algoritmo) implica obtener una propiedad observable independiente al algoritmo y de la dinámica elegida (Newman y Barkema, 1999). En el resto del capítulo se presentan algunas evidencias de que el estado obtenido con el modelo de CS durante el enfriamiento corresponde con la percolación de rigidez, lo anterior produce que el sistema se atasque en un estado fuera de equilibrio, siendo la percolación de rigidez una variable independiente del algoritmo y de la dinámica en cuestión.

## 2.2 Ciclo de MC como Parámetro Temporal

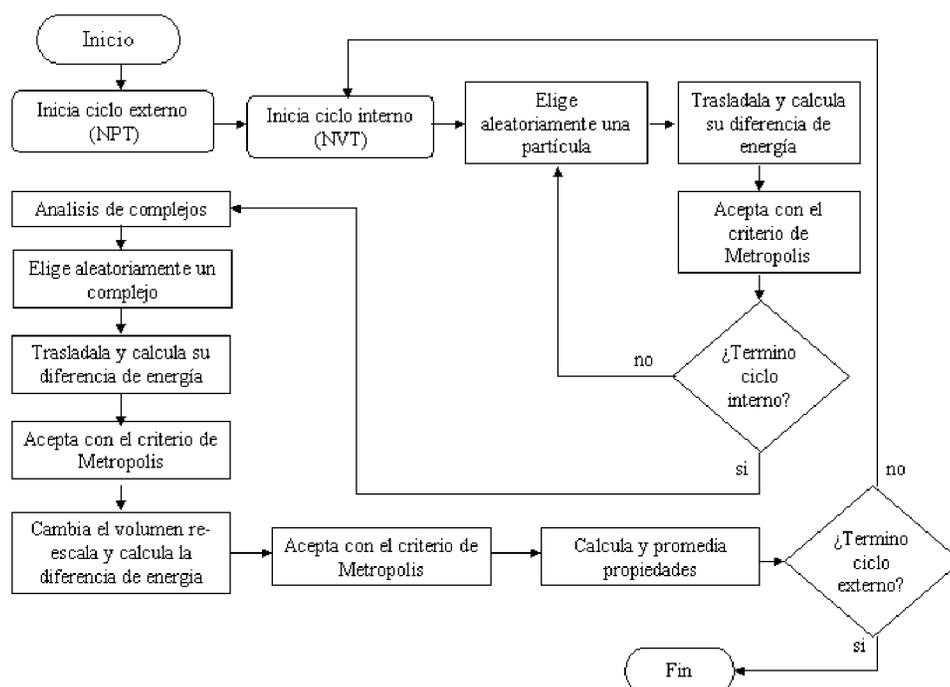
A diferencia de los MRA descritos en la sección 1.1.2, con ayuda del modelo de CS ha sido posible introducir el parámetro estadístico  $\beta$  en la teoría de la rigidez (Huerta y Naumis, 2002a), dicho parámetro se puede interpretar con la temperatura del sistema bajo ciertas condiciones particulares (Pathria, 1996). Debenedetti (1996), propuso que los aspectos termodinámicos de un estado metaestable pueden ser descritos aceptablemente, cuando el tiempo de observación es mucho menor que el tiempo de vida media de dicho estado *i.e.*  $\tau_{obs} \ll \tau_0$ . Durante la transición vítrea, el tiempo requerido para la cristalización de un material ( $\tau_1$ ) compite con el tiempo de relajación molecular ( $\tau_2$ ), con objeto de simular dicha competencia, dentro de la aproximación mencionada, se propuso usar cada ciclo de MC como un parámetro temporal, el cual podría ser calibrado si se conociera un experimento real de modelo de CS (Newman y Barkema, 1999). De esta manera es posible controlar indirectamente la velocidad de enfriamiento, sección 2.2.1, y el tiempo de relajación molecular, sección 2.2.2, tomando en cuenta que entre más pequeño es el tiempo de relajación molecular  $\tau_2$ , más tiempo disponible tendrá el sistema para una nucleación homogénea de complejos ordenados y por ende su cristalización; contrariamente, si  $\tau_2$  se incrementa, manteniendo  $\tau_2 \ll \tau_{obs}$ , es posible conducir al sistema a un estado desordenado el cual, como veremos a continuación muestra evidencias de una transición vítrea (Huerta y Naumis, 2002b). Para estudiar la percolación de rigidez con el modelo de CS es necesario diferenciar entre las constricciones energéticas, *i.e.* debidas al pozo de potencial, y las entrópicas, *i.e.* las producidas por el contacto entre sus corazas. Lo anterior es posible identificar analizando los efectos macroscópicos que presentan, como verá a continuación.

### 2.2.1 Simulando Velocidades de Enfriamiento (Ensamble NPT)

Como punto de partida se estudió la tendencia al equilibrio del modelo de CS, usando el método de MC con un ensamble *NPT*. Con objeto de conducir al sistema a un estado de equilibrio metaestable, correspondiente con el líquido sobre-enfriado, se simularon diferentes velocidades de enfriamiento usando el ciclo de MC como parámetro temporal. Lo anterior restringe el sistema a visitar el espacio de configuraciones disponible en el corto tiempo en el que se enfría, tal como se esperaría en un sistema experimental, sección 1.1.3. Algunos detalles relevantes sobre el protocolo de simulación usado son: en el presente algoritmo, a diferencia de los aplicados para sistemas simples (*i.e.* modelos sin interacción energética de corto alcance), se hace un ciclo interno de equilibración térmica con un ensamble *NVT*<sup>2</sup> relativamente largo, en donde se permite a cada partícula muestrear la superficie cuadrada  $S = S_w$  definida en la sección anterior, cuyos lados son del mismo orden de magnitud del ancho del pozo de potencial  $w = 0.1$ . También, se permite el muestreo de otra superficie cuadrada  $S = S_\sigma$ , cuyo lado es del mismo orden de magnitud de  $\sigma (= 1)$ , eligiendo los valores de  $S_w$  y  $S_\sigma$  de tal manera que entre un 20–30% de los intentos de traslación sean aceptados (Allen y Tildesley, 1987). El procedimiento anterior permite visitar regiones tanto dentro como fuera del pozo de potencial y con ello la formación de complejos enlazados. Terminado dicho ciclo, se hace una traslación

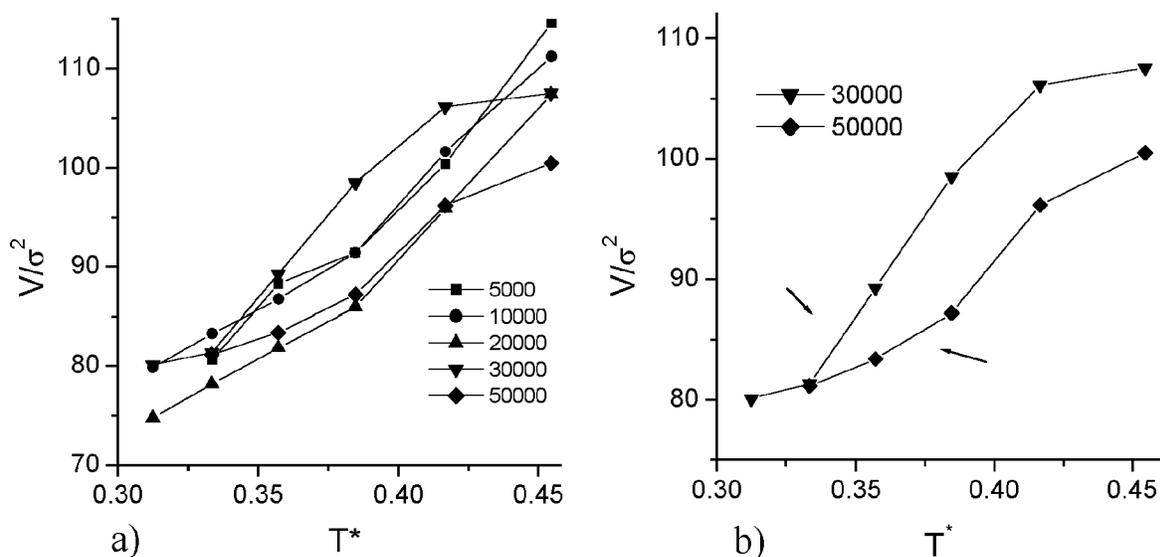
<sup>2</sup>De manera general se usa  $V$  como el volumen en la dimensión adecuada.

individual de los complejos sobre el espacio de configuraciones disponible. Lo anterior se hace con objeto de facilitar la aproximación al equilibrio, metaestable o no, aceptando o rechazando cada movimiento antes mencionado de acuerdo con el criterio de Metropolis con una distribución límite proporcional a  $e^{-\beta E'}$ . Finalmente, se cambia el volumen con la misma probabilidad en ambas direcciones de la celda de simulación, reescalando las coordenadas del sistema de acuerdo con el volumen nuevo y aceptando dicho cambio con la distribución  $e^{(-\beta(PV+E'(s)+N \ln V))}$ , en donde se han usado las coordenadas reescaladas  $s$  (Allen y Tildesley, 1987). Un diagrama de flujo que esquematiza el algoritmo usado se presenta en la figura 24. Con objeto de simular de manera cualitativa diferentes velocidades de enfriamiento, se usaron las iteraciones del ciclo externo,  $NPT$ , como parámetro temporal. Es decir, terminado el ciclo externo de  $N_{obs}$  iteraciones, el cual representa el tiempo de observación  $\tau_{obs}$ , en cuyas configuraciones se promedian los parámetros termodinámicos de interés, se disminuye la temperatura reducida del sistema ( $T^* = kT/\varepsilon_{as}$ ), simulando así diferentes velocidades de enfriamiento. De manera análoga, el ciclo interno controla indirectamente el tiempo de relajación molecular  $\tau_2$ , que por el momento se mantiene fijo, pero como se verá en la sección 2.2.2 es de gran importancia para producir una competencia entre la vitrificación o la cristalización del sistema, como ocurre en los sistemas reales.



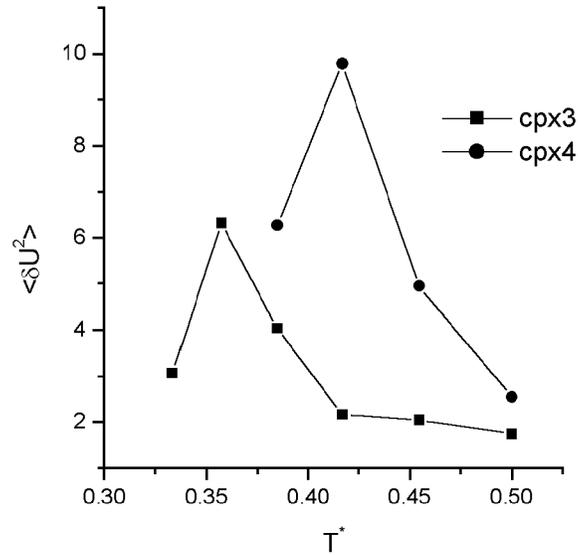
**Figura 24.** Diagrama de flujo del algoritmo para un ensamble NPT, usado en el presente estudio.

El comportamiento del volumen conforme se disminuye la temperatura para las condiciones de potencial donde la coordinación máxima es tres ( $cpx\ 3_{\max}$ ), se muestra en la figura 25. Podemos observar que para diferentes velocidades de enfriamiento (*i.e.* diferentes valores de  $N_{obs}$ ), el comportamiento del volumen es un tanto caótico para velocidades de enfriamiento altas (*i.e.*  $N_{obs}$  pequeños), figura 25a, huella de que el sistema se encuentra fuera de equilibrio, no obstante, para velocidades de enfriamiento bajas (*i.e.*  $N_{obs}$  grandes), figura 25b, se puede observar una inflexión característica de una transición vítrea. Cabe resaltar que con el algoritmo usado para un ensamble  $NPT$ , ninguna de las velocidades de enfriamiento estudiadas alcanza la cristalización del material, punto al que regresaremos en la siguiente sección.



**Figura 25.** Comportamiento del volumen como función de la temperatura reducida, para los parámetros del modelo de CS,  $cpx\ 3_{\max}$ , usando un ensamble  $NPT$  con  $N_A = N_B = 50$  y  $\beta P = 1$ . Los símbolos corresponden a los valores de  $N_{obs}$  indicados, representando diferentes velocidades de enfriamiento. En a) se muestran todas las velocidades de enfriamiento estudiadas y en b) solamente las velocidades más bajas.

Como se explicó en el capítulo 1, una manera de estudiar el aspecto termodinámico de la transición vítrea se hace a través del calor específico del sistema, la principal contribución a esta propiedad, se obtiene a través de las fluctuaciones de energía ( $\langle \delta U^2 \rangle$ ). En la figura 26 se muestran dichas fluctuaciones con respecto de  $T^*$  para las condiciones geométricas del potencial  $cpx\ 3_{\max}$ , con  $N_{obs} = 50000$ . Podemos observar que el salto en las fluctuaciones de la energía corresponde aproximadamente con la misma temperatura donde se encuentra el punto de inflexión de la figura 25b. Algo semejante ocurre cuando la coordinación máxima es 4 ( $cpx\ 4_{\max}$ ).



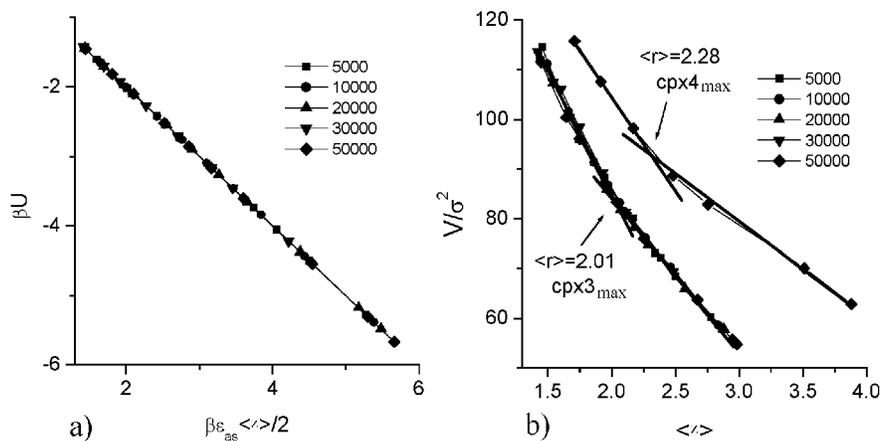
**Figura 26.** Fluctuaciones de la energía como función de la temperatura reducida para las condiciones del modelo de CS indicadas en la figura, ambos para  $N_{obs} = 50000$ .

Por otra parte, con objeto de entender la relación entre la conectividad del sistema y las propiedades termodinámicas mencionadas anteriormente, se calculó la coordinación promedio definida como

$$\langle z \rangle = \sum_z z x_z,$$

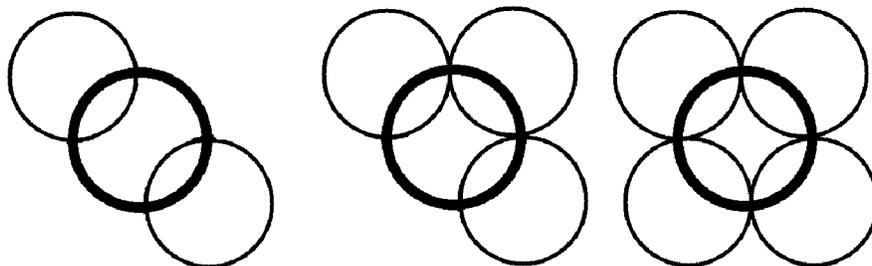
donde  $z$  es la coordinación y  $x_z$  es la fracción de partículas enlazadas. Como es de esperarse,  $x_z$  es función de la velocidad de enfriamiento. Conforme el sistema se enfría, cada nuevo enlace que se forma o que se pierde modifica la energía por una cantidad  $\varepsilon_{as}$ , por lo cual la energía total promedio por partícula ( $U_T$ ) es proporcional al número de enlaces formados en el proceso de aglomeración, de tal manera que la energía total promedio por partícula es proporcional a la coordinación promedio del sistema, como se verifica en la figura 27a. Lo anterior puede escribirse de la siguiente manera,

$$\beta U_T = -\frac{\beta \varepsilon_{as} \langle z \rangle}{2}. \quad (2.6)$$



**Figura 27.** a) Energía total promedio por partícula como función de la coordinación promedio para  $cpx\ 3_{max}$  y b) volumen como función de la coordinación promedio para las condiciones indicadas en la figura.

A diferencia del comportamiento caótico que presenta el volumen del sistema con respecto de la temperatura en la figura 25, el mismo volumen graficado con respecto de la coordinación promedio muestra una regla de isocoordinación, colapsando todas las curvas anteriores en una curva *universal* para todas las velocidades de enfriamiento calculadas, figura 27b. Más aún, el comportamiento observado presenta un cambio de régimen cuando la coordinación promedio es  $\langle z \rangle = 2.01$ . Curiosamente esta coordinación es muy cercana al lugar en donde se espera la percolación de rigidez, según la aproximación de Maxwell para sistemas con constricciones angulares, sección 1.2.1. Por otra parte, dicha coordinación corresponde también con el punto de inflexión marcado con flechas en la figura 25b, para diferentes velocidades de enfriamiento y con la temperatura en la que ocurre el salto en las fluctuaciones de la energía en la figura 26.



**Figura 28.** Esquema que representa el rompimiento de constricciones angulares en el modelo de CS para  $cpx\ 4_{max}$ . Los círculos con línea gruesa representan una especie y los de línea delgada a otra. La movilidad angular disminuye de izquierda a derecha, mientras que la probabilidad de obtener alguno de los complejos con pocas iteraciones, disminuye en la misma dirección.

Para el caso de  $cpx\ 4_{\max}$ , el cambio de régimen observado en la figura 27b, ocurre aproximadamente en  $\langle z \rangle = 2.28$  y se refleja también en las fluctuaciones de la energía, figura 26. Este valor de la coordinación promedio es mayor que el esperado en la aproximación de Maxwell para sistemas con constricciones angulares, lo cual significa que posiblemente algunas constricciones angulares se han roto. Es decir, no todos los ángulos formados entre las partículas asociadas representan una constricción angular<sup>3</sup> bajo estas condiciones. Como se ilustra en la figura 28, podemos observar que la movilidad angular de las partículas asociadas es acotada por su volumen excluido, de tal manera que cuando la coordinación de una partícula es dos la movilidad angular es mucho mayor que en los casos de mayor coordinación, perdiendo su contribución en el conteo de constricciones de Maxwell. Para clarificar este punto en la figura 29 se compara el número de modos suaves y las fluctuaciones de la energía con respecto a la coordinación promedio para  $cpx\ 4_{\max}$ , en donde el número de modos suaves ha sido calculado nuevamente con la aproximación de Maxwell, descrita en la sección 1.2.1, pero fijándonos en la siguiente observación: una partícula de cierta especie *e.g.* *A*, puede tener como máximo 4 partículas tipo *B* enlazadas, figura 28, dichos enlaces forman ángulos que en general no son fijos. Limitando el conteo de constricciones angulares para partículas con coordinación tres y cuatro, a partir de 1.4 se obtiene que

$$\begin{aligned} \frac{N_c^{angular}}{2N} &= \frac{2n_3}{2N} + \frac{3n_4}{2N} \\ &= x_3 + \frac{3}{2}x_4. \end{aligned}$$

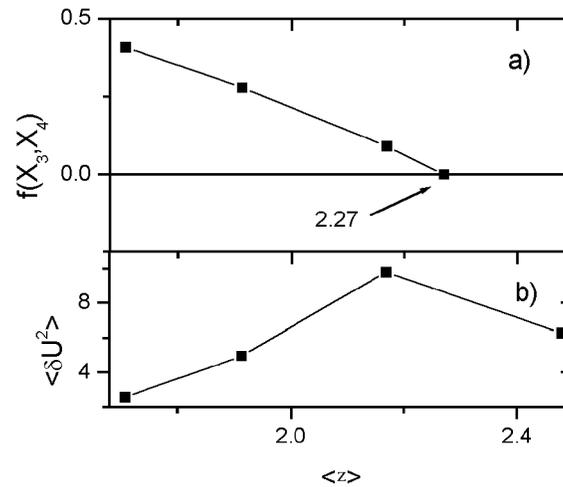
sustituyendo en 1.3,

$$f(\langle z \rangle, x_3, x_4) = 1 - \left( \frac{1}{4} \langle z \rangle + x_3 + \frac{3}{2}x_4 \right).$$

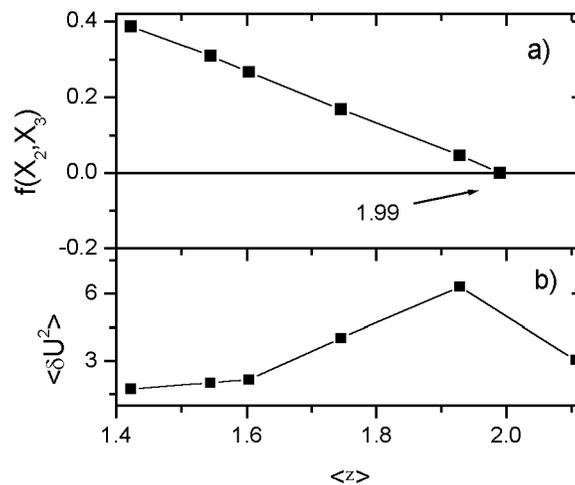
En donde  $x_3$  y  $x_4$ , se han calculado a partir de los resultados de las simulaciones ya que como se ha mencionado depende de la velocidad de enfriamiento. Podemos observar que bajo esta suposición la percolación de rigidez presenta un claro efecto macroscópico, reflejado en las fluctuaciones de energía. De esta forma, las constricciones no son debidas únicamente a efectos energéticos, sino también por efectos entrópicos, producidos por el contacto entre las corazas duras de las partículas asociadas.

---

<sup>3</sup>Debido al error numérico asociado a todas las simulaciones, ninguna constricción angular es estrictamente holonómica, sin embargo, cuando una restricción de movimiento puede ser considerada como una constricción holonómica, es justamente un punto de interés central en el presente desarrollo.



**Figura 29.** a) Modos suaves y b) fluctuaciones de la energía como función de la coordinación promedio para  $cpx 4_{\max}$ .



**Figura 30.** Lo mismo que en la figura anterior, para  $cpx 3_{\max}$ .

Un resultado análogo se obtiene para  $cpx 3_{\max}$ , figura 30, en donde el número de modos suaves calculado en función de  $x_2$  y  $x_3$  es

$$f(\langle z \rangle, x_2, x_3) = 1 - \left( \frac{1}{4} \langle z \rangle + \frac{1}{2} x_2 + x_3 \right),$$

de tal manera que bajo las condiciones de enfriamiento para  $cpx\ 3_{\max}$ , las constricciones angulares no se han roto.

Lo anterior confirma el hecho de que en los tiempos de simulación usados y bajo las condiciones para  $cpx\ 4_{\max}$ , las constricciones angulares para partículas con coordinación dos se han roto, debido a la amplia flexibilidad angular impuesta por los parámetros geométricos. En otras palabras, algunas constricciones angulares para  $cpx\ 3_{\max}$  se convierten en restricciones de movimiento para  $cpx\ 4_{\max}$ , durante los tiempos de simulación empleados. Las características geométricas del modelo en cuestión permiten la flexibilidad angular de las estructuras y promueven la auto-organización de rigidez como se verá en el capítulo 2.3.

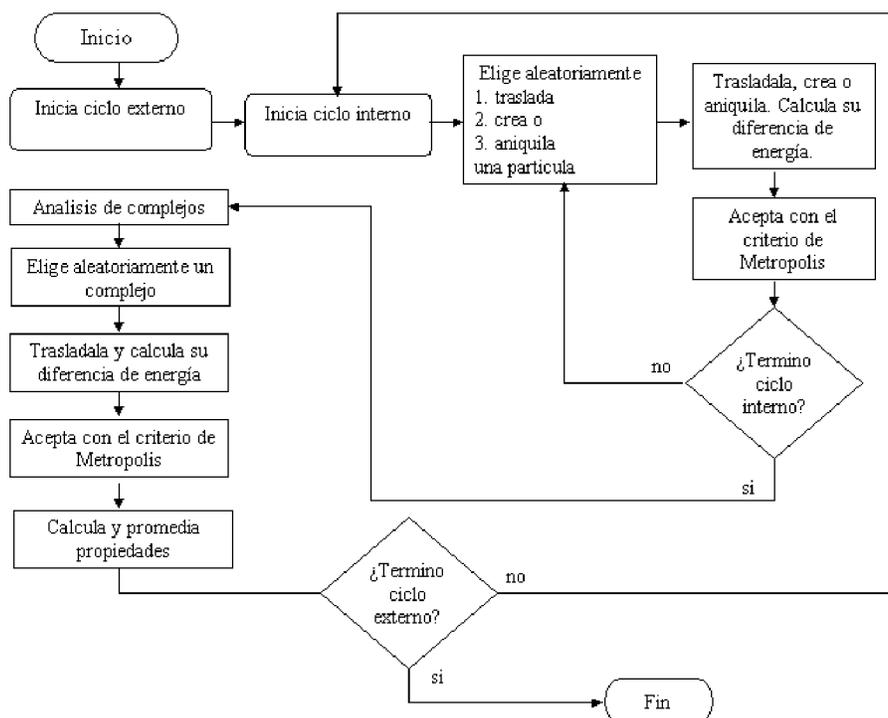
Como se había mencionado anteriormente, a pesar de las dificultades encontradas en la descripción anterior, nuestras suposiciones sugieren una estrecha relación entre la percolación de la rigidez y la transición vítrea del modelo de CS. Una posible explicación a estas observaciones podría encontrarse haciendo una estadística de la región del espacio fase permitida por cada temperatura en la superficie de energía potencial. La estructura del sistema empieza a ser atrapada dentro de ciertos mínimos locales, llamados comúnmente estructuras inherentes (Bowles y Speedy, 1999), por el efecto de la rigidez, disminuyendo la exploración de la región permitida entre mayor sea la velocidad de enfriamiento, hasta que ocurre el rompimiento de ergodicidad en donde la estructura queda atrapada permitiendo únicamente vibraciones al rededor de dichos mínimos locales. A bajas temperaturas la energía libre contiene contribuciones de la profundidad y del número de mínimos, así como de la dinámica dentro de ellos (Naumis, 2000), de esta manera es posible separar las contribuciones configuracionales de otras propiedades termodinámicas, así que la energía libre de Helmholtz estaría dada por  $A = N(\bar{\phi} - kT\sigma(\bar{\phi}) + a^v)$  donde  $\bar{\phi}$  es la profundidad de los mínimos en el espacio fase explorado por el vidrio a cierta temperatura,  $\sigma(\bar{\phi})$  es el número de mínimos con dicha profundidad y  $a^v$  es la contribución vibracional (Debenedetti y Stillinger, 2001; Debenedetti, 1996). El presente estudio sugiere una conexión entre el número de modos suaves y  $\sigma(\bar{\phi})$ , lo cual aparece de manera natural debido a que el número de modos suaves permite la comunicación entre los mínimos de la superficie de energía a través de sus puntos silla, como se mencionó en la sección 1.1.3. A partir del razonamiento anterior, en principio  $\sigma(\bar{\phi})$  podría escribirse en función de  $f$ , no obstante, para aclarar este punto se requiere de mayor esfuerzo tanto teórico como computacional, el cual sobre pasa las expectativas de la presente tesis. Esperamos que este punto pueda ser clarificado en futuros estudios.

### 2.2.2 Simulando Tiempos de Relajación Molecular (Gran Canónico)

Una deficiencia del ensamble  $NPT$  mostrado en la sección anterior, es que no fue posible alcanzar la velocidad de enfriamiento adecuada para observar la cristalización del sistema. El hecho de alcanzar el equilibrio termodinámico nos permitiría obtener la temperatura de fusión del sistema y así poder comparar con las fases metaestables obtenidas mediante un proceso fuera de equilibrio, de manera semejante a las obtenidas en la sección anterior. Para temperaturas mayores que la de fusión  $T_m$ , el comportamiento del modelo de CS puede ser descrito de manera satisfactoria, no importando el ensamble aplicado (Huerta *et al.*, 1999), sin embargo, conforme el sistema se acerca a dicha temperatura se incrementan notoriamente las fluctuaciones en la energía del sistema, como en la sección anterior. En una situación física real, conforme un sistema se aproxima a una transición de

fase de cristalización, además de las fluctuaciones en la energía, se espera un incremento sustancial en la densidad del sistema, por lo cual bajo estas circunstancias no se espera que el uso de diferentes ensambles describan el mismo comportamiento (Pathria, 1996). Las fluctuaciones en la densidad, pueden ser controladas mediante la variación del volumen como en un ensamble  $NPT$  o mediante la variación de la cantidad de partículas en el sistema. Debido a la rigidez de las estructuras formadas con un ensamble  $NPT$ , la cual produce un rompimiento de ergodicidad en el sistema, no es posible hacer variaciones muy grandes en el volumen, por lo que en su aproximación al equilibrio el sistema queda atascado en un estado metaestable. Una manera más eficiente de estudiar las fluctuaciones en la densidad se obtiene poniendo al sistema en contacto, además del reservorio térmico, con un reservorio de partículas con el cual se permita el intercambio de cada especie, a través de la especificación del potencial químico  $\mu_i$ .

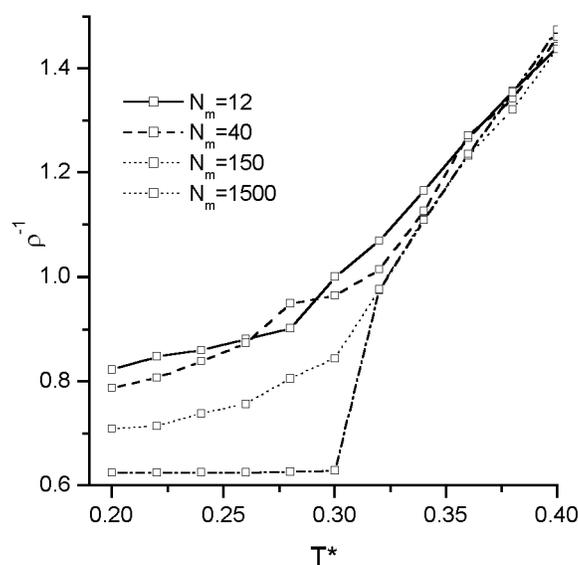
Con objeto alcanzar el equilibrio termodinámico con un tiempo de computo razonable, como siguiente paso en la investigación del modelo de CS se aplicó un ensamble gran canónico ( $GC$ ). A diferencia del ensamble  $NPT$ , el uso de un ensamble  $GC$  tiene la ventaja de llegar al equilibrio más rápidamente como, se ha verificado también en modelos de reja (Biroli y Mézard, 2002), dando la oportunidad de observar la cristalización el sistema, tal y como se verá en esta sección.



**Figura 31.** Diagrama de flujo del algoritmo para el ensamble  $GC$  usado en el presente estudio.

El diagrama de flujo usado en el algoritmo  $GC$ , se muestra en la figura 31. De manera análoga al algoritmo  $NPT$ , se introdujo un ciclo interno que consta de  $N_m$  número de iteraciones. Como puede

verse en el diagrama de flujo el ciclo interno consta de trasladar una partícula dentro del volumen accesible e intercambiar partículas con un reservorio, creando una nueva partícula o aniquilando una existente, aceptando el cambio con la distribución  $e^{(-\beta(E^i(s)-\mu_i N)-N \ln V)}$  (Allen y Tildesley, 1987). La traslación de las partículas individuales hacen un muestreo de la región interna y externa del pozo de potencial con objeto de permitir la formación y destrucción de complejos, como en la sección anterior. De esta manera el ciclo interno permite el reacomodo de la estructura de los complejos ya formados favoreciendo la nucleación de dicho complejo y por ende esta relacionado con el tiempo de relajación molecular  $\tau_2$ . Por otra parte el ciclo externo está relacionado con la cristalización del sistema  $\tau_1$ , debido a que permite el reacomodo de los complejos (nucleados ó no) favoreciendo su rápido crecimiento. Como mencionó en la figura 28, es claro que si  $N_m$  es lo suficientemente grande, la probabilidad de obtener la nucleación ordenada local de un complejo es alta, de tal modo que la traslación de complejos permiten la formación de un cristal por la agregación sucesiva de pequeños complejos ordenados. Mientras que si  $N_m$  es pequeño, las configuraciones locales no se alcanzan a ordenar de tal modo que el movimiento de complejos promueven la generación de una red aleatoria *i.e.* un estado metaestable desordenado con características vítreas. De la misma manera que en la sección anterior, con objeto de poder hablar de las propiedades termodinámicas de las fases metaestables, asumiremos que sus tiempos de vida media son mayores que el tiempo de observación,  $\tau_{obs} < \tau_0$ , en el que efectuamos los promedios.



**Figura 32.** Inverso de la densidad como función de la temperatura escalada para diferentes valores de  $N_m$ .

En la figura 32, se muestran los resultados obtenidos para el inverso de la densidad ( $\rho^{-1}$ ) contra la temperatura reducida ( $T^* = (\beta\varepsilon_{as})^{-1}$ ) para diferentes valores de  $N_m$ , fijando las condiciones

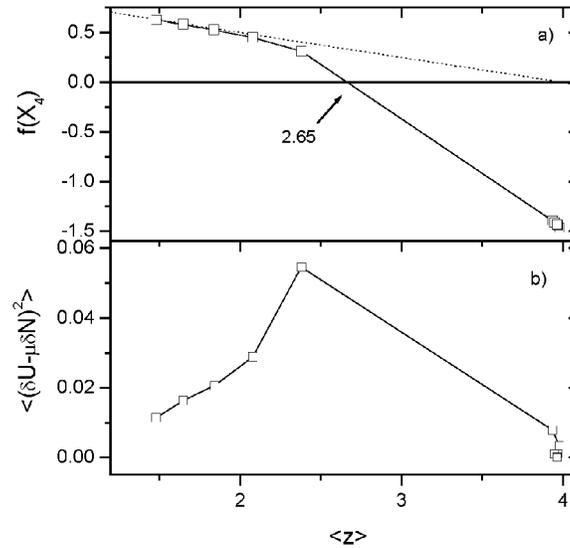
del modelo de CS para  $cpx$   $4_{\max}$ , *i.e.*  $L = 0.78, w = 0.1$ , para condiciones equimolares  $\beta\mu_A = \beta\mu_B = -0.4$ , estas últimas se eligieron de acuerdo con el análisis cualitativo presentado en el apéndice A, de un modelo de reja análogo al modelo de CS en cuestión. Con objeto de simular la misma velocidad de enfriamiento pero con diferentes tiempos de relajación molecular  $\tau_2$ , se fijó el número de iteraciones del ciclo externo  $N_{obs} = 100$ , para un pequeño ciclo de cuasi-equilibración y  $N_{obs} = 2000$  para el proceso productivo, de tal manera que para los diferentes valores de  $N_m$  reportados, siempre se promedia sobre el mismo número de configuraciones. En los resultados para  $N_m = 1500$ , es posible ver una clara transición de cristalización, mientras que para otros valores, se observa una que el sistema se atasca en un estado metaestable, correspondiente con el líquido sobre-enfriado en una transición vítrea. En todos los casos la aceptación es controlada entre un 20 – 30%.

Una observación interesante, es que la fracción de partículas con coordinación máxima  $x_4$ , depende fuertemente de  $N_m$ . En la tabla 3, se muestra dicha fracción como función de la temperatura para las mismas condiciones de la figura 32. Cuando el cristal se forma *i.e.*  $N_m = 1500$ , la fracción  $x_4$  crece abruptamente tomando valores cercanos a la unidad para  $\beta\varepsilon_{as} = 0.3$ , mientras que cuando se logra conducir el sistema a un estado metaestable a la misma temperatura, en general  $x_4$  aumenta paulatinamente.

$T^*$	$N_m = 12$	$N_m = 40$	$N_m = 150$	$N_m = 1500$
0.40	0.0011	0.00113	0.0025	0.0019
0.38	0.0046	0.00103	0.0053	0.0040
0.36	0.0022	0.00404	0.0043	0.0079
0.34	0.0007	0.01287	0.0152	0.0188
0.32	0.0077	0.01677	0.0495	0.0591
0.30	0.0108	0.04376	0.1353	0.9395
0.28	0.0258	0.05391	0.1538	0.9786
0.26	0.0366	0.05138	0.2229	0.9666
0.24	0.0725	0.07417	0.3100	0.9487
0.22	0.1057	0.08355	0.3292	0.9622
0.20	0.1116	0.07762	0.3496	0.9617

**Tabla 3.** Fracción de partículas con coordinación máxima como función de la temperatura reducida ( $T^*$ ) y el tiempo de relajación molecular  $\tau_2$ , controlado por el parámetro  $N_m$ .

Lo anterior nos sugiere que una manera de evitar que el sistema sea conducido hacia un mínimo global de energía durante el proceso de formación es impedir la formación de núcleos locales ordenados, dichos núcleos producen estrés según el conteo de modos suaves, debido a que al tener la coordinación máxima, las restricciones de movilidad angular son mínimas para el modelo en cuestión, como se vio en la figura 28. Una manera de no permitir el estrés local durante la formación de la estructura, es inhibiendo el ordenamiento local, esto se logra debido a la movilidad angular del modelo.

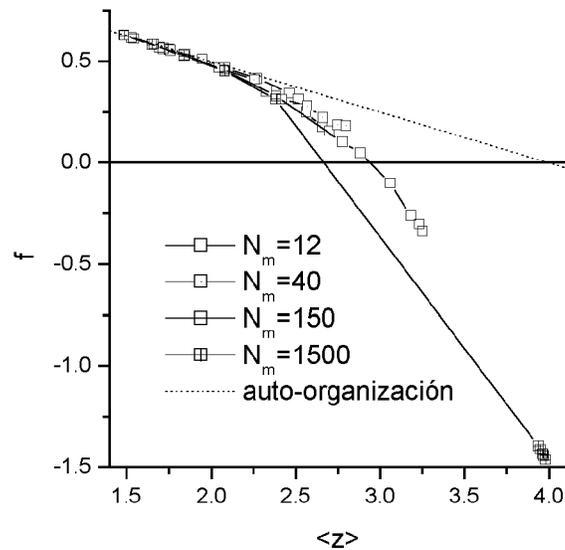


**Figura 33.** a) Modos suaves y b) fluctuaciones de la energía como función del número de coordinación para el modelo  $cpx 4_{\max}$  con  $N_m = 1500$ , correspondiente con el caso en el que el sistema cristaliza. La línea punteada indica la aproximación de Maxwell.

La cantidad de modos suaves y las fluctuaciones de la energía, ambos graficados contra el número de coordinación promedio para el caso  $cpx 4_{\max}$  cuando el sistema llega al equilibrio, *i.e.*  $N_m = 1500$ , se muestra en la figura 33. Se puede observar que el número de constricciones rotas a diferencia de la sección anterior alcanza a las partículas con coordinación tres. Lo anterior se debe a que a diferencia del ensamble  $NPT$ , el ensamble  $GC$  alcanza el equilibrio más rápidamente debido a que el intercambio de partículas destruye regiones rígidas del sistema facilitando la movilidad angular local y como consecuencia el número de constricciones rotas también es mayor, de tal manera que el número de modos suaves obtenido de la simulación podemos aproximarlos ahora de la siguiente manera,

$$f(x_4) = 1 - \left( \frac{1}{4} \langle z \rangle + \frac{3}{2} x_4 \right), \quad (2.7)$$

lo cual, como podemos ver de la figura 33, coincide aceptablemente con el salto en las fluctuaciones de la energía. Mas aún, podemos observar que antes de que ocurra la transición de cristalización el sistema se comporta aproximadamente como un sistema auto-organizado, en el sentido de la teoría de la rigidez, debido a que el número de constricciones redundantes es muy pequeño ya que  $x_4$  también lo es. Como se puede ver de la figura 34, con esta aproximación, prácticamente con todos los valores de  $N_m$  usados, siguen la aproximación de Maxwell hasta que el sistema se empieza a nuclear. Cabe mencionar que usando el algoritmo del juego de los guijarros, en las configuraciones finales del sistema antes de que ocurra la cristalización, se obtienen prácticamente los mismos resultados que con la aproximación de Maxwell.



**Figura 34.** Número de modos suaves como función de  $\langle z \rangle$ , obtenidos con un ensamble GC para diferentes valores de  $N_m$ , comparados con la aproximación de Maxwell (línea punteada).

Como se ha mencionado, lo anterior nos sugiere la posibilidad de evaluar con mayor precisión las propiedades termodinámicas del estado metaestable de interés mediante el desarrollo de un algoritmo que nos permita evitar el proceso de nucleación local, para así llevar al sistema a un estado desordenado, como se verá en la siguiente sección.

