

Seminarios de la Facultad de Ciencias en Física y Matemáticas
Universidad Autónoma de Chiapas

Mecanismos de cristalización

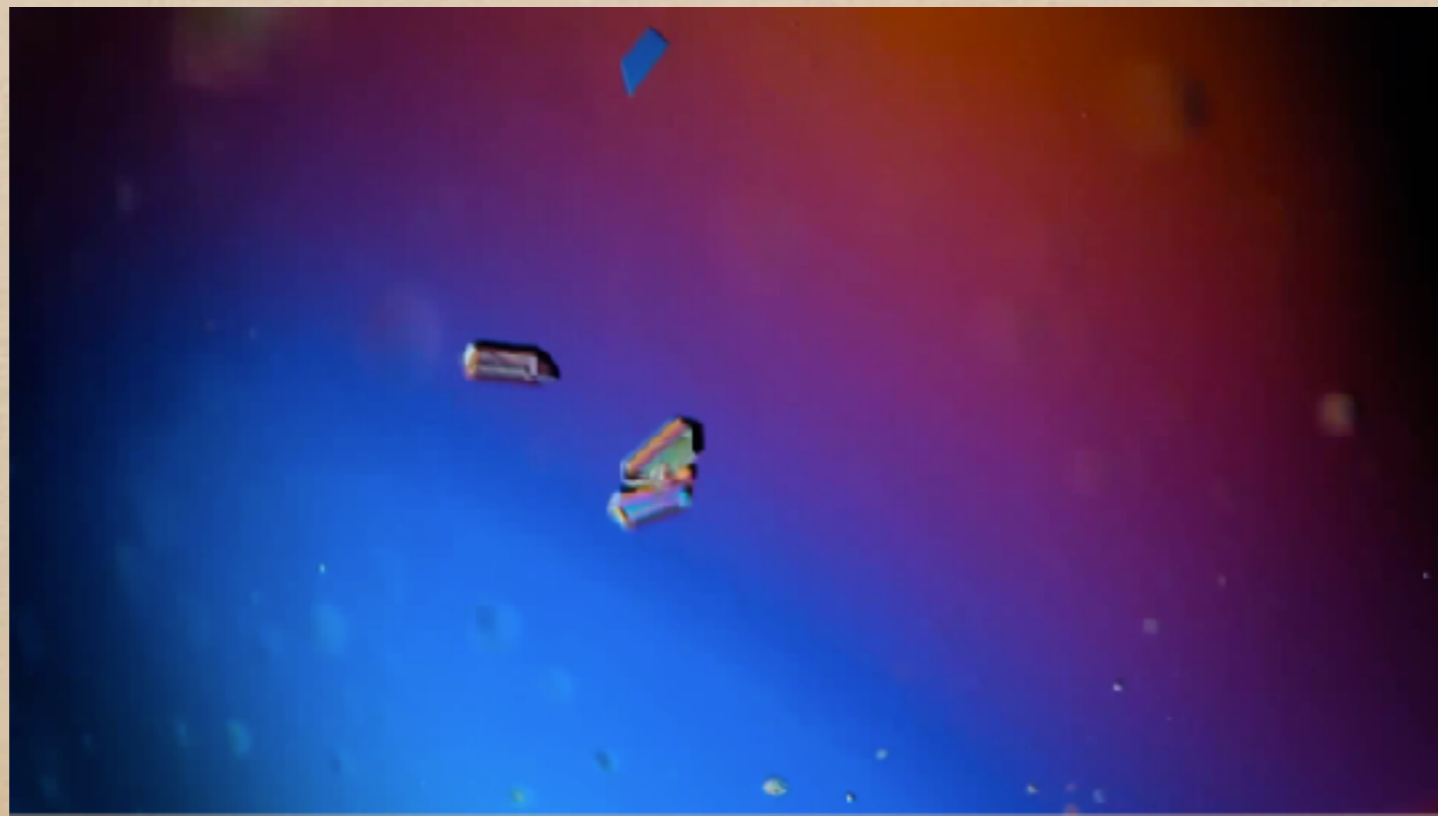
Claudio Contreras Aburto

Tuxtla Gutiérrez, a 9 de Febrero de 2017

Algunos factores que pueden
intervenir en la cristalización

1. Nucleación y crecimiento

Nucleación y Crecimiento



<https://www.youtube.com/watch?v=7vb84ShuiJw>

Teoría clásica de
nucleación y crecimiento

Teoría clásica de nucleación y crecimiento

- ◆ Nucleación homogénea (evento raro)
 - ◆ Barrera de energía superficial
 - ◆ Fuerza impulsora termodinámica
- ◆ Nucleación heterogénea
 - ◆ Volumen pre-existente (impureza o superficies del contenedor)

Existencia de un radio crítico y una energía de activación crítica, a partir de los cuales el volumen de la nueva fase crecerá irreversiblemente.

Sin embargo, las tasas de nucleación predichas no coinciden con el experimento.

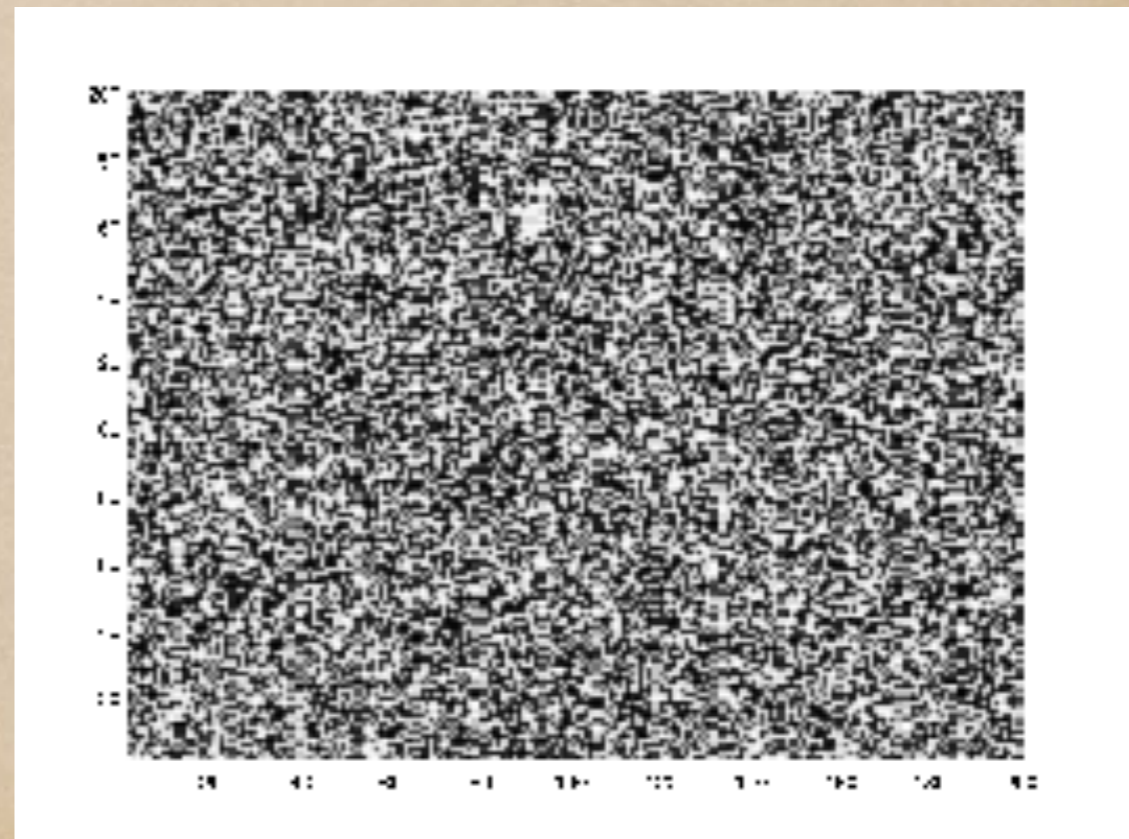
2. Descomposición espínodal

Descomposición espínodal

Es el nombre que recibe el fenómeno de desmezclado de una sustancia, desde una fase termodinámica hasta formar dos fases coexistentes.