## 2.3 Transición Vítrea Inducida por Auto-organización de Rigidez

En el capítulo anterior se usó el paso de MC como parámetro temporal, con lo cual fue posible encontrar una relación entre la percolación de rigidez y la transición vítrea (Huerta y Naumis, 2002a). También se mostró que simulando una competencia entre el tiempo de relajación molecular y el tiempo necesario para la cristalización del sistema, se puede conducir al sistema a un estado metaestable. Siguiendo esta idea, en el presente capítulo se aplicó el método de MC sesgado con objeto de conducir al sistema a dicho estado metaestable, el cual es auto-organizado en el sentido de la teoría de la rigidez. Los resultados muestran que el sistema no presenta transición de cristalización en las temperaturas estudiadas, lo cual puede considerarse como una evidencia de la transición vítrea inducida por auto-organización de rigidez en el modelo de CS (Huerta y Naumis, 2002b). Más aún, bajo ciertas condiciones geométricas del modelo (*i.e.*  $cpx\ 5_{\max}$ ), se puede observar que la frustración geométrica induce la auto-organización de rigidez de manera natural.

Los resultados obtenidos con un ensamble GC, sección 2.2.2, sugieren generalizar la ecuación 2.7, para cualquier parámetro de potencial del modelo de CS con coordinación máxima  $Z$  ( $cpx\ Z_{\max}$ ), de manera que

$$f \simeq \left(1 - \frac{\langle z \rangle}{4}\right) - \frac{1}{2} \sum_z \delta_{zz_{\max}} (z - 1)x_z, \quad (2.8)$$

donde  $z_{\max}$  es la coordinación máxima y  $\delta_{zz_{\max}}$  es una delta de Kronecker. A partir de la aproximación anterior, es claro que cuando un complejo obtiene la coordinación máxima existe un incremento de constricciones redundantes como consecuencia de la fuerte repulsión angular entre las partículas asociadas (*i.e.* existen constricciones entrópicas debidas a la exclusión de volumen de dichas partículas), de tal manera que los complejos hechos de partículas con coordinación máxima, como la mostrada en la figura 28, producen estrés en la estructura en el sentido de la teoría de la rigidez. Por ejemplo, en un cristal cuyas partículas tienen coordinación máxima cuatro, la fracción de partículas con dicha coordinación máxima es uno, *i.e.*  $x_4 = 1$ , por lo cual a partir de la ecuación 2.8 se obtiene que  $f \simeq -3/2$ , esto significa que la red tiene más constricciones que grados de libertad y por lo tanto es estresada.

De acuerdo con las ideas de Phillips y Thorpe vistas en la secciones 1.1.2 y 1.2, la facilidad para formar un vidrio se asocia a la construcción de estructuras rígidas pero libres de estrés, de manera que el material no tenga un exceso de constricciones, lo que produciría una cristalización exotérmica explosiva. Bajo estas condiciones el sistema se *atasca* en un “limbo” configuracional, donde las fluctuaciones impiden el camino hacia una fase cristalina, (Phillips 1999).

En la sección 2.2.2, se pudo observar que la cantidad necesaria de iteraciones en el ciclo interno del algoritmo GC, controla la formación de partículas con coordinación máxima, *i.e.* núcleos cristalinos como el de la figura 28, y que dicha cantidad se encuentra muy relacionada con el tiempo de relajación molecular. Así que entre más grande sea el tiempo de relajación molecular, menor será la probabilidad de formar un núcleo estresado, debido a que el tiempo no es suficiente para reacomodar todas las partículas asociadas en una posición favorable para la formación del

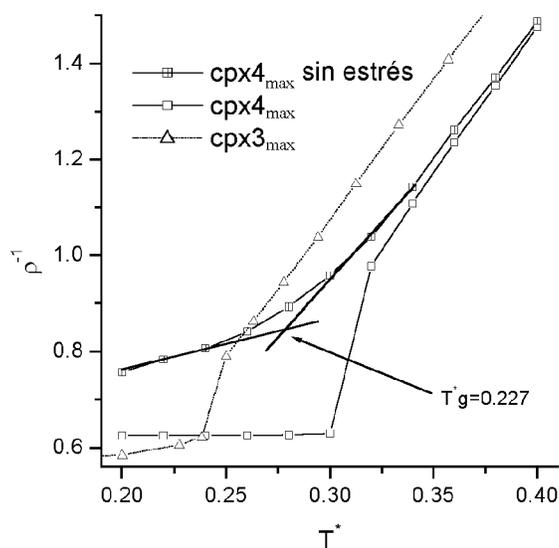
núcleo. En otras palabras, podemos observar que una manera de conducir al sistema a un estado metaestable, correspondiente con el líquido sobre-enfriado, es evitando la nucleación de estrés en el sistema. Con esto en mente se decidió seguir esta idea, pero ahora induciendo un sesgo en la formación de complejos, *i.e.* impidiendo la formación de complejos con coordinación máxima, y de esta manera intentar conducir al sistema a un estado vítreo, lo cual corresponde con simular tiempos de relajación muy grandes. Debe puntualizarse que el impedir la formación de complejos con coordinación máxima, los cuales producen estrés según la aproximación hecha en la ecuación 2.8, coincide cualitativamente con el proceso de auto-organización propuesto por Thorpe *et al.*, (2000a; 2000b), ya que al evitar la formación de complejos con coordinación máxima también se evitan las constricciones redundantes debidas a los núcleos cristalinos, construyendo de esta forma una red libre de estrés. Lo anterior se ha verificado en las estructuras obtenidas con el algoritmo del juego de los guijarros, usando la aproximación de que cada contribución energética del sistema, *i.e.* *enlace*, en el modelo de CS corresponde con una constricción del sistema. Por otra parte, debe mencionarse que el rechazo de configuraciones estresadas puede interpretarse también como un potencial cooperativo, el cual no permite la nucleación del sistema.

Para implementar estas ideas, se incluyó un sesgo en el protocolo de simulación de la sección 2.2.2, rechazando cualquier movimiento que genere alguna partícula con coordinación máxima. Debe mencionarse que es factible inducir un sesgo que produzca diferentes grados de estrés, fijando una proporción de partículas con coordinación máxima permitida en el sistema, sin embargo, este caso aun no ha sido considerado. Con objeto de observar si el sesgo incluido en el algoritmo no permite otro tipo de cristalización se fijo  $N_m = 1500$ , *i.e.* el equivalente al tiempo de relajación molecular mas pequeño estudiado en la sección anterior.

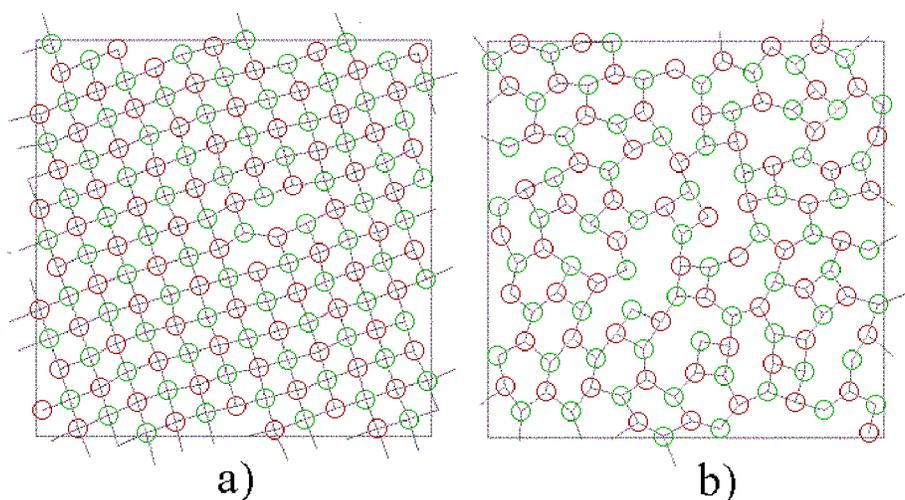
En la figura 35, se presenta el comportamiento del inverso de la densidad ( $\rho^{-1}$ ) como función de la temperatura reducida, con la condición del potencial para formar complejos con coordinación máxima cuatro *i.e.*  $cpx\ 4_{\max}$ , fijando una concentración equimolar  $\beta\mu_A = \beta\mu_B = -0.4$ . Podemos observar una disminución paulatina de  $\rho^{-1}$  muy semejante a la formación de un líquido sobre-enfriado, la cual se asocia con una transición vítrea como se ha mencionado en el capítulo 1. Para propósitos de comparación, se han incluido los resultados de las simulaciones equivalentes pero para las situaciones del potencial donde la coordinación máxima permitida es tres y cuatro, pero con el algoritmo usado en la sección 2.2.2 *i.e.* sin rechazar coordinaciones máximas, con  $N_m = 1500$ . Podría pensarse que rechazar configuraciones con coordinación máxima cuatro produzca el mismo efecto que fijar las condiciones del potencial de manera que la coordinación máxima permitida sea tres, no obstante esto no es así, ya que las simulaciones incluidas en la figura 35, también presentan cristalización del sistema cuando la coordinación máxima es tres.

En la figura 36, se muestran ejemplos de configuraciones tomadas de la simulación para  $cpx\ 4_{\max}$  con ambos algoritmos, *i.e.* permitiendo y no permitiendo estrés. Podemos observar que la configuración obtenida, en donde se ha permitido el estrés, muestra claramente una red cristalina cuadrada con defectos y dislocaciones, probablemente debidas al efecto finito del sistema. Mientras que la red obtenida cuando no se permite la nucleación de estrés, presenta alto grado de desorden como se esperaba, no obstante, se debe remarcar que mediante el procedimiento descrito la coordinación máxima que puede tener la red sin estrés es  $\langle z \rangle = 3$ , por lo cual el sistema obtenido aparentemente no debería ser rígido, ya que en nuestra aproximación hecha en la ecuación 2.8  $f > 0$ ,

sin embargo, el sistema se atasca en una densidad límite y podría ser rígido debido al contacto entre corazas duras (*i.e.* efectos entrópicos) que no son tomados en cuenta en la aproximación. A este punto regresaremos más adelante para discutir sus implicaciones.

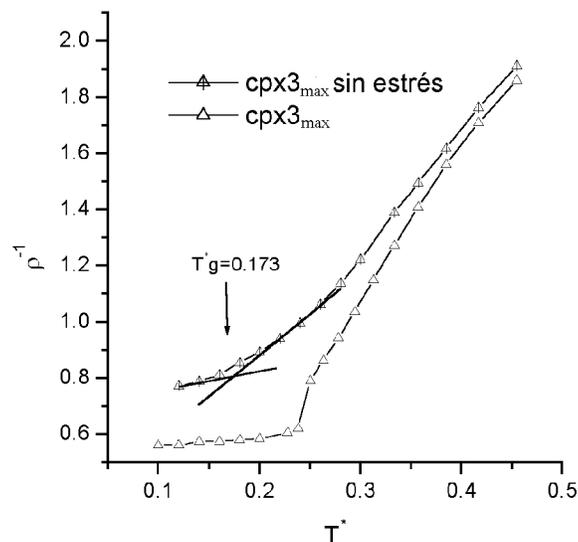


**Figura 35.** Inverso de la densidad como función de la temperatura escalada para los casos indicados.

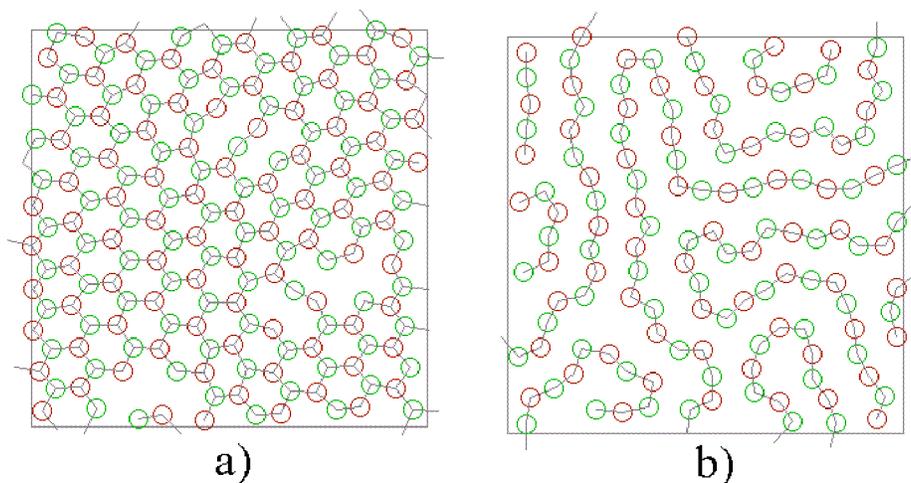


**Figura 36.** Ejemplos de configuraciones obtenidas para  $cpx\ 4_{\max}$  a) con estrés y b) sin estrés, ambos con  $T^* = 0.20$ . El diámetro de las partículas se ha reducido para mejorar la visualización.

Una situación análoga se presenta para las condiciones del potencial que permiten complejos con coordinación máxima tres *i.e.*  $cpx\ 3_{\max}$ . Cuando se rechazan las configuraciones con coordinación máxima, se puede conducir al sistema hacia la región correspondiente con el líquido sobre-enfriado, figura 37. En este caso la coordinación máxima sin estrés es dos, por lo cual aparentemente la estructura tampoco es rígida. Las correspondientes configuraciones se muestran la figura 38.

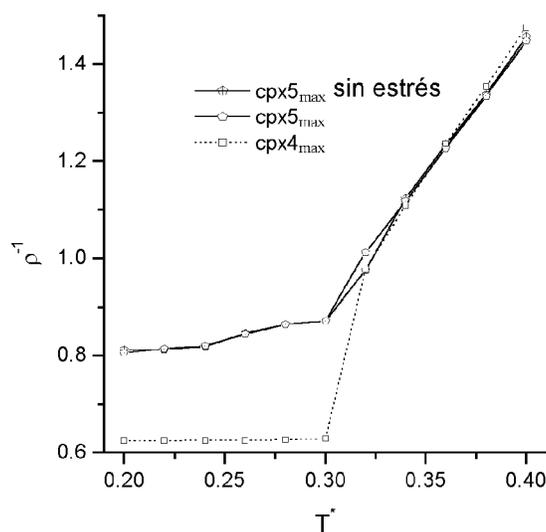


**Figura 37.** Inverso de la densidad como función de la temperatura escalada para  $cpx\ 3_{\max}$  con y sin estrés (triángulos y triángulos con raya).



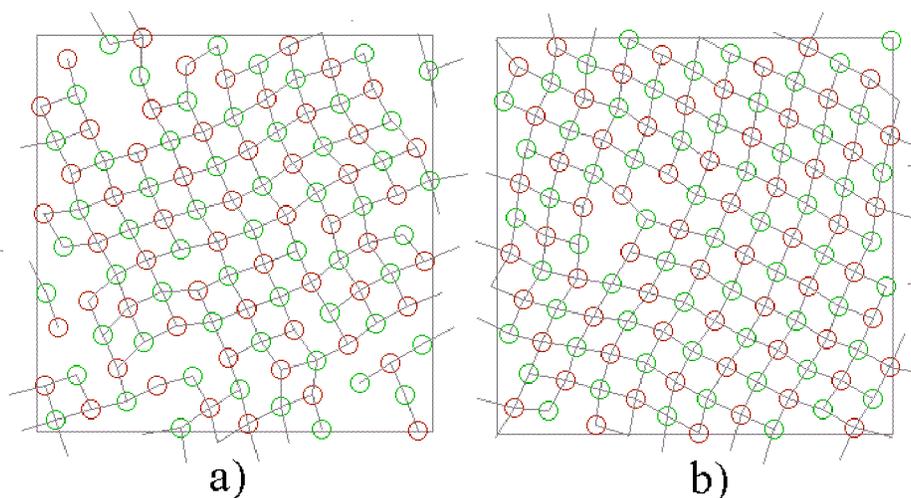
**Figura 38.** Ejemplos de configuraciones obtenidas para  $cpx\ 3_{\max}$  a) con estrés y b) sin estrés, ambas con  $T^* = 0.12$ . El diámetro de las partículas se ha reducido para mejorar la visualización.

Cuando se fijan los parámetros del potencial para permitir la coordinación máxima cinco ( $cpx_{5_{\max}}$ ), es posible alcanzar la coordinación promedio cuatro al rechazar la configuración máxima, de esta forma a partir de la ecuación 2.8, se obtendría la percolación de rigidez en dicha aproximación. Los resultados se presentan la figura 39.

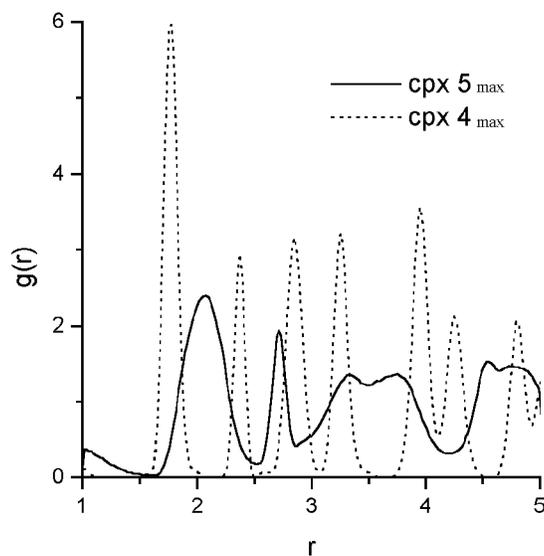


**Figura 39.** Inverso de la densidad como función de la temperatura escalada para  $cpx_{5_{\max}}$ .

Como puede observarse en este último caso, usando cualquier algoritmo la situación es prácticamente la misma, *i.e.* no se observa transición de cristalización de primer orden. Lo anterior se debe a que, bajo las condiciones equimolares de la simulación, el sistema no puede cristalizar por frustración geométrica, ya que no es posible construir un cristal de coordinación cinco, en consecuencia la fracción de partículas con coordinación máxima es despreciable *i.e.*  $x_5 \ll 1$ . En este sentido, la frustración geométrica del modelo produce auto-organización de manera natural. Como puede observarse en las configuraciones de la figura 40, tomadas para diferentes temperaturas el orden del sistema es aparentemente cuadrado (lo mismo ocurre con cualquier algoritmo), no obstante, presenta algunas ondulaciones que como puede verse en la función de distribución de pares para partículas  $AB$  de la figura 41, destruyen el orden encontrado para  $cpx_{4_{\max}}$  en la fase cristalina, esto último debido a la mayor flexibilidad angular como ocurre en un MRA. Cabe mencionar que las funciones de distribución obtenidas fueron promediadas durante toda la simulación y debido a que estas corresponden a los estados de menor energía obtenidos, se considera que estos proporcionan una buena representación tanto termodinámica como estructural del estado en cuestión.



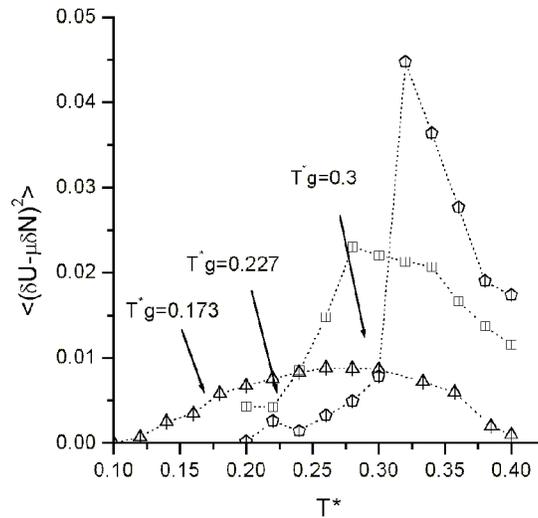
**Figura 40.** Ejemplos de configuraciones obtenidas para  $cpx\ 5_{\max}$ , para a)  $T^* = 0.30$  y b)  $T^* = 0.20$ . El diámetro de las partículas se ha reducido para mejorar la visualización.



**Figura 41.** Función de distribución de pares  $g_{AB}(r)$  para  $cpx\ 5_{\max}$  y  $cpx\ 4_{\max}$  a la misma temperatura reducida  $T^* = 0.20$ .

En la figura 42 se muestran las fluctuaciones de la energía como función de la temperatura, para todos los casos estudiados sin estrés, como puede observarse dichas fluctuaciones para los casos

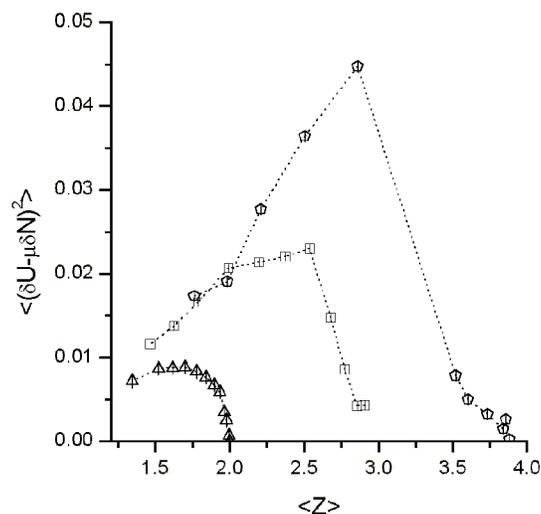
$cpx\ 3_{\max}$  y  $cpx\ 4_{\max}$  son aparentemente continuas cuando se cruza la temperatura de transición vítrea, esta última estimada como la intersección de las asíntotas en las figuras 35 y 37, sin embargo, para el caso de  $cpx\ 5_{\max}$  dicha continuidad es dudosa y puede ser debida al cambio abrupto en la pendiente de  $\rho^{-1}$ , visto en la figura 39. No obstante lo anterior, los “saltos” observados en las fluctuaciones de la energía tienen mucha similitud con los correspondientes “saltos” observados en el calor específico que ocurren durante la transición vítrea como se mencionó en el capítulo 1. El hecho de que las transiciones sean aparentemente continuas se relaciona con el efecto de atascamiento dinámico por el aumento de contactos entre las corazas duras al incrementar la densidad, el cuál no produce fluctuaciones en la energía.



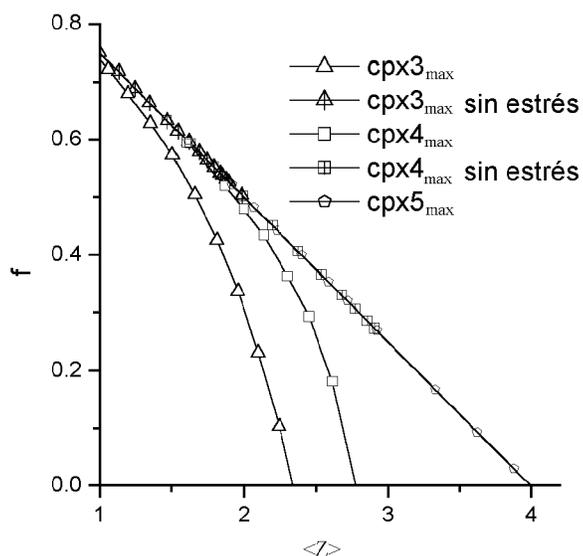
**Figura 42.** Fluctuaciones de energía como función de la temperatura, para  $cpx\ 3_{\max}$ ,  $cpx\ 4_{\max}$  y  $cpx\ 5_{\max}$  todos sin estrés, los datos y la simbología corresponde con las figuras 35, 37 y 39.

No es claro que los “saltos” observados en las fluctuaciones de la energía sean debidos a la percolación de rigidez del sistema como en situaciones anteriores, como puede verse en la figura 43, en todos los casos sin estrés no es posible rebasar la coordinación  $Z_{\max} - 1$ , como se esperaba. En la figura 44 se graficaron los resultados obtenidos con la ecuación 2.8 para todas las situaciones estudiadas. A partir de dicha gráfica podríamos concluir que con el incremento de la coordinación máxima permitida por el potencial se incrementaría también la estabilidad de las estructuras encontradas aplicado el sesgo, esto se debe a que la cantidad de modos suaves es más cercana a cero con el incremento de la coordinación máxima (*i.e.*  $f_{cpx3_{\max}} > f_{cpx4_{\max}} > f_{cpx5_{\max}} \rightarrow 0$ ), sin embargo esto último tampoco es claro, ya que un factor que no se ha tomado en cuenta la aproximación que hemos tomado, es que con el incremento de la densidad aumenta el número de contactos de las corazas duras de las partículas y como consecuencia también disminuye el volumen libre para insertar nuevas partículas. Lo anterior puede observarse en la figura 45, donde se muestran dos representaciones de una configuración obtenida para el caso  $cpx\ 3_{\max}$  sin estrés justo después de que

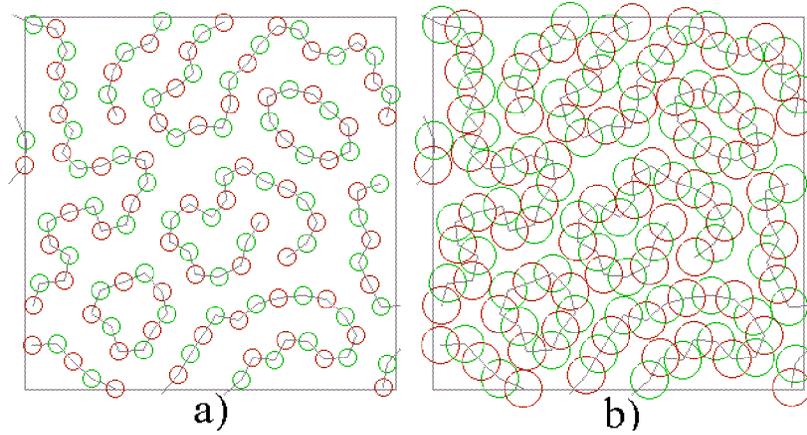
ocurre la transición vítrea. Lo anterior produce el atascamiento (*jamming*) del sistema en cierta densidad límite, a partir de la cual se disminuye notablemente la dinámica de la estructura.



**Figura 43.** Fluctuaciones de la energía como función de la coordinación promedio para los mismos casos que la figura anterior.



**Figura 44.** Modos suaves por grado de libertad, como función de la coordinación promedio para los modelos estudiados con diferentes coordinaciones máximas.



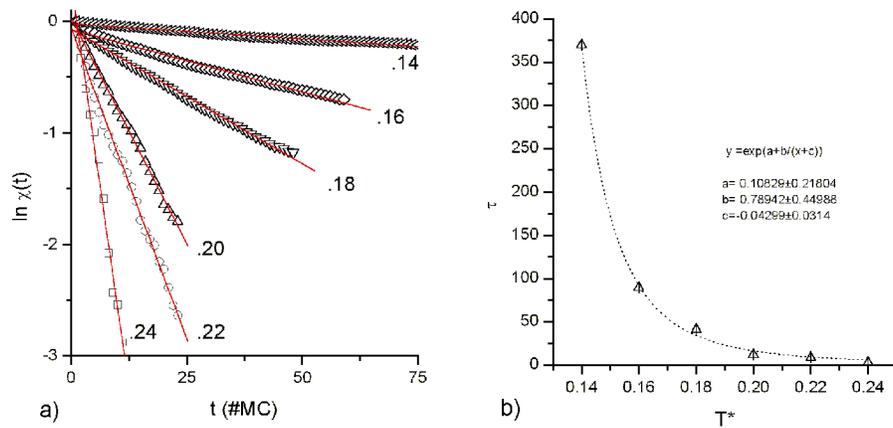
**Figura 45.** Configuración obtenida para el modelo  $cpx\ 3_{max}$  sin estrés para  $T^* = 0.16$ , a) representación con el diámetro reducido para mejorar la visualización y b) diámetro real.

En la figura 46 se ha graficado la función de autocorrelación temporal ( $\chi(t)$ ) de la energía total por partícula para el caso  $cpx\ 3_{max}$  sin estrés, en donde nuevamente se ha usado el ciclo de MC como parámetro temporal ( $t$ ). La función de autocorrelación temporal está definida como

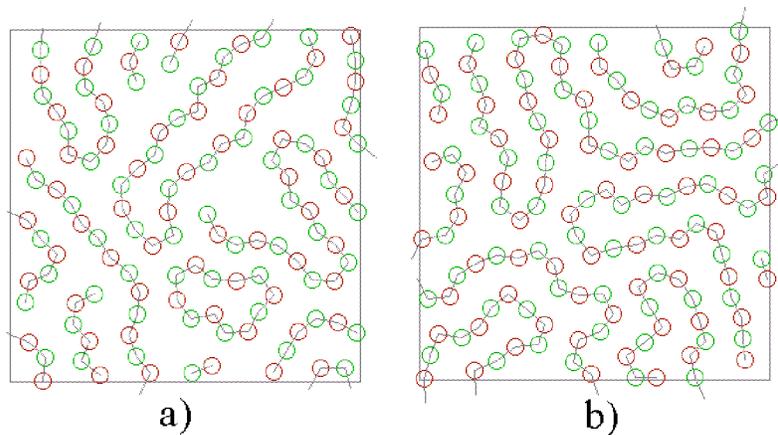
$$\chi(t) = \int dt' [U(t') - U_T] [U(t' + t) - U_T],$$

donde  $U_T$  es la energía total promedio por partícula definida en la ecuación 2.6. Esta última ecuación establece una relación directa con la coordinación promedio en el modelo de CS y analizando dicha función de correlación es posible establecer hablar del comportamiento estructural del sistema. Podemos observar que  $\chi(t)$  muestra un decaimiento exponencial durante el transcurso de la simulación, por lo cual  $\chi(t) \sim \exp(-t/\tau)$ , en donde  $\tau$  es el *tiempo de correlación*. Dicho tiempo de correlación nos permite tener un parámetro para saber cuanto tiempo demora el sistema en pasar de un estado a otro completamente diferente, estructuralmente hablando. En la figura 46b podemos observar que conforme se disminuye la temperatura del sistema, aumenta el tiempo necesario para *perder la memoria* de la estructura inicial. Un ajuste del comportamiento de VTF, presentado en el capítulo 1, se muestra en los datos insertados en la figura 46b, con el cual se obtiene una temperatura  $T_0^* = 0.343 \pm 0.231$ , el error es grande y el valor estimado para  $T_g$  se encuentra dentro de el, sin embargo, el comportamiento vítreo se ve reflejado cualitativamente y debido a su importancia se espera continuar con el análisis de este tipo de resultados en un futuro. En la figura 47a se muestra un ejemplo de una configuración a un tiempo  $\tau$  posterior a la configuración presentada en la figura 45 para  $T^* = 0.16$ , en donde podemos observar una pérdida casi total de la memoria en su estructura, no obstante, para temperaturas menores, como la presentada en la figura 38, la estructura prácticamente no se modifica durante el mismo tiempo de simulación, figura 47b, de manera análoga a lo que ocurre en un experimento real durante la transición vítrea. Debido a que la disminución de la dinámica en la estructura ocurre con un pequeño incremento en la

densidad, como hemos visto, esta última observación nos da confianza suponer los contactos entre las corazas duras deben de tener una contribución en el conteo de constricciones, no obstante, esto no es fácil hacerlo con el presente modelo ya que la probabilidad de obtener un contacto perfecto es cero.



**Figura 46.** a) Logaritmo natural de las funciones de autocorrelación temporal para  $cpx\ 3_{\max}$  sin estrés, donde se ha usado el ciclo de MC como parámetro temporal, para la temperaturas reducidas indicadas en la figura. b) Tiempo de correlación temporal  $\tau$ , ajustado de los resultados del inciso a, los datos insertados y la línea punteada corresponden con el ajuste de un comportamiento de VTF, ecuación 1.2.



**Figura 47.** Configuraciones obtenidas para el modelo  $cpx\ 3_{\max}$  sin estrés para a)  $T^* = 0.16$  y b)  $T^* = 0.12$ , correspondientes con la continuación de las configuraciones presentadas en las figuras 45 y 38, respectivamente, pero 100 ciclos de MC después i.e. una vez concluido el tiempo de correlación  $\tau$ , para  $T^* = 0.16$ . El diámetro reducido para mejorar la visualización.

Es posible encontrar resultados análogos para las otras condiciones del potencial, sin embargo, éstos no aportan por el momento conclusiones de interés para el presente estudio. Lo anterior requiere de un estudio más detallado el cuál se espera realizar en un futuro, no obstante, con objeto de entender como realizar un conteo de constricciones y como se relacionan estas últimas con el efecto macroscópico de la solidificación, en el siguiente capítulo retomaremos el problema de realizar un conteo de constricciones en sistemas donde dicha transición de solidificación es conducida por un efecto puramente entrópico.



## Capítulo 3

# Papel de la Rigidez en la Transición de Fluido a Sólido

Como se ha visto en las diferentes secciones del capítulo anterior, tanto las contribuciones energéticas como las entrópicas contribuyen a la pérdida de grados de libertad. Por otra parte, el caso límite del modelo de CS en el cuál no se tienen contribuciones asociativas, corresponde con un modelo de coraza dura de una sola especie. El modelo de coraza dura presenta una transición de fluido a sólido conducida únicamente por efectos entrópicos, de aquí que surja la siguiente pregunta: ¿es posible hacer un conteo de restricciones para los modelos de coraza dura?, si es posible hacer este conteo, ¿cómo relacionarlo con la transición de solidificación?. Cabe mencionar que la aparente simplicidad de los modelos de coraza dura, han sido el punto de partida para el desarrollo de las teorías de fluidos simples y asociativos, las cuales han tenido interesantes aplicaciones a últimas fechas, a saber: en la teoría de ecuaciones integrales (Huerta *et al.*, 1999; 1998), las teorías de perturbaciones termodinámicas (Wertheim, 1984), así como con la teoría de funcionales de la densidad (Huerta *et al.*, 2000); también han sido la plataforma de las primeras simulaciones computacionales (Alder y Wainwright, 1957) y del estudio de modelos experimentales (Pieranski *et al.*, 1978), no obstante, hasta la fecha no se cuenta con una teoría completa que describa la transición vítrea en dichos sistemas. En la sección 3.1 se hace una breve revisión de algunos aspectos importantes en la transición de solidificación del modelo de coraza dura en  $2D$  *i.e.* *discos duros*. El desarrollo de nuevos conceptos geométricos ha dado un gran impulso al estudio del comportamiento vítreo en modelos de coraza dura (Torquato *et al.*, 2000; Truskett *et al.*, 2000). Utilizando dichos conceptos, en la sección 3.2 se propone una relación entre la percolación de rigidez y la transición de solidificación de discos duros, a través de la definición de un parámetro geométrico (Huerta y Naumis, 2003), ofreciendo un panorama más amplio para su estudio. Lo anterior es importante, ya que algunos experimentos realizados recientemente con partículas coloidales, han reportado la existencia de dos estados vítreos cualitativamente diferentes llamados *vidrios repulsivos y atractivos* (Pham *et al.*, 2002; Frenkel, 2002); los primeros dominados por los efectos de exclusión de volumen, *i.e.* efectos entrópicos, mientras que los segundos son dominados por la interacción energética entre los constituyentes del sistema coloidal. Con objeto de tener mayor claridad, regresaremos a este punto en el siguiente capítulo.

### 3.1 Modelo de Discos Duros

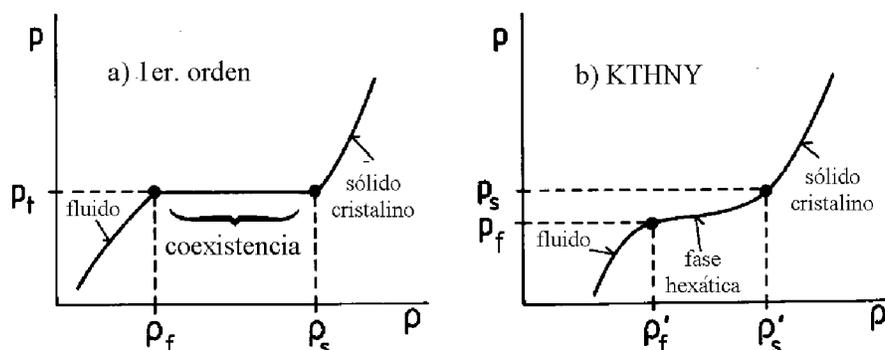
Con el advenimiento de las computadoras, en la década de los años cincuenta se realizaron las primeras simulaciones con los modelos de coraza dura (Alder y Wainwright, 1957; 1962), definidos como

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r < 1, \\ 0, & r > 1. \end{cases}$$

donde  $\sigma(= 1)$  es el diámetro de la partícula y  $r$  es la separación entre pares de partículas, especificando también la dimensión del sistema. En dichos modelos se ha observado que ocurre una transición de solidificación sin la necesidad de una contribución atractiva en el potencial, de donde se concluye que dicha transición es conducida únicamente por efectos entrópicos. El concepto de entropía se relaciona íntimamente con el grado de desorden que hay en un sistema, no obstante, en los modelos de coraza dura las partículas ganan entropía mediante el reacomodo equidistante de los discos o esferas, maximizando el espacio disponible en su vecindad, con lo cual el sistema se *auto-organiza*<sup>1</sup>, de manera que *la entropía conduce al sistema a configuraciones cristalinas*. La manifestación macroscópica de la solidificación cristalina del sistema indica una clara transición de fase de primer orden para un sistema en  $3D$ , cabe mencionar que aunque existe suficiente evidencia numérica de que la transición de fase en  $3D$  es de primer orden, hasta la fecha no se cuenta con ninguna prueba rigurosa de ello (Torquato y Stillinger, 2001). El panorama es menos claro en  $2D$ , debido a que no ha sido posible identificar con claridad el orden de la transición, aún con los avances tecnológicos que han permitido el impresionante desarrollo de los sistemas computacionales actuales, no se ha podido discernir si la transición de solidificación en  $2D$  es de primer orden o corresponde con una transición de mayor orden, posiblemente conducida por la aparición de dominios hexáticos, (Sengupta *et al.*, 2000). La existencia de dominios hexáticos fué propuesta a partir de la teoría desarrollada por Kostelitz y Toules (1973); Halperin y Nelson (1978;1979) y Young (1979), por lo cual se denota con las siglas *KTHNY*. En la figura 48, se presentan dos posibles escenarios para la transición de solidificación, el primero de ellos corresponde a una transición de primer orden, mientras que el segundo corresponde a una transición de segundo orden en acuerdo con la teoría *KTHNY*. Como se mencionó en el capítulo 1, el ordenamiento en un sistema puede estudiarse a través de la función de distribución radial  $g(r)$ . En la fase hexática los discos poseen orden traslacional de corto alcance, mientras que el orden orientacional es mucho mayor. Un aspecto importante es que en el momento de la solidificación cristalina del sistema, el orden orientacional es de largo alcance, manteniéndose un orden traslacional de cuasi-largo alcance, debido a que la función  $g(r)$  decae algebraicamente a cero (Weber *et al.*, 1995). Lo anterior se ha demostrado para potenciales continuos (Mermin, 1968), sin embargo, este punto aún no es claro para potenciales discontinuos como los discos duros o pozos de potencial cuadrados. En la literatura se encuentran algunos *parámetros orden orientacionales* ( $\Psi$ ), con los cuales se estudia la factibilidad de un escenario de primer orden o uno del tipo de *KTHNY* (Torquato *et al.*, 2000; Kansal *et al.*, 2000; Truskett *et al.*, 2000, Weber *et al.*, 1995).

---

<sup>1</sup>Este concepto es diferente de la auto-organización de rigidez.



**Figura 48.** Diagramas de fases esquemáticos, presión ( $P$ ) contra densidad ( $\rho$ ), que ilustra los posibles escenarios en la transición de solidificación de un fluido de discos duros; en a) se muestra una transición de primer orden y en b) una transición del tipo KTHNY a través de dominios hexáticos. Tomado de Binder et al. (2002).

En la figura 48a, el primer escenario muestra que, conforme se incrementa la densidad del sistema en el modelo de discos duros, ocurre una transición de fase de primer orden del fluido a un sólido cristalino. El volumen libre del sistema se reduce de tal manera que la difusión de discos disminuye hasta llegar a una región de coexistencia fases, en la cual una parte del sistema se comporta como sólido, *i.e.* la parte que percola, y otra como fluido. Lo anterior se ha observado desde las primeras simulaciones hechas con algunos cientos de partículas (Alder y Wainwright, 1957; Lee y Strandburg, 1992). Con el aumento en la capacidad de computo ha sido posible incrementar el número de partículas, observando una disminución de la región de coexistencia de fases, tabla 4.

N	$\rho_f$	$\rho_s$	referencia
$\sim 100$	0.880	0.912	(Alder y Wainwright, 1957)
$\sim 870$	0.878	0.922	(Hoover y Ree, 1968)
16384	0.887	0.904	(Zollweg y Chester, 1992)
16384	0.880	0.905	(Weber, Marx y Binder, 1995)

**Tabla 4.** Valores para la máxima densidad en la que el fluido puro puede existir ( $\rho_f$ ) y la mínima densidad en la que la fase sólida puede existir ( $\rho_s$ ), correspondientes con el escenario de la figura 48a,  $N$  es la cantidad de partículas con la de los autores citados realizaron las simulaciones. A  $\rho_f$  y  $\rho_s$  se les conoce también como densidades de congelamiento y de fusión, respectivamente.

Mediante análisis de efecto finito en sistemas con 16384 partículas Weber *et al.*, (1995) han definido límites entre los cuales la transición pudiera ser de primer orden como se observa en la tabla 4, sin embargo, este punto no define precisamente el orden de la transición (Binder *et al.*, 2002). Debe mencionarse que otro punto a favor del primer escenario viene a partir de cálculos

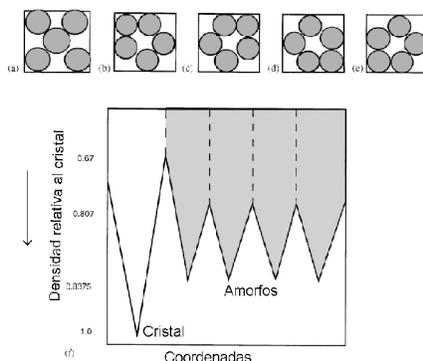
hechos con funcionales de la densidad donde se predice una transición de primer orden (Rosenfeld, 1990; Ryzhov y Tareyeva 1995).

Por otra parte, el escenario correspondiente con la teoría de KTHNY de la figura 48b, es soportado por simulaciones con 65536 partículas (Jaster, 1999) y otras simulaciones con sesgo hechas por el grupo de K. Binder (Binder *et al.*, 2002; Sengupta 2000) las cuales muestran algunos síntomas de que la transición pudiera ser continua, *i.e.* conducida por la aparición de dominios hexáticos. Debido a que por el momento no podemos aclarar esta cuestión, en la presente sección se toma el punto de vista del primer escenario, *i.e.* donde la transición es de primer orden y posteriormente se discutirán algunas posibles implicaciones en el escenario de KTHNY.

Debido a la ausencia de una escala finita de energía, en los modelos de coraza dura el parámetro estadístico  $\beta$  no juega un papel esencial. En consecuencia el único parámetro de control es la densidad  $\rho$  del sistema, la superficie de energía se reduce a barreras infinitas de potencial separadas por valles completamente planos. Una ilustración de la superficie de energía de un sistema compuesto de cinco discos duros se muestra en la figura 49, aunque el análisis de sistemas como este no es estrictamente válido en el límite termodinámico (*i.e.*  $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$  manteniendo  $\rho$  constante), sus resultados sugieren una conexión con las observaciones hechas en simulaciones con cientos de partículas, lo cual ha sido especialmente útil para inferir algunos detalles acerca del comportamiento vítreo de dichos sistemas (Bowles y Speedy, 1999). Una propuesta hecha por Stillinger, DiMarzio y Kornegay (1964), consiste en dividir el espacio de configuraciones para un sistema de discos duros usando la siguiente receta: iniciando con cualquier configuración de baja densidad con condiciones periódicas, se inicia una expansión uniforme de los discos, permitiendo el reacomodo de cada uno de ellos mediante colisiones no conservativas, hasta alcanzar un estado *rígido por atascamiento*. Todas las configuraciones con las que se obtenga la misma estructura usando el procedimiento anterior, corresponden con la misma *estructura inherente*, y a su vez definen máximos de densidad local en la superficie de densidad configuracional. Estas regiones se encuentran separadas por barreras geométricas infinitas debidas a la impenetrabilidad de los discos. Utilizando este método en principio sería posible obtener las propiedades estáticas del sistema escribiendo la función de partición

$$Q(N, V, T) = \sum_k q_k(N, V, T), \quad (3.1)$$

donde  $q_k$  son todas aquellas configuraciones que mapeen a la misma estructura  $k$ , durante el enfriamiento del sistema, mientras que las propiedades dinámicas podrían interpretarse analizando la transición entre estructuras inherentes a través de túneles formados entre los valles de la superficie de energía (Speedy, 1993;1994; 1998); no obstante, el análisis mencionado sólo es posible hacerse para sistemas de pocas partículas.



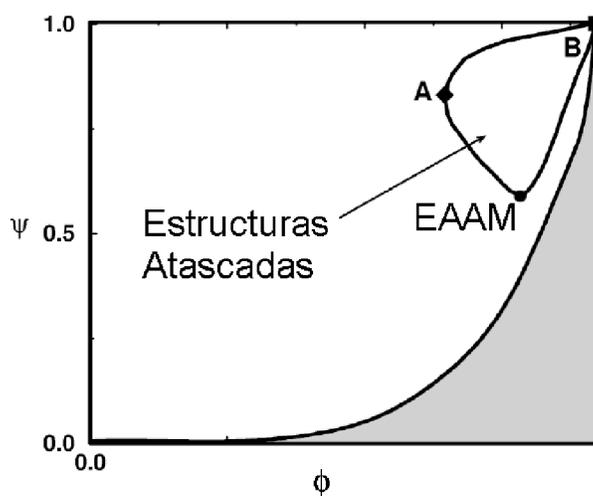
**Figura 49.** Estructuras inherentes y esquema de la superficie multidimensional de densidad correspondiente con el paisaje de energías. a) densidad máxima correspondiente al sólido cristalino, b-e) sólidos amorfos y f) Superficie  $2N$  dimensional. Tomado de Speedy (1999).

## 3.2 Estado Aleatorio de Atascamiento Máximo

Siguiendo la idea de Stillinger, DiMarzio y Kornegay (1964), para llevar un sistema de coraza dura a un estado rígido por atascamiento, el cual se expuso en la sección anterior; S. Torquato, T. M. Truskett y P. G. Debenedetti (2000), han investigado por medio de parámetros de orden la formación de estructuras vítreas con el modelo de coraza dura en  $3D$ , *i.e.* esferas duras, usando para ello un algoritmo de compresión desarrollado por Lubachevsky y Stillinger (1990). Con ayuda de los parámetros de orden mencionados, el grupo de Torquato ha propuesto un nuevo concepto que sustituye al conocido *empacamiento máximo aleatorio* (EMA). Este último se identifica con la mayor densidad que una colección aleatoria de esferas puede alcanzar. Aunque la densidad correspondiente con el EMA se consideraba como una cantidad universal, podemos observar que distintos procedimientos aportan resultados diferentes, lo anterior se atribuye a que los términos “*empacamiento máximo*” y “*aleatorio*” se contraponen, ya que el primero implica incrementar el número de esferas en contacto, lo cual aumenta la coordinación promedio de cada partícula y en consecuencia la densidad del sistema, sin embargo, esto se hace a costa del incremento del orden producido por el efecto de auto-organización estructural mencionado en la sección anterior. La aleatoriedad requiere el máximo grado de desorden, no obstante, el incremento del empacamiento exige la disminución de la aleatoriedad; esta competencia impide establecer la proporción que cada uno de los efectos debe de tener y en consecuencia la incapacidad de definir completamente dicho estado. Con objeto de dar una definición alternativa que reemplace al EMA, el grupo de Torquato propuso introducir un nuevo concepto llamado *estado aleatorio de atascamiento máximo* (EAAM). De manera general un estado de atascamiento se define de la siguiente forma:

1. Una partícula se encuentra en un estado de atascamiento cuando dicha partícula no se puede trasladar si se mantienen fijas las posiciones del resto de las partículas del sistema.
2. Un sistema se encuentra en un estado de atascamiento, si cada una de sus partículas está en dicho estado.

Aunque el nuevo concepto descarta el término “*empacamiento máximo*”, se retiene la idea de que las partículas deben estar en contacto. De todos los posibles estados atascados el de interés para la formación de estructuras vítreas *i.e.* desordenadas, define el EAAM y se basa en la minimización de un parámetro de orden apropiado,  $\Psi$ . En la figura 50 se muestra una representación esquemática de  $\Psi$  contra la fracción de volumen, llamado también empacamiento, definida como  $\phi = NV_d/V = V_d\rho$ , donde  $V_d$  es el volumen en  $d$  dimensiones que ocupa cada partícula y  $\rho$  la densidad del sistema, podemos ver que conforme se incrementa la densidad, la exclusión de volumen debido a las interacciones entre las corazas duras prohíben la formación de las estructuras con mayor grado de desorden, *i.e.*  $\Psi = 0$ . Separando la región de *estructuras posibles* de la región de *estructuras imposibles* de construir, regiones blanca y gris respectivamente, de tal modo que el límite inferior de  $\Psi$  representa las estructuras más desordenadas posibles, y como podemos observar dicho límite se incrementa monótonamente con la densidad; por otra parte el límite superior de  $\Psi$  representa las estructuras más ordenadas para cada densidad, *i.e.*  $\Psi = 1$ . Así que cualquier estructura posible puede mapearse en la región blanca del diagrama, donde las estructuras rígidas por atascamiento forman un subconjunto de dicha región; el valor mínimo de  $\Psi$  en el subconjunto engloba a las estructuras correspondientes al EAAM.



**Figura 50.** Esquema cualitativo que representa las estructuras posibles (región en blanco) y las imposibles de formar (región en gris) de un sistema de coraza dura en  $d$  dimensiones, en el espacio del parámetro de orden como función de la fracción de volumen. El subconjunto encerrado por las letras A, B y EAAM, representa las estructuras rígidas por atascamiento, cuyo mínimo corresponde con el máximo desorden *i.e.* EAAM y la curva AB el máximo orden en dicho subconjunto. Tomado de Torquato et al. (2000).

Tanto en experimentos reales, hechos con esferas de diferentes materiales (Torquato et al., 2000; Truskett et al., 2000; Pieranski et al., 1978;1984), como computacionales se ha encontrado que la densidad correspondiente con el EMA depende del protocolo utilizado, por lo cual dicha cantidad no

puede ser completamente especificada, ya que depende de la historia con que se ha formado el empaquetamiento. En la literatura relacionada con la formación de dicho estado, podemos encontrar de manera general dos tipos de algoritmos computacionales: *los secuenciales y los concurrentes*. Los algoritmos secuenciales se inician con el crecimiento de una semilla, *i.e.* un conjunto de partículas fijas en contacto, a la cual se agregan más partículas en contacto hasta obtener un agregado grande que cubra cierto volumen fijo (o área en  $2D$ ). El procedimiento termina cuando ya no se pueda poner más partículas (Kansal y Truskett, 2000). Por otra parte, los algoritmos concurrentes fijan una cantidad determinada de partículas, las cuales mediante un procedimiento se reorganizan hasta producir una estructura atascada como con el algoritmo de Lubachevsky y Stillinger (1990). Como se mencionó anteriormente, Torquato *et al.* han podido generar estructuras desordenadas, *i.e.* valores pequeños de  $\Psi$ , comparadas con la misma densidad en la fase cristalina en equilibrio usando el modelo de esferas duras, dicha fase cristalina corresponde con una estructura cúbica centrada en las caras. Para ello se usó el algoritmo de Lubachevsky y Stillinger (LS), el cuál consiste en incrementar los radios de todas las partículas simultáneamente a una velocidad constante, permitiendo colisiones no conservativas hasta que ya no sea posible hacer ningún otro incremento<sup>2</sup>. Por la forma en que se generan las estructuras usando el algoritmo LS, *i.e.* mediante el rápido incremento de sus diámetros, estas últimas se han relacionado directamente con la formación de vidrios repulsivos<sup>3</sup>, figura 51. Quizá uno de los aspectos más importantes del diagrama  $\Psi - \phi$ , sea la posibilidad de diferenciar el grado de orden (o desorden) de las estructuras obtenidas con diferentes protocolos.

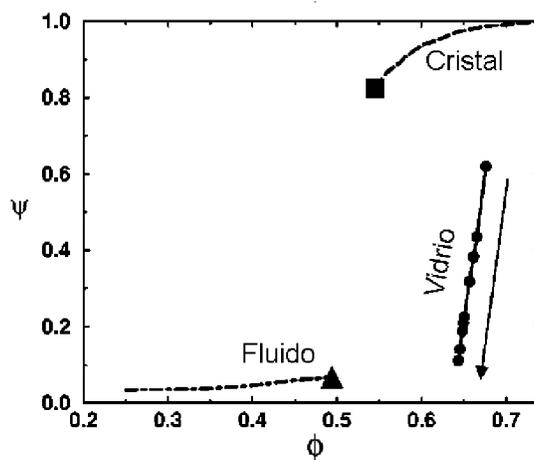
Recientemente, la conjetura hecha por Kepler acerca de máximo empaquetamiento que un sistema de esferas duras puede alcanzar *i.e.*  $\phi \leq \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0.7405$ , ha sido rigurosamente demostrada (Hales, 1998), la dificultad para probar dicha conjetura se debe a que en  $3D$  el máximo empaquetamiento local no corresponde con el máximo empaquetamiento global, *i.e.* no es posible cubrir el espacio completamente con tetraedros regulares sin traslaparse; a diferencia en el caso de discos duros, en  $2D$ , el empaquetamiento local si corresponde con el empaquetamiento global, *i.e.*  $\phi \leq \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \simeq 0.9069$ .

Comparando las estructuras generadas con el algoritmo LS en  $2D$  con las de  $3D$ , se encuentran algunas propiedades contrastantes (Lubachevsky, 1991). Las estructuras en  $3D$  tienen una textura amorfa homogénea, mientras que en  $2D$  las estructuras son generalmente policristalinas, figura 52, por lo que el algoritmo de LS para la generación de estados atascados con bajos parámetros de orden en  $2D$  aparentemente no es apropiado; hasta donde sabemos en la literatura no se ha reportado la formación de EAAM en  $2D$  con dicho algoritmo. Otra diferencia observada es la producción de vacancias en los sistemas en  $2D$ ; no obstante, una propiedad común para  $2D$  y  $3D$ , es la aparición de algunas *partículas atrapadas* dentro de una caja formada por partículas atascadas que la rodean. Dichas partículas atrapadas no cumplen estrictamente con la definición de estados atascados, debido a que si se mantienen fijas todas las partículas, las partículas atrapadas pueden trasladarse dentro de un pequeño intervalo. En  $2D$  estas partículas por lo general se encuentran rodeadas de siete partículas atascadas como se muestra en la figura 52. Podemos puntualizar que

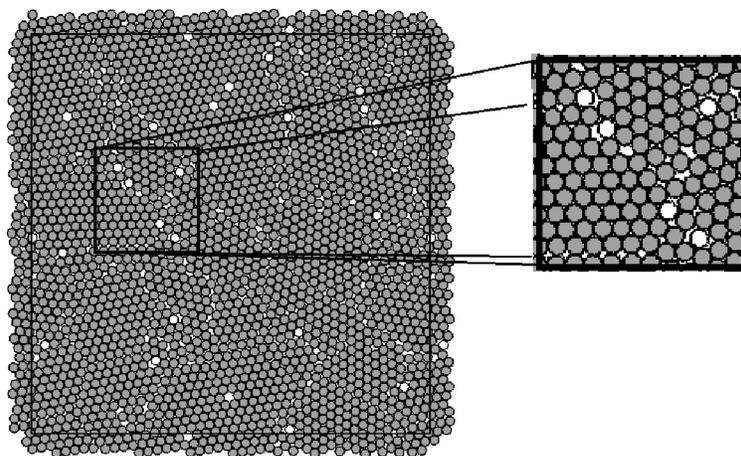
<sup>2</sup>De manera semejante al empaquetamiento de granos producido de manera natural por la absorción de agua en un recipiente cerrado.

<sup>3</sup>Notese que la disminución de la temperatura en un potencial repulsivo continuo de corto alcance, corresponde de manera cualitativa a incrementar del tamaño efectivo de las partículas con dicha interacción.

las partículas atrapadas no confieren rigidez a la estructura atascada, debido a que no pueden transmitir estrés, este punto será de utilidad más adelante.



**Figura 51.** Resultados obtenidos con el algoritmo de Lubachevsky-Stillinger en 3D usando esferas duras, las cuales quedan atascadas en el espacio  $\Psi - \phi$ . Se muestran las fases fluido y sólido cristalino, ambos en equilibrio, el cuadro corresponde con la densidad de fusión y el triángulo la densidad de congelamiento. La flecha indica el incremento de la velocidad con la que se expande el radio de las esferas en el algoritmo de LS. Tomado de Truskett et al. (2000).



**Figura 52.** Empacamiento de 2000 discos duros usando el algoritmo de LS con un crecimiento rápido de los discos. Las discos en blanco, son partículas atrapadas i.e. no son atascadas como se describe en el texto. Tomado de Lubachevsky (1991).

En la búsqueda de estados altamente desordenados en sistemas en  $2D$ , A. R. Kansal, T. M. Truskett y S. Torquato (2000), propusieron un algoritmo secuencial que, como se ha mencionado anteriormente, consiste en crecer un complejo mediante la adición de nuevos discos en contacto con los ya existentes, hasta que no sea posible añadir más. Dicho algoritmo controla el grado de desorden del sistema mediante la evaluación de un parámetro de orden<sup>4</sup>  $\psi_6$ , definido como,

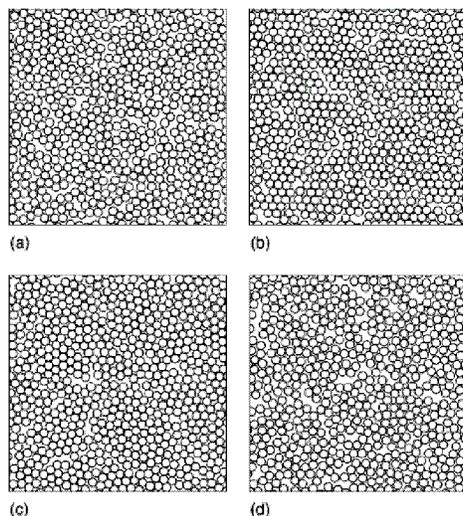
$$\psi_6 = \left| \frac{1}{N_c} \sum_{j,k} e^{6i\theta_{jk}} \right|,$$

donde  $j$  corre sobre todas las partículas y  $k$  sobre los vecinos de  $j$ .  $\theta_{jk}$  es el ángulo entre un eje de referencia (arbitrario) y la línea que une los centros de las partículas  $j$  y  $k$ . Finalmente,  $N_c$  es el número de contactos en el sistema. La adición de un nuevo disco, se realiza fijándose en que el valor de  $\psi_6$  no exceda un valor determinado, de tal manera que para  $\psi_6 \simeq 0.01$ , se pueden generar estructuras con valores entre  $0.40 \leq \phi \leq 0.77$ . Nótese que la densidad máxima obtenida en este ejemplo es menor que las obtenidas con el método de LS, lo cual es de esperarse debido a que como se ha mencionado, las estructuras empaquetadas dependen del protocolo empleado, y por ello la dificultad para definir una densidad única del EMA. Cabe resaltar que por la forma en que se construyen las estructuras con los algoritmos secuenciales, no se obtienen partículas atrapadas como en el caso del algoritmo de LS.

En la figura 53 se muestran algunas estructuras obtenidas con el algoritmo de Kansal, Truskett y Torquato (KTT). Como puede observarse por inspección directa, no obstante el alto grado de desorden que se logra con el algoritmo, las estructuras son muy inestables ya que los discos no pueden mantenerse en contacto al añadir un efecto térmico, por esta razón el sistema en sí no puede considerarse como un sistema rígido por atascamiento, con algún grado de estabilidad. Debido a lo anterior, no se espera que estas estructuras puedan reproducir directamente algún efecto macroscópico como la formación de vidrios repulsivos con vida media alta, *i.e.* vidrios conducidos únicamente por efectos entrópicos. Quizá una manera de estabilizar estructuras desordenadas como las obtenidas con dicho algoritmo KTT, sea necesario incluir un término atractivo de corto alcance, punto que trataremos en el siguiente capítulo.

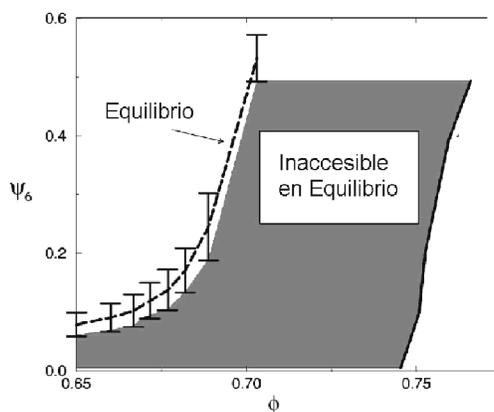
---

<sup>4</sup>Se debe mencionar que no existe una definición única del parámetro de orden. Como se ha visto existen otros tipos de ordenamientos, como el de panal de abeja, con tres partículas vecinas y el cuadrado, con cuatro partículas. Notese que con una definición semejante, *i.e.*  $\psi_3$ , para una estructura de panal de abeja perfecta se predice un parámetro de orden igual a cero.



**Figura 53.** Ejemplo de las configuraciones fuera de equilibrio, obtenidas con el algoritmo de *KTT*, para los parámetros a)  $\psi_6 = 0.004, \phi = 0.674$ , b)  $\psi_6 = 0.497, \phi = 0.708$ , c)  $\psi_6 = 0.004, \phi = 0.749$ , d)  $\psi_6 = 0.005, \phi = 0.633$ . Tomado de Kansal et al. (2000).

En la figura 54 se muestra la ubicación de las estructuras obtenidas con el algoritmo de *KTT* en el espacio de  $\psi_6$  contra  $\phi$ , como puede verse, dichas estructuras se mapean en el área gris y se mantienen por debajo del valor obtenido para un sistema de discos duros en equilibrio, el cual se obtuvo promediando  $\psi_6$  en una simulación *MC*.

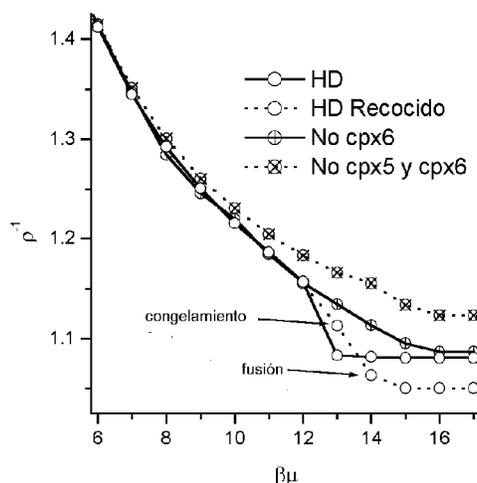


**Figura 54.** Diagrama  $\psi_6 - \phi$ , la región en gris indica las configuraciones fuera de equilibrio que pueden ser obtenidas con el algoritmo de *KTT*. Los resultados en equilibrio se obtuvieron con el método de *MC*, promediando sobre 400 configuraciones relajadas cada una con  $10^5$  pasos. Tomado de Kansal et al. (2000).

Lo anterior muestra que conforme se incrementa el empaquetamiento, disminuye la probabilidad de que un sistema en equilibrio visite configuraciones con bajos parámetros de orden, en contraste, se observa un incremento violento de dicho parámetro de orden conforme se acerca uno al punto de congelamiento  $\phi_f \simeq 0.69$  ( $\rho \simeq 0.88$ ), como se espera debido a la consecuente cristalización del sistema.

### 3.3 Región de Contacto en 2D

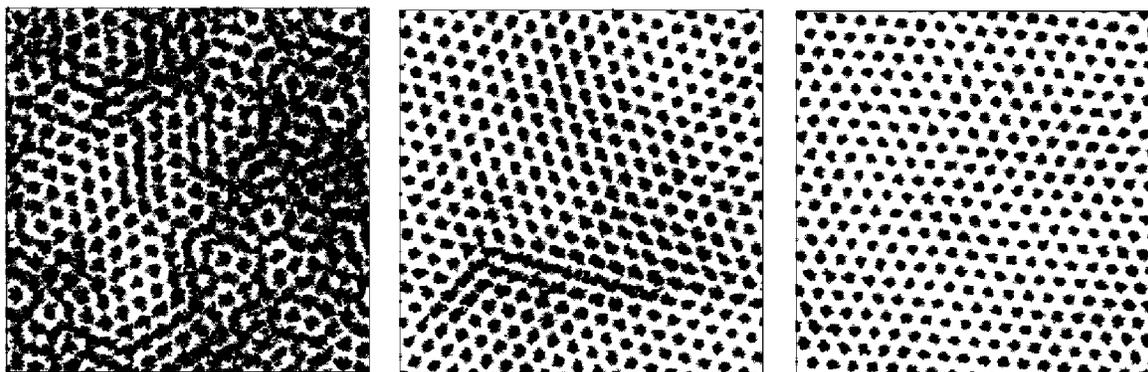
Intrigados por el papel que juega la teoría de la rigidez en la transición de fluido a sólido, conducida únicamente por efectos entrópicos, se aplicó un algoritmo de MC con un ensamble GC, semejante al ya usado anteriormente, pero ahora con el modelo de discos duros, dentro de una caja de simulación cuadrada de  $20 \times 20$ , en unidades de  $\sigma (= 1)$ . Realizando una equilibración de  $1.6 \times 10^8$  y un proceso productivo promediado sobre 400 configuraciones diferentes, cada una relajada por al menos  $4 \times 10^5$ . La tasa de aceptación total fue controlada entre un 20 – 30%.



**Figura 55.** Inverso de la densidad como función del potencial químico para un sistema de discos duros sin (con) recocido, representados por círculos unidos por una línea continua (punteada). Con objeto de comparar, se presentan también los resultados obtenidos mediante un algoritmo que conduce al sistema a estados de menor estrés, rechazando configuraciones de coordinación máxima 6 (no cpx6) y rechazando también coordinaciones mayores que 5 (no cpx5 y cpx6), como se describe en el texto.

En la figura 55, se muestran los resultados obtenidos para el inverso de la densidad de partículas ( $\rho^{-1}$ ) como función del potencial químico reducido ( $\beta\mu$ ). Podemos observar que conforme se incrementa  $\beta\mu$ , ocurre una transición en la cual el sistema queda atascado en la densidad  $\rho = 0.923$

( $\phi = 0.725$ ). Durante dicha transición, el volumen libre al que tienen acceso las partículas disminuye considerablemente, dificultando la difusión de las partículas, al formar codilleras (infinitas) de potencial, esto último debido a la impenetrabilidad de las corazas duras, como se mencionó anteriormente. Con objeto de conducir al sistema hasta una fase cristalina termodinámicamente estable, es necesario disminuir el volumen libre de tal manera que cada una de las partículas quede atascada dentro de una caja rodeada de seis vecinos prácticamente en contacto. Esto se logra aplicando un proceso de recocido (*annealing*), *i.e.* disminuyendo  $\beta\mu$  y aumentándolo nuevamente, de tal manera que ocurra un reacomodo de las partículas, para así continuar incrementando la densidad del sistema. En la figura 56, se muestran las trazas obtenidas durante la simulación para  $\beta\mu = 12, 13, 14$  con el proceso de recocido<sup>5</sup>, correspondiente con los círculos unidos con líneas punteadas en la figura 55.



**Figura 56.** Trazas obtenidas con el proceso de recocido, durante un pequeño intervalo de la simulación, que consiste en 1000 iteraciones consecutivas,  $\beta\mu = 12, 13, 14$ , correspondiendo a las densidades  $0.866$  ( $\phi = 0.680$ ),  $0.898$  ( $\phi = 0.705$ ),  $0.941$  ( $\phi = 0.739$ ).

De manera análoga al capítulo anterior, podemos observar que el uso de un ensamble GC permite detectar cuando ocurre una transición de fase y como se esperaba, la transición de fluido a sólido, es aparentemente de primer orden y similar a la obtenida por muchos otros autores (Alder y Wainright, 1962; Weber *et al.*, 1995).

Debido a que los contactos entre las esferas son los que confieren rigidez a la estructura atascada, estos contactos podrían considerarse como constricciones del sistema, por lo que de manera natural se piensa en aplicar las ideas de percolación de rigidez a dichas estructuras. Una condición, necesaria pero no suficiente para que una partícula  $i$  se encuentre en un estado atascado es:

$$Z_i(\phi) \geq d + 1,$$

---

<sup>5</sup>Nótese que el proceso de recocido es equivalente a aumentar y disminuir el volumen en el ejemplo de cinco partículas en una caja de la figura 49, (Speedy, 1999).

donde  $Z_i(\phi)$  es el número de contactos que experimenta la partícula  $i$  como función de  $\phi$ , de tal manera que el remanente de grados de libertad ( $f(\phi)$ ), *i.e.* el equivalente al número de modos suaves sin considerar constricciones angulares, está sujeto a:

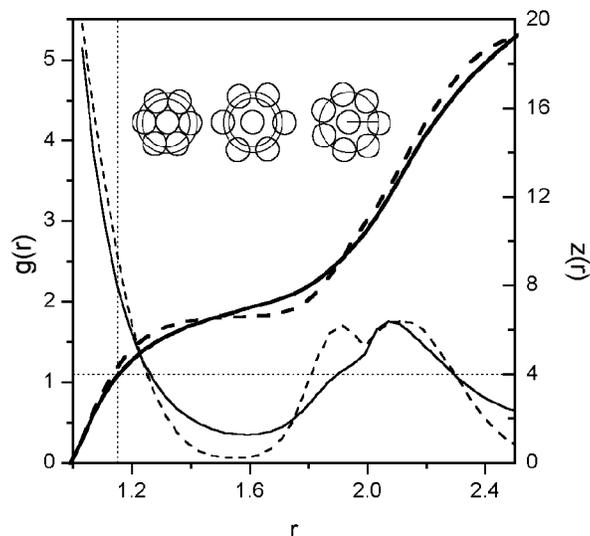
$$f(\phi) \geq \frac{dN - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N Z_i(\phi)}{dN},$$

podemos observar que  $Z_i$  presenta las siguientes limitantes estéricas:

$$\begin{aligned} Z_i &\leq 2 & (d = 1), \\ Z_i &\leq 6 & (d = 2), \\ Z_i &\leq 12 & (d = 3). \end{aligned}$$

Una situación interesante ocurre cuando todas las partículas están en contacto, *e.g.* en 2D  $Z_i(\phi_{\max}) = 6$  se obtiene que  $f(\phi) \geq -\frac{1}{2}$ , lo cual corresponde a una situación cristalina con un exceso de constricciones linealmente dependientes, *i.e.* estresada en el sentido de la teoría de la rigidez. Puede observarse que, de manera semejante al capítulo anterior, existe una relación entre el alto orden de un cristal y el alto grado de estrés.

Una dificultad que tiene la aplicación de la teoría de la rigidez en este desarrollo, es que desde el punto de vista macroscópico, cuando ocurre la transición de solidificación en un modelo de coraza dura, *i.e.* cuando el sistema deja de ser un fluido para convertirse en un sólido, el sistema entra en una región de coexistencia de fases, en cuya densidad la probabilidad de que las partículas tengan un contacto perfecto es nula. Debido a lo anterior el efecto de solidificación macroscópico no se había podido relacionar directamente con el efecto de rigidez. Por el tipo de interacción repulsiva del modelo de discos duros, no se espera que cerca de la transición de solidificación, *i.e.* cerca de la densidad de congelamiento, sea posible la formación de una estructura estática que percole dentro del fluido, a diferencia de un sistema cuyas partículas interactúen formando enlaces, ver figura 56. Debido a ello, es necesario pensar en un efecto de rigidez o *atascamiento dinámico* que refleje el efecto de solidificación macroscópico. Generalmente, la identificación de los primeros vecinos comúnmente se asocia con aquellas partículas que se encuentran contenidas dentro de un anillo formado entre  $\sigma$  y la distancia al primer mínimo de la función de distribución de pares  $g(r)$ , localizado entre los dos primeros picos de dicha función. En la figura 57, se muestran las funciones de distribución de pares encontradas en nuestras simulaciones durante la transición obtenida para el proceso de recocido, las cuales podemos identificar como puntos muy cercanos al de congelamiento y al de fusión.



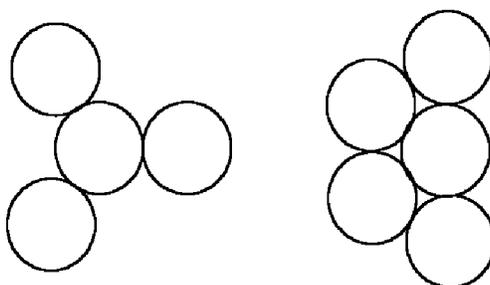
**Figura 57.** Función de distribución radial  $g(r)$  para el modelo de discos duros (escala izquierda), obtenido con proceso de recocido antes y después de la transición  $\beta\mu = 12, 13$ , línea delgada continua y de guiones, respectivamente. La coordinación promedio como función de  $r$ , obtenida integrando  $g(r)$ , (escala derecha) se ilustra con líneas gruesas para los mismos potenciales. El esquema insertado representa la región de contacto definida en el texto.

En la misma figura 57, también se muestra el número de partículas vecinas a una distancia  $r$ , definido por la integral  $\langle z(r) \rangle = 2\pi \int_0^r g(r') r' dr'$ , para los puntos de congelamiento y la densidad de fusión obtenidos de nuestras simulaciones. Podemos observar que, usando el criterio de que los primeros vecinos son aquellos que se encuentran hasta el primer mínimo en la función  $g(r)$ , se obtendrían prácticamente seis vecinos, lo cual indicaría que el sistema fuese cristalino. Suponiendo que las seis partículas sean constricciones, la partícula central estaría en un estado atascado y aún más, el sistema estaría estresado según la teoría de la rigidez, impidiendo que las partículas pudieran trasladarse, cosa que no ocurre en el punto de congelamiento pero sí en el de fusión, como puede verse de las trazas obtenidas durante las simulaciones correspondientes con dichas densidades, figura 56. En la búsqueda de un efecto dinámico que confiera rigidez al sistema, se espera que solamente las partículas que colisionen directamente puedan producir dicho efecto. Inspirados en el modelo de CS, es posible calcular una región alrededor de una partícula central con coordinación máxima seis, *i.e.* la región delimitada por el hexágono formado por los centros de las partículas perfectamente empaçadas y un heptágono formado por los centros de siete partículas vecinas en contacto consecutivo, ver diagrama en la figura 57. Podemos observar que en esta última situación la partícula central no se encuentra atascada en el sentido estricto, más aún, no puede transmitir estrés, debido a la presión<sup>6</sup> ejercida por las partículas externas al cúmulo formado por

<sup>6</sup>En un sistema coloidal presión osmótica.

las siete partículas en cuestión. Dichas partículas redistribuyen la tensión formando un efecto de arco alrededor del heptágono, por lo cual no es posible que las partículas en el heptágono puedan colisionar directamente con la partícula central. De aquí se sigue que, en la definición de primeros vecinos anterior, sea necesario eliminar aquellas partículas que se encuentren a una distancia mayor o igual a la distancia del centro a uno de los vértices del heptágono, *i.e.*  $r > \sigma/[2 \sin(2\pi/14)] \simeq 1.152\sigma$ . Restringiendo el cálculo de vecinos hasta  $1.152\sigma$ , se observa que sorprendentemente la coordinación promedio del sistema es muy cercano a 4, valor en que se da la transición de rigidez en la aproximación de campo medio, lo anterior sucede tanto en la densidad de congelamiento como en la de fusión. Definiendo la distancia entre los vértices del hexágono y los heptágono como una región de contacto, es posible relacionar la transiciones de solidificación y rigidez vía un atascamiento dinámico de la estructura. Cabe resaltar que esta definición de región de contacto, corresponde con la observación de la formación de partículas atrapadas, obtenidas con el algoritmo de LS (Lubachevsky *et al.*, 1991), ya que dichas partículas se encuentran rodeadas de otras 7 partículas atascadas, las cuales forman un heptágono con las características mencionadas, como se ve figura 52.

Como se ha mencionado anteriormente, una partícula en 2D pudiera ser atascada con 3 partículas a su alrededor, cuyas posiciones se encuentran aproximadamente en los vértices de un triángulo equilátero figura 58, sin embargo, conforme se aumenta la densidad del sistema la probabilidad de que una estructura como ésta se mantenga estable es muy baja. Por el contrario, con 4 partículas en contacto, la probabilidad de la partícula central no sea atascada es muy baja, figura 58, de donde se obtiene que al añadir otra partícula a una configuración que ya tiene 4 partículas en contacto, equivale a producir estrés local al sistema, en el sentido de la teoría de la rigidez.

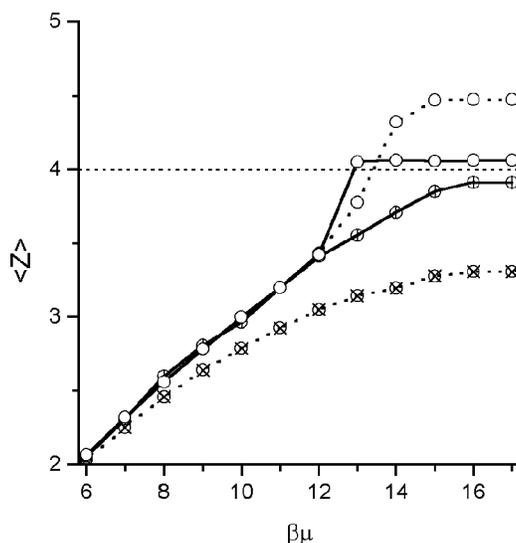


**Figura 58.** Configuraciones poco probables que ocurran conforme se incrementa la densidad: atascamiento ocasionado por 3 vecinos en contacto (izquierda) y partícula no atascada con 4 vecinos en contacto (derecha).

Una vez que se ha establecido una relación entre la transición termodinámica con la transición de rigidez, es natural preguntarse si es posible evitar esta transición mediante la disminución de estrés en el sistema siguiendo el concepto de auto-organización de rigidez introducido anteriormente.

Definiendo la coordinación del sistema como aquellas partículas que se encuentren en promedio dentro de la región de contacto, podemos encontrar la respuesta en la figura 55, en donde se muestran los resultados de un sistema de discos duros en donde se ha impedido que se formen complejos con coordinación máxima (No *cpx6*) y con coordinaciones mayores que 5 (No *cpx5* y *cpx6*), para lo cual se usó un algoritmo con sesgo como el descrito en el capítulo anterior. Podemos observar que de manera análoga a una transición vítrea, conforme se incrementa el potencial químico el salto en la densidad se inhibe en ambos casos, llevando al sistema a un equivalente al líquido sobre-enfriado.

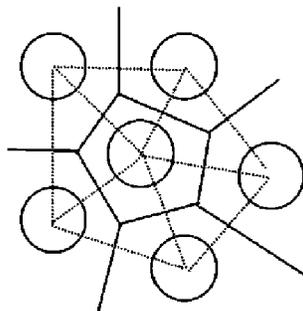
La figura 59, muestra cómo se modifica la coordinación promedio del sistema dentro de la región de contacto, conforme se incrementa el potencial químico. Como se ha mencionado anteriormente, los sistemas con y sin recocido cruzan la coordinación promedio 4 cuando ocurre la transición de congelamiento y cristalización. El sistema no rebasa la coordinación 4 cuando se inhibe la coordinación máxima 6, pero rebasa ligeramente la coordinación 3 cuando se prohíbe configuraciones con coordinaciones mayores que 5. Concluyendo, con la disminución del grado de estrés del sistema se observa una transición semejante la vítrea, *i.e.* llevando al sistema a un estado correspondiente con el líquido sobre-enfriado, de manera continua.



**Figura 59.** Coordinación promedio dentro de la región de contacto con respecto del potencial químico, la simbología es la misma empleada a la figura 55.

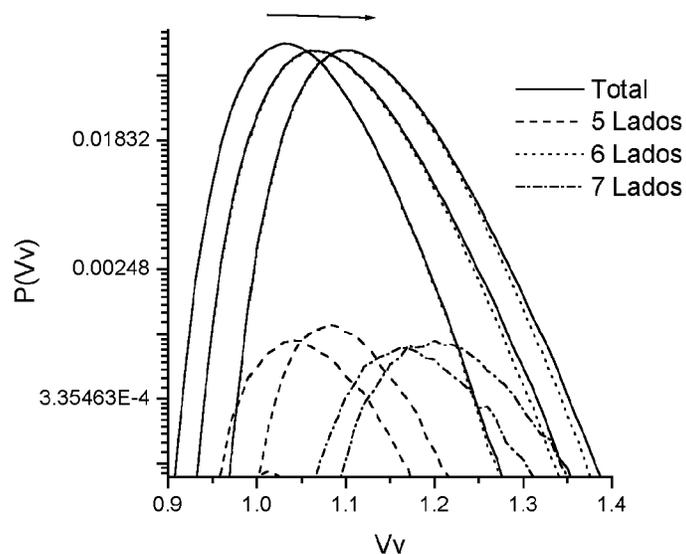
Con objeto de dar mayor luz a nuestras sospechas, se estudió la distribución y el orden de los vecinos geométricos obtenidos mediante la subdivisión del espacio en polígonos de Voronoi. El polígono de Voronoi está definido como el polígono más pequeño que se forma con la intersección de las líneas perpendiculares que conectan los centros de la partícula de interés, *i.e.* la partícula a la cuál se quieren determinar sus vecinos geométricos, y todas las demás partículas del sistema.

En la práctica se propone un radio de corte finito pero relativamente grande, usualmente mayor o igual a la distancia al primer mínimo de la función de distribución de pares correspondiente con estado termodinámico de interés.