Cahn-Hilliard

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 (c^3 - c - \gamma\nabla^2 c)$$



3. Sedimentación

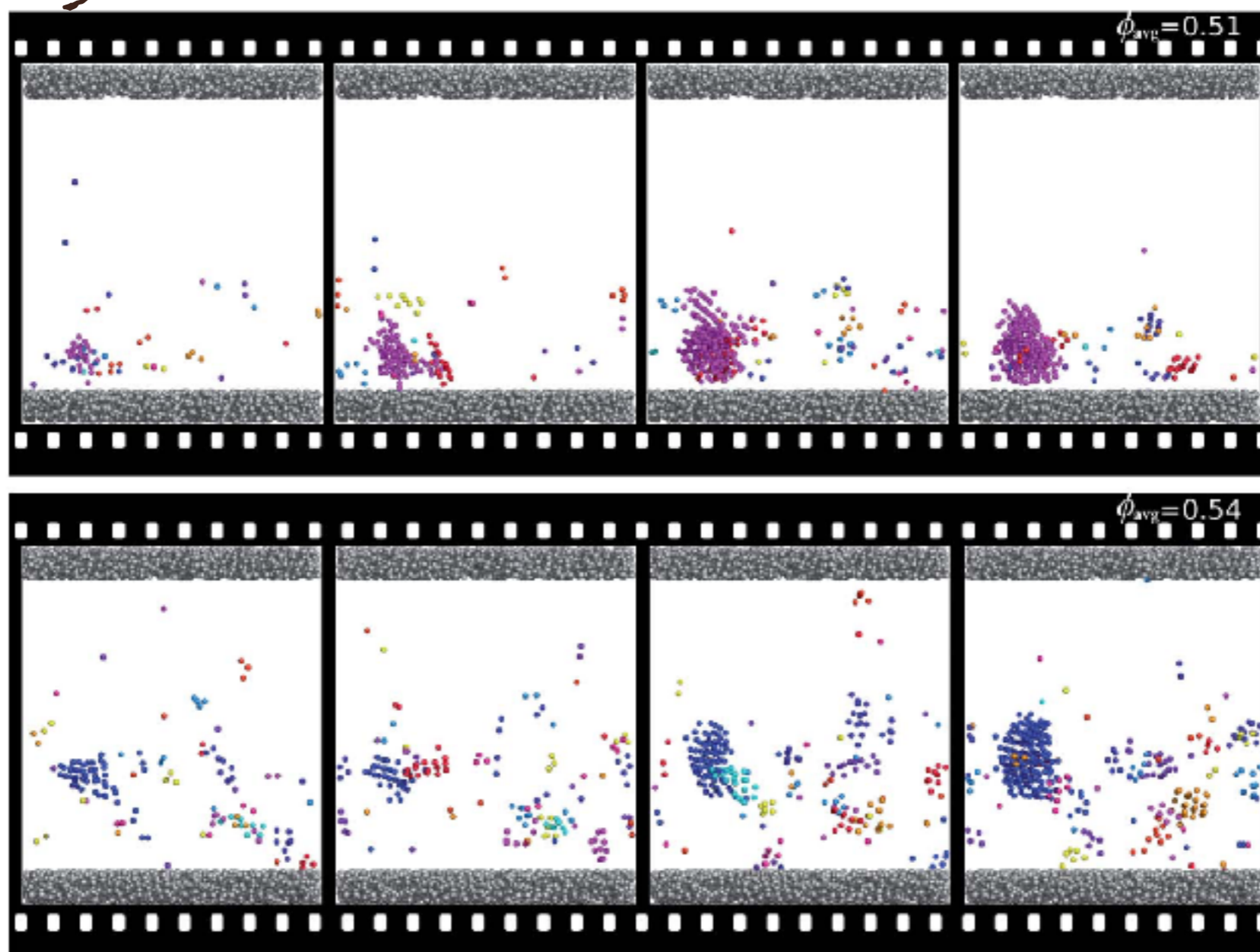
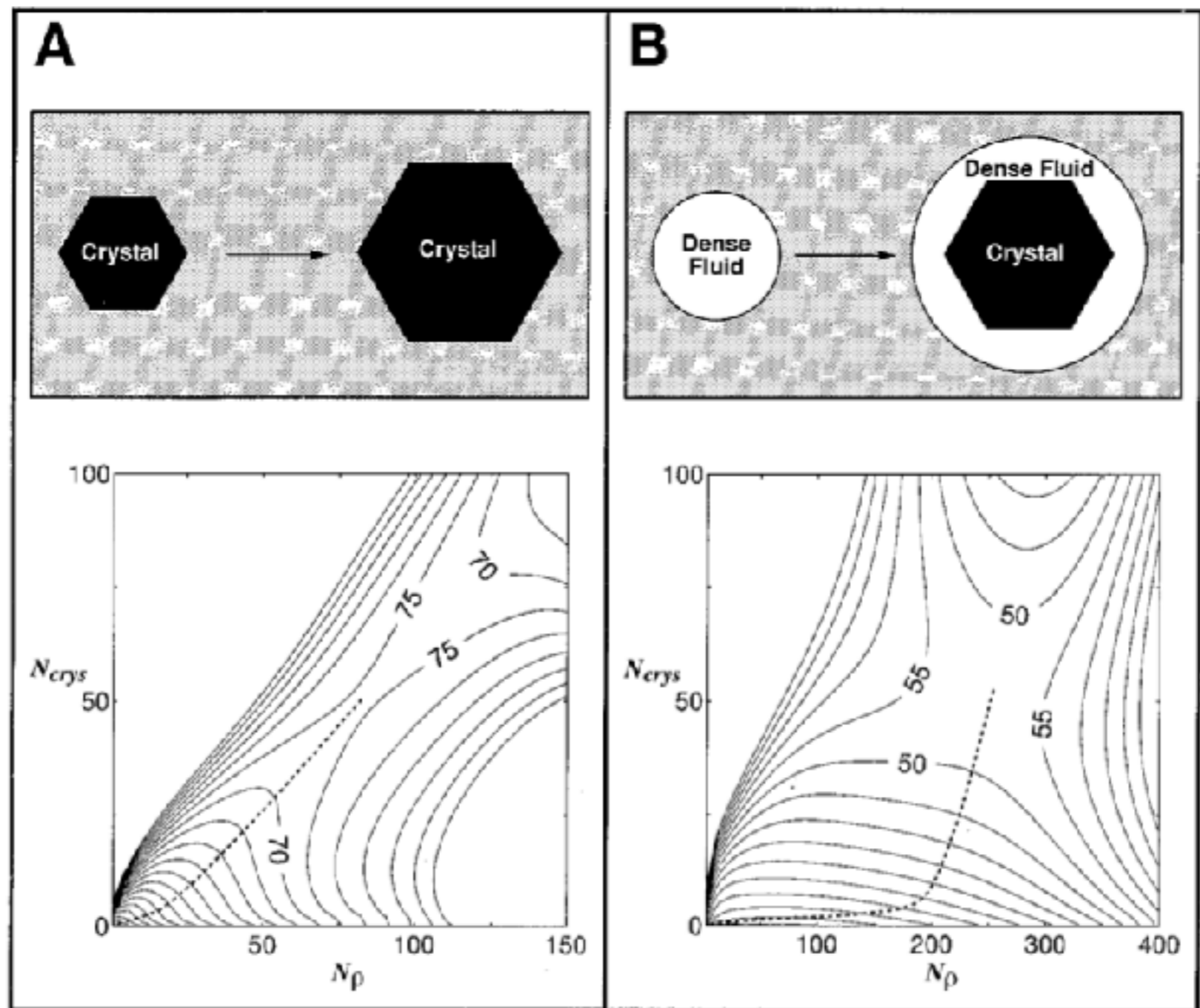


Fig. 3 Nucleation snapshots for simulations of group II, at $\phi_{avg} = 0.510$ (top row) and $\phi_{avg} = 0.540$ (bottom row). Wall particles are coloured in grey, whereas only crystalline particles are shown and coloured according to the cluster they belong to. An algorithm is used to identify particles belonging to the same cluster in time, so that the colouring of the clusters should remain consistent across the time frames. For $\phi_{avg} = 0.510$ snapshots are taken at a time interval of $\Delta t = 3\tau_B$ after waiting for $t_0 = 3\tau_S$ to ensure the settling of the profile. For $\phi_{avg} = 0.540$ snapshots are taken at a time interval of $\Delta t = 1.5\tau_B$ after waiting for $t_0 = \tau_S$. The snapshots span clusters from pre-critical to post-critical sizes.

4. Fluctuaciones críticas de densidad

Fig. 2. Contour plots of the free-energy landscape along the path from the metastable fluid to the critical crystal nucleus for our system of spherical particles with short-range attraction. The curves of constant free energy are drawn as a function of N_p and N_{crys} and are separated by $5k_B T$. **(A)** The free-energy landscape well below the critical temperature ($T/T_c = 0.89$). The lowest free-energy path to the critical nucleus is indicated by a dashed curve. This curve corresponds to the formation and growth of a highly crystalline cluster. **(B)** As **(A)**, but for $T = T_c$. In this case, the free-energy valley (dashed curve) first runs parallel to the N_p axis (formation of a liquidlike droplet), and then moves toward a structure with a higher crystallinity (crystallite embedded in a liquidlike droplet). The free-energy barrier for this route is much lower than the one in **(A)**.