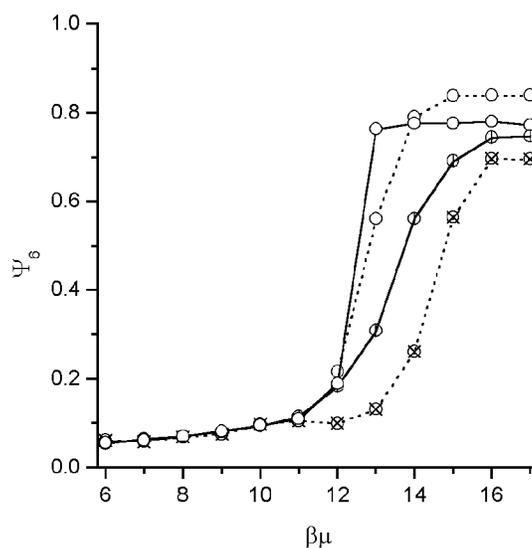


**Figura 60.** Ejemplo de la subdivisión del espacio usando los polígonos de Voronoi (líneas continuas), y su recíproco dual llamado Delaunay (líneas de puntos).

El hecho de que las propiedades de un fluido de coraza dura provengan estrictamente de una contribución entrópica, *i.e.* de una contribución geométrica, mantiene el interés en estudiar este tipo de sistemas. En particular, cantidades como el *volumen disponible* ( $V_D$ ), en el cual se puede insertar una nueva partícula, el *volumen libre* ( $V_L$ ), en donde se pueden mover las partículas sin alterar las posiciones de las otras, son cantidades relacionadas con las propiedades termodinámicas del sistema. Usando la distribución del  $V_L$  es posible obtener la ecuación de estado de un sistema de esferas duras en equilibrio, partiendo de consideraciones puramente geométricas. Lo anterior permite calcular la presión en simulaciones MC donde la definición dinámica no puede emplearse. Mas aún, mediciones del primer momento de la distribución de cavidades hacen posible el cálculo del potencial químico (Sastry *et al.*, 1998). Aunque no directamente, el volumen de una celda de Voronoi ( $V_v$ ) da una idea del volumen libre del que dispone una partícula. Por ejemplo, si dicho volumen es muy pequeño y forma un hexágono perfecto, localmente dicho estado se identifica con un arreglo cristalino. Si por otra parte, el volumen es grande la partícula podrá desparzarse dentro del volumen libre disponible. En la Figura 61, se presenta la distribución de volúmenes de Voronoi para los siguientes casos. De izquierda a derecha el método de recocido, No *cpx6* y No *cpx5*; cabe resaltar que en esta dirección se disminuye el estrés del sistema, el cuál se ha indicado con una flecha, por lo cuál, conforme se disminuye el estrés, el sistema dispone de mayor volumen libre y, como se ha visto, se encuentra en un estado de líquido sobre-enfriado. Mas aún, analizando las contribuciones de polígonos con diferente número de lados, se obtienen contribuciones de 5, 6 y 7 lados, donde se observa un considerable dominio de los polígonos de 6 lados en todos los casos estudiados, sin embargo, cuando el estrés es mayor, *i.e.* cuando se hace el recocido, las contribuciones de 5 y 7 lados son despreciables. Esto nos indica que, de manera análoga a lo encontrado anteriormente, el incremento de estrés está relacionado con la cristalización en este sistema, mientras que la disminución del mismo, se relaciona con la formación del vidrio, como en el concepto de auto-organización de rigidez.



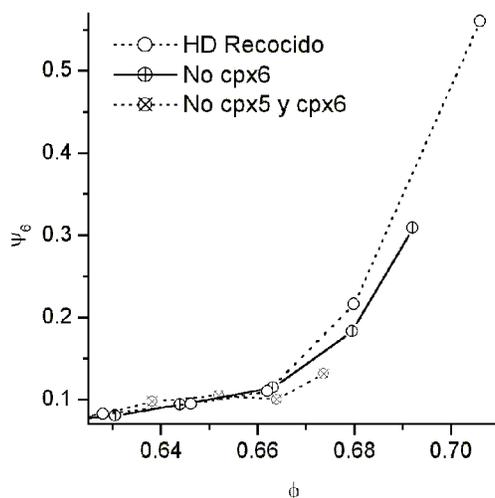
**Figura 61.** Distribución de volúmenes de Voronoi ( $Vv$ ) en escala logarítmica; la flecha indica menor estrés en el sistema, en todos los casos  $\beta\mu = 16$ .



**Figura 62.** Parámetro de orden como función del potencial químico, obtenido a partir de método de Voronoi descrito en el texto. Se ha usado la misma simbología de la figura 55.

La relación encontrada entre la distribución del volumen de las celdas de Voronoi y la rigidez del sistema descrita anteriormente, se ve relacionada también con un atascamiento dinámico en donde el parámetro de orden  $\psi_6$  disminuye conforme se reduce el estrés, como se puede verificar de la figura 62, en donde los vecinos se han identificado con los vecinos de Voronoi, que de ahora en adelante llamaremos vecinos geométricos, para diferenciarlos de los vecinos encontrados mediante otras definiciones.

En la figura 63 se muestra el diagrama  $\psi_6 - \phi$ , para los sistemas estudiados, en donde por claridad sólo se han puesto los puntos con mayor desorden para los casos, No *cpx5* y No *cpx6*. Aunque en dicho diagrama el parámetro de orden  $\psi_6$  disminuye conforme se reduce el estrés, podemos observar que dichos puntos corresponden con las densidades del fluido de discos duros, a diferencia de los estados atascados obtenidos con el algoritmo de LS en 3D, los cuales se encuentran en la región de densidades correspondientes con la fase cristalina. Por esta razón, los sistemas No *cpx5* y No *cpx6* son inestables y cualquier perturbación podría destruir el arreglo, si la restricción de no permitir coordinaciones mayores es eliminada.



**Figura 63.** Diagrama de orden contra empacamiento para el sistema de discos duros, para las mismas condiciones de la figura 55.

Cabe mencionar que el efecto de rechazar configuraciones con una determinada coordinación, en este caso particular de discos duros, *i.e.* donde no hay contribución ni referencia energética finita, es equivalente a añadir un término de potencial repulsivo que incluya un efecto de cooperatividad, de manera análoga al modelo de reja de Biroli y Mézard (2002), descrito en el apéndice A.

La baja densidad encontrada en el sistema de discos duros para las estructuras más desordenadas, correspondientes con el algoritmo donde se ha rechazado las coordinaciones mayores que cierta cantidad, podría relacionarse con la formación estructuras gelatinosas en sistemas coloidales

(Dawson, 2002), debidas al efecto de cooperatividad mencionado. Contrario al concepto de EMA, una pregunta que también es de interés para sistemas con interacciones repulsivas y que aún permanece abierta es, ¿cuál es la densidad más baja en la que un sistema puede formar estructuras rígidas por atascamiento?. Una discusión relacionada con esta última pregunta se encuentra en las referencias (Lubachevsky *et al.*, 1991) y (Torquato y Stillinger, 2001), no obstante, las estructuras estudiadas en dichas referencias son cristalinas. Con objeto de encontrar estructuras rígidas por atascamiento a baja densidad, pero con alto grado de desorden, Speedy (1998) propuso un método para transformar configuraciones de discos y esferas duras, en empaquetamientos rígidos amorfos, cuyas densidades se encuentran por debajo de la transición de solidificación, cuando las partículas atrapadas son removidas  $\phi = 0.678$ . Por otra parte, con objeto de interpretar las propiedades termodinámicas del aparente comportamiento vítreo del modelo de discos duros en términos de la ecuación 3.1, como el observado en el presente capítulo, es necesaria la identificación de las estructuras inherentes antes y durante la transición de solidificación, las cuales no pueden ser observadas usando los algoritmos comunes de MC y DM, debido a que dicho modelo se relaja rápidamente a estructuras densas más estables.

En relación con la teoría de la rigidez es claro que para densidades menores que la de congelación, el fluido no puede soportar estrés, debido al efecto repulsivo de sus corazas, por lo cuál las partículas se redistribuyen rápidamente en el volumen libre. Lo anterior se ha verificado usando el algoritmo del juego de los guijarros para algunas configuraciones en equilibrio del sistema de discos duros, usando la región de contacto como definición de vecinos. Sin embargo, debido a la relación encontrada en el punto de congelación con la percolación de rigidez, vía la región de contacto y el efecto de un atascamiento dinámico, es posible suponer que se llega al punto de congelación de manera auto-organizada en el sentido de la teoría de la rigidez, *i.e.* libre de estrés. Por otra parte, en la región cristalina el sistema se encuentra estresado, de tal manera que en el escenario correspondiente con una transición de primer orden, la región de coexistencia de fases se podría considerar cualitativamente como una región intermedia, en el sentido de la teoría de la rigidez vista en la sección 1.2. De manera complementaria, si fuera posible conducir el sistema de tal modo que la percolación de estrés y de rigidez ocurra de manera simultánea, se espera que el crecimiento de la región cristalina ocurra continuamente, desapareciendo la región intermedia, *i.e.* sin presentar coexistencia de fases como en el escenario del tipo KTHNY. Una breve discusión de las implicaciones que tiene la región de contacto en este último escenario se presenta en el apéndice C, donde se muestran los resultados de un algoritmo en el cuál se conduce al sistema de manera continua.

Otro aspecto muy importante es el relacionado con la teoría de volumen libre que, como se ha visto en este último párrafo, concierne algunos aspectos fundamentales para el estudio de la transición vítrea en sistemas simples como los modelos en que estamos interesados en la presente tesis. El volumen de Voronoi se ha considerado como una posible medida del volumen local libre, el cuál puede estar correlacionado con el tiempo de relajación de un líquido, así como también puede proporcionar información sobre su ambiente molecular (Sastry *et al.*, 1998), sin embargo no podrá ser estudiado a fondo en la presente tesis, pero se espera hacerlo en futuros trabajos.

## Capítulo 4

# Sintonizando entre el Orden y el Desorden

Los modelos de coraza dura marcan la pauta para el análisis de muchas investigaciones experimentales que en la actualidad son de interés tanto para el desarrollo tecnológico como para el de la ciencia básica. Efectos tales como el congelamiento, la gelación, la coagulación entre otros, son frecuentemente relacionados con el fenómeno de la transición vítrea, la cual como hemos visto arresta la dinámica del sistema produciendo estados metaestables con vida media alta (Dawson, 2002). Un ejemplo de este tipo de investigaciones lo podemos encontrar en los sistemas coloidales (Weeks *et al.*, 2000; Marcus *et al.*, 1999; Pham *et al.*, 2002), de los cuáles se hace una revisión en la sección 4.1. Por otra parte, el alto grado de desorden encontrado en las estructuras fuera de equilibrio obtenidas con el algoritmo de KTT, discutido en el capítulo anterior, nos motiva a pensar que al introducir un pozo de potencial atractivo de muy corto alcance se logre el equilibrio de estructuras semejantes a las obtenidas con dicho algoritmo. Así, en la sección 4.2, se analiza el comportamiento del parámetro de orden  $\psi_6$  en configuraciones en equilibrio obtenidas mediante el método de MC, para lo cuál se usaron diferentes alcances de un pozo de potencial, obteniendo que en la región de fluido se encuentran estructuras con alto grado de desorden cuando el alcance del potencial es menor que la región de contacto, esta última definida como en el capítulo anterior. Para alcances mayores que la región de contacto, las configuraciones obtenidas se cristalizan prácticamente en densidades correspondientes al fluido del sistema, esto último con el mismo “espíritu” de las estructuras obtenidas con el algoritmo de LS. Las propiedades mencionadas anteriormente se interpretan en el contexto de la formación de monocapas coloidales adsorbidas o confinadas sobre superficies planas en  $2D$ , debido a un efecto atractivo neto, como puede ser el conocido potencial de *extenuación* (*depletion*) u otro tipo de interacción atractiva de corto alcance. El potencial de extenuación es el potencial efectivo que sienten las partículas coloidales al agregar partículas poliméricas pequeñas en el sistema coloidal (Gast y Russel, 1983). Los resultados obtenidos en este capítulo son de gran relevancia debido a las posibles aplicaciones tecnológicas. En la búsqueda de materiales con propiedades predeterminadas, frecuentemente es necesaria la producción de arreglos cristalinos o arreglos completamente desordenados; nuestras observaciones muestran que el alcance del potencial puede ser utilizado para controlar la formación de un tipo de arreglo u otro (Huerta

*et al.*, 2003b). En la práctica esto último se logra mediante la elección adecuada de las partículas poliméricas agregadas al sistema, como se discutirá a continuación.

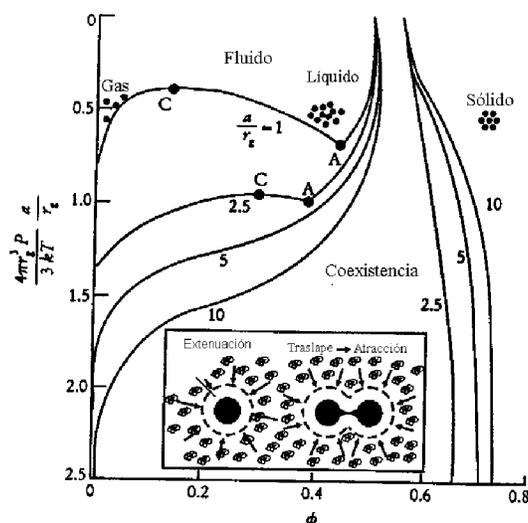
## 4.1 Sistemas Coloidales

Hace poco más de un siglo que J. H. van't Hoff observó que la presión osmótica depende de la concentración de partículas suspendidas en una solución, de la misma manera que la presión depende de la densidad de partículas en estado gaseoso. Posteriormente Onsager, notó que la analogía hecha por van't Hoff es válida para densidades arbitrarias, lo cual implica que, cuando se alcanza una presión osmótica suficientemente alta en sistemas macromoleculares en solución, pueden ocurrir transiciones de fase a estados correspondientes con los líquidos o sólidos de los sistemas atómicos (Frenkel, 2002). El fenómeno descrito anteriormente se presenta en suspensiones coloidales. En los sistemas coloidales el comportamiento de fases está completamente determinado por la naturaleza de las fuerzas que actúan entre sus constituyentes, aun cuando las partículas coloidales estén formadas por millones de átomos.

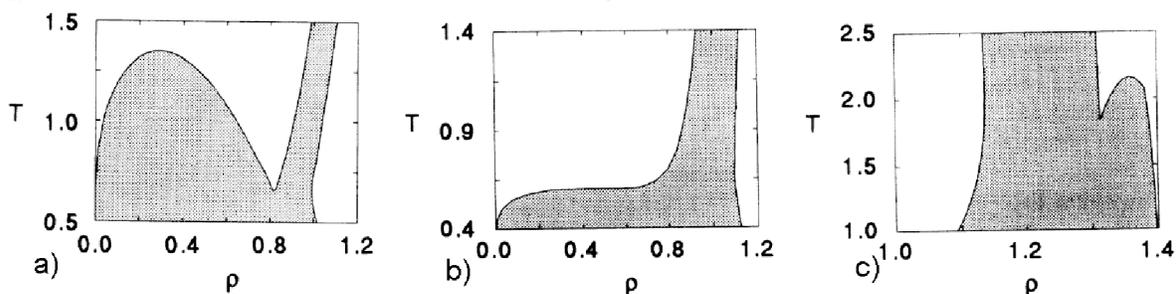
A diferencia de los sistemas atómicos simples, mediante la elección adecuada de las cantidades de solvente, soluto y aditivos, en los sistemas coloidales es posible modificar el alcance y la intensidad de interacción entre las partículas de dichos sistemas. Por ejemplo, añadiendo polímero no adsorbente a un sistema coloidal es posible controlar el alcance y la intensidad del potencial de interacción entre sus partículas, ya que estos últimos están relacionados con el radio de giro y la concentración de dicho polímero respectivamente, (Kaplan *et al.*, 1994).

Debe mencionarse que si el alcance de las fuerzas que actúan entre las partículas coloidales antes mencionadas es del mismo orden o mayor al diámetro de la partícula, se cumple la ley de estados correspondientes propuesta por Van der Waals en 1880, de manera análoga que en los sistemas atómicos. Esto no es así para todos los sistemas coloidales. A. P. Gast y W.B. Russel (1983) mostraron que conforme se disminuye el alcance del potencial entre las partículas coloidales, la campana de coexistencia de fases líquido-vapor disminuye, *i.e.* el punto crítico se aproxima al punto triple, figura 64. La campana de coexistencia desaparece completamente cuando se llega a un alcance del 30% del diámetro de las partículas coloidales, dando lugar a dos fases estables *i.e.* fluido y sólido. Más aún, si el alcance del potencial se reduce más, hasta llevarlo al orden de entre el 5 – 7%, se observa la aparición de una nueva campana de coexistencia separando dos fases cristalinas iso-estructurales, ver figura 65 (Bolhuis *et al.*, 1994; Tejero *et al.*, 1994).

Las partículas coloidales se encuentran sujetas al constante movimiento Browniano, producido por las fluctuaciones del medio en que están suspendidas, por lo cuál en primera aproximación, las partículas coloidales pueden ser consideradas como partículas simples y tratadas de acuerdo con las suposiciones de la mecánica estadística (Gast y Russel, 1998). De este modo, la complejidad del sistema, cuyas partículas en principio son macroscópicas, puede ser simplificada mediante el tratamiento efectivo de un sistema de un sólo componente a condición de desprestigiar las fuerzas hidrodinámicas. Esta simplificación encontrada en los sistemas coloidales, ha dado lugar al resurgimiento del interés en los modelos de coraza dura, no sólo por la importancia de sus aplicaciones, si no también por sus valiosas aportaciones a la ciencia básica.



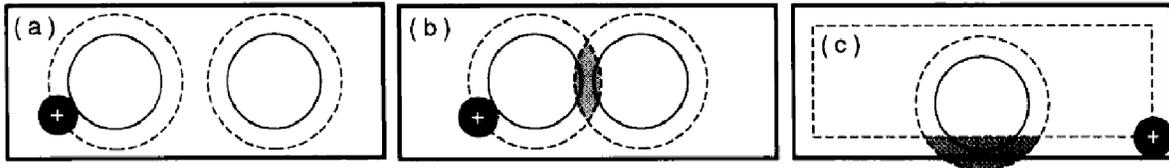
**Figura 64.** Diagrama de fases esquemático, donde se muestra el efecto del alcance de potencial en la campana de coexistencia de fases; los puntos negros marcados con una letra C indican las temperaturas crítica y el marcado con la letra A indica los puntos triples. También se ilustra el efecto “atractivo” producido por la extenuación el polímero entre las partículas coloidales. Tomado de Gast y Russel (1998).



**Figura 65.** Diagramas de fase obtenidos mediante el método de funcionales de la densidad para diferentes alcances de un potencial que representa a la interacción entre partículas coloidales. De izquierda a derecha se disminuye el alcance de dicho potencial. Las regiones en blanco indican las fases de equilibrio y las sombreadas las coexistencia de fases metaestables. En a) se observan tres fases estables i.e. vapor, líquido y sólido cristalino, con un punto crítico y un punto triple; en b) sólo se observan dos fases estables, i.e. fluido y sólido cristalino; finalmente c) se observan nuevamente tres fases en equilibrio, i.e. una de fluido y dos de sólido cristalino, con un punto crítico y un punto triple. Tomado de Tejero et al., (1994).

La dependencia del alcance del potencial atractivo producido entre las partículas coloidales descrito anteriormente, ha sido estudiada desde muy diversos puntos de vista. Basándose en el

principio de máxima entropía, en el apéndice B se presenta una representación cualitativa, pero que es de utilidad para el desarrollo de modelos simples de asociación que son de interés para la presente tesis. Una manera de interpretar las fuertes correlaciones atractivas observadas en las partículas coloidales cuando se agrega al sistema el polímero no adsorbente es la siguiente: al considerar un sistema de volumen  $V$  compuesto de partículas de coraza dura con dos diferentes diámetros *i.e.*  $d_L > d_S$ , figura 66, es posible relacionar cualitativamente el diámetro de las partículas duras con las partículas coloidales y con el radio de giro del polímero respectivamente.



**Figura 66.** Esquema que muestra a) el volumen excluido de una partícula de diámetro  $d_S$  (círculo negro cuyo centro está marcado con una cruz) en una de diámetro  $d_L$  (círculo blanco); b) el aumento del volumen disponible para una partícula de diámetro  $d_S$  cuando el volumen excluido se traslapa; c) el traslape con el volumen excluido de las paredes. Tomado de Kaplan (1994).

En nuestro sistema, podemos observar que el centro de masa de la partícula pequeña no puede penetrar más allá de una distancia  $d_S/2$  de la superficie de la partícula grande, de tal manera que hay una región de volumen excluido que rodea a las esferas grandes. Cuando las partículas grandes se aproximan dejando una separación menor que  $d_S$  entre sus corazas, los volúmenes excluidos que rodean a dichas partículas se traslapan, como se muestra en la figura 66, así que el volumen libre de las partículas pequeñas se incrementa y como consecuencia de ello también su entropía. Un efecto semejante ocurre con el traslape del volumen excluido de las paredes del contenedor, lo cual en ocasiones favorece la formación de capas monomoleculares adsorbidas sobre la superficies y es de interés en el estudio de sistemas inhomogéneos (Huerta *et al.*, 2000).

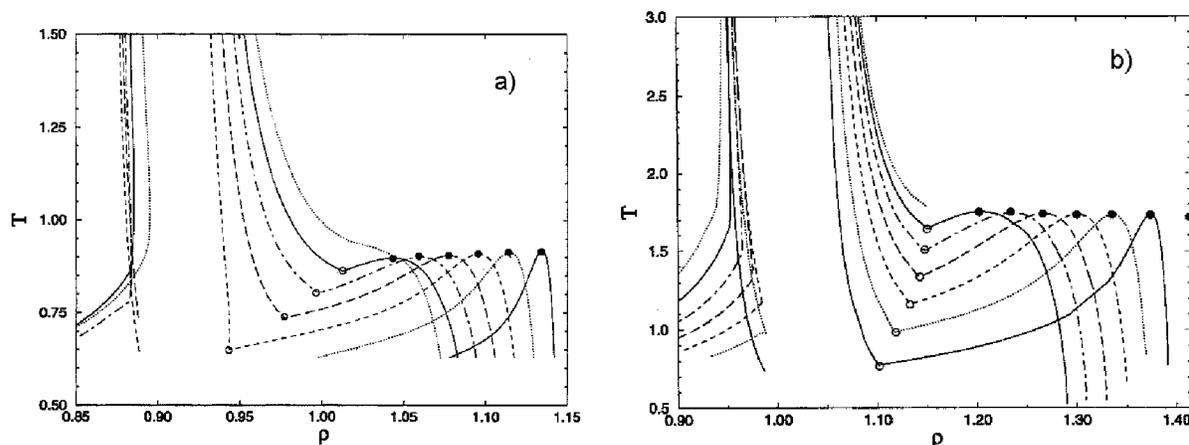
Algunos resultados experimentales y teóricos sugieren que alcances menores a un tercio del diámetro de las partículas coloidales producen la desaparición de la fase líquida. Con objeto de entender el comportamiento del diagrama de fases de un sistema coloidal, P. Bolhuis, M. Hagen y D. Frenkel (1994), usaron un pozo cuadrado sobrepuesto al modelo de coraza dura como primera aproximación para modelar el efecto neto atractivo, de corto alcance, entre las partículas coloidales en  $2D$  y  $3D$ . Dicho potencial se define como:

$$u(r) = \infty, \quad r < 1, \quad (4.1)$$

$$= -\epsilon, \quad 1 \leq r < 1 + \delta, \quad (4.2)$$

$$= 0, \quad r \geq 1 + \delta,$$

donde  $\epsilon$  denota la profundidad del pozo atractivo y  $\delta$  su anchura, *i.e.*, un anillo que caracteriza el efecto atractivo sobre una coraza dura, recordando que  $\sigma = 1$ . En la figura 67, se muestran los diagramas de fase encontrados por dichos autores.



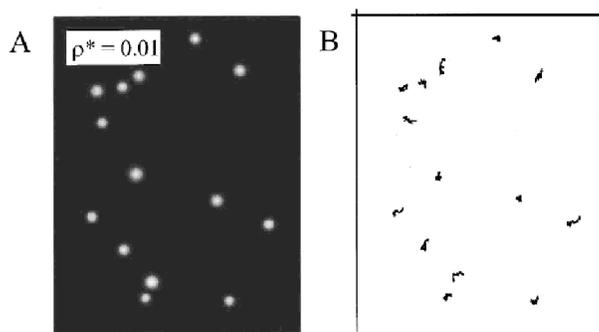
**Figura 67.** Diagramas de fase para los modelos con coraza dura en a) 2D y b) 3D. El alcance  $\delta$  del potencial en unidades de  $\sigma$ , de derecha a izquierda es 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06 y 0.07. Tomado de Bolhuis et al. (1994).

En los diagramas de fase se observa una transición de primer orden, de un sólido cristalino denso a uno más expandido pero con la misma estructura, lo anterior debido a la presencia del potencial atractivo de corto alcance. Como se ha mencionado anteriormente, esta transición es análoga a la transición líquido-vapor de sistemas con potenciales de largo alcance, pero en densidades correspondientes al estado sólido cristalino. Podemos observar también, que se encuentra una sola fase de fluido, de manera análoga a los modelos de coraza dura. Una pregunta que surge de este análisis es: ¿qué tan diferentes son estos fluidos “repulsivos” (sin añadir polímero) y “atractivos” (añadiendo un polímero corto), en equilibrio? En principio la respuesta a esta pregunta puede dar una clave para entender más de cerca el proceso y la facilidad con que se forman vidrios o cristales coloidales “repulsivos” y “atractivos”.

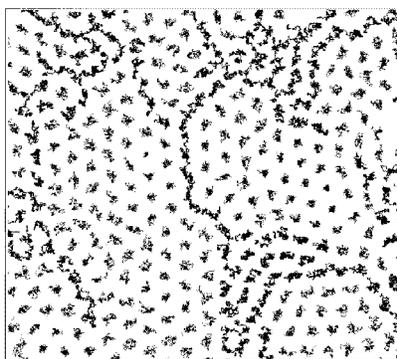
Una contribución importante hecha por Marcus, Schofield y Rice (1999), mediante el diseño de experimentos hechos *ex profeso* en sistemas confinados en cuasi-2D, es que usando microscopía digital en un sistema coloidal compuesto por partículas de poli-metilmacrilato, cuya superficie se cubrió con un polímero tipo “brocha”, se observa un comportamiento *heterogéneo* en densidades altas de fluido, el cuál se ha observado también en modelos computacionales usando modelos atractivos (Reichhard y Olson, 2003). En dichos experimentos, se reportan desviaciones de la forma gaussiana, la cuál se espera observar en el movimiento de una partícula colisionando dentro de una caja formada por sus primeros vecinos al aproximarse a una fase hexática. El panorama cualitativo del movimiento de cada partícula en un fluido simple a bajas densidades corresponde con una débil correlación debido a las colisiones poco frecuentes entre ellas, sin embargo, con el aumento en la densidad el comportamiento mencionado se modifica a causa del incremento en la frecuencia de colisiones con sus primeros vecinos. Como consecuencia, los grandes desplazamientos observados a bajas densidades disminuyen conforme se incrementa la densidad, dando lugar a que el reacomodo local de las partículas ocurra vía los movimientos correlacionados de muchas de ellas. En sistemas coloidales reales, los movimientos traslacionales de dichas partículas están sujetos a la fricción del

líquido que las sostiene, por ello se espera que el movimiento difusivo difiera del observado en un sistema simple.

A bajas concentraciones coloidales y en pequeños intervalos de tiempo, figura 68, el movimiento de la partícula coloidal tiene aproximadamente la misma difusividad de una partícula libre suspendida en el mismo líquido (Cui *et al.*, 2001), sin embargo, en el límite de largos tiempos la difusión disminuye y depende fuertemente de la concentración coloidal. La transición entre estos dos comportamientos depende esencialmente de interacciones hidrodinámicas y el carácter del movimiento colectivo inducido por dichas interacciones, así como de las propias interacciones entre las partículas, no obstante, existen observaciones experimentales que sugieren un comportamiento *universal* debido a heterogeneidades producidas en la estructura coloidal obtenida con el incremento de la densidad.



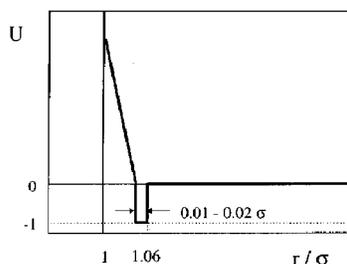
**Figura 68.** a) Configuración típica de un sistema coloidal a una densidad de 0.01; b) trayectorias de las partículas, obtenidas experimentalmente usando microscopía digital, tomadas durante 40 pasos temporales (1320 ms, 1 paso temporal = 33 ms). Tomado de Marcus *et al.* (1999).



**Figura 69.** Trayectorias de partículas coloidales obtenidas experimentalmente usando microscopía digital, durante 13.3 segundos, para una densidad de 0.64. Tomado de Cui *et al.* (2001).

Una configuración típica para densidades cercanas al punto de congelamiento del sistema en cuestión, figura 69, consiste de pequeños dominios bien ordenados rodeados de fronteras desordenadas, donde se observa que una partícula presenta pseudo-vibraciones de pequeña amplitud dentro de la caja formada por sus vecinos hasta que un dominio de baja densidad se crea en la vecindad inmediata, produciendo movimiento de partículas en las regiones desordenadas que describen trayectorias semejantes a cuerdas o *cadena*s. Dichos movimientos producen las desviaciones de la forma gaussiana mencionadas anteriormente y son de carácter aparentemente universal, las cuáles se atribuyen a la existencia de fuertes heterogeneidades estructurales en fluidos de alta densidad. Lo anterior es soportado por simulaciones computacionales de líquidos en  $2D$ , realizadas tanto con DM clásica como con dinámica de Langevin (Cui *et al.*, 2001). Una conjetura hecha por Marcus y Rice (1997), respecto al tipo de interacción que deben de tener las partículas coloidales para producir la dinámica heterogénea, que muestra trayectorias en forma de cadenitas, puede modelarse con un potencial como el mostrado en la figura 70.

Aunque las complicadas interacciones entre las partículas coloidales dificulta el entendimiento de sus propiedades termodinámicas, una observación importante es que en el límite de potenciales de corto alcance, dichas propiedades son cualitativamente equivalentes *i.e.* no dependen de la forma exacta de dicho potencial (Bolhuis *et al.*, 1994; Dawson *et al.*, 2002), no obstante, para hacer una comparación precisa es necesario recurrir a potenciales más realistas.



**Figura 70.** Representación esquemática del potencial propuesto por Marcus y Rice del sistema coloidal que estudiaron. La contribución atractiva se encuentra entre  $1.04$  y  $1.06\sigma$ , y es debido a las fuertes interacciones del recubrimiento polimérico (tipo brocha) de las partículas coloidales. Tomado de Marcus y Rice (1997).

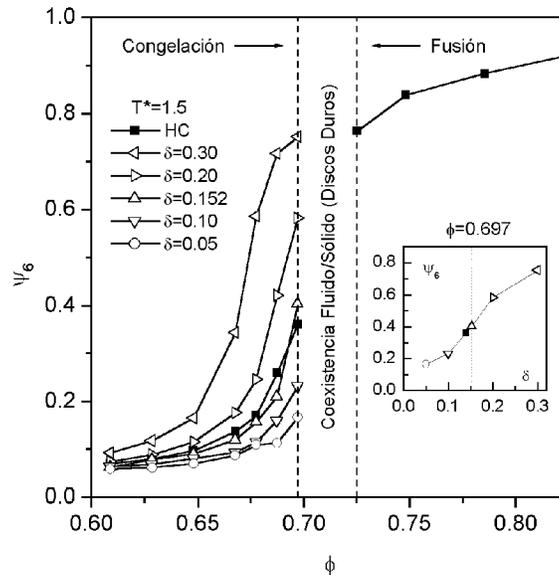
Actualmente observaciones análogas han sido reportadas para sistemas en  $3D$ . El comportamiento aparentemente universal de la estructura, debido a su dinámica heterogénea observada, ha sido asociado con una posible transición vítrea del sistema (Reichard y Olson *et al.*, 2003), sin embargo, existen fuertes controversias en su interpretación (Cui *et al.*, 2001).

En la siguiente sección se explora el comportamiento del parámetro de orden  $\psi_6$ , conforme se disminuye el alcance del potencial atractivo, esperando que este tipo de información pueda relacionarse con los fenómenos discutidos en las partículas coloidales. Para ello haremos abstracción de los detalles del potencial de interacción entre partículas coloidales, y siguiendo las ideas de Bolhuis *et al.* (1994) y de Marcus y Rice (1997), modelaremos cualitativamente dicha interacción

como un potencial de pozo atractivo cuadrado que rodea a una disco de coraza dura, para lo cual emplearemos los métodos de MC desarrollados en capítulos anteriores.

## 4.2 Desorden Inducido por un Potencial Atractivo en Monocapas

Para iniciar nuestro estudio del potencial atractivo definido en la ecuación 4.1, se tomaron las configuraciones en la fase del fluido en equilibrio que se obtuvieron usando el ensamble GC de nuestro estudio de discos duros anterior. Con objeto de no permitir fluctuaciones en la densidad se aplicó el método MC con un ensamble  $NVT$ , en una celda cuadrada con condiciones periódicas y de tamaño  $L = 20$ . El sistema se equilibró por al menos  $2 \times 10^7$  y las corridas productivas fueron promediadas sobre al menos 600 configuraciones, cada una relajada por  $10^5$  iteraciones, cuya tasa de aceptación se controló entre un 20 y 30%. De manera análoga al estudio anterior, se calculó el parámetro de orden  $\psi_6$ , para cada uno de los alcances estudiados en un intervalo de densidades cercano al punto de congelación correspondiente a cada sistema en equilibrio, con objeto de definir los vecinos geométricos mas cercanos se usó el algoritmo de Voronoi. En la figura 71, se muestran los resultados en equilibrio del parámetro de orden  $\psi_6$  contra la fracción de volumen  $\phi$ , para los modelo de discos duros y de potencial cuadrado en  $2D$ , con los alcances del potencial indicados en la figura.



**Figura 71.** Parámetro de orden orientacional  $\psi_6$  contra la fracción de empaquetamiento  $\phi$  para  $T^* = 1.5$ . para  $\delta = 0.3, 0.2, 0.152, 0.1$  y  $0.05$ . La figura insertada  $\psi_6$  contra  $\delta$  para  $\phi = 0.697$ .

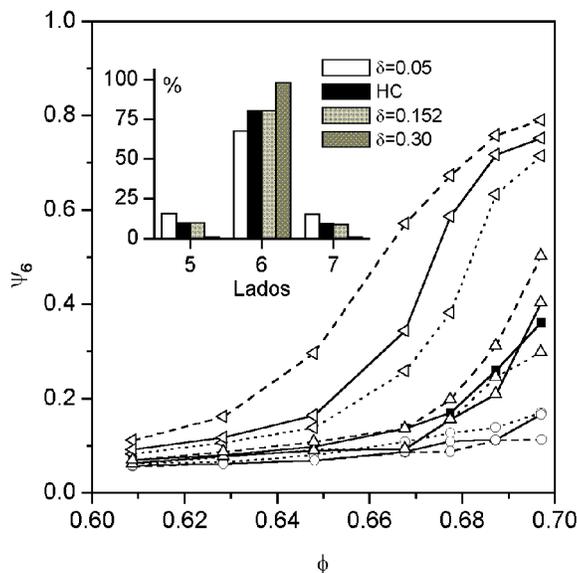
Podemos observar la evolución de  $\psi_6$  conforme se disminuye el alcance de  $\delta = 0.30$  a  $0.05$ , para una intensidad del potencial atractivo, determinada por el parámetro reducido  $T^* = kT/\epsilon =$

1.5. Este valor se encuentra por encima de la línea de coexistencia de fases en  $2D$ , ver figura 67. Tomando como referencia el parámetro de orden para el modelo de discos duros ( $\psi_6^D$ ), se encuentran tres comportamientos distintos del parámetro de orden para un sistema de pozo de potencial ( $\psi_6^P$ ). El primer comportamiento se encuentra representado por una interacción atractiva con alcance  $\delta = 0.30$ , que dá un valor de  $\psi_6^P$  mayor que el del modelo de referencia para las densidades estudiadas. Este valor es muy alto para densidades cercanas al punto de congelación, debe enfatizarse que  $\psi_6^P$  presenta una magnitud comparable con  $\psi_6^D$  en la fase cristalina, por lo cual se asocia con la formación de un cristal líquido. Con la progresiva reducción del alcance,  $\delta = 0.20$  se produce una disminución en  $\psi_6^P$  para todas las densidades estudiadas. El segundo comportamiento se produce para valores cercanos a  $\delta = 0.15$ , donde el parámetro de orden orientacional sigue prácticamente el mismo comportamiento que el modelo de coraza dura. Cuando  $\delta$  se continúa reduciendo ( $\delta = 0.10$  y  $0.05$ ), se obtienen valores de  $\psi_6^P$  menores que el correspondiente modelo de referencia. En el recuadro insertado en la figura 71, se muestra el comportamiento del parámetro de orden como función del alcance del potencial, manteniendo fijo  $\phi = 0.697$ , *i.e.* cercano al punto de congelación del modelo de discos duros. La gráfica muestra que para alcances cercanos a un tercio del diámetro de la coraza  $\delta = 0.30$ , se presenta un alto grado de orden hexagonal. Conforme se reduce el alcance del potencial, se disminuye el orden global del sistema, y cuando el alcance se hace muy corto  $\delta = 0.05$  se pierde prácticamente dicho orden. Debe mencionarse que el fluido de coraza dura no corresponde al caso límite  $\delta \rightarrow 0$ , pero separa dos comportamientos distintos del sistema con pozo de potencial atractivo: uno que prefiere alto orden hexagonal (*i.e.* comportamiento cristalino) y otro que prefiere el desorden (*i.e.* comportamiento vítreo). Este punto de separación curiosamente coincide con el valor de la región de contacto definida en el capítulo anterior. Basándose en estos resultados es posible especular que el valor de la región de contacto, separa estos tipos de comportamientos y el efecto producido sobre los diagramas de fase, *i.e.* para alcances mayores que  $\delta > 0.15$ , la campana tiene una tendencia hacia la fase fluida del sistema mientras que  $\delta < 0.15$  hacia la fase sólida.

Hasta el momento se ha estudiado el comportamiento del modelo de pozo atractivo para diferentes alcances a la misma intensidad del potencial. En la figura 72, se muestra el comportamiento de  $\psi_6$  contra  $\phi$  para una temperatura reducida menor ( $T^* = 1$ ) y otra mayor ( $T^* = 2.0$ ) que la discutida en la figura 71. Al incrementar la temperatura reducida se espera una consecuente aproximación al sistema de coraza dura, *i.e.* se espera la desaparición gradual del pozo de potencial; en la práctica, lo anterior ocurre de dos maneras diferentes: (i) para  $\delta = 0.30$ , dicho efecto disminuye el valor de  $\psi_6$ , lo cual es consistente con la fusión de los dominios ordenados; (ii) para  $\delta = 0.05$  dicho efecto ocurre de manera inversa incrementando el valor de  $\psi_6$ , *i.e.* el fluido atractivo se ordena conforme la temperatura reducida aumenta, en aparente contradicción a la intuición. Hasta donde nosotros sabemos, se tenía la idea de que el modelo de pozo de potencial atractivo debía presentar mayor orden que un sistema de coraza dura (Weber *et al.*, 1995), sin embargo, nuestras observaciones muestran que dicho pozo de potencial atractivo puede inducir desorden en un sistema en  $2D$ , para temperaturas finitas en la fase de fluido en equilibrio, como se observa en el diagrama de la figura 71.

Por otra parte, conforme la intensidad atractiva se incrementa para ambos fluidos atractivos, el parámetro de orden orientacional se aleja del comportamiento observado en el fluido de referencia:

para  $\delta = 0.30$ ,  $\psi_6$  continua incrementándose, expandiendo suavemente la región con coordinación seis hacia bajas densidades; mientras que para  $\delta = 0.05$ , continúa la tendencia a disminuir  $\psi_6$ , aunque no de manera clara, esto último debido posiblemente, a la cercanía con la región de estructuras imposibles de alcanzar.