Coloídes como sistemas
modelo

Escalas del dominio coloïdal

Accesibles con:

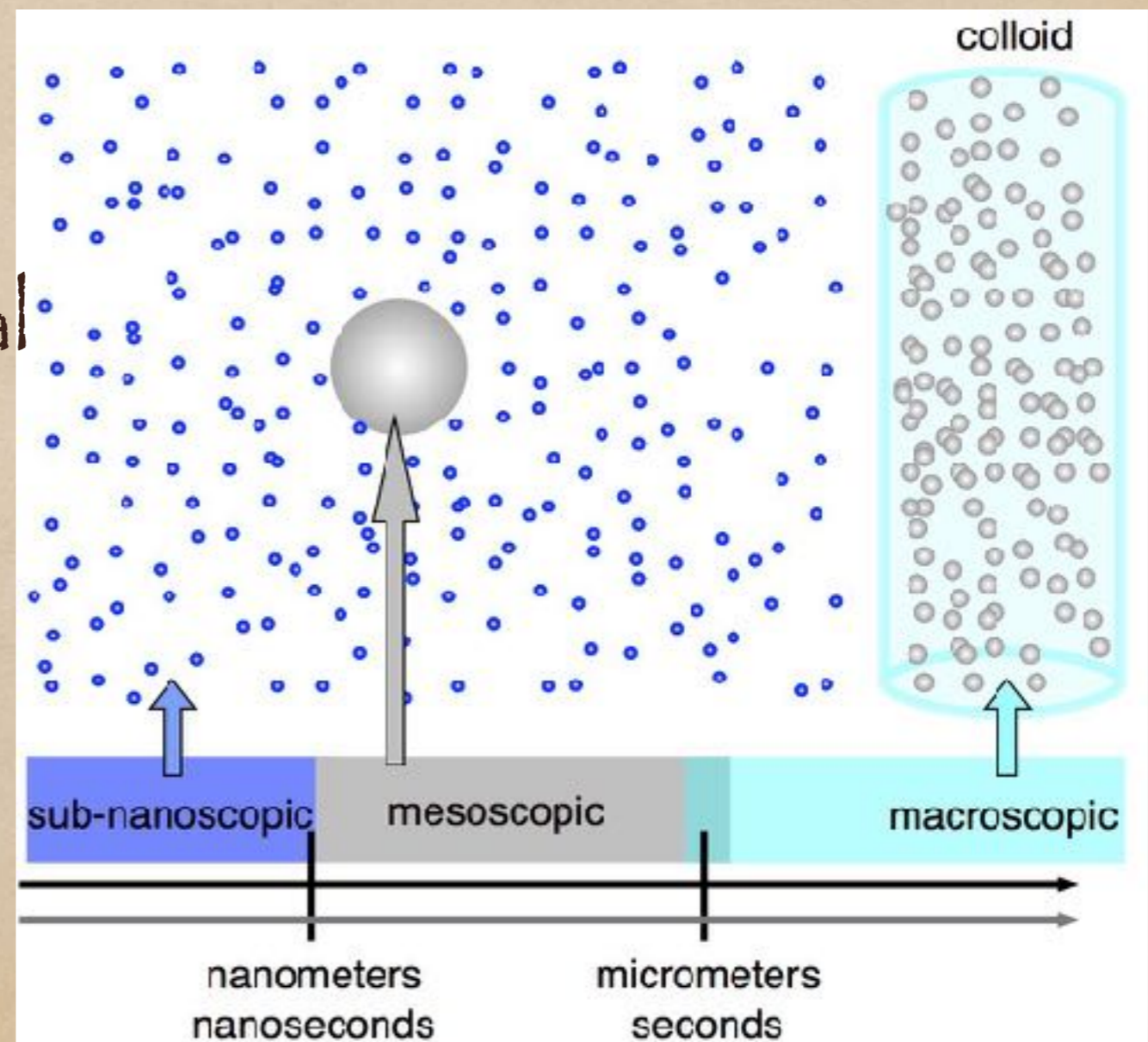
a) Microscopía confocal

b) Dispersión de:

~ Neutrones

~ Rayos X

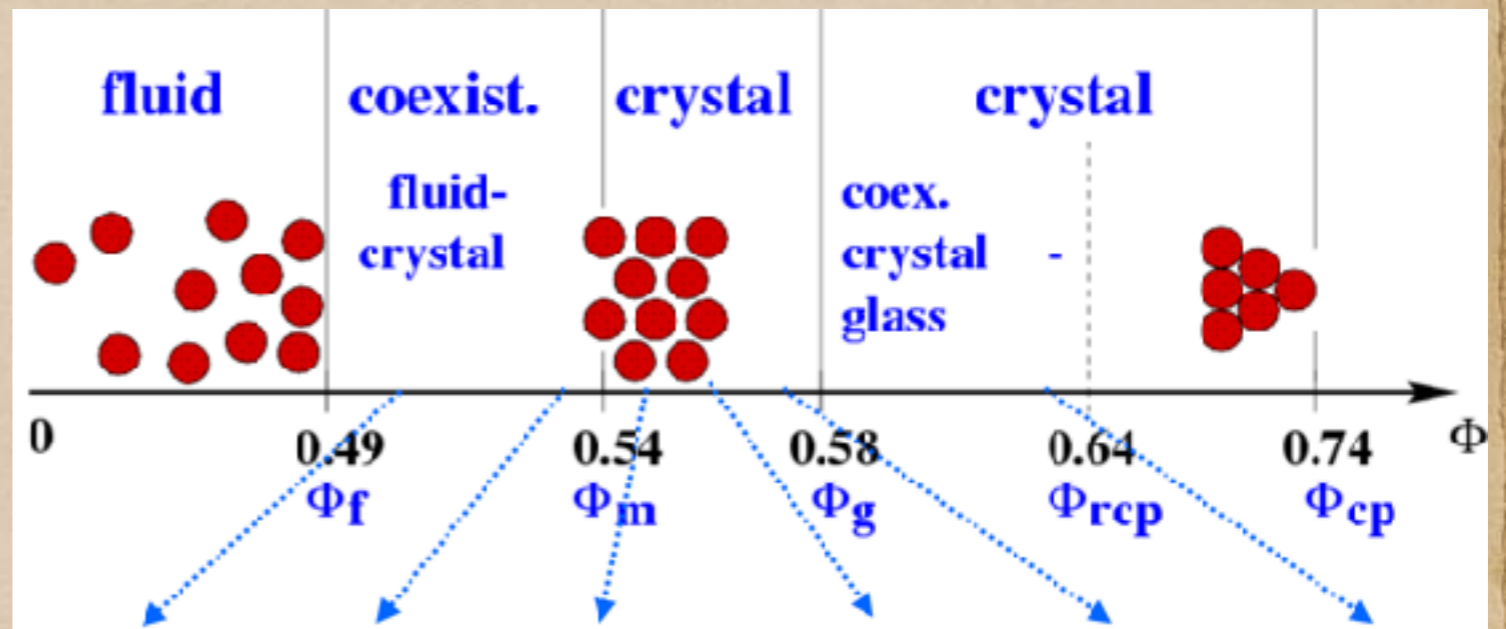
~ Luz



Coloïdes como sistemas modelo: "Diagramas" de fase de esferas duras

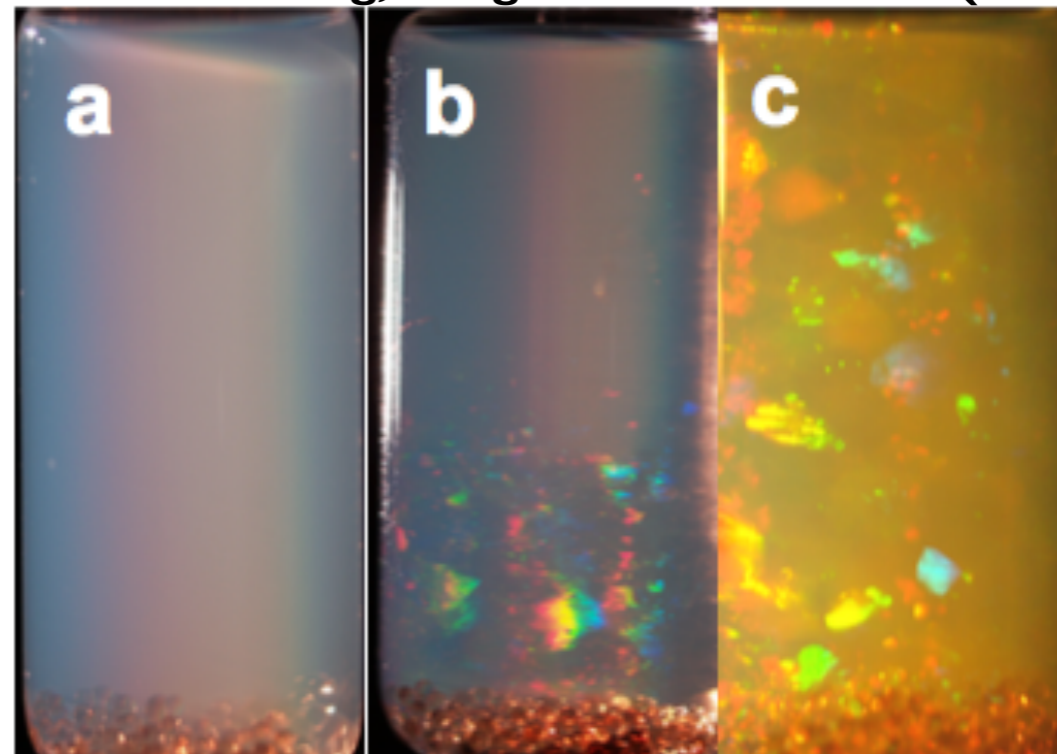
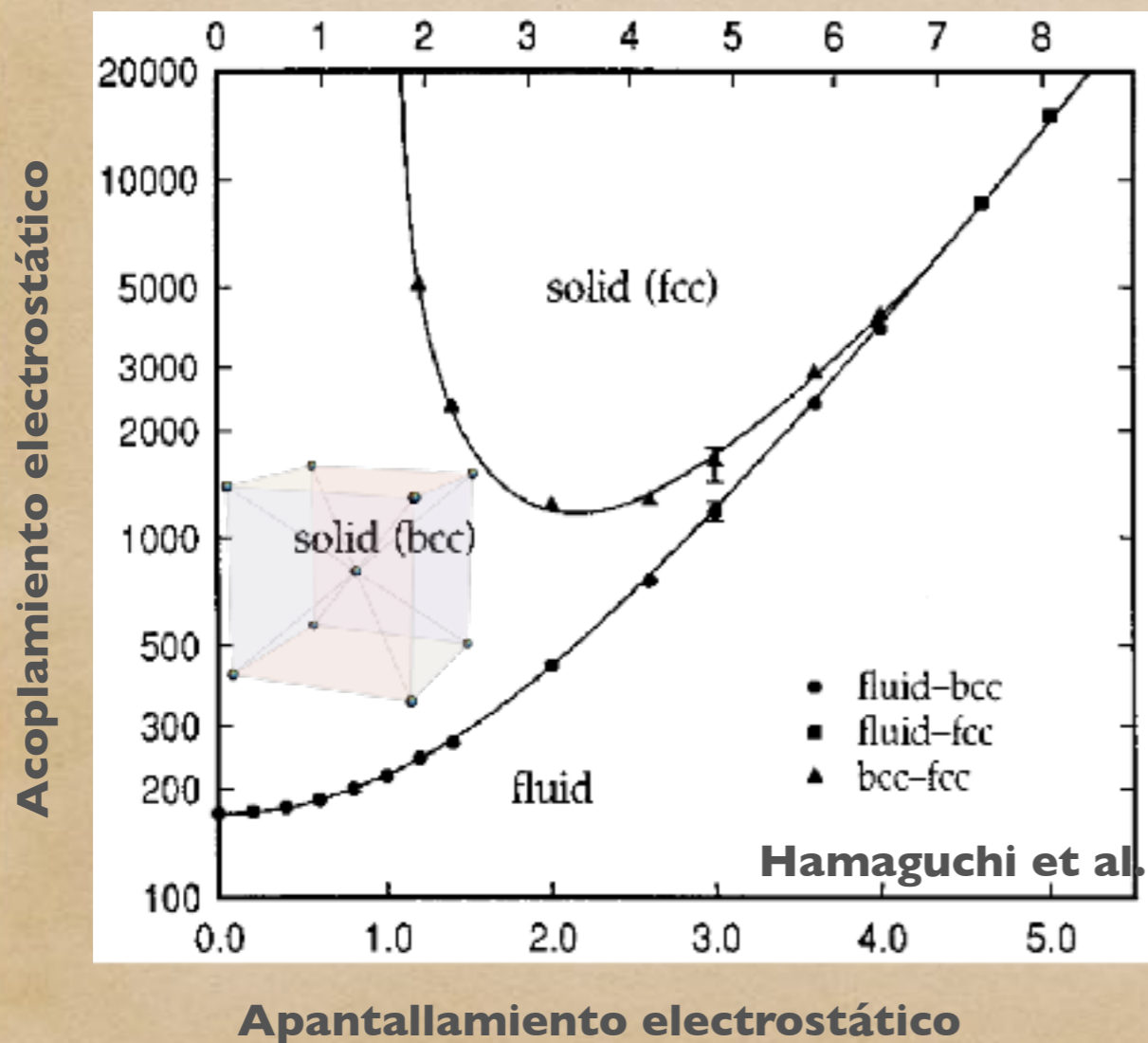


$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma = 2a \\ 0, & r > \sigma \end{cases}$$



Coloídes como sistemas modelo: Diagrama de fase de esferas cargadas

Thomas Palberg, Cargese SFTR6 school (2010)

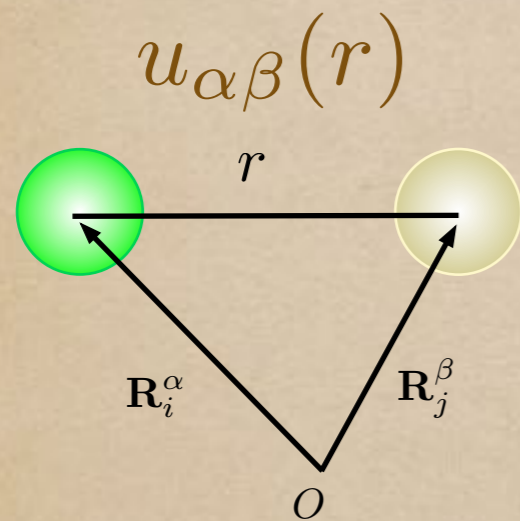


fluid

crystal

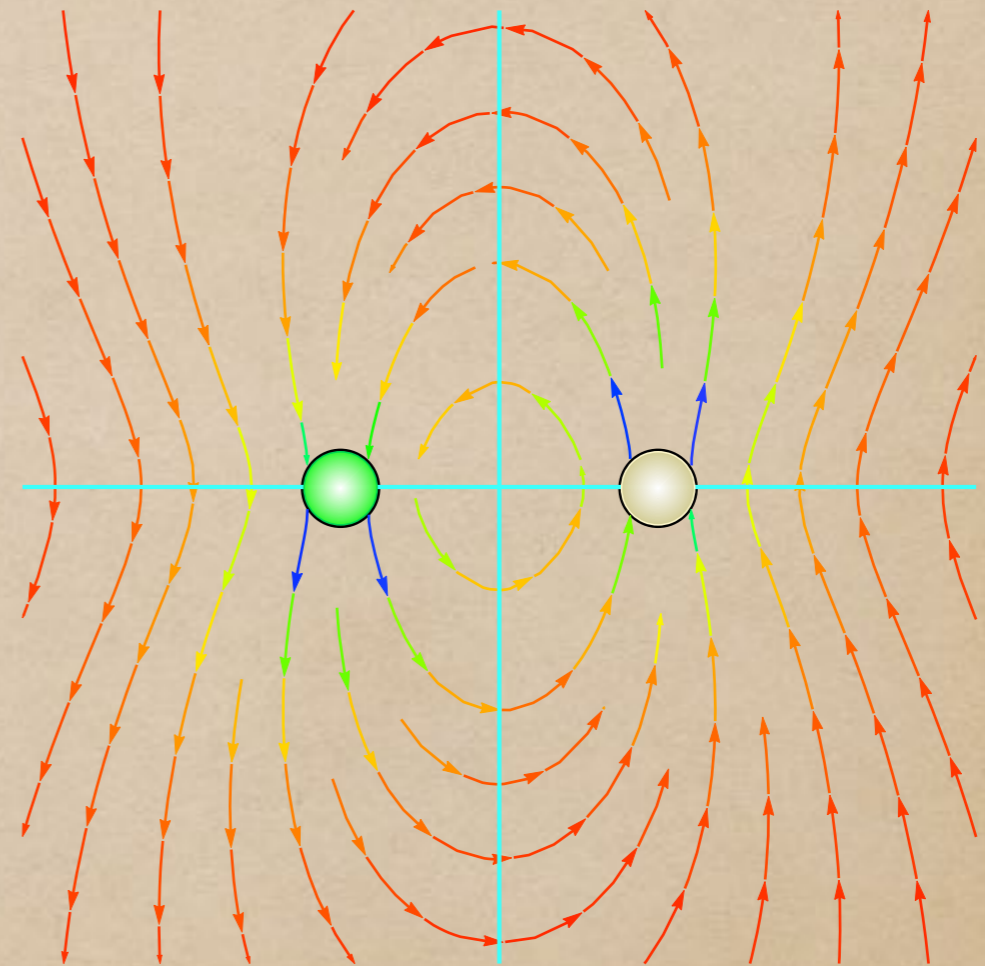
$$u(r) = \frac{Q^2}{\epsilon} \left(\frac{\exp[\kappa\sigma/2]}{1 + \kappa\sigma/2} \right)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

Coloídes como sistemas modelo: Interacciones



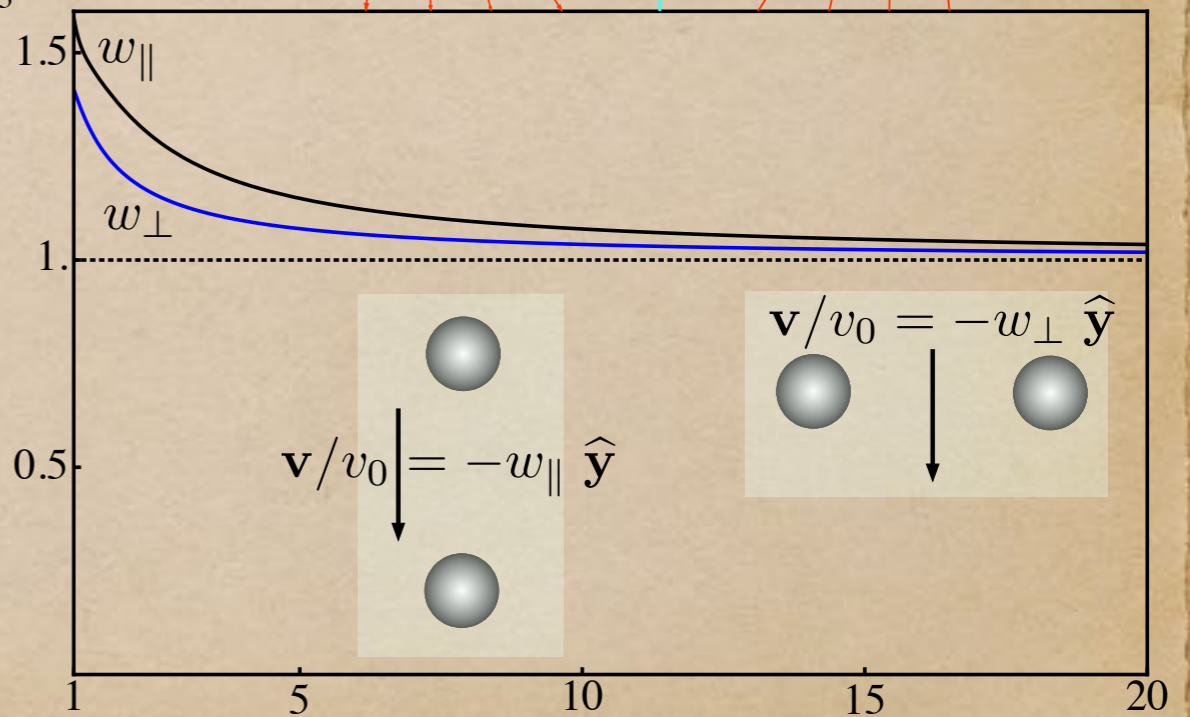
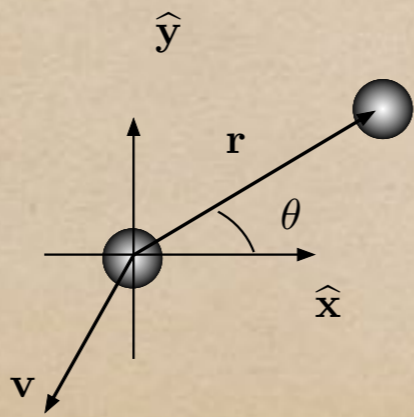
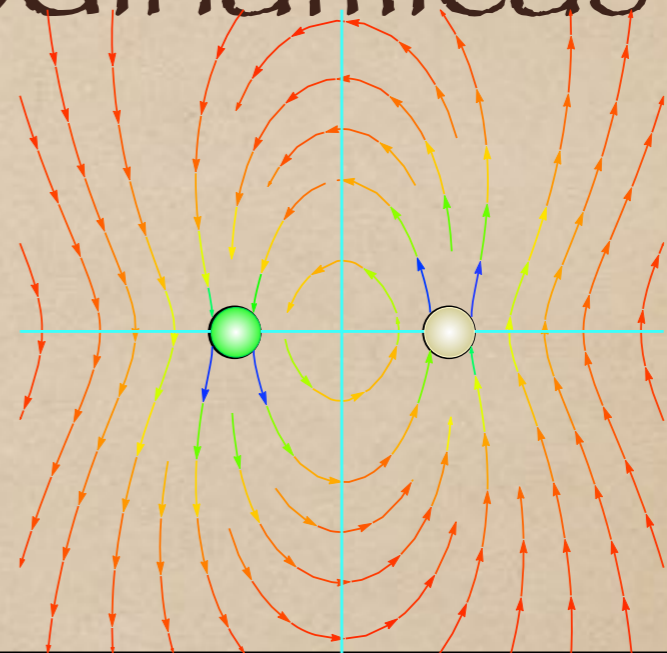
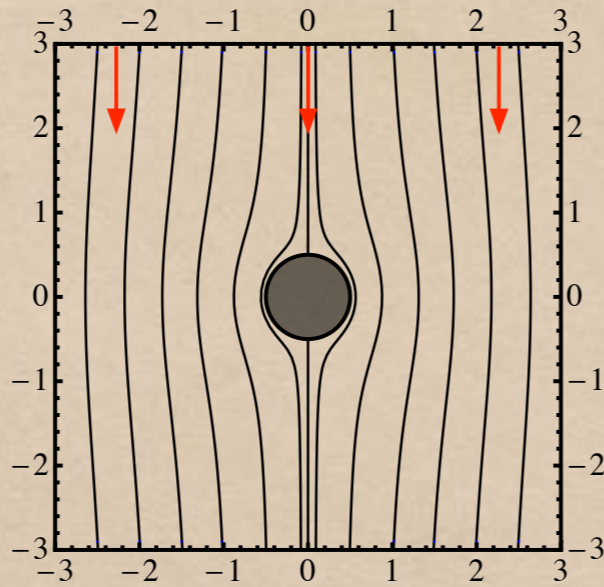
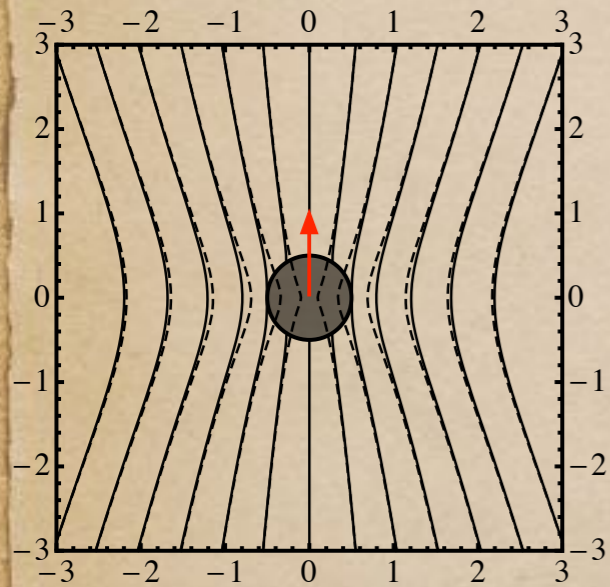
Directas

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{R}^N)$$



Hidrodinámicas

Coloïdes como sistemas modelo: Interacciones hidrodinámicas



$$\mathbf{v} = (v_{\perp}(r) \sin 2\theta, v_{\parallel}(r) + v_{\perp}(r) \cos 2\theta)$$