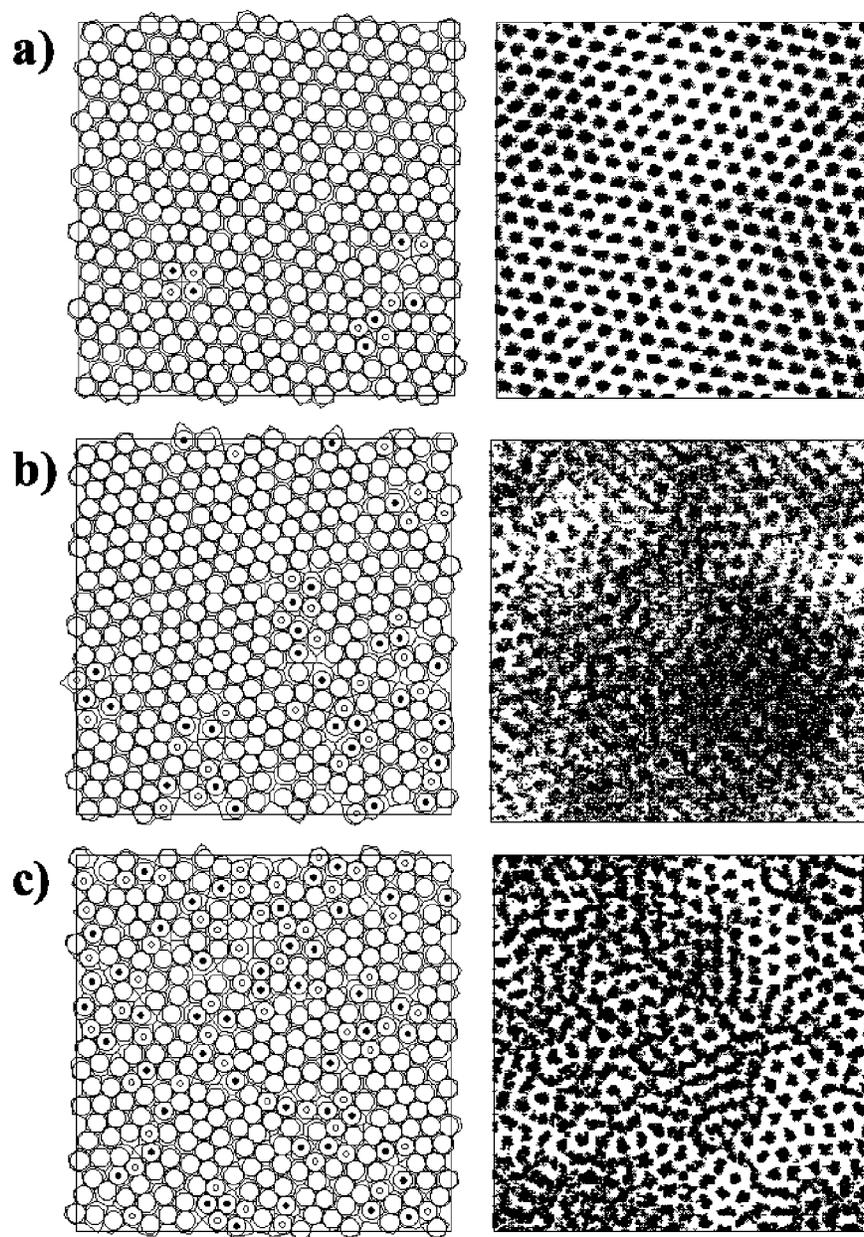
**Figura 72.** Lo mismo que en la figura 71, pero para  $T^* = 1$  (línea cortada),  $T^* = 1.5$  (línea sólida) y  $T^* = 2$  (línea punteada). Para  $\delta = 0.3, 0.152$  y  $0.05$  Figura insertada: Distribución de polígonos de Voronoi con 5, 6 y 7 lados para  $\phi = 0.697$  y  $T^* = 1$ .

El histograma insertado en la figura 72, muestra la fracción de partículas con coordinaciones 5, 6 y 7 obtenidas con los polígonos de Voronoi, para  $\phi = 0.697$  y  $T^* = 1.0$ , en ambos sistemas. Puede observarse claramente una diferencia cualitativa en la coordinación para los fluidos atractivos con un alcance mayor ( $\delta = 0.3$ ) y menor ( $\delta = 0.05$ ), cuyo punto de separación se encuentra en  $\delta \approx 0.15$ . Para alcances mayores, prácticamente todos los polígonos formados son hexágonos, *i.e.*, casi todas las partículas tienen coordinaciones cercanas a 6 y que la cantidad de defectos (*i.e.* partículas que no tienen coordinación seis) es muy pequeño. En contraste, para alcances menores que el punto de separación, cerca del 30% de las partículas son defectos (corresponden a polígonos pentagonales y heptagonales). El fluido de referencia compuesto de partículas de coraza dura y el de pozo de potencial con un alcance de  $\delta = 0.15$  se encuentra en medio, y comparten mucha similitud con un 20% de partículas correspondientes a defectos.

En la figura 73, se muestra una secuencia de configuraciones obtenidas para las mismas condiciones del párrafo anterior. En ellas se muestra los mapas de defectos y las trayectorias individuales de las partículas obtenidas durante un pequeño lapso de la simulación. Un análisis de estas estructuras, que confirman las observaciones hechas anteriormente, es que para  $\delta = 0.30$  el sistema está prácticamente libre de defectos mostrando dominios claramente cristalinos, con pocos defectos

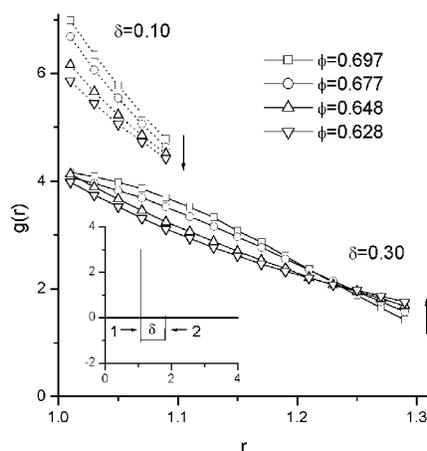
aislados y correlacionados. Conforme el alcance se disminuye, la estructura de los defectos muestra cadenas para  $\delta = 0.15$ , formando fronteras de grano y estructuras más complicadas para  $\delta = 0.05$ . Lo observado es resultado del incremento del movimiento de las partículas debido a un incremento del volumen libre del sistema (Foffi *et al.*, 2002), conforme se disminuye el alcance. No obstante, en una primera etapa cuando el alcance se reduce de  $\delta = 0.30$  a  $0.15$ , el movimiento de las partículas es preferentemente vibracional dentro de las cajas hexagonales formadas por sus vecinos (esto se infiere por el ancho de las manchas y cadenas en las trayectorias de las partículas). Por otra parte cuando el alcance se reduce de  $\delta = 0.15$  a  $0.05$ , se observan trazas unidimensionales en forma de cadenas y movimientos colectivos rotacionales, exhibiendo un comportamiento heterogéneo, como los observados en los experimentos con partículas coloidales en cuasi- $2D$  y en modelos computacionales en  $2D$ , ver la figura 69 (Cui *et al.*, 2001; Reichhardt y Olson, 2003). Nótese que para  $\delta = 0.15$ , existe también una tendencia a separar regiones con la movilidad de un fluido y la inmovilidad de un sólido, que se espera por su cercanía con la región de coexistencia de fases. Por el contrario, en el caso de  $\delta = 0.05$ , las zonas cristalinas inmóviles se distribuyen aparentemente de manera aleatoria. Más aún, de nuestro análisis se desprende que el carácter de la transición de solidificación en  $2D$ , podría depender también del alcance del potencial, ya que como hemos dicho la transición es de primer orden en simulaciones de este tipo (Alder y Wainwright, 1962), o puede presentar dos transiciones continuas a través de una fase hexática como en la teoría KTHNY (Binder *et al.*, 2002). Como puede inferirse de los resultados obtenidos para  $\delta = 0.30$ , el alto grado de orden sugiere una estrecha relación con dicha fase hexática, la cual posiblemente favorece una transición continua del tipo KTHNY. Conforme disminuye el alcance, el sistema se aleja de dicha fase hexática y se acentúa el efecto de una transición de primer orden.

Por otra parte, debido a la cercanía del valor que separa los diferentes tipos de orden encontrados en estas simulaciones con la región de contacto,  $\delta \approx 0.15$ , descrita en el capítulo anterior, es posible que dicho valor del alcance del pozo atractivo se encuentre relacionado con el efecto cooperativo que conduce la transición de solidificación en un sistema de coraza dura, por medio de un auto-empacamiento (o auto-extenuación). Los resultados de las figuras 71 y 72, soportan dicha sospecha, ya que ambos modelos uno atractivo con  $\delta \approx 0.15$  y otro puramente repulsivo, en la vecindad de la región de coexistencia fluido-sólido, presentan un comportamiento muy semejante, independientemente de la temperatura reducida. Si se confirmaran experimentalmente, nuestras observación podrían ayudar a entender la naturaleza de los sistemas vítreos “repulsivos” y “atractivos” (Frenkel, 2002; Pham *et al.*, 2002). Es posible especular que el estado vítreo formado por coloides “repulsivos” es de la misma naturaleza que el estado vítreo formado por una mezcla de coloides y polímeros con un radio de giro equivalente a  $\delta \approx 0.15$ . Experimentalmente se ha observado que al añadir polímero a un vidrio coloidal que es inicialmente “repulsivo”, se produce un efecto atractivo neto cuyo alcance es menor que  $0.15\sigma$ , *e.g.* en los experimentos desarrollados por Pham *et al.* (2002)  $\delta \simeq 0.08$ , fundiendo la estructura inicial; pero conforme se incrementa la intensidad del potencial atractivo (*i.e.* se agrega más concentración de polímero), se produce un nuevo estado vítreo atractivo, de manera que el sistema es conducido dinámicamente a la formación de un estado equivalente al estado atascado definido para vidrios puramente “repulsivos” (Torquato *et al.*, 2000; Frenkel, 2002), pero estabilizado por un efecto “atractivo”.



**Figura 73.** Análisis de Voronoi (izquierda) y trayectorias (derecha) obtenidas durante la simulación de MC con 1000 iteraciones consecutivas después de la equilibración, con  $\phi = 0.697$ ,  $T^* = 1$  y con: a)  $\delta = 0.3$ , b)  $\delta = 0.15$  c)  $\delta = 0.05$ , Los punto sólidos y huecos representan polígonos de Voronoi con 5 y 7 lados respectivamente.

Lo anterior nos conduce a pensar en la existencia de un estado de atascamiento, equivalente al propuesto por el grupo de Torquato, pero producido por un efecto atractivo en densidades correspondientes a la fase del fluido en equilibrio para el modelo de coraza dura; esta observación es soportada por el comportamiento de la función de distribución radial que, como podemos observar en la figura 74, presenta un incremento cerca de la pared “2” del pozo de potencial, conforme se disminuye el empaquetamiento para  $\delta = 0.30$ . No obstante lo anterior, se requiere de un estudio más detallado para evaluar dicha propuesta.



**Figura 74.** Función de distribución radial  $g(r)$  para el modelo de pozo de potencial con los parámetros indicados en la figura. Figura insertada: esquema en el que se muestra la posibilidad de un estado vítreo “repulsivo” inducido por un atascamiento rígido en la pared “1” y un estado vítreo “atractivo” inducido atascamiento con la pared “2”.



## Capítulo 5

# Conclusiones

En la primera parte de la tesis se estudió el comportamiento macroscópico que presentan algunos modelos simples de asociación de partículas. Para la aproximación de equilibrio, estable o metaestable, dichos modelos muestran fuertes evidencias, tanto en sus propiedades termodinámicas como estructurales, de que el efecto de la percolación de rigidez induce un comportamiento cristalino o vítreo respectivamente, dependiendo de la “historia” con la que fueron formados. La percolación de estrés y el efecto de auto-organización de rigidez son determinantes en el proceso mencionado anteriormente. Las conclusiones más importantes de esta parte de la tesis se enumeran a continuación:

1. Recurriendo a la aproximación para sistemas que se encuentran en equilibrio metaestable (Debenedetti, 1996), se aplicó el método de Métropolis MC para estudiar las propiedades en equilibrio estable y metaestable, usando para ello el paso de MC como parámetro temporal con los algoritmos de los ensambles NPT y GC. Simulando una competencia entre el tiempo de relajación molecular y el tiempo necesario para la cristalización del material, observado en experimentos con vidrios, con dichos algoritmos fue posible conducir al modelo de CS a un estado metaestable, correspondiente con el líquido sobre-enfriado, el cual se encuentra cerca de la percolación de rigidez mostrando evidencias de un comportamiento vítreo del sistema.
2. A partir de las observaciones anteriores, usando el ensamble GC se desarrolló un algoritmo de MC sesgado, el cuál se basa en el concepto de auto-organización de rigidez, de tal forma que dicho algoritmo evita el estrés del sistema durante el proceso de formación de una estructura, que resulta ser amorfa y no presenta transición de cristalización, por lo cual se ha relacionado estrechamente con la transición vítrea del sistema.
3. Con ayuda de los algoritmos mencionados en el punto anterior, se pudo introducir el concepto de temperatura en la teoría de la rigidez, para ello fue necesario hacer una separación entre las constricciones debidas a efectos energéticos y a efectos entrópicos. Estos resultados se publicaron en (Huerta y Naumis, 2002a; 2002b).

4. De las observaciones anteriores, se desprende que de manera análoga al éxito que han tenido los modelos de coraza dura en la representación de las propiedades de líquidos simples, el estudio de los modelos asociativos pueden ayudar en el entendimiento de la transición vítrea vía la percolación de rigidez. Estudios tales permitirán evaluar las propiedades dinámicas de sistemas más realistas. Esto deberá hacerse a través del comportamiento encontrado con la ecuación de VTF o Arrhenius conforme se aproxima la percolación de rigidez, sin embargo, esto requiere de mayor dedicación y se espera realizar en futuros estudios. Se pretende también que estas ideas se generalicen a sistemas en  $3D$ .

En el conteo de constricciones, es difícil predecir cuales son las diferencias entre una simple restricción de movimiento y una restricción energética y/o entrópica, que disminuya los grados de libertad. Lo anterior motivó el estudio del modelo de CS, en el límite en el cual las interacciones son conducidas únicamente por efectos entrópicos, *i.e.* el modelo de coraza dura. Se pudo observar que la percolación de rigidez juega un papel fundamental en el efecto macroscópico de la solidificación del sistema. A partir de lo anterior, en esta segunda parte de la tesis se obtienen las siguientes conclusiones:

1. Basándose en la existencia de constricciones que no tienen interacción energética se propuso un parámetro geométrico, el cual se define como la región de contacto, este último ayuda a estudiar las transiciones de fase conducidas por efectos únicamente entrópicos, esto fue publicado en (Huerta y Naumis, 2003a).
2. Usando la región de contacto, es posible relacionar a la teoría de la rigidez con la formación de estados rígidos por atascamiento, los cuáles fueron propuestos por el grupo de Torquato (2000), cuya definición se hace a través del estudio de parámetros de orden.
3. Haciendo una comparación cualitativa de las observaciones hechas en un sistema de discos duros, con la región intermedia propuesta en la teoría de la rigidez, se deduce que el efecto macroscópico de una región de coexistencia de fases corresponde con dicha región intermedia, esto último en un escenario donde la transición de fase es de primer orden.
4. Con objeto de esclarecer un poco el panorama entre los diferentes escenarios propuestos para una transición de solidificación en un sistema de discos duros, es necesario realizar un análisis de sistema finito en futuros estudios, en donde se involucre el papel de la región de contacto que ha sido propuesta en esta tesis, esto para interpretar el comportamiento del sistema conforme se acerca al límite termodinámico. Por otra parte, con respecto a la generalización de la región de contacto a  $3D$ , en estudios preliminares que hemos realizado se observa una diferencia sustancial de lo que hemos presentado para  $2D$ , por lo cuál este punto es un reto que también se debe aclarar en futuros estudios.

---

El uso de diferentes algoritmos para producir empaquetamiento de partículas de coraza dura, producen diferentes grados de ordenamiento, en particular con los algoritmos secuenciales en  $2D$ , es posible producir estructuras muy desordenadas (Kansal *et al.*, 2000), sin embargo estas últimas son inestables por la forma en que han sido construidas. La observación antes mencionada sugiere que mediante potenciales de muy corto alcance sea posible producir estructuras con mayor grado de estabilidad y de desorden, para así tratar de conducir al sistema a un estado rígido por un atascamiento dinámico. En esta última parte de la tesis, se hacen las siguientes conclusiones:

1. Con la introducción de un potencial atractivo de corto alcance, el cual se ha superpuesto al modelo de coraza dura, es posible generar estructuras con muy alto grado de desorden orientacional o muy alto grado de orden de este mismo, mediante la elección del alcance apropiado. La división entre un tipo de comportamiento u otro, coincide con la definición de la región de contacto antes mencionada. Lo anterior, posiblemente se explique por la formación de los dos tipos generales de empaquetamiento aleatorio *i.e.* los obtenidos con los algoritmos concurrentes y secuenciales (Lubachevsky y Stillinger, 1990;1991).
2. Un resultado importante es el diferente comportamiento del parámetro de orden orientacional en equilibrio, el cual se encontró con diferentes alcances del potencial para valores mayores y menores que la región de contacto. Esto puede ser de gran utilidad para la producción de monocapas coloidales con diferentes propiedades estructurales. Estos resultados serán publicados en breve (Huerta *et al.*, 2003b).
3. Otro resultado importante es la observación del comportamiento heterogéneo reportado en experimentos en cuasi- $2D$ , el cual se cree que es de carácter universal para potenciales de corto alcance y se relaciona frecuentemente con el comportamiento vítreo de las estructuras en  $2D$ .
4. La formación de una estructura rígida por atascamiento, debe ser caracterizada mediante otro tipo de métodos que permitan el cálculo de propiedades dinámicas y de efectos hidrodinámicos, con objeto de tener un panorama más realista del problema en cuestión.

De manera general, un concepto muy útil que nos ha permitido caracterizar las diferentes estructuras observadas en los modelos que estudiamos es la superficie de energía potencial, la cual se debe continuar estudiando en futuras aplicaciones de la teoría de la rigidez y del estado rígido por atascamiento.



## Apéndice A

# Modelos de Reja

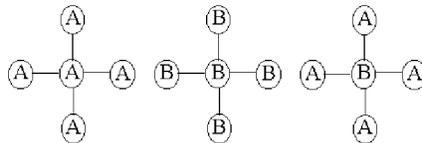
### A.1 Analogía con el Modelo de CS

Considerando el hamiltoniano en  $2D$  de una mezcla de partículas de diferente tipo ( $A$  y  $B$ ), las cuales pueden interactuar a primeros vecinos,

$$H = -\frac{u_{AA}}{2} \sum_{\langle ij \rangle} n_i^A n_j^A - \frac{u_{BB}}{2} \sum_{\langle ij \rangle} n_i^B n_j^B - \frac{u_{AB}}{2} \sum_{\langle ij \rangle} (n_i^A n_j^B + n_i^B n_j^A) - \mu_A \sum_i n_i^A - \mu_B \sum_j n_j^B,$$

donde los parámetros  $u_{AA}$ ,  $u_{BB}$  y  $u_{AB}$  representan la intensidad de la atracción entre partículas del mismo y de diferente tipo,  $n_i^\alpha$  es el número de ocupación que puede tomar valores 0 (desocupado) y 1 (ocupado). De aquí es posible calcular la energía de las fases cristalinas puras y mezcladas para una red cuadrada, representada en la figura 1A, las cuales son

$$\begin{aligned} E_A &= -2u_{AA} - \mu_A, \\ E_B &= -2u_{BB} - \mu_B, \\ E_{AB} &= -2u_{AB} - \frac{\mu_A}{2} - \frac{\mu_B}{2}. \end{aligned}$$



**Figura 1A.** Esquema de una red cuadrada que muestra diferentes ocupaciones de sus sitios, en las fases puras y mezcladas.

Cuando la energía de la fase pura es igual que la de la mezcla, *i.e.*  $E_A = E_{AB}$  y  $E_B = E_{AB}$ , de donde se obtiene que

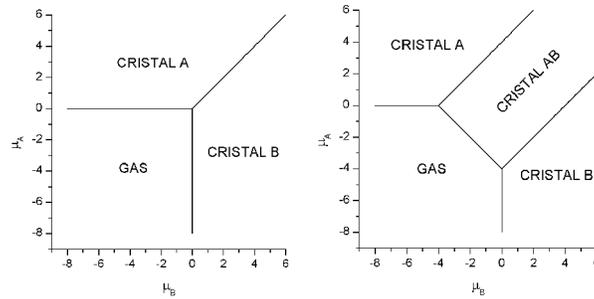
$$\begin{aligned}\mu_B - \mu_A &= 4u_{AA} - 4u_{AB}, \\ \mu_A - \mu_B &= 4u_{BB} - 4u_{AB}.\end{aligned}$$

El estado base se puede calcular cuando  $E_A = E_B = E_{AB} = 0$ . Dicho estado tiene dos posibilidades, la obtención de una fase condensada, cuyos números de ocupación en la red sean diferentes de cero, en la cual

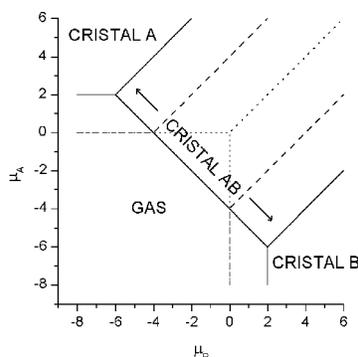
$$\begin{aligned}\mu_A &= -2u_{AA}, \\ \mu_B &= -2u_{BB}, \\ \mu_A + \mu_B &= -4u_{AB},\end{aligned}$$

por otra parte, el mismo estado base se puede encontrar cuando no hay partículas en el sistema, representado una fase gaseosa. Con esto en mente, usando las últimas cinco ecuaciones, que sólo dependen de la intensidad de las interacciones entre las partículas y de la red, en este caso cuadrada, es posible delimitar el comportamiento de fases para el estado base, *i.e.* las fronteras de las fases gaseosas, cristalinas puras y mezcladas en un diagrama de potenciales químicos  $\mu_A$  vs.  $\mu_B$ .

Para fijar ideas en la figura 2A se muestra dos diferentes situaciones: (i) suponiendo que no hay interacciones entre las partículas *i.e.*  $u_{AA} = u_{BB} = u_{AB} = 0$ , donde podemos observar que sólo se presentan tres fases puras; gas, cristal A y cristal B; (ii) fijando una interacción entre partículas de diferente tipo, *i.e.*  $u_{AA} = u_{BB} = 0$ ,  $u_{AB} = 1$ , donde en medio de las fases cristalinas anteriores aparece una región que mezcla ambos tipos de partículas. De manera general podemos observar que cuando  $u_{AB} > \frac{u_{AA} + u_{BB}}{2}$ , se presenta una región AB.



**Figura 2A.** Estado base que muestra las diferentes fases obtenidas para los parámetros del hamiltoniano,  $u_{AA} = u_{BB} = u_{AB} = 0$  (izquierda) y  $u_{AA} = u_{BB} = 0$ ,  $u_{AB} = 1$  (derecha).



**Figura 3A:** Lo mismo que en la figura anterior para  $u_{AA} = u_{BB} = -1$ ,  $u_{AB} = 1$ .

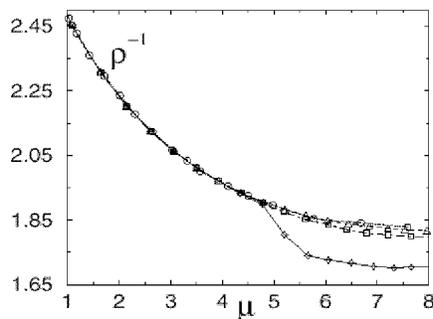
Una situación que puede considerarse como una analogía del modelo de CS, debido al efecto de repulsividad entre partículas del mismo tipo e intensidad atractiva entre partículas de diferente tipo, ocurre cuando  $u_{AA} = u_{BB} = -1$ ,  $u_{AB} = 1$ . En la figura 3B se muestra el diagrama de fases para el estado base, correspondiente con dichos parámetros, donde podemos observar un notable incremento del fase cristalina de la mezcla. Con esta información cualitativa, podemos tener una idea acerca de en cuales potenciales químicos podemos usar para encontrar una fase cristalina en el modelo de CS, partiendo de una fase de fluido ya conocida (Huerta *et al.*, 1999).

Por otra parte, cabe resaltar que en sistemas de reja no genéricos, la percolación de conectividad coincide con la percolación de rigidez (Thorpe y Chubynsky, 2000b), por lo cuál por el momento el sistema de reja no es de nuestro interés.

## A.2 Modelo de Biroli-Mézard

Desde el punto de vista termodinámico, los modelos de vidrios de espín y de reja han mostrado muchos resultados interesantes, quizá la manera más simplificada para estudiar cualitativamente las propiedades de los vidrios sea usando ese tipo de modelos, no obstante, los modelos de reja no son útiles para el propósito que se plantea en la presente tesis. Prácticamente de manera simultánea con nuestro desarrollo, Biroli y Mézard (2002) propusieron un modelo de vidrio de reja, el cual estudiaron mediante el método de MC, usando cada iteración del algoritmo como parámetro temporal. Dicho modelo fué inspirado en el concepto de frustración geométrica y presenta un desorden sustitucional. Desde este punto de vista, ellos obtienen una transición vítrea usando dichos modelos, como puede verse en la figura 4B. Una observación hecha en este tipo de sistemas es que la existencia de una fase vítrea metaestable, no depende de la dinámica local utilizada, refiriéndose al tipo de ensamble que utilizaron canónico y gran canónico, sino del tiempo necesario para la nucleación del cristal. De manera análoga a los resultados que presentamos en la sección 2.2.2, usando un ensamble gran canónico es posible alcanzar el equilibrio en el modelo de CS, de la misma manera que en el modelo de reja de Biroli y Mézard (BM), El modelo de BM se define de

tal manera que cada punto de la reja pueda tomar valores de ocupación 0 ó 1, estas ocupaciones están sujetas a una restricción de densidad, *i.e.* una partícula sólo puede tener vecinos  $l$ , donde  $l$  es menor o igual que la coordinación máxima de la reja. Una posible interpretación de este modelo es la aproximación de grano grueso (*coarse grained*), de un sistema esferas con coraza dura en el cual se toma en cuenta el efecto de la frustración geométrica. Un sitio de la red caracteriza la densidad local de las esferas en un espacio subdividido por celdas uniformes, el valor de ocupación 1 representa un arreglo local de esferas muy denso en la celda (como sucede en un empaquetamiento icosaedro en  $3D$ ) y el valor de ocupación 0 corresponde a un arreglo menos denso, de tal manera que la restricción de densidad contiene a la frustración geométrica que implica que no es posible ajustar las estructuras de alta densidad icosaedro para llenar el espacio en  $3D$ . Es importante hacer notar que a diferencia de otros modelos de rejilla, el modelo de BM presenta una transición de fase conducida por un efecto dinámico hacia un estado metaestable cuyo valor no depende de la dinámica local empleada, sino de la competencia entre los tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio estable de un estado cristalino o un equilibrio metaestable, correspondiente con la vitrificación del material.



**Figura 4A.** Inverso de la densidad como función del potencial químico para el modelo de vidrio de rejilla propuesto por Mézard. Los círculos fueron obtenidos de una simulación canónica con  $10^3$  iteraciones de MC. Los triángulos, cuadros y diamantes se obtuvieron con un ensamble GC con  $10^3$ ,  $3 \times 10^3$ ,  $10^5$  iteraciones de MC, en el último caso se observa una transición hacia un estado cristalino. Tomado de (Biroli y Mézard, 2002).

## Apéndice B

# Atracción Producida por un Efecto Entrópico

En la discusión de la figura 66, sección 4.1, se propuso que un efecto entrópico puede ser al causante de dicho efecto, de manera general, la entropía de un sistema binario depende de la cantidad de partículas grandes ( $N_L$ ), pequeñas ( $N_S$ ), del volumen libre ( $V_f$ ) y de la temperatura ( $T$ ), *i.e.*

$$S = S(N_L, N_S, T, V_f).$$

Obviamente si una porción de las esferas grandes se empaqueta la cantidad de partículas grandes aisladas disminuye, aumentando el volumen libre de las esferas pequeñas. Manteniendo constante la temperatura, una variación de la entropía puede escribirse de la siguiente manera

$$\delta S = \frac{\partial S}{\partial N_L} \delta N_L + \frac{\partial S}{\partial V_f} \delta V_f = \left( \frac{\partial S}{\partial N_L} + \frac{\partial S}{\partial V_f} \frac{\partial V_f}{\partial N_L} \right) \delta N_L,$$

donde hemos supuesto que  $N_S$  constante, de tal manera que las partículas pequeñas no se empaquen y que bajo estas condiciones, las partículas grandes puedan o no empacarse. De acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, el sistema evolucionará de modo tal que su entropía sea máxima. Podemos ver que si el término que está entre paréntesis es mayor que cero, el término dominante es  $\partial S/\partial N_L$  debido a que  $(\partial V_f/\partial N_L) < 0$ , por lo cual no se espera ningún efecto atractivo entre las partículas grandes. Por otra parte, si el término entre paréntesis es menor que cero,  $(\partial S/\partial V_f)(\partial V_f/\partial N_L)$  será dominante y por ende se incrementa la correlación entre partículas grandes. Un caso crítico ocurre cuando  $\delta S/\delta N_L = 0$ , de tal manera que para un número fijo de  $N_S$ , existe un valor crítico de  $N_L$  a partir del cual se pierde el efecto atractivo entre las partículas grandes. Con objeto de asegurar la atracción entre las partículas grandes se toma la aproximación en donde  $N_S \gg N_L$ .

Aunque la discusión anterior es muy cualitativa, es útil para entender el efecto atractivo producido en mezclas de partículas coloidales y partículas poliméricas (Kaplan *et al.*, 1994).



## Apéndice C

# Relación con una Transición del Tipo KTHNY

En la presente sección se discuten algunas implicaciones geométricas que tiene la región de contacto y que concuerdan con una transición continua del tipo KTHNY. Un método muy interesante para restringir al sistema dentro de una topología pseudo-cristalina fué desarrollado por Sengupta, Nielaba y Binder (2000). Con dicho método se pretende simular un sistema infinito el cuál se cree que puede presentar una transición del tipo KTHNY, en el modelo de discos duros. Análogamente a nuestro método, descrito en la sección 2.3 (Huerta y Naumis, 2002b), aunque de manera contraria, el método de Sengupta *et al.* consiste en rechazar movimientos que produzcan defectos, *i.e.* celdas de Voronoi cuyos lados sean diferentes de 6, de tal manera que la topología de la red siempre es triangular. Una cantidad relevante en estos cálculos es el porcentaje de configuraciones rechazadas, la cuál se presenta en la tabla 1B.

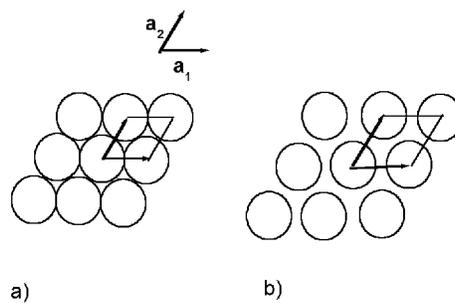
En la figura 1B, se muestra una red triangular cuya celda unitaria es generada usando los vectores  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$ . El empaquetamiento máximo (EM) del sistema se muestra en la parte a) de la figura, *i.e.* cuando la magnitud de dichos vectores  $a_1 = a_2 = \sigma$ . La densidad del sistema puede calcularse como el inverso de  $A = \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2$ , debido a que la celda unitaria encierra sólo una partícula, de tal manera que la densidad de empaquetamiento máximo es  $\rho_{EM} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\sigma^2\right)^{-1} \simeq 1.1547\sigma^2$ . Podemos observar que si la magnitud de los vectores de la celda unitaria se incrementa, la probabilidad de obtener partículas con coordinación diferente de 6 se incrementa también, de tal manera que la magnitud del vector  $\mathbf{a}$  es

$$a = |\mathbf{a}_i| = \sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}\sigma^2\rho}}.$$

La explicación geométrica de la formación de partículas con 7 lados descrita a través de la región de contacto, coincide aproximadamente con los cálculos obtenidos por dichos autores, debido a que el porcentaje de configuraciones rechazadas, aparentemente diverge conforme la magnitud del vector  $\mathbf{a}$  se aproxima al valor de la región de contacto, a partir de la cual los autores no reportan datos debido a la aparición de la fase fluida y la aparente divergencia en la aceptación de configuraciones después de esta región.

$\rho$	Rechazos	magnitud del vector $\mathbf{a}$
1.150	0.000	1.002
1.100	0.000	1.025
1.080	0.000	1.034
1.060	0.000	1.044
1.040	0.000	1.054
1.020	0.000	1.064
1.000	0.009	1.075
0.990	0.041	1.080
0.980	0.137	1.085
0.970	0.370	1.091
0.960	0.901	1.097
0.950	1.855	1.102
0.940	3.432	1.108
0.935	4.643	1.111
0.930	5.967	1.114
0.925	7.513	1.117
0.920	9.532	1.120
0.915	11.706	1.123
0.910	14.469	1.126
0.905	17.386	1.130
0.900	20.358	1.133
0.880	36.823	1.145

**Tabla 1B.** Resultados obtenidos por Sengupta, Nielaba y Binder (2000), para una transición del tipo KTHNY, en donde hemos insertado una columna con la magnitud del vector  $\mathbf{a}$  correspondiente a cada densidad.



**Figura 1B.** Red triangular generada por dos valores diferentes de los vectores que representa la celda unitaria de la red triangular. Como podemos observar la densidad disminuye conforme se aumenta la magnitud  $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ .

## Apéndice D

### Artículos Publicados

- D.1 A. Huerta y G. G. Naumis, *Physics Letters A* **299**, 660-665 (2002).



ELSEVIER

15 July 2002

Physics Letters A 299 (2002) 660–665

PHYSICS LETTERS A

www.elsevier.com/locate/pla

## Relationship between glass transition and rigidity in a binary associative fluid

A. Huerta, G.G. Naumis\*

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apartado Postal 20-364, 01000 Distrito Federal, México, Mexico*

Received 18 January 2002; accepted 18 April 2002

Communicated by J. Flouquet

### Abstract

Using Monte Carlo simulations in a binary associative fluid, we study the effects of connectivity on the glass transition. The results show that this transition occurs near the rigidity transition, when the number of geometrical constraints due to bonding and excluded volume in a given temperature of the simulation, is equal to the degrees of freedom available in the configurational space. These results are interpreted within the energy landscape paradigm. We also show that the average coordination number is a good parameter to describe many thermodynamical properties of the glass formation. © 2002 Published by Elsevier Science B.V.

PACS: 64.70.Pf; 64.60.-i; 05.70.-a

Glass transition (GT) is a process where an amorphous solid is formed by supercooling a melt, and remains as one of the most fascinating problems in solid state [1]. Not all materials are able to form glasses, and many semi-empirical criteria have been proposed in order to explain the ability of a material to reach the glassy state [2], because there are many factors involved in the process. Of these, one important is the speed of cooling. A slow speed means that the system has time to explore different states of the phase space and a glass cannot be formed, since the crystal has a lower free energy. To form a glass, the melt must be cooled fast enough. The GT is not considered as a true

phase transition, although there are jumps in the specific heat or in the thermal expansion coefficient [3].

A lot of attention has been given to the problem of finding the physical and chemical factors that determine the temperature where it occurs, called GT temperature ( $T_g$ ). Among these factors, the chemical composition is fundamental. Chalcogenide glasses (formed with elements of the VI column) are a benchmark test for understanding the effects of the chemical composition [4]. For example,  $T_g$  can be raised or lowered by adding impurities, and the fragility of the glass can be changed from strong to fragile [5]. For these changes, a method based on the statistics of agglomeration [6,7] succeeded in obtaining the empirical modified Gibbs–DiMarzio law that accounts for the relation between  $T_g$  and the concentration of modifiers [8]. The method predicts the characteristic constant that appears in the law for almost any chalcogenide

\* Corresponding author.

E-mail address: naumis@fenix.ifisicacu.unam.mx (G.G. Naumis).

genide glass [9], and gives a topological explanation to the phenomena.

In all of these problems, the rigidity theory introduced first by Phillips [10] and further refined by Thorpe [11] has a fundamental role. By considering the covalent bonding as a mechanical constraint, within this theory, the ease of glass formation is related with the proportion of available degrees of freedom and the number of constraints. When the glass has an average atom coordination ( $\langle r \rangle$ ) below 2.4 in three dimensions (3D), there are zero frequency vibrational modes called floppy [12]. Although this theory has been very successful in explaining qualitative features of GT, and many experiments confirmed the validity of the theory [13], not so much effort has been done to test the theory in a quantitative way. More recently, it has been proposed that the number of floppy modes is related with the statistics of the phase space landscape [14], since the number of floppy modes is equal to the number of different configurations of the systems with nearly equal minimal energies. From this, a free energy is defined, and many thermodynamical properties can be calculated. Using this approach, the jump in specific heat during GT for the glass  $As_yGe_xSe_{1-x-y}$  has been obtained as a function of  $x$  and  $y$  without using any free parameter [14]. However, still it is not clear how rigidity affects  $T_g$ , i.e., if a rigidity transition has an effect in a glass transition [15], although these effects are now slowly emerging from experiments, as in the case of the Ge–S–I system [16], and the Si–Se binary glass [4]. In this Letter, we address this question by performing Monte Carlo (MC) simulations for a binary associative model, which allows to explore the role of connectivity in the GT.

As starting point, we choose the Cummings–Stell model of a two component system ( $A$  and  $B$ ) of associating disks in 2D, all of the same size [17,18]. We restrict our attention to the case where the number density of each component is the same, i.e.,  $\rho_A = \rho_B = 0.5\rho$  where  $\rho$  is the total number density. The particles interact via a potential permitting core interpenetration of the  $A$  and  $B$  monomer discs, so that the bond length  $L$  is less than the core diameter  $\sigma$ . Without loss of generality we assume  $\sigma = 1$ . The interactions are given as follows:

$$U_{ij}(r) = U_{ij}^{hd}(r) + (1 - \delta_{ij})U_{as}(r),$$

$$U_{AA}^{hd}(r) = U_{BB}^{hd}(r) = \begin{cases} \infty, & r < 1, \\ 0, & r > 1, \end{cases}$$

$$U_{AB}^{hd}(r) = U_{BA}^{hd}(r) = \begin{cases} \infty, & r < L - 0.5w, \\ D, & L - 0.5w < r < 1, \\ 0, & r > 1, \end{cases}$$

$$U_{as}(r) = \begin{cases} 0, & r < L - 0.5w, \\ -\varepsilon_{as} - D, & L - 0.5w < r < L + 0.5w, \\ 0, & r > L + 0.5w, \end{cases}$$

where  $i$  and  $j$  stand for the species of the particles and take values  $A$  and  $B$ ,  $r$  is the separation between centers,  $L$  is the bonding distance and  $w$  is the width of the attractive intracore square well. The model allows the formation of dimer species for small values of the bonding length parameter, the formation of chains, if the bonding length is slightly larger, and also the vulcanization with fixed maximum coordination number for different bonding length values close to the diameter of particles, as shown in Fig. 1. In order to be able to fix a maximum coordination number in each simulation, we take  $D \rightarrow \infty$  as was done before in other works [18,19]. This choice has the effect that unlike particles avoid bond-lengths between  $L + 0.5w$  and 1, and thus coordinations higher than a desired maximum are not allowed. Numerically, this condition means that in the MC simulations, we never consider bond distances in the previous range.

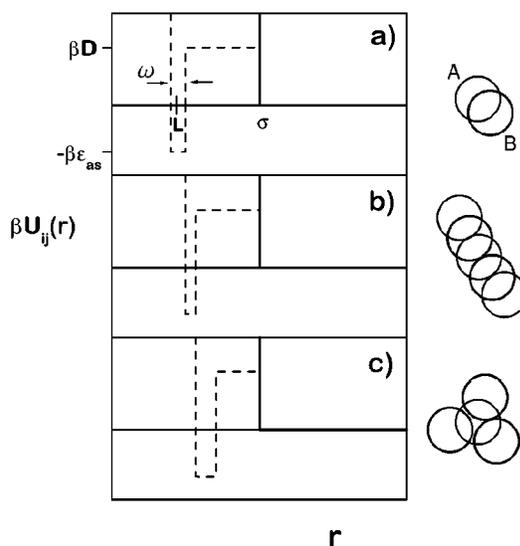


Fig. 1. Schematic representation of the Cummings–Stell model.

662

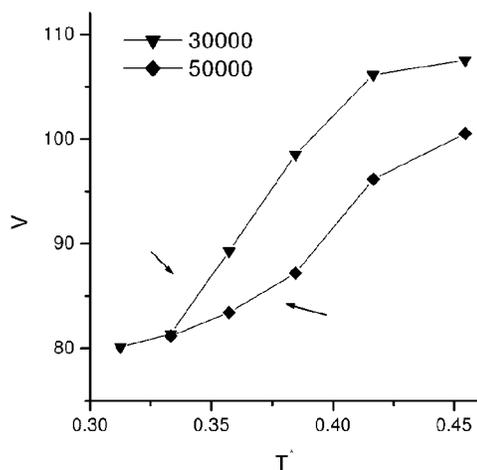
A. Huerta, G.G. Naumis / *Physics Letters A* 299 (2002) 660–665

Fig. 2. Change of the volume as a function of the scaled temperature. The symbols specified in the legend correspond to different cooling rates (30000 and 50000 MC-steps) of a model with maximum coordination three (cpx3).

To study the model we have applied the Metropolis Monte Carlo sampling technique in the isobaric-isothermal ensemble (NPT). Some minor changes in the scheme of the MC procedure was applied comparing with previous works [18]. The first consists in permitting the variation in the length of the unit cell in  $x$  and  $y$  directions in order to give the opportunity to access configurations near close packed structures. The second is to permit a quite long thermal equilibrium keeping the volume fixed (NVT ensemble) between successive changes of volume of the usual NPT procedure. Using the Monte Carlo step of the NPT cycle as a time parameter [20], we try to reproduce in a qualitative way the effect of the experimental cooling rate at constant pressure that allows the possibility of visiting the configurational space accessible in the short time in which is it cooled. Starting from a fluid temperature configuration, we gradually slowed down the temperature every certain MC steps of the NPT procedure for a fixed NVT steps previously determined.

In Fig. 2, we show the volume of the system as a function of the scaled temperature ( $T^* = kT/\epsilon_{as}$ ) for the potential condition that allows maximum coordination three (cpx3). We can observe that for different cooling rates, there is a characteristic inflexion that is a

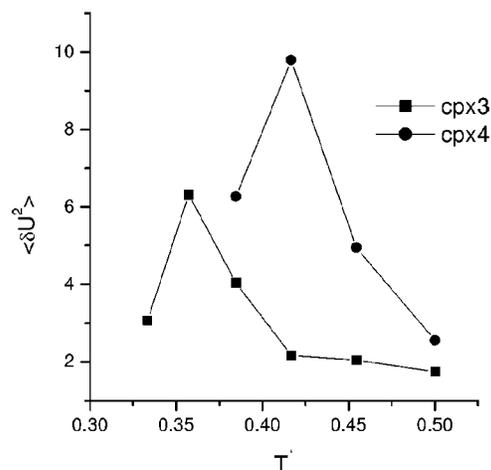


Fig. 3. Energy fluctuations against reduced temperature for the two models described in the text.

feature of a GT. To check if this is a GT, we have calculated the energy fluctuations (which give the main contribution to the specific heat in the NPT ensemble under these conditions) against  $T^*$ , as shown in Fig. 3. As can be seen, these fluctuations have also jump in the same values of  $T^*$ . In Fig. 5(b), we show a plot of the fluctuations as a function of the average coordination that we will define later, the temperature region where the jump occurs corresponds to that observed at the change of slopes in Fig. 2. Furthermore, by using the radial distribution function and a direct inspection of the resulting structures, we have verified that the high density phase is a glass and not a crystal. Thus, the inflexion that appears in Fig. 2 can be associated with a GT.

In order to understand the relationship between the connectivity of the system with some thermodynamical properties, in Fig. 4 we plot the volume as a function of the average coordination number, defined as

$$\langle r \rangle = \sum_r r x_r,$$

where  $r$  is the coordination and  $x_r$  is the fraction of particles that are bonded. These proportions are functions of the temperature, since each new bond that is formed changes the energy by a fixed amount. As a consequence, is clear that the total energy is proportional to the number of bonds formed in each step of the agglomeration process that occurs when the

temperature is lowered, and thus is also proportional to the average coordination number. From Fig. 4, we observe that for all cooling rates, the volume follows an isocoordination rule, in the sense that is a universal function of  $\langle r \rangle$  for different cooling rates. Furthermore, from Fig. 4 is clear that there is a change of regime in the behavior of the volume. The transition occurs at the critical value  $\langle r \rangle = 2.01$ , obtained by two straight-line fits as shown in the figure. This point also corresponds to the previous transition observed in the volume (the corresponding transitions for the coordination number are marked with arrows in Fig. 2) and energy fluctuations as a function of the temperature. The value 2.01 suggests a strong connection with the rigidity theory of Phillips and Thorpe for the following reason. In this theory, the ability for making a glass is optimized when the number of freedom degrees, in this case  $2N$  where  $N$  is the number of particles, is equal to the number of mechanical constraints ( $N_c$ ) that are given by the bond length and angles between bonds. These two numbers allows to calculate the fraction of floppy modes ( $f$ ) in a mean-field approximation, known as the Maxwell counting. This counting goes as follows, since each of the  $r$  bonds in a site of coordination  $r$  is shared by two sites, there are  $r/2$  constraints. If the angles are also rigid, in 2D there are  $(r - 1)$  constraints, to give

$$f = \frac{2N - N_c}{2N} = \frac{\langle r \rangle}{2} + \sum_r (r - 1)x_r, \quad (1)$$

where the last term corresponds to the angular constraints. The rigidity transition occurs when  $f = 0$ . In 2D, this lead to the critical value  $\langle r \rangle = 2.0$  if all angular constraints are considered, and  $\langle r \rangle = 4.0$  if the angular restoring forces are not strong. Although the value  $\langle r \rangle$  is very close to the one obtained from our MC simulations, care must be taken because in the Cummings Stell model, the rigidity transition is complicated due to the fact that the angular constraints are only produced by geometrical hindrance, i.e., the angles between particles can change without a cost in energy, but within certain limits imposed by the restriction of the hard-core interaction between like particles. In the case of maximum coordination three, this means that only sites with coordination two and three have a contribution to angular constraints. To obtain the fraction of floppy modes in our MC simulation, we used the mean-field approximation given by Eq. (1),

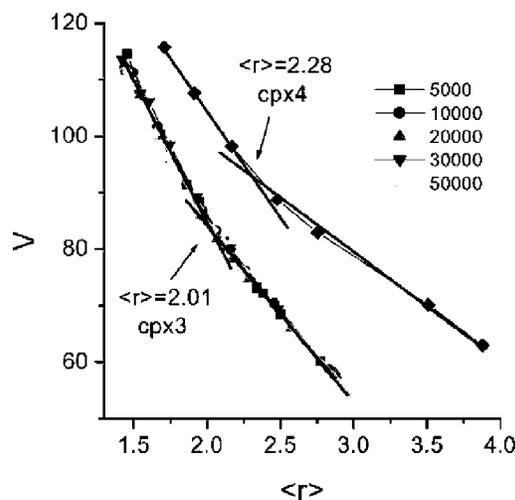


Fig. 4. Dependence of the volume as a function of the average coordination number for models with maximum coordination three (cpx3) and four (cpx4) for the indicated MC-steps.

although a more refined calculation requires the use of the pebble game algorithm [12]. The contributions  $x_r$  were found directly from the concentrations of sites with coordination two and three given by the MC simulations. Fig. 5(a) shows a plot of the fraction of floppy modes as a function of  $\langle r \rangle$  calculated in this way. As can be seen, the value where  $f = 0$  is  $\langle r \rangle = 1.99$ , in close agreement with the value obtained from the GT.

In order to check the validity of this result, we performed the same calculations in a system that allows as maximal coordination four (cpx4 model). When the maximal coordination is two, we were not able to obtain a glass, but the rigidity transition is also not possible (due to a limitation of the model or a peculiarity of 2D). Fig. 4 shows that for the cpx4 model, there is a transition that occurs at  $\langle r \rangle = 2.28$ , which is also reflected in the energy fluctuations (Fig. 6(b)). This value is higher than the expected from the rigidity transition, and this means that some angular constraints must be broken. To clarify this point, Fig. 6(a) shows a plot of  $f$  as a function of  $\langle r \rangle$ —obtained as described for the cpx3 model—except that now only sites with coordination three and four contribute to the angular constraints. Now, the corresponding rigidity transition occurs at  $\langle r \rangle = 2.27$ , which is very similar to the value obtained from the thermodynamical quantities. This

664

A. Huerta, G.G. Naumis / Physics Letters A 299 (2002) 660–665

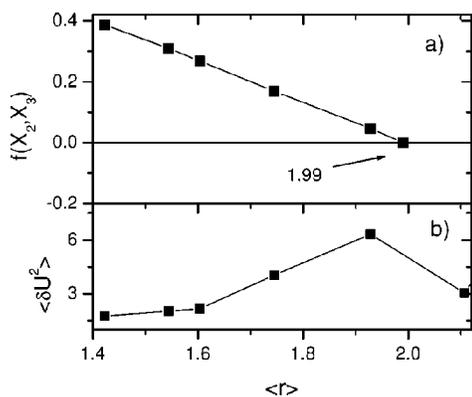


Fig. 5. (a) Number of floppy modes and (b) energy fluctuations as a function of the coordination number for a model with maximum coordination three (cpx3).

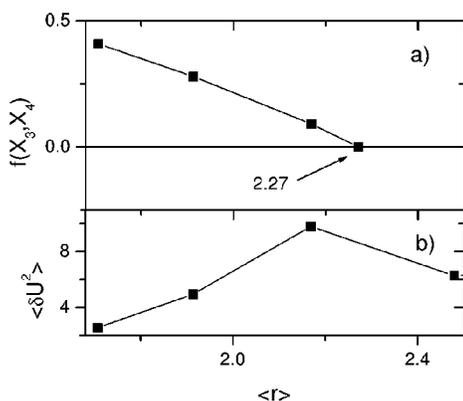


Fig. 6. The same as in Fig. 5, but for a model with maximum coordination four (cpx4).

confirms the fact that sites with coordination two have broken constraints, due to the wider angular flexibility allowed by the parameters in the cpx4 case ( $\sim 212^\circ$ ), compared with the cpx3 case ( $\sim 177^\circ$ ). The geometrical features of the model in question restrict the angular flexibility of the structures, and this promotes the self-organization of the particles, as Thorpe remark in his recent paper [21].

We can understand the relationship between rigidity and glass transition using the statistics of the energy landscape [22,23]. The landscape is the allowed region of the phase space for a given temperature. The

glass explores this landscape, but as the temperature is lowered, it begins to be trapped inside basins, until it breaks the ergodicity by staying only on a certain region of the space. This breaking of ergodicity occurs at the glass transition. At low temperatures, the free energy contains contributions from the depth and number of the basins, and the dynamics inside them [14]. It is possible to separate the configurational contribution to thermophysical properties, an a Helmholtz free energy is then given by [22],  $A = N(\bar{\phi} - kT\sigma(\bar{\phi}) + a^v)$  where  $\bar{\phi}$  is the depth of the basins in the phase space explored by the glass at a given temperature,  $\sigma(\bar{\phi})$  is the number of basins of a given depth, and the last term is the contribution from the vibrational component. The present approach suggest a strong connection between the number of floppy modes and  $\sigma(\bar{\phi})$ . This connection seems to be natural, since the number of floppy modes is also the number of different structures with nearly the same minimal energy [21], and thus  $\sigma(\bar{\phi})$  is a function of  $f$ , i.e., there are  $f$  different pockets in the phase space. The number of states in the phase space in a volume  $V$  and  $N$  particles has the following form,  $\Omega(N, V) = ((1+f)N)! \Omega(N_1, V_1)$  where  $(1+f)!$  accounts for the  $f$  different minima, and  $\Omega(N_1, V_1)$  is the contribution in each minima. However, much more work is required to further clarify this point.

In conclusion, we have observed that the glass transition occurs near the rigidity transition in a Monte Carlo simulation cooling of a simple associative fluid. This fact is consistent with the landscape energy model. These results also show that the isocoordination rule is very useful as a parameter in this kind of simulations.

#### Acknowledgements

This work was supported by DGAPA UNAM project IN108199, and the supercomputer facilities of the DGSCA-UNAM. A.H. thanks the economical support given by DGEP-UNAM.

#### References

- [1] P.W. Anderson, Science 267 (1995) 1615.
- [2] J. Jackle, Rep. Prog. Phys. 49 (1986) 171.
- [3] S.R. Elliot, Physics of Amorphous Materials, Wiley, New York, 1998.

- [4] D. Selvanathan, W.J. Bresser, P. Boolchand, Phys. Rev. B 61 (2000) 15061.
- [5] M. Tatsumisago, B.L. Halfpap, J.L. Green, S.M. Lindsay, C.A. Agnell, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 1549.
- [6] R. Kerner, Physica B 215 (1995) 267.
- [7] R. Kerner, G.G. Naumis, J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 1641.
- [8] A.N. Sreeram, D.R. Swiler, A.K. Varshneya, J. Non-Cryst. Solids 127 (1991) 287.
- [9] M. Micoulaut, G.G. Naumis, Europhys. Lett. 47 (1999) 568.
- [10] J.C. Phillips, J. Non-Cryst. Solids 34 (1979) 153.
- [11] M.F. Thorpe, J. Non-Cryst. Solids 57 (1983) 355.
- [12] H. He, M. Thorpe, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 2107.
- [13] P. Boolchand, Insulating and Semiconducting Glasses, World Scientific, London, 2000.
- [14] G.G. Naumis, Phys. Rev. B 61 (2000) R92605.
- [15] B. Joós, M. Plischke, D.C. Vernon, Z. Zhou, in: M.F. Thorpe, P.M. Duxbury (Eds.), Rigidity Theory and Applications, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, p. 315.
- [16] Y. Wang, D.G. Georgiev, P. Boolchand, K. Jackson, M. Micoulaut, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 185503-1.
- [17] P.T. Cummings, G. Stell, Mol. Phys. 51 (1984) 253.
- [18] A. Huerta, Yu. Duda, O. Pizio, D. Wasan, Mol. Phys. 96 (1999) 795;
- D. Henderson, A. Huerta, O. Pizio, A. Trokhymchuk, Mol. Phys. 90 (1997) 571.
- [19] Yu.V. Kalyuzhnyi, G. Stell, M.L. Lano-Restrepo, W.G. Chapman, M.F. Holovko, J. Chem. Phys. 101 (1994) 7939.
- [20] M.E.J. Newman, G.T. Barkema, Monte Carlo Methods in Statistical Physics, Oxford University Press, 1999.
- [21] M.F. Thorpe, D.J. Jacobs, M.V. Chubynsky, J.C. Phillips, J. Non-Cryst. Solids 266 (2000) 859.
- [22] P.G. Debenedetti, F.H. Stillinger, Nature 410 (2000) 259.
- [23] S. Sastry, Nature 409 (2001) 164.

D.2 A. Huerta y G. G. Naumis, *Physical Review B* **66**, 184204 (2002).

PHYSICAL REVIEW B 66, 184204 (2002)

**Evidence of a glass transition induced by rigidity self-organization in a network-forming fluid**

Adrián Huerta and Gerardo G. Naumis

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apartado Postal 20-364, 01000, Distrito Federal, Mexico*

(Received 2 July 2002; published 13 November 2002)

A Monte Carlo method is used to simulate the competition between the molecular relaxation and crystallization times in the formation of a glass. The results show that nucleation is avoided during supercooling and produces self-organization in the sense of the rigidity theory, where the numbers of geometrical constraints due to bonding and excluded volume are compared with the degrees of freedom available to the system. Following this idea, glass transitions were obtained by producing self-organization, and in the case of geometrical frustration, self-organization is naturally observed.

DOI: 10.1103/PhysRevB.66.184204

PACS number(s): 64.70.Pf, 64.60.-i, 05.70.-a, 05.65.+b

**I. INTRODUCTION**

When a liquid melt is cooled, usually two things can happen: the melt crystallizes or, if the speed of cooling is high enough to avoid equilibrium, a solid without long-range order (a glass) is formed. This last process is known as the glass transition (GT), and although is very important from the fundamental and technological point of view, there are still many unsolved questions related to it.<sup>1</sup> Not all materials are able to form glasses, and many criteria have been proposed in order to explain the ability of a material to reach the glassy state.<sup>2</sup> The temperature where the GT occurs is called the glass transition temperature ( $T_g$ ). Many factors determine the  $T_g$ , but among these, the chemical composition is fundamental. Chalcogenide glasses (formed with elements of the VI column) are very useful for understanding the effects of the chemical composition.<sup>3</sup> In fact,  $T_g$  can be raised or lowered by adding impurities, and the fragility of the glass can be changed from strong to fragile.<sup>4</sup> Recently, by using stochastic matrices,<sup>5,6</sup> the empirical modified Gibbs-DiMarzio law that accounts for the relation between  $T_g$  and the concentration of modifiers<sup>7</sup> has been obtained, including the characteristic constant that appears in the law for almost any chalcogenide glass.<sup>8</sup>

The ease of glass formation in covalent glasses can be explained at least in a qualitative way by the rigidity theory, introduced first by Phillips<sup>9</sup> and further refined by Thorpe.<sup>10</sup> By considering the covalent bonding as a mechanical constraint, within this theory, the ease of glass formation is related to the proportion of available degrees of freedom and the number of constraints. If the number of constraints is lower than the degrees of freedom, there are zero-frequency vibrational modes called floppy,<sup>11</sup> and the resulting network is underconstrained. A transition occurs when the lattice becomes rigid, and at the corresponding chemical composition, the glass is easy to form. Many features of this transition have been experimentally observed.<sup>3,12</sup> Also, one of the authors proposed that rigidity can be related to the statistics of the phase-space energy landscape,<sup>13</sup> since the number of floppy modes is equal to the number of different configurations of the system with nearly equal minimal energies<sup>13</sup> and thus is a way to evaluate the function that gives the number of minima energy basins.<sup>14</sup>

In a recent paper, Thorpe *et al.*<sup>15</sup> remarked that in real

glasses, even though formed at relative high temperatures, where the entropic effects are dominant, it is not correct to fully ignore energetic contributions which can favor particular structural arrangements over others (e.g., in a binary system chemical aggregation between unlike particles favors local chemical aggregation). One interesting question that they address is how the structure itself can incorporate nonrandom features in order to minimize the free energy at the temperature of formation. They answer this question by proposing that the structure can self-organize, avoiding stress in the randomly formed network.<sup>15</sup> In the literature exists experimental evidence for self-organization in glasses;<sup>16</sup> this evidence has been associated with the intermediate phase proposed by Phillips.<sup>17,18</sup> In previous work,<sup>19</sup> we observed that in a model of an associative fluid (the Cummings-Stell model), some thermodynamics features can be associated with a rigidity transition, and in particular, it was shown that a glass transition occurs very near to the rigidity transition. Also, we showed that using the Monte Carlo (MC) step as a time parameter in an  $N$ - $P$ - $T$  ensemble, we were able to control the cooling rate of a liquid melt in a qualitative way. In this work, we go further by looking at the self-organization properties in the Cummings-Stell (CS) model, using a MC computer simulation in a grand canonical (GC) ensemble. Compared with the  $N$ - $P$ - $T$  ensemble, the GC ensemble has the advantage of reaching equilibrium faster,<sup>20</sup> given the opportunity to visit a wider range of equilibrium and nonequilibrium phases. In order to talk about the thermodynamic properties of these phases, we base our assumptions in the fact that their lifetime is larger than the observation time (averaged time).<sup>21</sup> This time is also larger than the molecular relaxation time, which we can adjust by tuning the MC steps of single-particle movements and the MC steps of the formed clusters movements. As a consequence, the slower a liquid is cooled, the longer the time available for configuration sampling at each temperature and hence the access to the homogeneous nucleation which leads to crystallization. We point out that this nucleation produces stress in the obtained structure, as a counting of floppy modes reveals. As a counterpart, the faster the liquid is cooled, there is less time available for homogeneous nucleation and hence less stress is produced in the structure, inducing a local self-organization. This framework allows us to address the question of what are the structural and thermodynamic properties of self-organized struc-

A. HUERTA AND G. G. NAUMIS

PHYSICAL REVIEW B 66, 184204 (2002)

tures and how they behave as the system is cooled. With this in mind, we perform MC simulations where configurations that produce stress in the system are rejected, in a similar way to that proposed by Thorpe *et al.*<sup>15</sup> for studying rigidity self-organization. As we will see, our results are in agreement with Ref. 15, since the avoidance of stress biases the system to a glass state. The layout of this work is as follows: in Sec. II we introduce the model to be used, in Sec. III a method for indirect controlling of the various relaxation times is introduced, and in Sec. IV we discuss the effect of self-organization. Finally, in Sec. V the conclusions of the work are given.

## II. MODEL

We choose a simple model of an associative fluid: the Cummings-Stell model (CSM) of a two-component system ( $A$  and  $B$ ) of associating disks in two dimensions (2D), both of the same size.<sup>19</sup> The particles interact via a potential permitting core interpenetration of the  $A$  and  $B$  monomer disks, so that the bond length  $L$  is less than the core diameter  $\sigma$ . Without loss of generality we assume  $\sigma=1$ . The interactions are given as follows:

$$U_{ij}(r) = U_{ij}^{hd}(r) + (1 - \delta_{ij})U_{as}(r),$$

$$U_{AA}^{hd}(r) = U_{BB}^{hd}(r) = \begin{cases} \infty, & r < 1, \\ 0, & r > 1, \end{cases}$$

$$U_{AB}^{hd}(r) = U_{BA}^{hd}(r) = \begin{cases} \infty, & r < L - 0.5w, \\ D, & L - 0.5w < r < 1, \\ 0, & r > 1, \end{cases}$$

$$U_{as}(r) = \begin{cases} 0, & r < L - 0.5w, \\ -\varepsilon_{as} - D, & L - 0.5w < r < L + 0.5w, \\ 0, & r > L + 0.5w, \end{cases}$$

where  $i$  and  $j$  stand for the species of the particles and take values  $A$  and  $B$ .  $r$  is the separation between centers,  $L$  is the bonding distance, and  $w$  is the width of the attractive intracore square well (Fig. 1). The model allows the formation of dimer species for small values of the bonding length parameter, the formation of chains, if the bonding length is slightly larger, and also vulcanization with fixed maximum coordination number for different bonding length values close to the diameter of particles, as shown in Fig. 1. In order to be able to fix a maximum coordination number in each simulation, we take  $D \rightarrow \infty$  as was done before in other works.<sup>19,22,23</sup> This choice has the effect that unlike particles avoid bond lengths between  $L + 0.5w$  and 1, and thus coordinations higher than a desired maximum are not allowed. Numerically, this condition means that in the MC simulations, we never consider bond distances in the previous range. The corresponding values for each maximum coordination number are given in Table I.

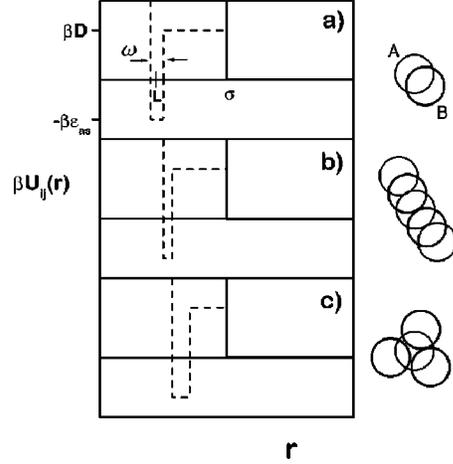


FIG. 1. Cummings-Stell model. (a) Max. coordination one, (b) two, (c) and three.

## III. GLASS TRANSITION BY CONTROLLING RELAXATION TIMES

We start by pointing out that a supercooled liquid phase is metastable with respect to the crystalline state, and this supercooling can be achieved if nucleation is inhibited during cooling.<sup>21</sup> One way of inhibiting nucleation is by performing a rapid quench of the liquid; in these terms, two characteristic times  $\tau_1$  (the time required for crystallization) and  $\tau_2$  (the time corresponding to molecular relaxation) compete between crystallization and vitrification.<sup>21</sup> In this work, we simulate this effect in two different ways, which we will show that at the end turn out to be very similar: one is to use the MC steps as a time parameter in the GC ensemble,<sup>24</sup> where we tune the ratio between  $\tau_1$  and  $\tau_2$  in an indirect way, by controlling the ratio between steps of particle and cluster rearrangements, since the first is the most important factor for molecular relaxation, while the second optimizes crystallization. The second way which we observed that leads to supercooling is the self-organization of rigidity, as we will see in the next section.

To implement supercooling using the MC steps by indirect control of the relaxation times, we use a GC Metropolis Monte Carlo method.<sup>25</sup> The procedure has two nested loops. In the inner one, the particles are moved inside the volume, and an interchange of particles with the particle reservoir is

TABLE I. Parameters of the CS model that fix the maximum coordination of the particles as used in this work. The notation cpx  $r_{\max}$  means a complex of particles with maximum coordination  $r_{\max}$ .

$r_{\max}$	$L$	$w$
cpx 3	0.65	0.1
cpx 4	0.78	0.1
cpx 5	0.91	0.1

184204-2

EVIDENCE OF A GLASS TRANSITION INDUCED BY ...

PHYSICAL REVIEW B 66, 184204 (2002)

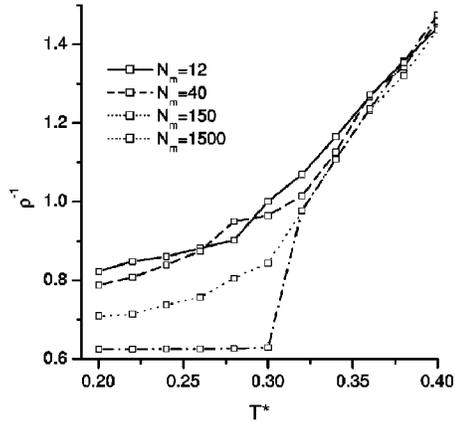


FIG. 2. Inverse of the density ( $\rho^{-1}$ ) as a function of the scaled temperature ( $T^*$ ) for different values of  $N_m$ .

allowed. This loop is performed  $N_m$  times. The particle movements inside the volume allow us to rearrange the structure, and thus this is related to the molecular relaxation of the structure ( $\tau_2$ ). In the outer loop, cluster rearrangements and the average of the thermodynamical quantities are performed, each time that  $N_m$  cycles of the inner loop are finished. The external loop is related to crystallization, since cluster movements promote the growth of bigger clusters. It is clear that if  $N_m$  is high enough, the probability of having local cluster nucleation is high, and thus cluster movements allow us to form a crystal by successive aggregation of small clusters. When  $N_m$  is small, the local configurations are not in equilibrium, and hence the cluster movements promote the generation of a random network.

In Fig. 2, we show the results of the inverse density ( $\rho^{-1}$ ) against reduced temperature [ $T^* = (\beta \epsilon_{as})^{-1}$ ] for several  $N_m$  cycles which simulate different  $\tau_2$  times. In this figure, we fixed the parameters of the CSM that allows as maximum coordination four (cpx4),  $L=0.78, w=0.1$ , restricted to equimolar concentration  $\beta\mu_A = \beta\mu_B = -0.4$ . Finally, after each  $N_m$  steps of the inner cycle, we allow the possibility of one cycle cluster rearrangement. In order to simulate the same cooling rate with several  $\tau_2$  times, we fix the outer cycle for 100 steps during the quasiequilibration run and 2000 times for a productive run. In such a way, we averaged over the same number of configurations for each different,  $N_m$ . As can be seen, for  $N_m=1500$  a crystallization is observed, while for the other values, a glass transition is obtained, as is revealed by the figure and by a direct inspection of the resulting structures. In all the procedure, MC steps are controlled to have an acceptance ratio between 20% and 30%.

An interesting observation is that the fraction of particles with maximum coordination  $\chi_4$  depends strongly on  $N_m$ . In Table II, we show this fraction against temperature for the same simulations presented in Fig. 2. When the crystal is formed,  $\chi_4$  is nearly 1, while for the supercooled liquid at the

TABLE II. Fraction of maximum coordinated particles as a function of the reduced temperature ( $T^*$ ) and molecular relaxation time, controlled by the parameter  $N_m$ .

$T^*$	$N_m=12$	$N_m=40$	$N_m=150$	$N_m=1500$
0.40	0.0011	0.00113	0.0025	0.0019
0.38	0.0046	0.00103	0.0053	0.0040
0.36	0.0022	0.00404	0.0043	0.0079
0.34	0.0007	0.01287	0.0152	0.0188
0.32	0.0077	0.01677	0.0495	0.0591
0.30	0.0108	0.04376	0.1353	0.9395
0.28	0.0258	0.05391	0.1538	0.9786
0.26	0.0366	0.05138	0.2229	0.9666
0.24	0.0725	0.07417	0.3100	0.9487
0.22	0.1057	0.08355	0.3292	0.9622
0.20	0.1116	0.07762	0.3496	0.9617

same temperature,  $\chi_4$  remains at the same order of magnitude. We can understand this effect as follows: if full thermal equilibrium of the system is not allowed, it is not possible to access the global minimum of the energy potential,<sup>26</sup> and hence the nucleation is prohibited, with the consequence that the supercooled liquid is structurally arrested at a finite temperature and restricted to explore the configurational space correspondent to a single basin in the energy landscape. In the next section, we use this idea to relate this observation with the self-organization of rigidity.

#### IV. GLASS TRANSITION BY THE SELF-ORGANIZATION OF RIGIDITY

The fact that the maximum coordination is not achieved for most of the particles in the supercooled liquid means that inhibiting nucleation is a natural way of inhibiting crystallization, as was discussed in the Introduction. This simple idea can be put in contact with the rigidity ideas of Phillips<sup>17</sup> and Thorpe.<sup>11</sup> As we mentioned before, in this theory, the ability for making a glass is optimized when the number of freedom degrees, in this case  $2N$ , where  $N$  is the number of particles, is equal to the number of mechanical constraints ( $N_c$ ) that are given by the bond length and angles between bonds.

$(2N - N_c)/2N$  gives the fraction of cyclic variables of the Hamiltonian and also corresponds to the number of vibrational modes with zero frequency ( $f$ ), called floppy modes, with respect to the total number of vibrational modes. The counting of floppy modes in a mean field, known as Maxwell counting, goes as follows: since each of the  $r$  bonds in a site of coordination  $r$  is shared by two sites, there are  $r/2$  constraints due to the distance fixing between neighbors. If the angles are also rigid, in 2D there are  $(r-1)$  constraints, to give,

$$f = \frac{2N - N_c}{2N} = 1 - \frac{\langle r \rangle}{4} - \sum_r (r-1)x_r,$$

where the last term corresponds to the angular constraints,  $\chi_r$  is the fraction of particles with coordination  $r$ , and  $\langle r \rangle$  is the average coordination number, defined as

A. HUERTA AND G. G. NAUMIS

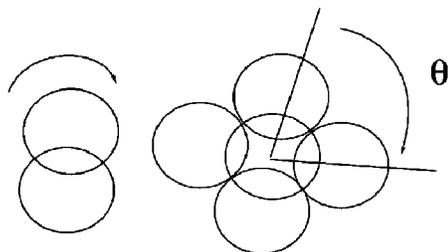


FIG. 3. Counting of angular constraints in the Cummings-Stell model. A cluster of two particles has no angular constraints, since one of the particles can rotate  $360^\circ$  around the other, while in a cluster with coordination 4 the angle between particles is fixed, which leads to three angular constraints.

$$\langle r \rangle = \sum_r r x_r.$$

A rigidity transition occurs when  $f=0$  and the system passes from a floppy network to a rigid one. If  $f$  is a negative number, i.e., if there are more constraints than degrees of freedom, the lattice is overconstrained and  $f$  is the number of stressed bonds. In 2D, the rigidity transition leads to the critical value  $\langle r \rangle = 2.0$  if all angular constraints are considered and  $\langle r \rangle = 4.0$  if the angular restoring forces are not strong.

Within the Cummings-Stell model, rigidity comes from the association of particles: each bond generates a constraint, and the angular constraints are only produced by geometrical hindrance; i.e., the angles between particles can change without a cost in energy, but within certain limits imposed by the restriction of the hard-core interaction between like particles, as shown in Fig. 3. For maximum coordination 4, this means that only sites with coordination 4 have a contribution to angular constraints. It is true that sites with coordination 2 and 3 in principle should provide extra angular constraints, since the hard-core interaction gives a minimum angle between particles. However, the angles are not fixed and they have a wide region to allow particle movements, and thus do not contribute to the restriction counting.

Taking into account the geometrical hindrance of the model, the number of floppy modes is now given by

$$f = 1 - \frac{\langle r \rangle}{4} - \sum_r \delta_{r, r_{\max}} (r-1) x_r,$$

where  $r_{\max}$  is the maximum allowed coordination, and  $\delta_{r, r_{\max}}$  is a Kronecker delta. From here, it is clear that when in a cluster we have a site with maximum coordination, rigidity rises since the  $\delta$  function is different from zero and more constraints are added that overconstrain the cluster. Thus, sites with maximum coordination nucleate rigidly and produce stress in the lattice. For example, in a crystal with coordination 4,  $\chi_4 = 1$  and  $f = -3/2$ , which means that the lattice is overconstrained. According to Phillips, when  $f=0$ , it is easy to form a glass, since the material is neither overconstrained (which produces explosive exothermic crystallization

PHYSICAL REVIEW B 66, 184204 (2002)

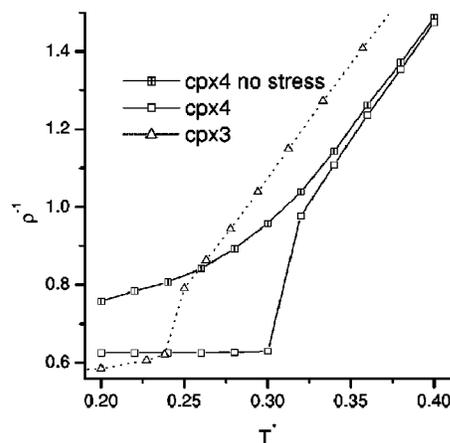


FIG. 4. The same as Fig. 2 for the case of stress-free nucleation for a system with maximum allowed coordination 4 (cpx4), with and without stress (squares and dashed squares). We include a simulation for maximum coordination 3 (cpx3) with stress.

tion due to strain energy<sup>27</sup>) nor underconstrained (leading to the formation of a molecular crystal), the system is trapped in a configurational limbo,<sup>27</sup> where fluctuations do not provide a pathway to the crystalline phase.

Furthermore, in the last section we have shown that the fraction of particles with maximum coordination is in close connection with the molecular relaxation time, which in other words means that to form a glass, nucleation of stress must be prevented. From our previous results, we can observe that the probability of formation of a nucleated structure is small due to the high molecular relaxation time. We decided to follow these ideas by proceeding in the opposite way than in the last section; i.e., we inhibit rigidity nucleation by rejecting configurations with maximum coordination and then we see if we are able to bias the system to a glassy state in such a way that we simulate long molecular relaxation times. Observe that rejecting configurations that produce stress is the same process of self-organization that was considered by Thorpe *et al.* in order to form stress-free lattices.<sup>15</sup> In that sense, we look if self-organization of rigidity is able to produce a glass transition. This kind of simulation is usually called a biased Monte Carlo simulation.<sup>28</sup>

To study the effect of self-organization, we made the same MC procedure described in the previous section, but with  $N_m$  fixed to the value that gives crystallization ( $N_m = 1500$ ). The only difference with the previous case is that now we reject particle movements that produce a site with maximum coordination.

In Fig. 4, we present the behavior of the inverse of the density ( $\rho^{-1}$ ) as a function of the reduced temperature  $T^* = (\beta \varepsilon_{as})^{-1}$ , with the condition that allows a maximum of four neighbors (cpx4), restricted to equimolar concentration  $\beta \mu_A = \beta \mu_B = -0.4$  (open squares). As the temperature is slowed down, we can observe a continuous decrease in  $\rho^{-1}$ . However, for reduced temperatures lower than 0.30, a jump in  $\rho^{-1}$  is observed when all the configurations are allowed.

184204-4

EVIDENCE OF A GLASS TRANSITION INDUCED BY ...

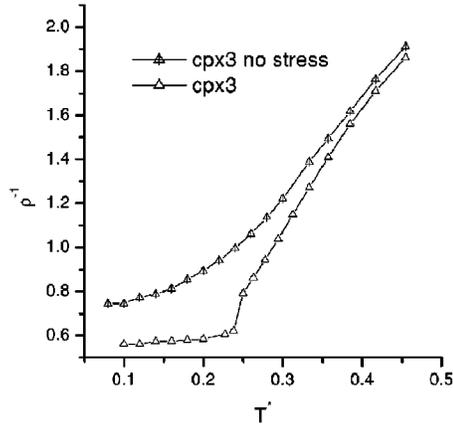


FIG. 5. Inverse of the density ( $\rho^{-1}$ ) as a function of the scaled temperature ( $T^*$ ) for maximum coordination 3 with and without stress (triangles and dashed triangles).

This jump corresponds to the crystalline-like phase transition, as can be argued by the shape of the transition, from an inspection of the configuration obtained, and by the radial distribution function. Due to the fact that it is possible to keep the system without stress, we develop the same simulation as before but rejecting in the simulation every configuration that contains a particle with coordination 4. The results are presented in Fig. 4 with dashed squares. In that case, the system remains as a supercooled fluid. Moreover, the system cannot form a crystal structure as occurs in the simulation in which we allow stress, and thus do not present a usual phase transition; instead a glasslike transition is observed. These results show that self-organization of rigidity is able to produce a glass.

An important remark is that avoiding configurations with maximum coordination is not equivalent to considering a CSM without self-organization but with a lower maximum coordination. For example, in Fig. 4 we plot the results of a simulation without rejection for a CSM that allows maximum coordination 3 (cpx3). As can be seen, the model also presents crystallization.

In Fig. 5, we present the results for the same kind of simulation but for a system that allows maximum coordination 3 (cpx3). As can be seen, the rejection of stressed configurations also leads to a glasslike transition.

Now we turn our interest to the condition of maximum coordination 5 (cpx5), as shown in Fig. 6. As can be seen, in this case the glass transition is produced even when the stressed configurations are not rejected. This fact can be understood in terms of rigidity in the following way: when  $r_{\max}=5$ , it is impossible to have a crystal due to geometric frustration at an equimolar condition  $\beta\mu_A = \beta\mu_B = -0.4$  and  $\chi_5 \leq 1$ . Since the rigidity transition without angular restrictions occurs only when  $\langle r \rangle = 4$ , most of the configurations do not produce stress and the system behaves freely (i.e., we do not need to reject any configuration) as a self-organized sys-

PHYSICAL REVIEW B 66, 184204 (2002)

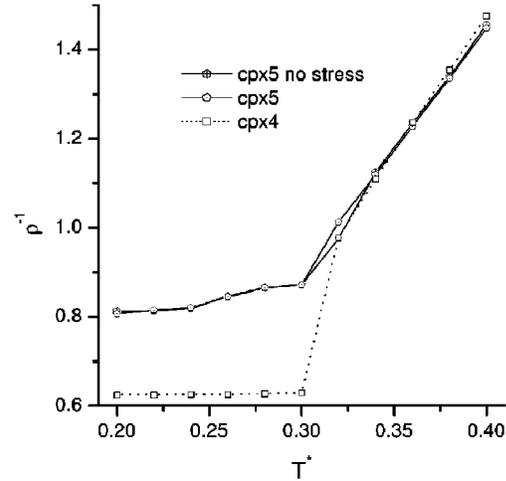


FIG. 6. Inverse of the density ( $\rho^{-1}$ ) as a function of the scaled temperature ( $T^*$ ) for maximum coordination 5 (cpx5) with and without stress (pentagons and dashed pentagons). For comparison purposes, we include a simulation of cpx4 without rejecting configurations (squares).

tem. In this sense, geometric frustration induces self-organization of the system. As a corroboration of this fact, in Fig. 7 we show the number of floppy modes as a function of the average coordination number, using the Maxwell counting. We remark that each coordination corresponds to a certain temperature of the simulation. For example, at high temperatures, all models with different maximum coordination fall in the same line, since in the liquid the probability of

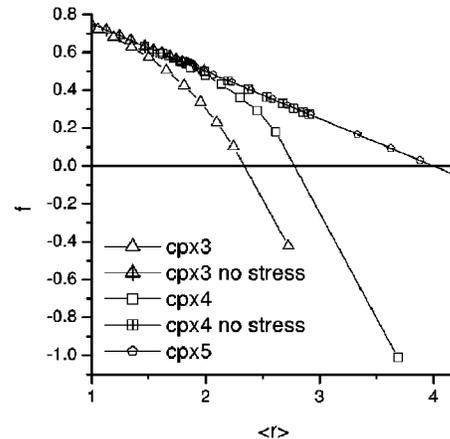


FIG. 7. Number of floppy modes as a function of the coordination number ( $\langle r \rangle$ ) for each of the models with different maximum coordination number.