$|v_x|$ is maximal when $\theta = \pm\pi/4$

Coloides como sistemas modelo: Interacciones ajustables

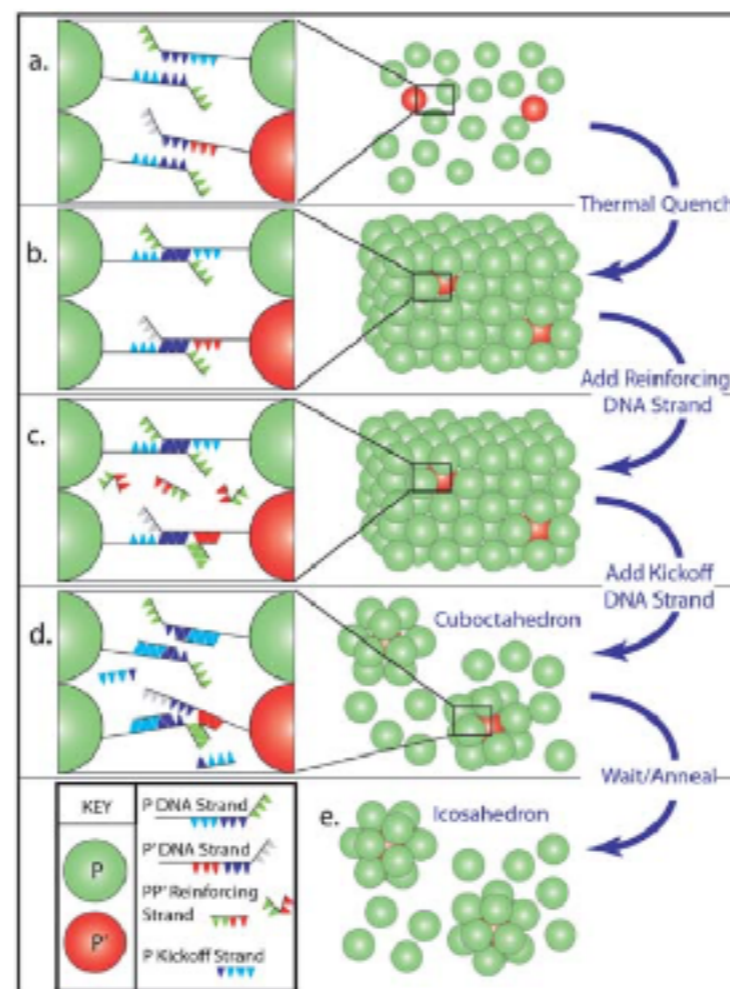
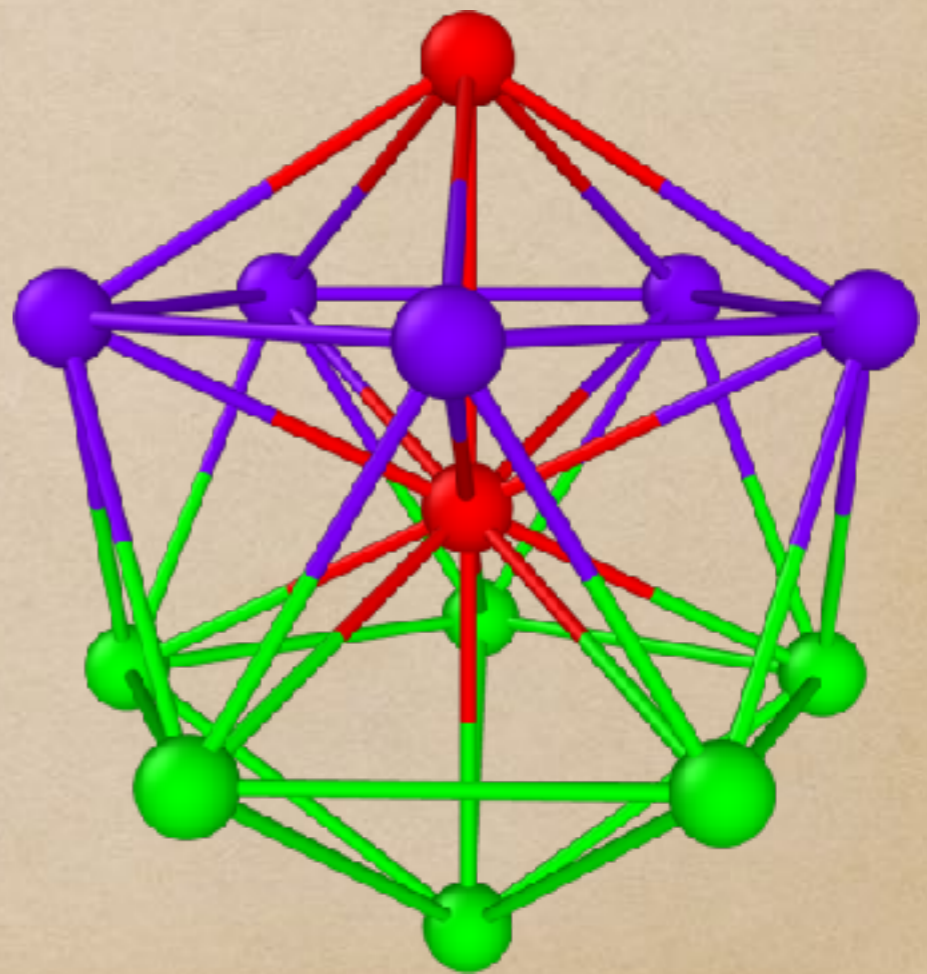
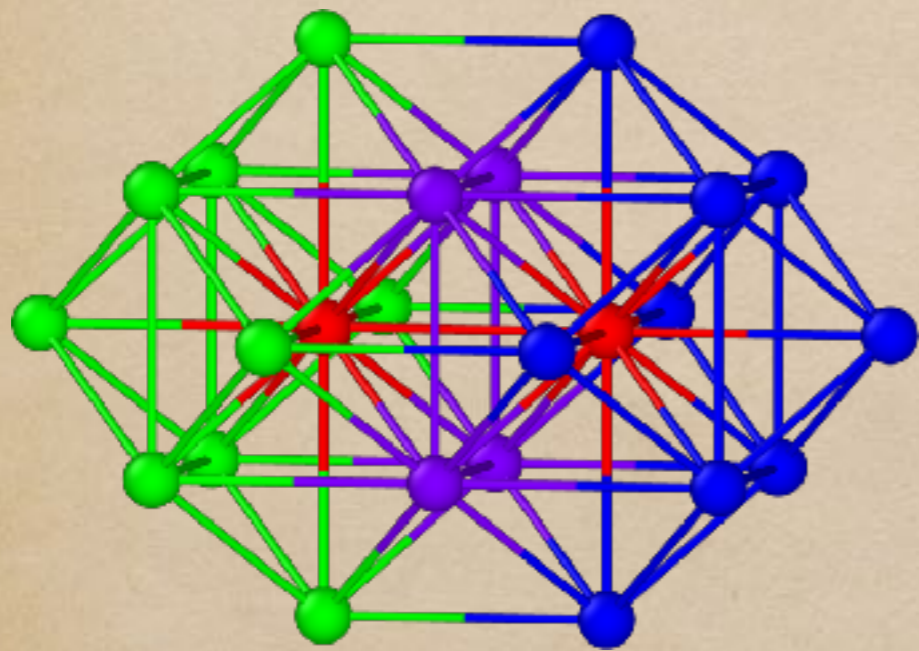


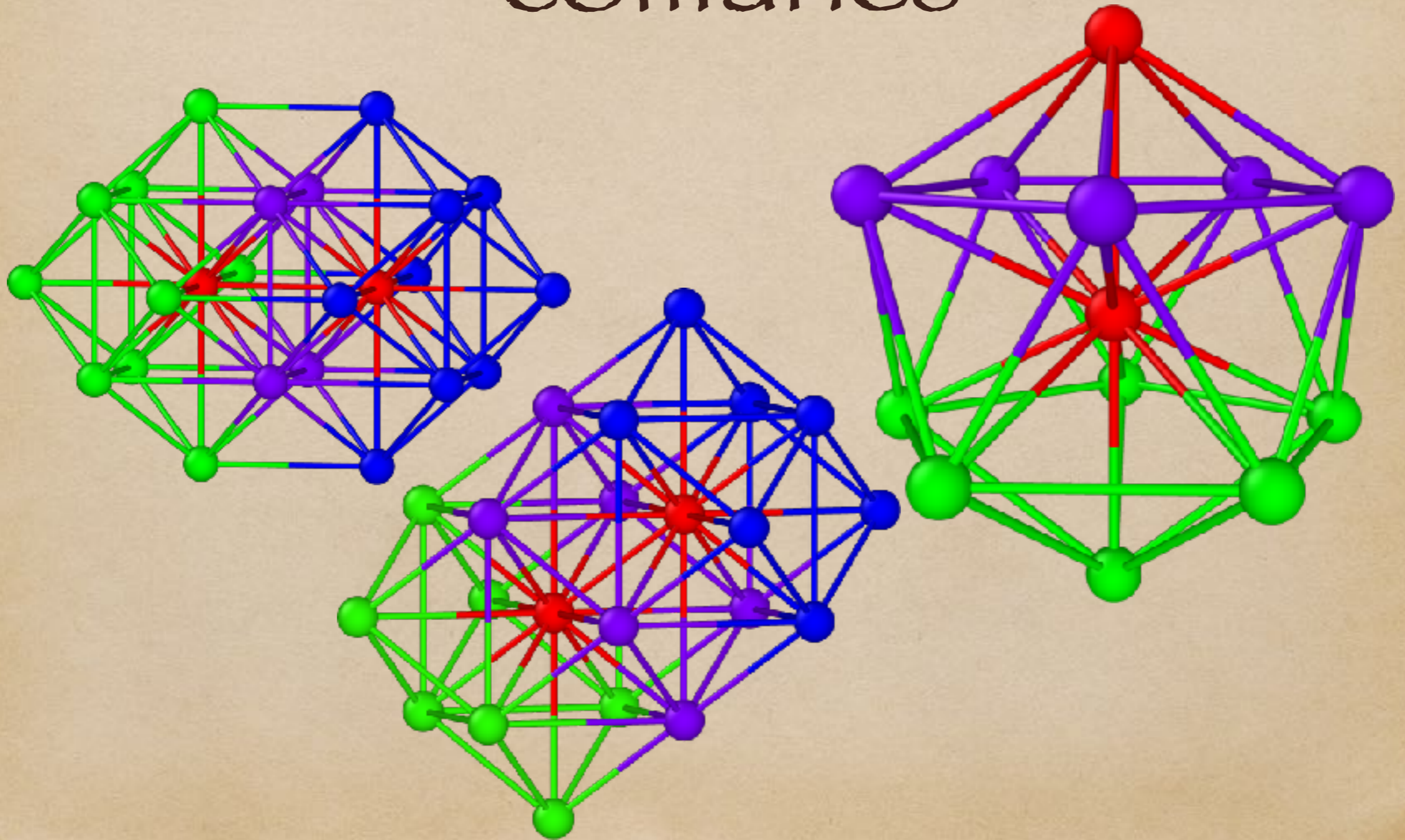
Fig. 1 A binary suspension of two species (P, P') (a) forms FCC crystals upon cooling due to DNA-induced attractions between P-P, P'-P', and P-P' pairs (b). Two added DNA strands reinforce the P-P' bridges (c) and destabilize the P-P bridges, releasing clusters formed of single P' particles and their nearest neighbors (d). These clusters then transform into icosahedra (e).