184204-5

A. HUERTA AND G. G. NAUMIS

PHYSICAL REVIEW B 66, 184204 (2002)

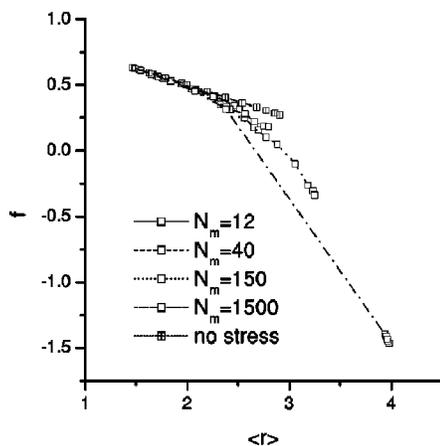


FIG. 8. Number of floppy modes as a function of  $\langle r \rangle$  for several  $N_m$  relaxation times without rejecting any configuration.

nucleation is very low. However, for the cases of cpx5, cpx3, and cpx4 without stress, all simulations fall again in the same line even for low temperatures, since self-organization means that the clusters grow without angular constraints (stress free). When this line is extrapolated to  $f=0$ , we obtain  $\langle r \rangle = 4$ , which is the value for a rigidity transition without angular constraints. If angular constraints are allowed, the simulations for low temperatures falls outside the line determined by self-organization, and the rigidity transition occurs at lower values of  $\langle r \rangle$ . Finally, we can compare these results to the floppy mode counting made for the glass transition using the method of tuning the different relaxation times. In

Fig. 8, we present the number of floppy modes as a function of  $\langle r \rangle$ . As can be seen, when  $N_m$  is high, there is a transition of rigidity due to nucleation, while for low  $N_m$  the system tends to stay in the line of self-organization.

## V. CONCLUSIONS

In this work, we have explored the connection between the self-organization of rigidity and the supercooling of a liquid to form a glass. By considering an associative fluid model, we showed that the competition between two different characteristic times—molecular relaxation and crystallization times—can be modeled using a MC simulation, where the number of cycles between particle and cluster moves is controlled. The results of these simulations suggested that nucleation is avoided during supercooling and produces self-organization in the sense of the rigidity theory. This idea was also tested by making MC simulations but avoiding stressed configurations. As a result, we were able to produce glass transitions using self-organization. In a model (cpx5) with geometrical frustration, this self-organization is provided by geometry, and thus the glass transition occurs without rejecting configurations. All of the results of this article are in agreement with the idea of Phillips that the glass transition is related to rigidity due to the lack of a pathway to crystallization.<sup>27</sup> Many of these facts can also be studied from an energy landscape point of view, as we will show in future works.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by DGAPA UNAM Project No. IN108199 and the supercomputer facilities of the DGSCA-UNAM. A.H. thanks the economic and credit supports given by CONACYT Project No. GO010-E and Ref. 167165.

- <sup>1</sup>P. W. Anderson, *Science* **267**, 1615 (1995).
- <sup>2</sup>J. Jackle, *Rep. Prog. Phys.* **49**, 171 (1986).
- <sup>3</sup>D. Selvanathan, W. J. Bresser, and P. Boolchand, *Phys. Rev. B* **61**, 15 061 (2000).
- <sup>4</sup>M. Tatsumisago, B. L. Halfpap, J. L. Green, S. M. Lindsay, and C. A. Agnelli, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1549 (1990).
- <sup>5</sup>R. Kerner, *Physica B* **215**, 267 (1995).
- <sup>6</sup>R. Kerner and G. G. Naumis, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 1641 (2000).
- <sup>7</sup>A. N. Sreeram, D. R. Swiler, and A. K. Varshneya, *J. Non-Cryst. Solids* **127**, 287 (1991).
- <sup>8</sup>M. Micoulaut and G. G. Naumis, *Europhys. Lett.* **47**, 568 (1999).
- <sup>9</sup>J. C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids* **34**, 153 (1979).
- <sup>10</sup>M. F. Thorpe, *J. Non-Cryst. Solids* **57**, 355 (1983).
- <sup>11</sup>H. He and M. Thorpe, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2107 (1985).
- <sup>12</sup>P. Boolchand, in *Insulating and Semiconducting Glasses* edited by P. Boolchand (World Scientific, Singapore, 2000).
- <sup>13</sup>G. G. Naumis, *Phys. Rev. B* **61**, R9205 (2000).
- <sup>14</sup>P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, *Nature (London)* **410**, 259 (2000).
- <sup>15</sup>M. F. Thorpe, D. J. Jacobs, M. V. Chubynsky, and J. C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 859 (2000).
- <sup>16</sup>P. Boolchand *et al.*, in *Phase Transitions and Self-Organization in Electronic and Molecular Networks*, edited by J. C. Phillips and M. F. Thorpe (Kluwer Academic, Dordrecht, 2001).
- <sup>17</sup>J. C. Phillips, in *Phase Transitions and Self-Organization in Electronic and Molecular Networks*, edited by J. C. Phillips and M. F. Thorpe (Kluwer Academic, New York, 2001).
- <sup>18</sup>Y. Wang, J. Wells, D. G. Georgiev, P. Boolchand, K. Jackson, and M. Micoulaut, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 185503 (2001).
- <sup>19</sup>A. Huerta and G. G. Naumis, *Phys. Lett. A* **299**, 660 (2002).
- <sup>20</sup>G. Biroli and M. Mezard, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 025501 (2002).
- <sup>21</sup>P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids* (Princeton University Press, Princeton, 1996).
- <sup>22</sup>A. Huerta, Yu. Duda, O. Pizio, and D. Wasan, *Mol. Phys.* **96**, 795 (1999); D. Henderson, A. Huerta, O. Pizio, and A. Trokhymchuk, *ibid.* **90**, 571 (1997).
- <sup>23</sup>Yu. V. Kalyuzhnyi, G. Stell, M. L. Llano-Restrepo, W. G. Chapman, and M. F. Holovko, *J. Chem. Phys.* **101**, 7939 (1994).
- <sup>24</sup>M. E. J. Newman and G. T. Barkema, *Monte-Carlo Methods in*

EVIDENCE OF A GLASS TRANSITION INDUCED BY . . .

*PHYSICAL REVIEW B* 66, 184204 (2002)

- Statistical Physics* (Oxford University Press, Oxford, 1999).
- <sup>25</sup>M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- <sup>26</sup>D. S. Corti, P. G. Debenedetti, S. Sastry, and F. H. Stillinger, *Phys. Rev. E* 55, 5522 (1997).

- <sup>27</sup>J. C. Phillips, in *Rigidity Theory and Applications*, edited by J. C. Phillips and P. M. Duxbury (Kluwer Academic, New York, 1999).
- <sup>28</sup>D. Frenkel, *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, New York, 1996).

D.3 A. Huerta y G. G. Naumis, *Physical Review Letters* **90**, 145701 (2003).

**Role of Rigidity in the Fluid-Solid Transition**

Adrián Huerta and Gerardo G. Naumis

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apartado Postal 20-364, 01000, Distrito Federal, Mexico*  
(Received 12 November 2002; published 8 April 2003)

We examine the fluid-solid transition for a hard-disk system. By counting the near neighbors in the average configurations of a grand-canonical Monte Carlo simulation, this enables us to relate the thermodynamical transition with the rigidity theory, since we find that the coordination number in the fluid-solid transition is close to the coordination number predicted by a mean field rigidity theory, due to dynamical jamming of particles, where the contact region between disks is the radial ring outside a disk with a maximum allowed coordination number that is not bigger than six. Using these ideas, we were able to produce a continuous glasslike transition when nucleation of rigidity is suppressed.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.145701

PACS numbers: 64.70.Pf, 05.65.+b, 05.70.-a, 64.60.-i

Although the fluid-solid transition has been studied for many years, it is surprising that even for the simplest systems, like the hard-disk (HD) and sphere models, there are still many unsolved questions [1,2]. For example, it has not yet been determined for the HD system whether the freezing transition is a simple first-order phase change, whether a single higher order transition is involved [1], or whether hexatic domains appear before the transition [3,4]. The simplicity of the HD and sphere models provided the frame for the development of very important theories, namely, the integral equations (like the Ornstein-Zernike) and thermodynamical perturbation theories [5,6], and also the earlier computer simulations on fluids [7] and experimental models [8]. Because of the importance of these simple systems to a wide variety of related applications in the physical and biological sciences (like colloids and biological membranes [9]) and to the development of new theories, many recent studies have been making interesting progress [10]. However, there are some obscure aspects which have not been solved to date, like the complete description of a glass transition in this simple system [11] or the packing of hard-disk and sphere models, for which even the concept of a random close packed structure, considered as the paradigm of amorphous models, has been put in doubt very recently [12], and the concept of *jammed state* has arisen [12]. A system is in a jammed state if all the particles are jammed, in the sense that a sphere or disk cannot be translated while their neighbor contact particles are kept fixed. In fact, a random packing is ill defined [12], because there is always a certain degree of order [13] that can be measured by an orientational order parameter ( $\psi_6$ ). In a different context, i.e., in the study of the difficult problem of the glass transition, in 1979 Phillips [14] proposed that the glass formation was optimized when the number of constraints, given by the number of bonds and angles between them, was equal to the number of freedom degrees given by the dimensionality of the configurational space of the system ( $2N$  in two dimensions and  $3N$  in three dimensions). After this

successful idea, Thorpe [15] refined the concept by showing that if the number of constraints is lower than the degrees of freedom, there are zero frequency vibrational modes called floppy [15,16], and the resulting network is underconstrained or floppy. A transition occurs when the lattice becomes rigid, and at the corresponding chemical composition, the glass is easy to form due to the configurational limbo in which the system sits. The rigidity transition (RT) occurs for a certain average coordination of the lattice, which is universal in the sense that it depends only on the dimensionality of the system. Many important features of this transition have been experimentally observed for chalcogenide glasses [17,18]; however, it has been elusive to understand the effects of rigidity in thermodynamics, and only very recently were some advances made [19]. In this Letter, we show that the RT plays a very important role in the freezing transition, since our results suggest that both occur at the same time, as seen from our computer simulations with HD. Furthermore, here we show that the suppression of rigidity nucleation in the sense of self-organization [20] can inhibit crystallization and produce a glasslike transition, while overconstraints produce crystallization, as was predicted by Phillips [14].

Using a standard Monte Carlo Metropolis algorithm for a grand-canonical ensemble, we performed simulations for a HD system with disk diameter  $\sigma$ . In Fig. 1, with circles we present the inverse of the numerical density ( $\rho^{-1}$ ) as a function of the reduced chemical potential ( $\beta\mu$ ), where  $\beta = 1/kT$ . The results were obtained from equilibrium and productive runs, each averaged over 400 configurations, relaxed by  $4 \times 10^5$  iterations, where the acceptance rate was fixed to oscillate between 20%–30%, in a square box of size  $20\sigma$ . The fluid-solid transition that we obtain is similar to that found by many other authors [2,7]. The obtained solid phase presents hexatic domains, although 2D crystals do not possess long-range translational order [2]; rather, the translational order is quasi-long-ranged, with a density-density correlation function that decays algebraically to

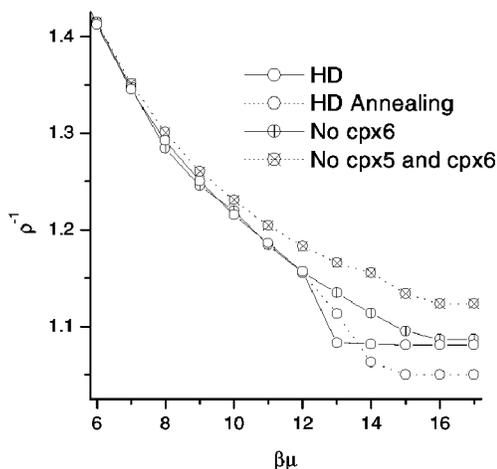


FIG. 1. Inverse of the numerical density versus chemical potential for the HD without (with) annealing, represented by the solid line with circles (dotted line with circles), and by the exclusion of overconstrained configurations of 6 (5) disks, denoted by crosses (dotted line).

zero [21]. However, there is true long-range bond-orientational order in the crystal, while both translational and orientational order are short ranged in the equilibrium fluid. For comparison purposes, in Fig. 1 we also include the obtained results after an annealing process of the solid phase that allows one to obtain higher densities.

During the fluid-solid transition, the free volume is reduced in such a way that disk diffusion becomes nearly impossible in the solid phase. If the free volume is reduced to zero, we expect a jamming of the disks inside hexagons formed by the contact of the six first neighbors, and thus there are not possible movements. For a Monte Carlo or molecular dynamics simulation, one has the problem of how to define the number of disks that are in contact with another, since statistically the probability of having a perfect contact is zero. Usually, to define a neighbor, the criterion is to look at a circular region with a radius given by the minima between the first and second peaks of the radial distribution function ( $g(r)$ ) [2] (that we show from our results in Fig. 2). However, it is clear that if, for example, in the fluid phase we have a disk surrounded by a heptagon formed by seven disks (see inset of Fig. 2), these disks are not able to jam the central one, and thus the definition of the contact region cannot be the same as the region of nearest neighbors. Because of these considerations, it is natural to define the “contact” as those disks that are in a region where the maximal allowed coordination ( $Z_{\max}$ ) is six, i.e., the sector between a circle of radius  $r = \sigma$  defined by an hexagon of disks and a heptagon with radius  $r = \sigma/[2 \sin(2\pi/14)] \approx$

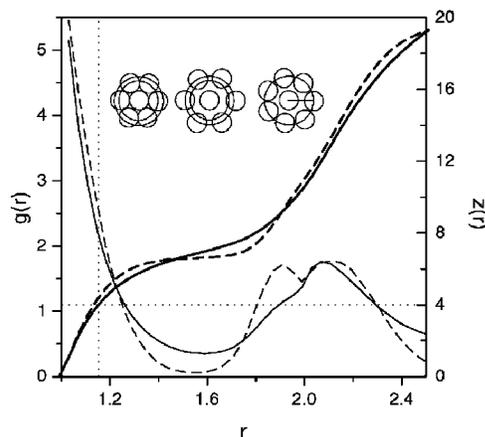


FIG. 2. Radial distribution function (left scale) of the HD system before and after the fluid-solid transition  $\beta\mu = 12, 13$ , shown as thin solid and thin dashed lines, respectively. The corresponding integral of  $g(r)$ , which gives the coordination number for the same chemical potentials, is shown in darker lines (right scale). The inset represents the contact region, as described in the text.

$1.152\sigma$  which is formed by seven disks, where each disk is in contact with two neighbors.

Our main result is related to the following fact. If we obtain the average number of neighbors ( $\langle Z \rangle$ ) by integrating  $g(r)$ , we get that  $\langle Z \rangle$  is close to 4, for  $r \approx 1.15\sigma$  at the fluid-solid transition, as shown in Fig. 2, where the integral of  $g(r)$  at the chemical potentials that are closer to the transition are displayed. The surprise is that  $\langle Z \rangle = 4$  is the value predicted for a RT in a mean field when angular forces are not present [15]. The value  $\langle Z \rangle = 4$  comes from the fact that in 2D there are  $2N$  degrees of freedom, but each time that a bond or contact is formed, a constriction is imposed. In a mean field approximation, the RT is obtained by observing that the  $j$ th site has  $Z_j$  contacts, each contact is shared by two sites, and thus the total number of constraints is  $\sum_j Z_j/2$ . However, if a disk has maximum coordination, the angles between contacts are fixed due to geometrical hindrance, and extra constraints appear [there are  $\sum_j (Z_{\max} - 1)$  angular constraints, where the sum is carried over sites with  $Z = Z_{\max}$ ]. Taking into account these two contributions, the proportion of floppy modes (given by the difference between the number of freedom degrees minus the number of constraints, normalized to  $2N$ ) is

$$f = 1 - \frac{\langle Z \rangle}{4} - \frac{(Z_{\max} - 1)}{2} \chi_{Z_{\max}}, \quad (1)$$

where it was used that  $\sum_j Z_j/N$  is the average coordination number, and  $\chi_{Z_{\max}}$  is the fraction of disks with maximal coordination. If this last fraction is very low, as is the

case of the present system before the thermodynamical transition, the RT occurs when  $f = 0$ , and thus  $\langle Z \rangle = 4$ . The present result suggests that a RT occurs at the thermodynamical transition due to overconstraint of the system, as is seen in Fig. 3, where the number of floppy modes, obtained from the numerical data and Eq. (1), crosses the line  $f = 0$  at the thermodynamical transition. Notice that after the transition,  $f$  is negative due to the fact that the system is overconstrained, and Eq. (1) still can be used if we define a new quantity, the hardness ( $h$ ), as  $h = -f$  where  $h$  now gives the fraction of overconstraints. We can understand the value  $\langle Z \rangle = 4$  as a dynamical jamming transition (dynamical because contacts are within certain limits) or as a sort of cage effect [22,23], since to jam or to put in a cage a disk, at least four disks are needed. Notice that a disk can be jammed with only three disks, however, there is only one configuration in which this is possible, an equilateral triangle, and the statistical weight of this possibility is nearly zero. With four disks the situation is the inverse; there is only one configuration which is not able to produce jamming.

To further discuss this point, in Fig. 4 we show the evolution of  $\langle Z \rangle$  with respect to the chemical potential, now using the idea of defining the contact region as  $\sigma \leq r < 1.15\sigma$ . As is clearly seen, there is a jump at the fluid-solid transition and  $\langle Z \rangle$  cross the value 4 near the transition.

Once the connection between rigidity and the thermodynamical phase transition is revealed, one is led to ask if it is possible to inhibit the thermodynamical transition by avoiding the development of an overconstrained lattice. This can be done if nucleation of rigidity is forbidden, in

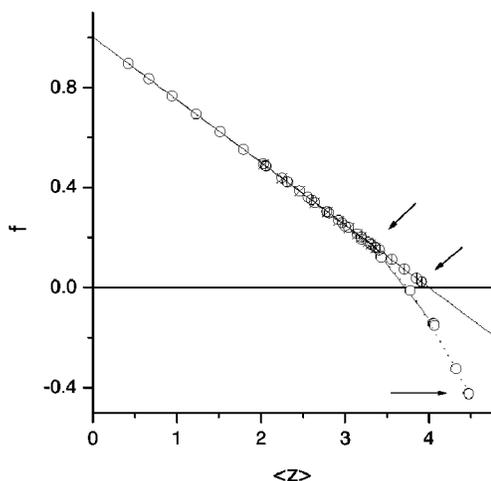


FIG. 3. Number of floppy modes calculated from Eq. (1), using the same symbols described in Fig. 1.

145701-3

the same spirit of the self-organization of rigidity, as was proposed very recently by Thorpe *et al.* [20], and experimentally confirmed by the group of Boolchand [17,18].

This inhibition can be achieved by including in the potential a term that depends on the number of neighbors in the contact region. The potential is built in such a way that a disk cannot move inside the contact region if the number of disks already present in that region is five. In that way, nucleation of six disks around a disk is not permitted, since they give extra constraints that overconstrain the system. A similar biased simulation can be done by avoiding five disks in the contact region. Notice that a model with this kind of potential, but in the context of lattice systems, has been considered [24] as a possible source for a glass transition. In Fig. 1 we present the results of avoiding constraints in the lattice by rejecting configurations with six and five disks in the contact region. As can be seen, the phase transition is avoided and a transition that is glasslike occurs. This graph can be compared with the corresponding evolutions of  $\langle Z \rangle$  as a function of the chemical potential (Fig. 4), where the rigidity transition is clearly avoided, since the line  $\langle Z \rangle = 4$  is not crossed, and as a result, supercooling is possible. Furthermore, when the nucleation of rigidity is avoided, all the systems fall in the line  $f(\langle Z \rangle) = 1 - (\langle Z \rangle/4)$  (see Fig. 3), which, in fact, is the line defined by self-organization of rigidity [20].

An interesting confirmation of the glassy nature of the solid, is the distribution of volume in each of the Voronoi

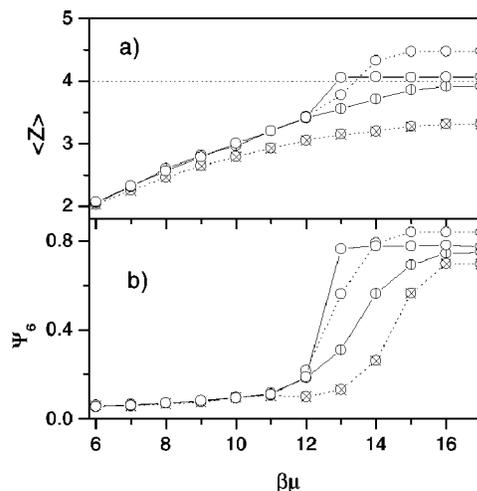


FIG. 4. (a) Average coordination versus chemical potential; the neighbors were determined using the contact region criteria. (b) Order parameter as a function of the chemical potential calculated using Voronoi polygons to define the neighbors. The symbol code is the same used in Fig. 1.

145701-3

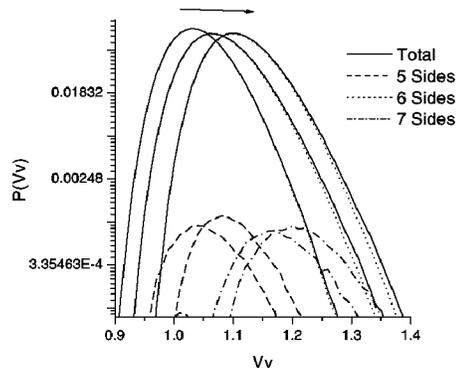


FIG. 5. Voronoi volume distribution when the solid is already formed ( $\beta\mu = 16$ ); we can observe an increment of the total Voronoi volume (solid lines) as we decrease the stress in the system (arrow). The left, middle, and right curves correspond to HD without rejecting any configuration, rejecting maximal coordination 6, and rejecting maximal coordination 6 and 5, respectively. The increase in the free volume is paid by the corresponding increase in defects (5 and 7 sides Voronoi polygons). For the case of the pure HD with annealing, no defects are observed, while if we reject configurations of 6 disks (6 and 5 disks), the middle (right) set of curves is obtained.

polygons ( $P(V_V)$ ), presented in Fig. 5. In the fluid to solid phase transition, all the pentagons and heptagons that were present in the fluid disappear at the transition, while for the case of the inhibition of rigidity nucleation, there are pentagons and heptagons that are frozen in. Notice that there is a relation between the average volume and the rigidity of the lattice, since for maximal rigidity the volume is smaller, and the contrary is true for less rigidity, as shown by the arrow in Fig. 5 (each of these configurations is also indicated with arrows in the corresponding plot of the floppy modes). The relation between Voronoi volume and rigidity conduces to a dynamical jamming, which is reflected in the order parameter  $\psi_6$ , shown in Fig. 4(b), defined as  $\psi_6 = \sum_k \sum_j \exp(6i\theta_{kj}) / N_{\text{Bonds}}$  where  $\theta_{kj}$  is the angle between two neighbors  $k$  and  $j$ , now obtained from the Voronoi polygons,  $N_{\text{Bonds}}$  is the total number of bonds, and the sum is carried over all pairs of disks. For the case of the usual fluid-solid transition, we find the same results reported in Ref. [2]. Notice that the maximum value is not 1 due to the size of fluctuations in 2D, as was said previously.

In conclusion, we have found that there is an intimate connection between rigidity and the fluid-solid transition in a hard-disk system. By avoiding nucleation of rigidity, in the sense of self-organization, we were able to produce a glasslike transition.

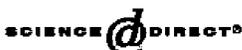
We thank Denis Boyer for enlightening discussions, and we acknowledge the financial support from

CONACyT, DGAPA-UNAM Projects No. IN-108199 and No. IN108502-3, and DGSCA supercomputing facilities.

- [1] A. R. Kansai, T. M. Truskett, and S. Torquato, *J. Chem. Phys.* **113**, 4844 (2000).
- [2] H. Weber, D. Marx, and K. Binder, *Phys. Rev. B* **51**, 14 636 (1995).
- [3] T. M. Truskett, S. Torquato, S. Sastry, P. G. Debenedetti, and F. H. Stillinger, *Phys. Rev. E* **58**, 3083 (1998).
- [4] D. K. Stillinger, F. H. Stillinger, S. Torquato, T. M. Truskett, and P. G. Debenedetti, *J. Stat. Phys.* **100**, 49 (2000).
- [5] J. P. Boon and S. Yip, *Molecular Hydrodynamics* (Dover Publications Inc., New York, 1991); D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper and Row, New York, 1976).
- [6] A. Huerta, Y. Duda, O. Pizio, and D. Wasan, *Mol. Phys.* **96**, 795 (1999); D. Henderson, A. Huerta, O. Pizio, and A. Trokhymchuk, *Mol. Phys.* **90**, 571 (1997).
- [7] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *Phys. Rev.* **127**, 359 (1962); M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Fluids* (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [8] A. Bonissent, P. Pieranski, and Pawel Pieranski, *Philos. Mag. A* **50**, 57 (1984).
- [9] W. C. K. Poon, in *Soft and Fragile Matter*, edited by M. E. Cates and M. R. Evans (Institute of Physics Publishing Co., London, 2001).
- [10] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, *Nature (London)* **410**, 259 (2001).
- [11] R. K. Bowles and R. J. Speedy, *Physica (Amsterdam)* **262A**, 76 (1999).
- [12] S. Torquato, T. M. Truskett, and P. G. Debenedetti, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2064 (2000).
- [13] T. M. Truskett, S. Torquato, and P. G. Debenedetti, *Phys. Rev. E* **62**, 993 (2000); A. R. Kansal, T. M. Truskett, and S. Torquato, *J. Chem. Phys.* **113**, 4844 (2000).
- [14] J. C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids* **34**, 153 (1979).
- [15] M. F. Thorpe, *J. Non-Cryst. Solids* **57**, 355 (1983).
- [16] H. He and M. F. Thorpe, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2107 (1985).
- [17] P. Boolchand, W. J. Bresser, D. G. Georgiev, Y. Wang, and J. Wells, in *Phase Transitions And Self-Organization in Electronic and Molecular Networks*, edited by J. C. Phillips and M. F. Thorpe (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001).
- [18] Y. Wang, J. Wells, D. G. Georgiev, P. Boolchand, K. Jackson, and M. Micoulaut, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 185503 (2001).
- [19] G. G. Naumis, *Phys. Rev. B* **61**, R9205 (2000).
- [20] M. F. Thorpe, D. J. Jacobs, M. V. Chubynsky, and J. C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 859 (2000).
- [21] N. D. Mermin, *Phys. Rev.* **176**, 250 (1968).
- [22] T. B. Schröder, S. Sastry, J. C. Dyre, and S. C. Glotzer (to be published).
- [23] L. E. Silbert, D. Ertas, G. S. Grest, T. C. Halsey, and D. Levine, *Phys. Rev. E* **65**, 051307 (2002).
- [24] G. Biroli and M. Mezard, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 025501 (2002).

**D.4 A. Huerta y G. G. Naumis, *J. Non-Cryst. Solids*, aceptado (2003).**

## ARTICLE IN PRESS

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

Journal of Non-Crystalline Solids xxx (2003) xxx–xxx

JOURNAL OF  
NON-CRYSTALLINE SOLIDS[www.elsevier.com/locate/jnoncrsol](http://www.elsevier.com/locate/jnoncrsol)

## Rigidity aspects of the glass transition

A. Huerta, G.G. Naumis \*

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apartado Postal 20-364, 01000 México, DF, Mexico*

## Abstract

By using a model for an associative fluid, we perform Monte-Carlo simulations to observe that at the glass transition, there is also an underlying rigidity transition. This last transition occurs very close to the value predicted by a mean-field theory and serves as an starting point to determine the effects of rigidity in the glass transition temperature.

© 2003 Published by Elsevier B.V.

IDT: R180; F210; G200

PACS: 64.70.Pf, 64.60.-i; 05.70.-a

## 1. Introduction

Crystallization is not the only possible outcome of supercooling a liquid. If the speed of cooling is fast enough, a disordered solid is formed at a certain temperature. This process is known as the glass transition (GT), and still poses many challenging problems in solid state physics [1] since the time-dependent nature of the GT [2] means that the GT is not a true phase transition [3]. The chemical composition is fundamental to determine the minimum speed of cooling and the temperature where it occurs (called  $T_g$ ). This GT temperature can be raised or lowered by adding impurities [4], and the fragility of the glass can be changed from strong to fragile [5]. In 1979, Phillips proposed a relationship between the rigidity of the glassy network and the ability to form a glass [6], ob-

tained from the speed of cooling, that was further refined by relating the elastic properties with rigidity [7]. By considering the covalent bonding as a mechanical constraint, the ease of glass formation is then related with the proportion of available degrees of freedom and the number of constraints. When the glass has an average atom coordination  $\langle\langle r \rangle\rangle$  below 2.4 in three dimensions (3D), there are zero frequency vibrational modes called floppy [7]. This theory has been successful in explaining general qualitative features of GT, and many experiments confirmed the validity of the theory [4], but not so much effort has been done to test the theory in a quantitative way and more importantly, and only very recently the effects on the thermodynamics has been considered [8]. In this work, we explore the relationship between the GT thermodynamics and the rigidity theory by performing Monte-Carlo simulations (MC) for a simple model fluid.

\* Corresponding author. Tel.: +52-55 6225174; fax: +52-56 161535/56 225008.

E-mail address: [naumis@fisica.unam.mx](mailto:naumis@fisica.unam.mx) (G.G. Naumis).

## ARTICLE IN PRESS

2

A. Huerta, G.G. Naumis / Journal of Non-Crystalline Solids xxx (2003) xxx-xxx

## 49 2. Model and simulations

50 We use the Cummings–Stell model of a two  
51 component system [9,10] (A and B) of associating  
52 disks in 2D, where the number density of each  
53 component is the same, i.e.  $\rho_A = \rho_B = 0.5\rho$ . The  
54 particles interact via a potential permitting core  
55 interpenetration of A and B disks, so the bond  
56 length  $L$  is less than the core diameter  $\sigma$  (here we  
57 take  $\sigma = 1$ ). The interactions are given as follows:

$$U_{ij}(R) = U_{ij}^{hd}(R) + (1 - \delta_{ij})U_{as}(R),$$

$$U_{AA}^{hd}(R) = U_{BB}^{hd}(R) = \begin{cases} \infty & R < 1, \\ 0 & R > 1, \end{cases}$$

$$U_{AB}^{hd}(R) = U_{BA}^{hd}(R) = \begin{cases} \infty & R < L - 0.5w, \\ D & L - 0.5w < R < 1, \\ 0 & R > 1, \end{cases}$$

$$U_{as}(R) = \begin{cases} 0 & R < L - 0.5w, \\ -\epsilon_{as} - D & L - 0.5w < R < L + 0.5w, \\ 0 & R > L + 0.5w, \end{cases}$$

62 where  $i$  and  $j$  stand for the species of the particles  
63 (A and B),  $R$  is the separation between centers,  $L$  is  
64 the bonding distance, and  $w$  is the width of the  
65 attractive intracore square well. The model allows  
66 the formation of dimer species, chains, and vul-  
67 canization with fixed maximum coordination  
68 number, by tuning  $L$  with values close to the di-  
69 ameter of the particles. To fix a maximum coordi-  
70 nation number ( $r_{max}$ ), we take  $D \rightarrow \infty$ . Then we  
71 applied a Metropolis MC in the isobaric–isother-  
72 mal ensemble (NPT), but allowing a quite long  
73 thermal equilibrium keeping the volume fixed  
74 (NVT ensemble) between successive changes of  
75 volume in the NPT procedure. The MC step of the  
76 NPT cycle was used as a time parameter [11].  
77 Starting from a fluid, the temperature was slowed  
78 down every certain MC steps of the NPT loop for  
79 fixed NVT steps, and we obtained the volume ( $V$ )  
80 as a function of the scaled temperature,  
81 ( $T^* = kT/\epsilon_{as}$ ) for the potential condition that al-  
82 lows  $r_{max} = 3$  (cpx3). The results show a charac-  
83 teristic GT (see inset in Fig. 1). We confirmed this  
84 GT by looking at the jump in the specific heat, the

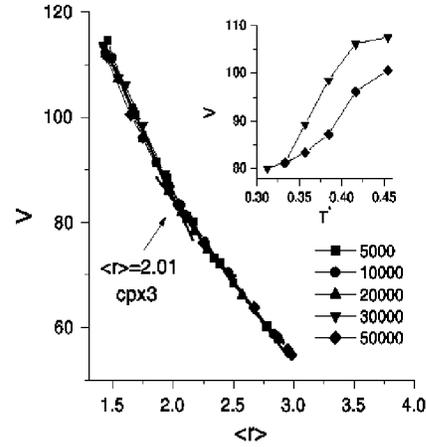


Fig. 1. Dependence of the volume as a function of the average coordination number for models with maximum coordination 3 (cpx3) for the indicated MC steps. Inset:  $V$  versus  $T^*$  for different cooling rates.

radial distribution function and a direct inspection 85  
of the structures. In Fig. 1 we present the results 86  
from these simulations, but instead of plotting  $V$  87  
as a function of  $T^*$ , we show  $V$  as versus the av- 88  
erage coordination number, defined as, 89  
 $\langle r \rangle = \sum_r r x_r$ , where  $x_r$  is the fraction of particles 90  
that are bonded with coordination  $r$ . The volume 91  
follows an isocoordination rule (see Fig. 1), in the 92  
sense that is a universal function of  $\langle r \rangle$  for different 93  
cooling rates. Fig. 1 shows a clear transition in the 94  
slope that occurs at the critical value  $\langle r \rangle = 2.01$ , 95  
obtained by fitting two straight lines. This point 96  
also corresponds to the GT observed in the volume 97  
and specific heat. The value 2.01 suggests a connec- 98  
tion with rigidity, since within this theory, the 99  
ability for making a glass is optimized when the 100  
number of freedom degrees, in this case  $2N$ , where 101  
 $N$  is the number of particles, is equal to the num- 102  
ber of mechanical constraints ( $N_c$ ) that are given 103  
by the bond length and angles between bonds. 104  
These two numbers allow to calculate the fraction 105  
of floppy modes ( $f$ ) in a mean-field approxima- 106  
tion, known as the Maxwell counting that goes as 107  
follows: each of the  $r$  bonds in a site of coordi- 108  
nation  $r$  is shared by two sites, there are  $r/2$  con- 109

## ARTICLE IN PRESS

A. Huerta, G.G. Naumis / Journal of Non-Crystalline Solids xxx (2003) xxx-xxx

3

110 straints. If the angles are also rigid, in 2D there are  
111  $(r-1)$  constraints, that gives

$$f = \frac{2N - N_c}{2N} = 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{\langle r \rangle}{2} + \sum_r (r-1)x_r \right),$$

113 where the last term corresponds to the angular  
114 constraints. A rigidity transition (RT) occurs when  
115  $f = 0$ . In 2D, this gives  $\langle r \rangle = 2.0$  if angular con-  
116 straints are considered, and  $\langle r \rangle = 4.0$  if the angular  
117 restoring forces are not strong. Although the value  
118  $\langle r \rangle$  is very close to the one obtained from our MC  
119 simulations, care must be taken because in the  
120 Cummings-Stell model, the rigidity transition is  
121 complicated due to the fact that the angular con-  
122 straints are only produced by geometrical hin-  
123 drance. In the case of  $r_{\max} = 3$ , this means that  
124 only sites with coordination 2 and 3 have a con-  
125 tribution to angular constraints. To obtain the  
126 fraction of floppy modes in our MC simulation, we  
127 used the mean-field approximation given by  $f$ . The  
128 contributions  $x_r$  were found directly from the  
129 concentrations of sites with coordination 2 and 3  
130 given by the MC simulations. The obtained value  
131 for  $f = 0$  is  $\langle r \rangle = 1.99$ , in close agreement with the  
132 GT. In order to check the validity of this result, we  
133 performed calculations in a system that allows  
134  $r_{\max} = 4$  and similar results were found. If the al-  
135 lowed  $r_{\max}$  is higher, rigidity can arise even if the  
136 particles are not bonded, due to jamming. For  
137 example, when  $D \rightarrow \infty$  and  $U_w(r) \rightarrow 0$ , we get a  
138 one component hard-disk system (HDS). Here  
139 there is no rigidity due to association, and a glass  
140 transition is difficult to observe because the system  
141 crystallize. However, the rigidity comes from the  
142 contact between dynamical jammed disks. To  
143 clarify this point, we made calculations in a MC  
144 grand-canonical ensemble. The problem is how to  
145 define a contact in a MC. However, seven disks in  
146 an heptagon are not able to jam a central disk, and  
147 this defines a circular contact region around a disk  
148 delimited by an hexagon (with radius  $R = \sigma$ ) and  
149 an heptagon ( $R = \sigma/2\pi \sin(2\pi/14)$ ). Using this  
150 idea, we found that the fluid-solid phase transition  
151 occurs at  $\langle r \rangle = 4$ , which is the same value pre-  
152 dicted at the RT. By imposing the condition of not

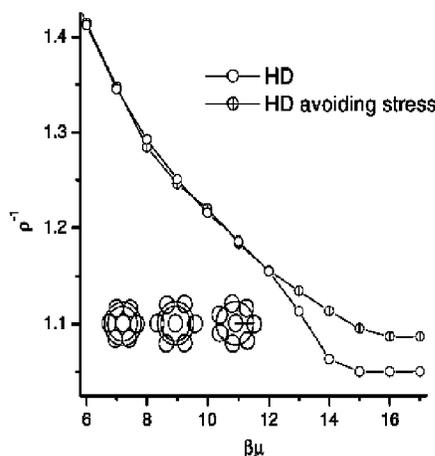


Fig. 2. The inverse of the numerical density as a function of the chemical potential for hard-disk system with and without of stress as indicated. The inset shows a schematic representation of the contact region.

allowing more than six particles in the contact 153  
region, we produced a glass transition (Fig. 2). 154

## 3. Conclusions

155

We have observed, from our MC simulations 156  
on an associative fluid, that rigidity plays an im- 157  
portant role in the GT and also for the freezing in 158  
a HDS. Also, the present calculations suggest that 159  
the structural relaxation time increases at the RT, 160  
due to particle jamming, controlling from the 161  
molecular point of view  $T_g$ . Nevertheless, in a 162  
particular material, the value of  $\langle r \rangle$  at the RT de- 163  
pend on the chemical structure, since the con- 164  
straints can be broken according to the energy 165  
involved in a particular kind of bond. 166

## Acknowledgements

167

This work was supported by DGAPA-UNAM 168  
project IN108502-3, and the supercomputer facil- 169  
ities at DGSCA-UNAM. A.H. thanks CONACyT 170  
scholarship. 171

## ARTICLE IN PRESS

4

*A. Huerta, G.G. Naumis / Journal of Non-Crystalline Solids xxx (2003) xxx–xxx*

- |     |  |  |     |
|-----|--|--|-----|
| 172 | <b>References</b>  | [6] J.C. Phillips, <i>J. Non-Cryst. Solids</i> 34 (1979) 153.  | 181 |
| 173 | [1] P.W. Anderson, <i>Science</i> 267 (1995) 1615.                                   | [7] M.F. Thorpe, <i>J. Non-Cryst. Solids</i> 57 (1983) 355.  | 182 |
| 174 | [2] J. Jackle, <i>Rep. Prog. Phys.</i> 49 (1986) 171.                                | [8] G.G. Naumis, <i>Phys. Rev. B</i> 61 (2000) R92605.   | 183 |
| 175 | [3] S.R. Elliot, <i>Physics of Amorphous Materials</i> , Wiley, New York, 1998.      | [9] P.T. Cummings, G. Stell, <i>Mol. Phys.</i> 51 (1984) 253.  | 184 |
| 176 | [4] D. Selvanathan, W.J. Bresser, P. Bookchand, <i>Phys. Rev. B</i> 61 (2000) 15061. | [10] A. Huerta, Yu. Duda, O. Pizio, D. Wasan, <i>Mol. Phys.</i> 96 (1999) 795.                                 | 185 |
| 177 | [5] R. Kerner, G.G. Naumis, <i>J. Phys.: Condens. Matter</i> 12 (2000) 1641.         | [11] M.E.J. Newman, G.T. Barkema, <i>Monte Carlo Methods in Statistical Physics</i> , Oxford University, 1999. | 186 |
| 178 |  |  | 187 |
| 179 |  |  | 188 |
| 180 |  |  |     |

- D.5 A. Huerta, G. G. Naumis, D. Wasan, D. Henderson y A. Trokhymchuck, *J. Chem. Phys.*, aceptado (2003).

### Attraction-driven disorder in a hard-core colloidal monolayer

Adrian Huerta<sup>1</sup>, Gerardo G. Naumis<sup>1</sup>, Darsh T. Wasan<sup>2</sup>, Douglas Henderson<sup>3</sup> and Andriy Trokhymchuk<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,  
Apartado Postal 20-364, DF 01000, Mexico*

<sup>2</sup>*Department of Chemical and Environmental Engineering, Illinois  
Institute of Technology, Chicago, IL 60616, USA*

<sup>3</sup>*Department of Chemistry and Biochemistry, Brigham Young University,  
Provo, UT 84602, USA*

<sup>4</sup>*Institute for Condensed Matter Physics, National Academy of Sciences,  
Lviv, 76011, Ukraine  
(August 26, 2003)*

Monte Carlo simulation techniques were employed to explore the effect of short-range attraction on the orientational ordering in a two-dimensional assembly of monodisperse spherical particles. We find that if the range of attraction is approximately 15% of the particle diameter, the dense fluid shows the same ordering behavior as a similar fluid composed of purely repulsive hard spheres. Fluids with a larger attraction range show an enhanced tendency to crystallization, while disorder occurs for shorter ranges. A possible link with the existence of "repulsive" and "attractive" states in dense colloidal systems is discussed.