Símetrías rotacionales discretas
y técnica de los vecinos comunes

Ejemplos de simetrías de 4 y 5 puntos



Técnica de los vecinos comunes



Símetrías Icosahedral

Teoría clásica de nucleación y crecimiento

- ◆ Se ha encontrado que la simetría icosaédrica está presente en líquidos altamente correlacionados previo a la cristalización y a la transición vítrea
- ◆ Es un modelo que se usa mucho en el estudio de los sólidos amorfos (Leochmach and Tanaka, Nat. Comms. 2012)

Entropía de exceso

Entropía de exceso

Es la diferencia entre la entropía del sistema y la entropía del gas ideal con la misma temperatura y densidad.

$$S^{\text{ex}} = \sum_{n=2}^{\infty} S_n$$

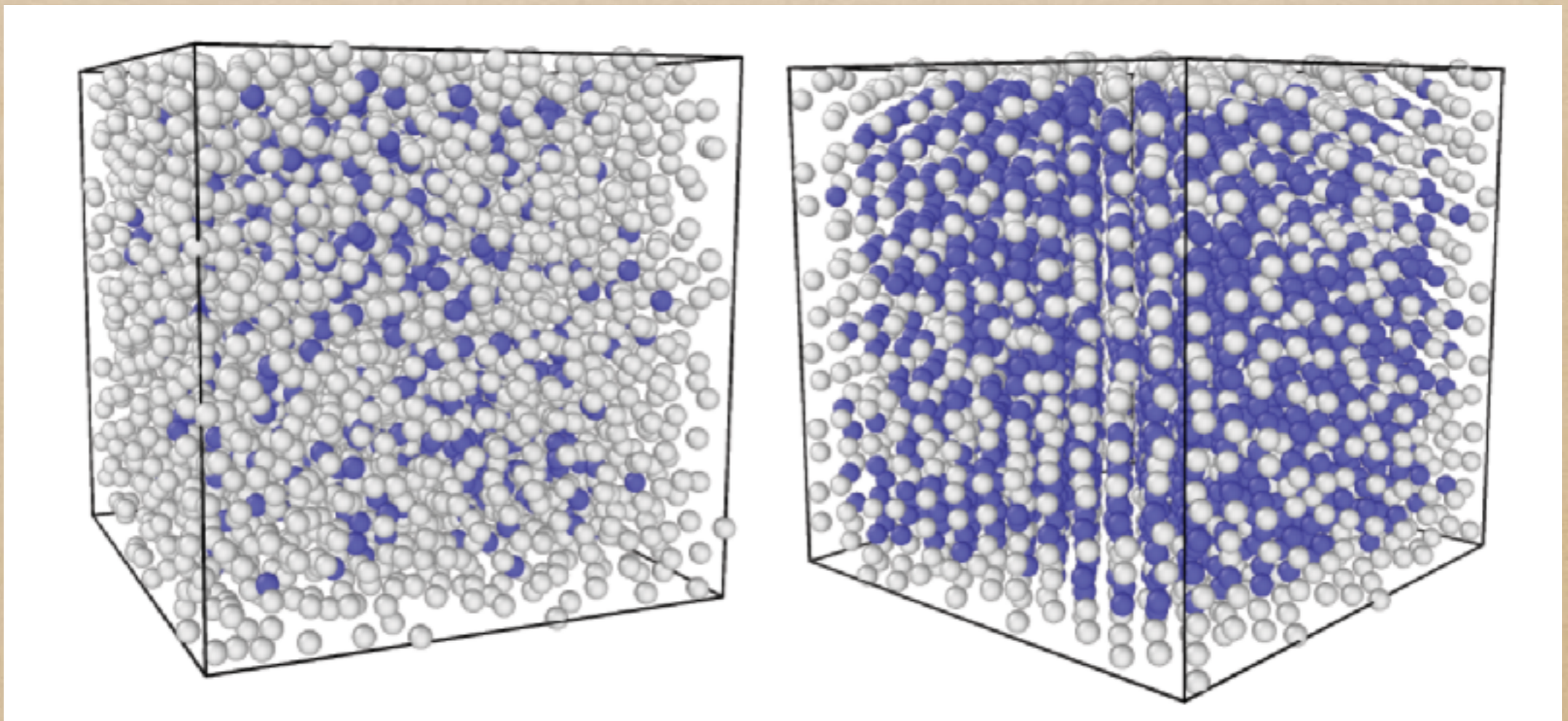
$$S_2 = -2\pi\rho \int [g(r)\ln g(r) - g(r) + 1]r^2 dr$$

Existen métodos basados en S^{ex} , para determinar las líneas de coexistencia (Gíaquinta y colaboradores)

Caso de estudio: Recristalización de coloídes cargados



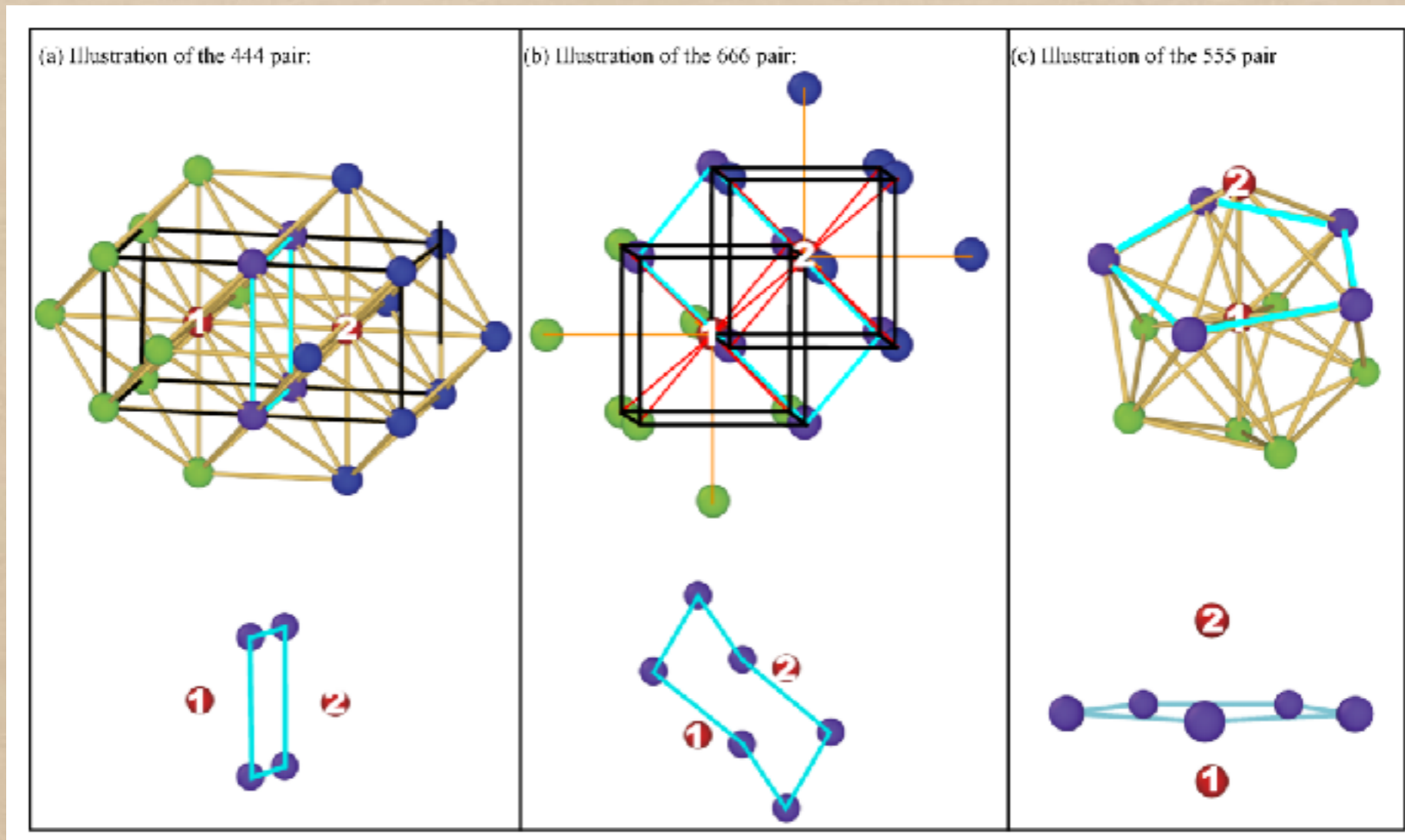
Caso de estudio: Recristalización de coloides cargados



Técnica empleadas

- ◆ Simulación de dinámica browniana sin interacciones hidrodinámicas
- ◆ Análisis de vecinos comunes
- ◆ Aproximación de dos cuerpos para la entropía.