64.70.Pf, 64.60.-i, 05.70.-a, 05.65.+b

During the past few decades, systems composed of hard-core particles (platelets, spheres, rods) have been the subject of continuous and intense research [1–6]. Such stable interest is a recognition of an outstanding role played by hard-core models in many different areas of materials and basic science, including nanostructured and granular materials [1,2], fundamental problems of self-organization and phase transitions [3,4], random close packing [5], etc. One of the earliest applications of hard-core (HC) particles concerns colloids [6]. Recently, there has been renewed interest in HC modelling of colloidal matter, due to the peculiar sensitivity of the coexistence properties as a function of the range of effective attraction experienced by particles when a nonadsorbing polymer is added [7–9]. The range of this attraction is associated with the radius of gyration of the polymer and can be varied in practice by changing the size of the polymer. If the range of attraction is comparatively long with respect to the colloid particle diameter ( $\sigma$ ), colloids can exist in all three phases [6], analogous to an atomic substance, although a system of purely repulsive HC particles does not show the liquid phase [6]. As the range of induced attraction decreases, the triple-point is approached and, when the range becomes less than about 30% of  $\sigma$ , the colloidal liquid phase disappears, and again, similarly to repulsive HC colloids, only a stable colloidal fluid phase remains [7]. The question is: how different are these "repulsive" (no polymer added) and "attractive" (with short polymer added) equilibrium

colloidal fluids? Since when compressed, both fluids undergo a transition, first to a metastable (glassy) phase and then to a stable colloidal crystal phase, the answer to the question could be vital in understanding the nature of the "repulsive" and "attractive" glassy and solid states in a dense colloidal matter [10,11].

To tackle this question, we performed a computer simulation study of equilibrium-fluid states in dense colloidal systems, just before the transition to a metastable-fluid state. In particular, we explored the effects of the induced attraction range between particles on the particle coordination and ordering in a two-dimensional (2D) colloidal fluid. To mimic the colloid/polymer mixture, a model with an effective square-well (SW) attraction was used. So far, to our best knowledge, it is believed that a 2D system of monodisperse spherical particles whose interaction has an attractive part, should possess a higher degree of order than a system with a purely repulsive interaction [4]. In this letter, we show that the results obtained for the SW model with a different range of attraction are far from obvious. Starting with an attraction range of 30% of  $\sigma$ , we find that by turning on the attractive interaction, the degree of order is improved compared to what is observed for an unperturbed HC fluid. As the attraction well shrinks, the former effect becomes weaker and for an attraction range of approximately 15% of  $\sigma$ , both repulsive HC and attractive SW fluids show the same ordering behavior. Reducing the attraction range further leads to the opposite trend: the colloidal monolayer results in a loss (melting) of particle coordination.

To be specific, our study deals with a collection of  $N$  spherical colloidal particles of diameter  $\sigma$  spread into a monolayer of area  $S$ , with packing fraction  $\phi = N\pi\sigma^2/4S$ . Since the spheres are confined to move in a plane, we can consider the colloidal particles as hard disks. Then, to characterize the colloid-colloid attraction we introduce the SW potential which is superimposed on a HC repulsion as follows:

$$\begin{aligned} u(r) &= \infty, & r < \sigma, \\ &= -\epsilon, & \sigma \leq r < \sigma + \delta, \\ &= 0, & r \geq \sigma + \delta, \end{aligned} \quad (1)$$

where  $\epsilon$  denotes the attractive well depth, and  $\delta$  its width, *i.e.*, the characteristic attraction ring outside the repulsive core. Without loss of generality, we assume  $\sigma = 1$  in the rest of the letter. We have carried out a series of canonical and grand canonical Monte Carlo computer simulations for purely repulsive HC disks and disks with an attractive SW interaction. A square simulation cell with periodic boundary conditions and length side  $L = 20$  for both ensembles was employed. A standard Metropolis algorithm was applied to obtain the ensemble averages of the dense equilibrium fluid. The results from the simulation runs were equilibrated for at least  $2 \times 10^7$  iterative steps. The productive runs were averaged at least over 600 configurations, each relaxed by  $10^5$  iterations. The acceptance rate was fixed between 20 and 30%.

Order within a monolayer formed from identical particles can take the form of translational and/or bond-orientational order. Translational order can be studied through the radial distribution function and is not an issue of the present letter [5]. A quantitative measure of bond-orientational (hexagonal) order is provided by the so-called "global" bond-orientational order parameter,  $\psi_6$ , that was evaluated during the simulation runs using the following definition [5],

$$\psi_6 = \left| \frac{1}{N_{\text{nn}}} \sum_{jk} e^{i6\theta_{jk}} \right|$$

where  $j$  runs over all disks in the system,  $k$  runs over all "geometric" nearest neighbors (nn) of disk  $j$ , each obtained through the Voronoi analysis [4], and  $N_{\text{nn}}$  is the total number of such nearest neighbors in the system. The angle  $\theta_{jk}$  is defined between some fixed reference axis in the system and the vectors ("bonds") connecting nearest neighbors  $j$  and  $k$ . Figure 1 displays the  $\psi_6$  profile versus particle packing  $\phi$  for the HC and SW fluids. In the case of the HC fluid, which is the natural reference system in our study, the relationship between the orientational order and density seems to be well understood in the literature [4]. The data obtained for a HC system in our study, displayed in Fig. 1, show that the fluid-solid transition in the reference HC fluid is similar to that found by other authors [4].

The main result of this letter follows from the evolution of  $\psi_6$  as we gradually change the range of the attractive interaction, from  $\delta = 0.30$  to 0.05, at a fixed attraction strength determined by the reduced parameter  $T^* = kT/\epsilon = 1.5$ , that is well above the 2D coexistence line [9]. As seen from Fig. 1, depending on the range of attraction  $\delta$ , we found three different types of behavior of the orientational order parameter in a dense SW fluid ( $\psi_6^{\text{SW}}$ ), when compared to the reference HC fluid ( $\psi_6^{\text{HC}}$ ). First, turning on the attractive interaction with a range  $\delta = 0.30$ , leads to a significant increase of  $\psi_6^{\text{SW}}$  nearly the freezing boundary of the reference HC fluid:  $\psi_6^{\text{SW}}$  exhibits a magnitude which is comparable to that of

$\psi_6^{\text{HC}}$  in a crystalline phase. Second, reducing the range of attraction ( $\delta = 0.20$ ) causes  $\psi_6^{\text{SW}}$  to decrease, and when  $\delta = 0.15$ , the orientational order practically follows the same behavior as the one observed for a HC fluid. Third, when  $\delta$  is further reduced ( $\delta = 0.10$  and 0.05),  $\psi_6^{\text{SW}}$  continues to decrease, assuming values that are lower than those observed for  $\psi_6^{\text{HC}}$  at the same densities. The inset of Fig. 1 presents the bond-orientational order parameter versus the range of attraction for the SW fluid at the fixed packing  $\phi = 0.697$ , *i.e.*, near the freezing point of the HC fluid. The plot shows that the dense SW fluid with  $\delta = 0.30$ , exhibits a very high degree of hexagonal ordering. As the range of induced attraction decreases, the attractive SW fluid loses its "global" sixfold coordination, and when the attraction range becomes extremely short,  $\delta = 0.05$ , the SW fluid shows a very low "global" hexagonal order. It is worthwhile mentioning that the HC fluid with no attraction, does not represent the limiting case  $\delta \rightarrow 0$ , but marks a crossover between two types of attractive SW fluids: one that prefers the strong hexagonal (crystalline) ordering and another that exhibits a very low hexagonal coordination (a glass-forming fluid). This crossover occurs at an attraction range of the order of 0.15. Notice that the existence of two distinct 3D colloidal fluids in an attraction range equivalent to  $0.30 > \delta > 0.05$  has been predicted by Tejero *et al.* [7]. By means of a perturbation theory analysis, these authors have shown that in such attraction range there are two different types of phase diagrams: the first with only one stable fluid-solid transition (with metastable fluid-fluid and solid-solid coexistence), while the second is characterized by a solid-solid transition with a critical point and a solid-solid-fluid triple point. Based on the results of our study, we can speculate that the first type of the phase diagram in a 2D fluid is associated with an attraction range  $\delta > 0.15$ , while second will occur if  $\delta < 0.15$ . Partially, this is already confirmed by computer simulations [9], where both 3D and 2D solid-solid transition has been found and both occur if the width of the attractive well is less than  $0.07\sigma$ .

So far, we have analyzed the ordering phenomena in an attractive SW fluids with different attraction ranges, but at the same attraction strength. Figure 2 shows  $\psi_6$  versus  $\phi$  at lower reduced temperatures ( $T^* = 1$ ) and higher ( $T^* = 2.0$ ) than those discussed in Fig. 1. By decreasing the attraction strength, as expected, the SW fluid, irrespective of the range of the attraction, shows a tendency to approach the thermodynamic state of the unperturbed HC fluid. However, this occurs in two different ways: (i) for  $\delta = 0.30$ , this is accompanied by a decrease of  $\psi_6$ , that is consistent with a melting of ordered domains, similar to what occurs in a simple (argon-like) fluid; (ii) for  $\delta = 0.05$ , this is accompanied by an increase of  $\psi_6$ , *i.e.*, the attractive fluid becomes more ordered when the strength of attraction diminishes, in apparent contradiction with intuition. On the other hand, as the attraction strength increases, for both SW fluids, the orientational order parameter assumes values that

move away from the ones observed in the reference HC fluid: for fluid with  $\delta = 0.30$ ,  $\psi_6$  continues to increase indicating a smooth expansion of the region with sixfold coordination to the lower densities; for the fluid with  $\delta = 0.05$ , the quantitative changes are not so apparent, although the tendency to decrease  $\psi_6$  persists. The inset of Fig. 2 shows histograms of the fraction of particles that belong to five-, six- and sevenfold coordination Voronoi polygons, at  $\phi = 0.697$  and  $T^* = 1.0$ . One can clearly see the qualitative difference in the particle coordination between monolayers formed from SW fluids with attraction ranges that are larger ( $\delta = 0.3$ ), and shorter ( $\delta = 0.05$ ) than the crossover range  $\delta \approx 0.15$ . At larger ranges, almost all of the polygons are already hexagons, *i.e.*, nearly all particles are six-coordinated and the number of defects (particles not having six neighbors) is very small. In contrast, in a monolayer formed from a SW fluid with a shorter attraction range, about 30% of the particles are involved into odd-fold (pentagons and heptagons) configurations. The reference fluid of purely repulsive HC particles and SW fluid with  $\delta = 0.15$  are somewhere in between, and underline their similarities by having about 20% of the particles that belong to defects.

The corresponding sequences of the defect maps, and individual particle trajectories for the conditions discussed in the previous paragraph, are shown in Fig. 3. A structural analysis reveals that the monolayer formed when  $\delta = 0.30$  is nearly defect free and crystalline domains are already present; very few defects occur in the form of isolated or closely bound pairs. As the attraction range is reduced, the defect structure becomes more complicated involving chains for  $\delta = 0.15$ , and grain boundaries and defect clusters for  $\delta = 0.05$ . What we observe is a result of an increased particle motion due to the greater free volume in the system [12] when the attraction range becomes shorter. However, on the first stage, when the range is reduced from  $\delta = 0.30$  to 0.15, the particle motion is preferentially vibrational inside hexagonal cages (spots and chains on the trajectory plot are rather thick). When the range is further reduced from  $\delta = 0.15$  to 0.05, traces of one-dimensional string-like and rotational collective particle motion appear [13]. We note that for  $\delta = 0.15$ , there is a separation tendency for the regions with fluid-like mobility and solid-like immobility, which is a feature of fluid/solid coexistence. On the contrary, in the case  $\delta = 0.05$ , immobile crystalline zones seem to be randomly distributed over all the area. Furthermore, we suggest that the character of the melting transition in a dense 2D system (conventional first-order transition [3] or two continuous transitions with a "hexatic" phase in between, known as KTHNY theory [14]) may depend crucially on the attraction range as well.

A natural question is why the crossover in the behavior of  $\psi_6$  for a dense fluid occurs at the attraction range  $\delta \approx 0.15$ . Making an attempt to understand this, we turn our attention to the key in the calculation of  $\psi_6$ , *i.e.*, the definition of the nearest neighbors. In the present study we used the mathematically precise definition of a

particle neighborhood in terms of Voronoi polygons. A much simpler definition is the set of disk centers that lie within some maximum distance of the central disk [4]. Recently, Huerta and Naumis [15] have suggested that in a dense HC fluid there is a natural way to define the nearest neighbors of a given disk, as those disks that are in a region around central one, where the maximal allowed coordination is six, *i.e.*, if their centers fall into a ring between a circle of radius  $r = \sigma$  (defined by an hexagon of contacting disks) and a circle of radius  $r = 1/(2 \sin \pi/7) \approx 1.152\sigma$  (formed by an heptagon of contacting disks). One can suggest that this is a definition of the attractive SW model (with  $\delta = 0.152$ ) if "attraction" is associated with the entropically driven hexagonal self-packing (self-depletion) of dense HC disks. The results of Figs. 1 and 2 seem to support this suggestion: two model fluids, one SW with  $\delta \approx 0.15$  and another purely repulsive HC fluid, in a vicinity of fluid/solid coexistence exhibit very similar bond-orientational behavior; additionally, the SW fluid with  $\delta \approx 0.15$  shows a weak dependence against attraction strength. If confirmed experimentally, this would be an important observation that, for example, may shed some light on the nature of the "attractive" and "repulsive" colloidal glasses [10,11]. We can speculate that the glassy state formed by HC colloids ("repulsive" glass) is of the same nature as the glassy state formed by colloid/polymer mixture with a polymer radius of gyration equivalent to  $\delta \approx 0.15$ ; however, with no polymer glue added. Switching on an attraction between colloids in such a "repulsive" glass, by adding a nonadsorbed polymer with an attraction range that is shorter than  $0.15\sigma$  (e.g., polystyrene, with radius of gyration 17 nm, that corresponds to  $\delta = 0.08$  in the experiments of Pham *et al.* [11]), initially will "melt" an existing particle coordination and, by increasing the attraction strength further, this will promote a new glassy state ("attractive" glass) by driven the system dynamics to an attractive counterpart of the maximum random jammed state [5] [10].

We gratefully acknowledge Ira and Marylou Fulton Supercomputing Center (BYU) and DGSCA (UNAM) supercomputing facilities. AH and GGN acknowledge the financial support from PAEP program No. 102001, CONACyT, DGAPA-UNAM project IN-108502-3.

- 
- [1] A. Mehta and G.C. Barker, Phys. Rev. Lett., **67**, 394 (1991).
  - [2] V. Tolver, A. Chan, O. Sakurada, . J.A. Lewis, Langmuir, **17**, 8414 (2001).
  - [3] B.J. Alder, T.E. Wainwright, Phys. Rev. **127**, 359(1962).
  - [4] H. Weber, D. Marx and K. Binder, Phys. Rev. B **51**, 14636 (1995).
  - [5] S. Torquato, T. M. Truskett, and P. G. Debenedetti,

- Phys. Rev. Lett. **84**, 2064 (2000). T.M. Truskett, S. Torquato, and P. G. Debenedetti, Phys. Rev. E **62**, 993 (2000).
- [6] A.P. Gast, C.K. Hall, W.B. Russell, J. Colloid Interface Sci. **96**, 251 (1983).
- [7] C.F. Tejero, A. Daanoun, H.N.W. Lekkerkerker, M. Baus, Phys. Rev. Lett. **73**, 752 (1994).
- [8] S.M. Ilett, A. Orrock, W.C.K. Poon, P.N. Pusey, Phys. Rev. E **51**, 1344 (1995).
- [9] P. Bolhuis, M. Hagen and D. Frenkel, Phys. Rev. E **50**, 4880 (1994).
- [10] D. Frenkel, Science **296**, 65 (2002).
- [11] K.N. Pham, A.M. Puertas, J. Bergenholtz, S.U. Egelhaaf, A. Moussaid, P.N. Pusey, A.B. Schfield, M.E. Cates, M. Fucks, W.C.K. Poon, Science **296**, 104 (2002).
- [12] G. Foffi, K. A. Dawson, S. V. Buldyrev, F. Sciortino, E. Zaccarelli and P. Tartaglia, Phys. Rev. E **65**, 050802 (2002).
- [13] C. Reichhardt and C. J. Olson Reichhardt, Phys. Rev. Lett. **90**, 095504 (2003).
- [14] K. Binder, S. Sengupta, P. Nielaba, J. Phys.: Condens. Matter, **14**, 2323 (2002).
- [15] A. Huerta, G. G. Naumis, Phys. Rev. Lett. **90**, 145701 (2003).

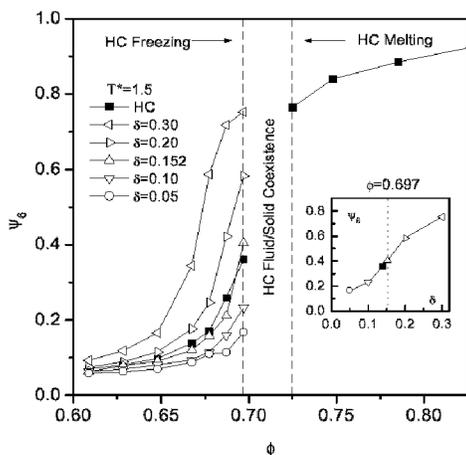


Figure 1. Orientational order parameter  $\psi_6$  versus the packing fraction  $\phi$  at a fixed attraction strength  $T^* = 1.5$ . Data correspond to the repulsive HC fluid and attractive SW fluid with several attraction ranges  $\delta = 0.3, 0.2, 0.152, 0.1$  and  $0.05$ , as indicated in the figure. Inset:  $\psi_6$  versus  $\delta$  at a packing fraction  $\phi = 0.697$ ; the notation is the same as on the main part of the figure.

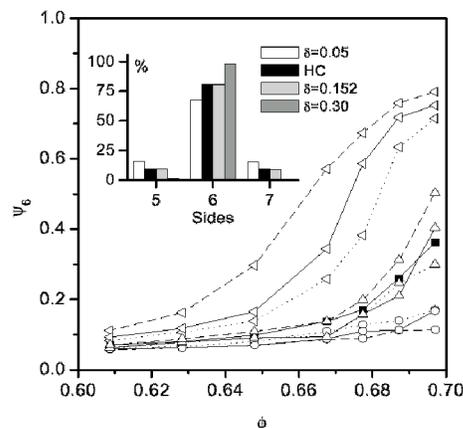


Figure 2. The same as in Fig. 1, but at three different attraction strengths for a SW fluid:  $T^* = 1$  (dashed line),  $T^* = 1.5$  (solid line) and  $T^* = 2$  (dotted line). Data for a SW fluid correspond to the attraction ranges:  $\delta = 0.3, 0.152$  and  $0.05$  with the same notations as in Fig. 1. Inset: fractions of the five-, six- and seven-side Voronoi polygons at  $\phi = 0.697$  and  $T^* = 1$ .

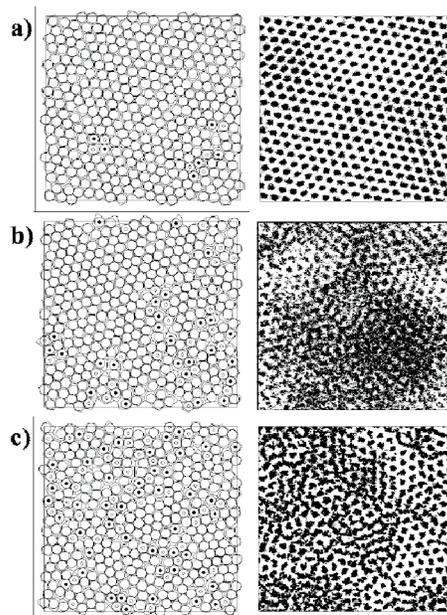


Figure 3. The Voronoi analysis (left) and trajectory plots (right) obtained with the MC algorithm for 1000 consecutive iterations before equilibration, for a SW fluid at  $\phi = 0.697$ ,  $T^* = 1$  and with: a)  $\delta = 0.3$ , b)  $\delta = 0.15$  and c)  $\delta = 0.05$ , Solid dots and hollow dots, represent five- and seven-side Voronoi polygons, respectively. The data for a HC fluid are practically identical to that on part b).

# Referencias

- Alder, B. J. y Wainwright, T. E. (1957). "Phase transition for a hard sphere system", *J. Chem. Phys.* **27**, 1208-1209.
- Alder, B. J. y Wainwright, T. E. (1962). "Phase transition in elastic disk". *Phys. Rev.* **127**, 359-361.
- Allen, M. P. y Tildesley D. J. (1987). "*Computer Simulation of Fluids*", Claredon Press, Oxford.
- Anderson, P. W. (1995). "Through a glass lightly", *Science*, **267**, 1615.
- Angell, C. A. (1991). "Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals-strong/fragile patterns and problems", *J. Non-Cryst. Solids*, **131-133**, 13-31.
- Angell, C. A. (1988). "Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit", *J. Non-Cryst. Solids*, **102**, 205-221.
- Angell, C. A., Ngai, K. L., McKenna, G. B., Mc Millan, P. F. y Martin, S. W. (2000). "Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids", *J. Appl. Phys.*, **88**, 3113-3157.
- Batina, N., Huerta, A., Pizio, O., Sokolowski, S. y Trokhymchuk, A. (1998). "Primitive model for hexamethylpararosaniline (crystal violet) monomolecular adlayer. A Monte Carlo simulation study", *J. of Electroan. Chem.*, **450**, 213-223.
- Bettolo, U. M. B. y Tarazona, P. (1999). "Dynamic density functional theory of fluids", *J. Chem. Phys.*, **110**, 8032-8044.
- Binder, K., Sengupta, S. y Nielaba, P. (2002). "The liquid-solid transition of hard discs: first-order transition or Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Young", *J. Phys.:Condens. Matter*, **14**, 2323-2333.
- Biroli, G. y Mézard, M. (2002). "Lattice Glass Models", *Phys. Rev. Lett.* **88**, 025501.
- Blanshard, J. M. V. y Lillford P. (1993). "*The glassy state in foods*", Nottingham Univ. Press, Nottingham.
- Bolhuis, P., Hagen, M. y Frenkel, D. (1994). "Isostructural solid-solid transition in crystalline systems with short-ranged interaction", *Phys. Rev. E*, **50**, 4880-4890.

- Boolchand, P. (2000). *"Insulating and semiconducting glasses"*, World Scientific, Singapur.
- Cai, Y. y Thorpe M. F. (1989). "Floppy modes in network glasses", *Phys. Rev. B*, **40**, 10535-10542.
- Cui, B., Lin, B. y Rice, S. A. (2001). "Dinamical heterogeneity in a dense quasi-two-dimensional colloidal liquid", *J. Chem. Phys.*, **114**, 9142-9155.
- Cummings, P. T. y Stell, G. (1984). "Statistical mechanical models of chemical reactions", *Mol. Phys.* **51**, 253-287.
- Crowe, J. H., Carpenter, J. F. y Crowe, L. M. (1998). "The role of vitrification in anhydrobiosis", *Annu. Rev. Physiol.* **60**, 73-103.
- Dawson, K. A. (2002) "The glass paradigm for colloidal glasses, gels, and other arrested states driven by attractive interactions", *Curr. Opin. Colloid Interface*, **7**, 218-227.
- Debenedetti, P. G. (1996). *"Metastable Liquids"*, Princeton University Press, Princeton.
- Debenedetti, P. G. y Stillinger, F. H. (2001). "Supercooled liquids and the glass transition", *Nature*, **410**, 259-267.
- Dzugutov, M., Simdyankin S. y Zetterling, F. (2000). "Non-Ergodic Dynamics in supercooled liquids", in *Proceedings of the Phase transitions and Self-Organization, in Electronic and Molecular Networks*, editado por Thorpe, M. F. y Phillips, J. C. Cambridge.
- Elliot, S. R. (1984). *"Physics of Amorphous Materials"*, Longman Scientific and Technical, England.
- Foffi, G., Dawson, K.A., Buldyrev, S.V., Sciortino, F., Zaccarelli, E., y tartaglia, P. (2002). "Evidence for an unusual dynamical-arrest scenario in short-ranged colloidal systems", *Phys. Rev. E*, **65**, 050802.
- Frenkel, D. y Smit B (1996). *"Understanding Molecular Simulation"*, Academic Press, CA.
- Frenkel, D. (2002). "Playing Tricks with Designer Atoms", *Science*, **296**, 65-66.
- Gast, A. P. y Russel, W. B. (1998). "Simple Ordering in Complex Fluids", *Phys. Today*, **December**, 24-30.
- Goldstein, H. (1980). *"Classical Mechanics"*, 2nd Edition, Addison-Wesley, Massachusetts.
- Greer, A. L. (1995). "Metallic glasses", *Science*, **267**, 1947-1953.
- Hales, T. C. (1998) "A computer verification of the Kepler conjeture", *Proceedings of the ICM* **3**, 795-804. disponible en <http://xxx.lanl.gov>
- Halfpap, B. L. y Lindsay, S. M. (1986) "Rigidity percolation in the germanium-arsenic-selenium alloy system", *Phys. Rev. Lett.* **57**, 847-849.

- Halperin, B. I. y Nelson, D. R. (1978). "Theory of two-dimensional melting", *Phys. Rev. Lett.* **41**, 121-124.
- He, H. y Thorpe, M. (1985). "Elastic properties of glasses", *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2107-2110.
- Henderson, D., Huerta, A., Pizio O. y Trokhymchuk, A. (1997). "Monte Carlo study of the two-dimensional chemically associating fluids", *Mol. Phys.* **90**, 571-579;
- Hendrickson, B. (1992). "Conditions for unique graph realizations", *SIAM J. Comput.* **21**, 65-84.
- Hoover, W.G. y Ree, F.H. (1968). "Melting transition and communal entropy for hard spheres", *J. chem. Phys.* **49**, 3609-3617.
- Houde-Walter S. Y. y Green P., (1998). "New functionality in glass", *MRS Bulletin*, **23**, 27-30.
- Huerta, A., Duda, Yu., Pizio, O. y Wasan D. (1999) "A two-dimensional model associating fluid with spherically symmetric intracore square-well shell. Integral equations and Monte Carlo simulation study", *Mol. Phys.* **96**, 795-804;
- Huerta, A. (1996). "Estudios de Estabilidad y Estructura Electrónica en Moléculas ADN-Triplex", *Tesis de Licenciatura*, Fac. Ciencias-UNAM.
- Huerta, A. (1998) "Modelado Mecanico-Estadístico y Simulación Computacional de Fluidos con Asociación Química", *Tesis de Maestría*, Fac. Ciencias-UNAM.
- Huerta, A., Pizio, O. y Sokolowski, S. (2000). "Phase transitions in an associating, network-forming, Lennard-Jones fluid in slit-like pores. II. Extension of the density functional method", *J. Chem. Phys.*, **112**, 4286-4295.
- Huerta, A. y Naumis, G. G. (2002a). "Relationship between glass transition and rigidity in a binary associative fluid", *Phys. Lett. A*, **299**, 660-665.
- Huerta, A. y Naumis, G. G. (2002b). "Evidence of a glass transition induced by rigidity self-organization in a network-forming fluid", *Phys. Rev. B*, **66**, 184204.
- Huerta, A. y Naumis, G. G. (2003a). "Role of rigidity in the fluid-solid transition", *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 145701.
- Huerta, A., Naumis, G. G., Henderson, D., Wasan, D. y Trokhymchuk, A. (2003b). "Attraction driven disorder in hard core monolayers", *J. Chem. Phys.*, aceptado.
- Huerta, A. y Naumis, G. G. (2003c). "Rigidity aspects of the glass transition", *J. Non-Cryst. Solids*, aceptado.
- Jacobs, D. J. y Torpe, M. F. (1995). "Generic rigidity percolation: the pebble game", *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4051-4054.
- Jäckle, J. (1986). "Models of the glass transition", *Rep. Prog. Phys.*, **49**, 171-231.

- Jaster, A. (1999). "Computer simulations of the two-dimensional melting transition using hard disks", *Phys. Rev. E*, **59**, 2594-2602.
- Jenniskens, P. y Blake, D. F. (1994). "Structural transitions in amorphous water ice and astrophysical implications", *Science*, **265**, 753-756.
- Kansal, A. R., Truskett, T. M. y Torquato, S. (2000). "Nonequilibrium hard-disk packings with controlled orientational order", *J. Chem. Phys.* **113**, 4844-4851.
- Kaplan, P. D., Rouke J. L. e Yodh, A. G. (1994). "Entropically driven surface phase separation in binary colloidal mixtures", *Phys. Rev. Lett.* **72**, 582-585.
- Kaplan, P. D., Faucheux, L. P. y Libchaber, A. J. (1994). "Direct observation of the entropic potential in a binary suspension", *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2793-2796.
- Kauzman, A. W. (1948). "The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures", *Chem. Rev.* **43**, 219-256.
- Keating, P. N. (1966). "Theory of the third-order elastic constants of diamond-like crystals", *Phys. Rev.* **145**, 674-678.
- Kerner, R. (1995). "Two simple rules for covalent binary glasses", *Physica B* **215**, 267-272.
- Kerner, R. y Naumis, G. G. (2000). "Stochastic matrix description of the glass transition", *J. of Phys: Condens. Matter.* **12**(8), 1641-1648.
- Kirkwood, J. G. (1939). "Skeletal modes of vibration of long-chain molecules", *J. Chem. Phys.*, **7**, 506-509.
- Kosterlitz, J. M. y Thouless, D. J. (1973). "Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems", *J. Phys. C*, **6**, 1181-1203;
- Laman, G. (1970). "On graphs and rigidity of plane skeletal structures", *J. Engrg. Math*, **4**, 331-340.
- Lagrange, J. L. (1788). "*Mécanique Analytique*", Desaint, Paris.
- Lee J. y Strandburg, K. (1992). "First-order melting transition of the hard-disk system", *Phys. Rev. B*, **46**, 11190 -11193.
- López T. y Martínez A. (2000). *El mundo mágico del vidrio*, Fondo de cultura económica, 2a. Ed. La ciencia para todos, México.
- Lubachevsky y B. D., Stillinger, F. H. (1990). "Geometric properties of random disk packings", *J. of Stat. Phys.* **60**, 561-583.
- Lubachevsky, B. D., Stillinger, F. H. y Pinson, E. N. (1991). "Disks vs. spheres: Contrasting properties of random packings", *J. of Stat. Phys.* **64**, 501-524.

- Marcus, A. H. y Rice, S. A. (1997). "Phase transitions in a confined quasi-two-dimensional colloid suspension", *Phys. Rev. E* **55**, 637-656.
- Marcus, A. H., Schofield, J. y Rice, S. A. (1999). "Experimental observations of non-Gaussian behavior and stringlike cooperative dynamics in concentrated quasi-two-dimensional colloidal liquids", *Phys. Rev. E* **60**, 5725-5736.
- Maxwell, J. C. (1864). "On the calculation of the equilibrium and stiffness of frames", *Philos. Mag.* **27**, 294-299.
- Mermin, N.D. (1968). "Cristalline order in two dimensions", *Phys. Rev.* **176**, 250-254.
- Metropolis, N y Ulam, S. (1949). "The Monte Carlo method", *J. Am. stat. Ass.* **44**, 335-341.
- Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H. y Teller, E. (1953). "Equation of state calculations by fast computing machines", *J. chem. Phys.* **21**, 1087-1092.
- Mézard, M. (2002). "Statistical physics of the glass phase", *Physica A* **306**, 25-38.
- Micoulaut, M. y Naumis, G. G. (1999). "Simple rules for the prediction of the value of the glass transition", *Europhys Lett.* **47**, 568.
- Naumis, G. G. (1998). "Modelling of growth and agglomeration processes leading to various non-cristalline materials", *J. Non-Cryst. Solids* **232-234**, 600-606.
- Naumis, G. G. y Kerner R. (1998). "Stochastic matrix description of glass transition in ternary chalcogenide systems", *J. Non-Cryst. Solids* **231**, 111-119.
- Naumis, G. G. (2000). "Contribution of floppy modes to the heat capacity jump and fragility in chalcogenide glasses", *Phys. Rev. B* **61**, R9205-9208.
- Naumis, G. G. (2003). "Nuevas tecnologías surgen del desorden: los materiales amorfos", *Ciencia, Revista A. M. C.* **54**, 4-9.
- Nelson D. R. y Halperin, B. I. (1979). "Dislocation-mediated melting in two dimensions", *Phys. Rev. B*, **19**, 2457-2484.
- Newman, M. E. J. y Barkema G. T. (1999). "*Monte Carlo methods in statistical physics*", Claredon Press, Oxford.
- Parisi, G. (1997). "Off-Equilibrium fluctuation-dissipation relation in fragile Glasses", *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3660-3663.
- Pathria, R. K. (1996). "*Statistical Mechanics*", Butterworth-Henemann, 2ed. Oxford.
- Pham, K. N., Puertas, A. M., Bergenholtz, J., Egelhaaf, S. U., Moussaid, A., Pusey, P. N., Shofiel, A. B., Cates, M. E., Fuchs, M. y Poon, W. C. K. (2002). "Multiple Glassy States in a Simple Model System", *Science* **296**, 104-106.

- Phillips, J.C. (1979). "Topology of covalent non-crystalline solids. 1. Short-range order in chalcogenide alloys", *J. Non-Cryst. Solids* **34**, 153-181.
- Phillips, J. C. (1996). "Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses", *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1133-1207.
- Phillips, J. C. (1999). "*Rigidity Theory and Applications*", edited by Phillips, J. C. and Duxbury, P. M. Kluwe Academic, New York.
- Pieranski, P., Jalecki, J., Kuczynski, W. y Wojciechowski, (1978). "A hard-disk system, An experimental model", *Phys. Mag.* , **37**, 107; Bonisset, A., Pieranski, P. y Pieranski, P. (1984). "Solid-solid phase transitions in a low dimensionality system", *Phys. Mag. A*, **50**, 57.
- Polk, D. E. (1971). "Structural model for amorphous silicon and germanium", *J. Non-Cryst. Solids* **5**, 365-376.
- Reichhard, C. y Olson Reichhard, C. J. (2003). "Fluctuating topological defects in 2D liquids: heterogeneous motion and noise", *Phys. Rev. Lett.* **90**, 095504.
- Rosenfeld, Y. (1990). "Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid in D dimensions: Structure factors for the hard-disk (D=2) mixtures in simple explicit form", *Phys. Rev. A* **42**, 5978-5989.
- Ryzhov, V. N. y Tareyeva, E. E., (1995). "two-stage melting in two dimensions: First-principles approach", *Phys. Rev. B* **51**, 8789-8794.
- Sastry, S., Truskett, T.M., Debenedetti, P., Torquato, S. y Stillinger, F., (1998). "Free volume in the hard sphere liquid", *Mol. Phys.* **95**, 289-297.
- Selvanathan, D., Bresser, W. J. y Boolchand, P. (2000). "Stiffness transitions in  $Si_xSe_{(1-x)}$  glasses from Raman scattering and temperature-modulated differential scanning calorimetry", *Phys. Rev. B* **61**, 15061-15076.
- Sengupta, S., Nielaba, P. y Binder, K. (2000). "Elastic moduli, dislocation core energy, and melting of hard disks in two dimensions", *Phys. Rev. E*, **61**, 6294-6301.
- Speedy, R. J. (1994). "Two disks in a box", *Physica A* **210** 341-351; Bowles, R. K. y Speedy, R. J. (1999). "Five discs in a box", *Physica A* **262** 76-87.
- Speedy, R. J. (1996), "The distribution of tetravalent network glasses", *Mol. Phys.*, **88**, 1293-1316.
- Speedy, R. J. (1998). "Random jammed packings of hard discs and spheres", *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 4185-4194.
- Speedy, R. J. (1998). "The hard sphere glass transition", *Mol. Phys.*, **95** 169-178; Speedy, R. J. (1993). "The entropy of a glass", *Mol. Phys.* **80**, 1105-1120.

- Sreeram, A. N., Swiler, D. R. y Varshneya, A. K. (1991). "Gibbs-DiMarzio equation to describe the glass transition temperature trends in multicomponent chalcogenide glasses", *J. Non-Cryst. Solids* **127**, 287-297.
- Stauffer, D. y Aharony, A. (1992). "*Introduction to percolation theory*", 2nd ed., Taylor and Francis, London
- Stanley, H. E. (1998). "Unsolved mysteries of water in its liquid and glass states", *MRS Bulletin*, **24**, 22.
- Stillinger, F. H., DiMarzio, E. A. y Kornegay, R. L. (1964). "Systematic approach to explanation of the rigid disk phase transition", *J. Chem. Phys.*, **40**, 1564-1576.
- Tabor, D. (1996). *Gases liquids and solids and other states of matter*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Takanohashi, T. (2002). "Molecular dynamics simulation of structural relaxation of asphaltene macromolecules", *Proceedings 3rd. Int. Conf. petroleum phase behavior and fouling engineers*, American Institute of Chemical, 24-28.
- Tatsumisago, M., Halpapp, B. L., Green, J.L., Lindsay, S. M. y Agnell, C. A. (1990). "Fragility of Ge-As-Se glass-forming liquids in relation to rigidity percolation, and the Kauzmann paradox", *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1549-1552.
- Tejero, C. F., Daanoun, A., Lekkerkerker, H. N. W. y Baus, M. (1994). "Phase Diagrams of Simple Fluids with extreme pair potentials", *Phys. Rev. Lett.*, **73** 752.
- Thorpe, M. F. (1983). "Continuous deformations in random networks", *J. Non-Cryst. Solids* **57**, 355-370.
- Thorpe, M. F., Jacobs, D. J., Chubynsky, M. V. y Phillips, J. C. (2000a). "Self-organization in network glasses", *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 859-866.
- Thorpe, M. F. y Chubynsky, M. V. (2000b). "Rigidity and self-organization of network glasses and the intermediate phase", *Proceedings of the phase transitions and self-organization in electronic and molecular networks*, editado por Thorpe, M. F. y Phillips J. C. Cambridge.
- Torquato, S., Stillinger F. H. (2001). "Multiplicity of generation, selection, and classification procedures for jammed hard-particle packings", *J. Phys. Chem. B* **105**, 11849-11853.
- Torquato, S., Truskett, M. y Debenedetti, P. G. (2000). "Is random close packing of spheres well defined?", *P. Rev. Lett.* **84**, 2064-2067.
- Trudeau, M. L. (1999). "Advanced materials for energy storage", *MRS Bulletin*, **24**, 23-26.
- Truskett, T. M., Torquato, S., Sastry, S. Debenedetti, P. G. y Stillinger, F. H. (1998). "Structural precursor to freezing in the hard-disk and hard-sphere systems", *Phys. Rev. E*, **58**, 3083-3088.

- Truskett, T. M., Torquato, S., y Debenedetti, P. G. (2000). "Towards a quantification of disorder in materials: Distinguishing equilibrium and glassy sphere packings", *Phys. Rev. E*, **62**, 993-1001.
- Von Neumann, J. y Ulam, S. (1945). "Random ergodic theorems", *Bull. Am. math. Soc.*, **51**, 660 (No.165).
- Weber, H., Marx, D. y Binder, K. (1995). "Melting transition in two dimensions: A finite-size scaling analysis of bond-orientational order in hard disks", *Phys. Rev. B*, **51**, 14636-14651.
- Wertheim, M. S. (1984). "Fluids with highly directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics", *J. Stat. Phys.*, **35**, 19-34. "II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations", *J. Stat. Phys.*, **35**, 35-47.
- Weeks, E.R., Croker, J. C., Levitt, A. C., Shofield, A. y Weitz, D. A. (2000). "Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition", *Science*, **287**, 627-630.
- Wood, W.W. (1968). in "*Physics of Simple Liquids*", edited by H. N. V. Temperley. J. S. Rowlinson, and G. S. Rhushbrooke North-Holland, Amsterdam.
- Wooten, F., Winer, K. y Weaire, D. (1985). "Computer generation of structural models of amorphous Si and Ge", *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1392-1395.
- Xiao, C., Jin, G., Shi, X. y Ma, Y. (2001). "Entropy-driven phase transition in binary mixtures", *Phys. Rev. E*, **64**, 011402.
- Young, A. P. (1979). "Melting and the vector Coulomb gas in two dimensions", *Phys. Rev. B*, **19**, 1855-1866.
- Young, A. P. (1998), "*Spin glasses and random fields*", Series on Directions in Condensed Matter Physics - Vol. 12, World Scientific.
- Zachariasen, W. H. (1932). "The atomic arrangement in glass", *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 3841-3851.
- Zallen, (1998). "*The physics of amorphous solids*", John Wiley & Sons, New York.
- Zollweg, J. A. y Chester, G. V. (1992). "Melting in two dimensions", *Phys. Rev. B*, **46**, 11186-11189.