Técnica de análisis estructural



Resultados: CNA de la cinética de cristalización

Mecanismo de
2 pasos

$$\frac{dP_X}{dt} = sP_X \left(1 - \frac{P_X}{K} \right)$$

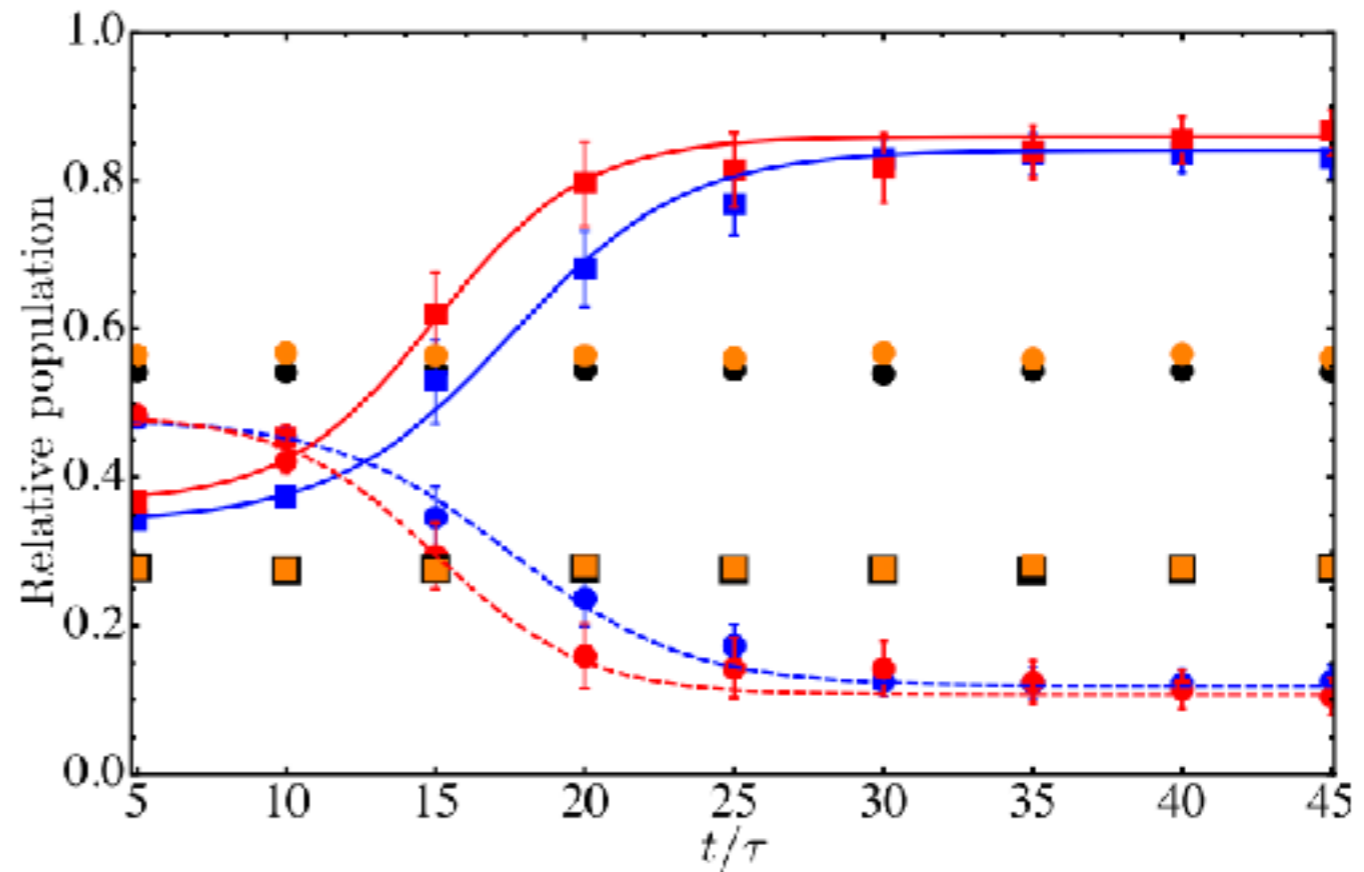
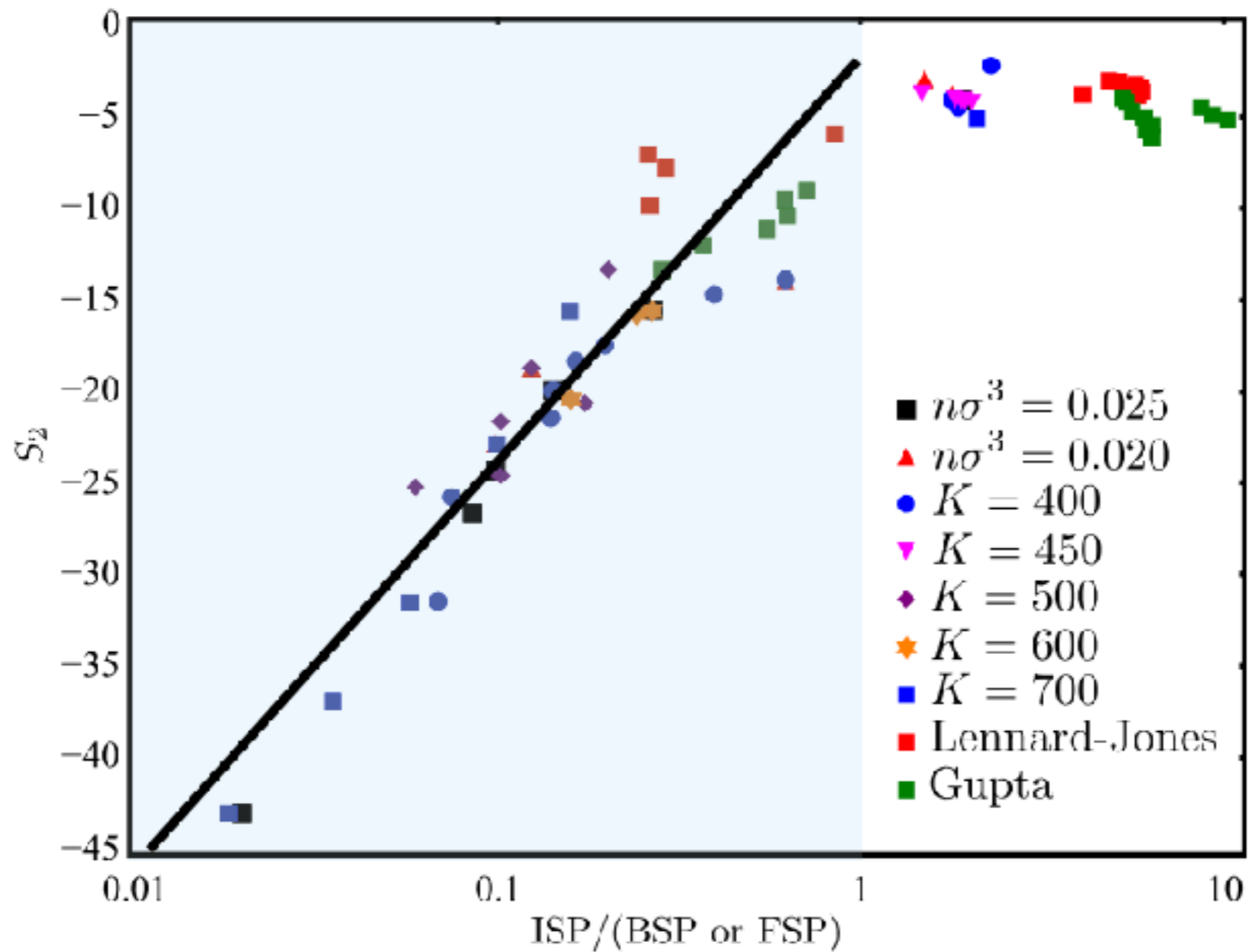


FIG. 5. Time dependent CNA results for the relative ISP (disks) and BSP (squares) populations. Black: $n\sigma^3 = 0.025$ and $K = 400$. Blue: $n\sigma^3 = 0.025$ and $K = 500$. Red: $n\sigma^3 = 0.025$ and $K = 600$. Orange: $n\sigma^3 = 0.019$ and $K = 500$. A logistic growth (extinction) model for the BSP (ISP) population is shown as the continuous (dashed) lines.

Comportamiento cuasi-universal de la entropía



Síntesis de resultados

- ◆ Durante la cristalización las simetrías más importantes son la icosaédrica y la cúbica centrada en el cuerpo.
- ◆ La cristalización procede en dos pasos.
- ◆ Cristalización homogénea a partir de la mezcla metaestable
 - ◆ No encontramos nucleación
 - ◆ Tampoco descomposición espínodal
- ◆ Nuevo modelo de crecimiento tipo Verhulst.
- ◆ Relación de universalidad para la entropía de exceso

Perspectivas

- ◆ Influencia de las interacciones hidrodinámicas

(Tesis de Oscar Sanders, UNISON)

- ◆ Análisis de esferas duras

- ◆ Qué rol juegan las demás simetrías y por qué es el icosaedro el dominante en el estado metaestable.

Muchas gracias por su
atención!