



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

ESTUDIO DE LA TRANSICIÓN VÍTREA EN UN MODELO  
SOLUBLE DE PAISAJE DE ENERGÍAS

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

Presenta:  
Javier Quetzalcóatl Toledo Marín

DR. GERARDO GARCÍA NAUMIS  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM  
DR. ISAAC PÉREZ CASTILLO  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM  
DRA. ROSARIO PAREDES GUTIÉRREZ  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

MÉXICO, D.F., ENERO 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Estudio de la transición vítrea en un modelo soluble de  
paisaje de energías

J. Quetzalcóatl Toledo-Marín

## Resumen

Los paisajes de energía han sido útiles para entender la transición vítrea [28], pero debido a la complejidad de la topología, no es trivial establecer una relación cuantitativa entre la velocidad de enfriamiento y la topología.

Siguiendo esta directriz, se han desarrollado varios modelos simples de paisajes de energía con la intención de capturar la transición vítrea (ver [5, 6, 11, 13–15], por ejemplo). La presente tesis trata sobre uno de estos modelos (ver [20]) el cual es un refinamiento del modelo de Huse *et. al.* [11] y Langer *et. al.* [13–15]. Dicho modelo tiene la característica de ser muy simple con solución analítica, además de presentar en equilibrio una transición de fase de primer orden a cierta temperatura crítica, distinta de cero, a un estado el cual asociamos con el cristalino. Por otro lado, al aplicarle un protocolo de enfriamiento al sistema, este al cruzar dicha temperatura crítica queda atrapado en el estado metaestable, es decir, se obtiene una población residual. Cuando ocurre esto, la entropía del sistema no presenta discontinuidad, como ocurre con la transición vítrea. Encontramos un criterio en nuestro modelo para la obtención del vidrio, dicho criterio relaciona la velocidad de enfriamiento con la energía de activación, el tiempo de relajación y la historia térmica. Además, este modelo presenta la dependencia logarítmica de la temperatura de transición vítrea con la velocidad de enfriamiento.

## Abstract

Energy landscape models have been useful in understanding glass transition [28], however, due to the topology's complexity, it is not simple to determine a quantitative relationship between cooling speed and the topology.

Following this train of thought, many simple energy landscape models have been developed with the intention of capturing the glass transition (see [5, 6, 11, 13–15]). This thesis studies one of these models (see [20]) which is a refinement of a previous model of Huse *et. al.* [11] y Langer *et. al.* [13–15]. This model is very simple and may be solved analitically, furthermore, it has necessary ingredients such that it features a first order phase transition at certain critical temperature different from zero, which we associate to the liquid-crystalline phase transition. On the other hand, given a cooling protocol, when the system crosses the critical temperature it gets trapped in the metastable state, i.e., one

obtains a residual population. When this occurs, the entropy of the system is continuous, as happens in the glass transition. We find a criterion in our model for a strong glass forming tendency, this criterion relates the cooling speed with the activation energy, the characteristic relaxation time and the thermal history. We also obtain the logarithmic dependence of the glass transition temperature with the cooling speed, a feature observed experimentally [30].



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>7</b>
1.1. ¿Qué se debe entender cuando se habla de un vidrio? . . . . .	8
1.2. Organización y objetivos de la tesis . . . . .	13
<b>2. Modelo de paisaje de energías</b>	<b>15</b>
2.1. Introducción . . . . .	16
2.2. Modelo de paisaje de energías para un vidrio simple con dos niveles . . . . .	17
2.3. Modelo modificado usando la topología del paisaje de energías . . . . .	18
<b>3. Velocidad de enfriamiento y transición vítrea</b>	<b>23</b>
3.1. Transición vítrea y cristalización . . . . .	23
3.2. Tiempo de relajación característico . . . . .	26
3.3. Velocidad de enfriamiento crítica y transición vítrea . . . . .	28
3.4. Temperatura de transición vítrea. Resultados preliminares. . . . .	32
<b>4. Simulación Monte Carlo Cinético</b>	<b>35</b>
<b>5. Conclusiones</b>	<b>39</b>
<b>A. Artículo</b>	<b>41</b>
<b>B. KMC código fuente</b>	<b>63</b>
<b>C. Obtención de la expresión simplificada de <math>P(x; \delta)</math> para <math>N</math> grande</b>	<b>69</b>
Bibliografía	71



# Capítulo 1

## Introducción

Los materiales vítreos tienen una presencia abrumadora en nuestras sociedades, es decir, forman parte de nuestra vida diaria. Ejemplos de lo anterior son los vidrios de ventana, frascos y contenedores de productos para nuestro consumo, pantallas de teléfonos inteligentes, fibras ópticas y tecnologías de almacenamiento de información, por mencionar algunos. Aunque la literatura científica concerniente a este tema es extensa, sigue siendo un problema abierto y complejo, y nuestra comprensión del tema es, en buena medida, fenomenológica [3, 4, 7, 12, 17, 21, 22, 25–29, 31]. La razón de esto se debe a que la formación de vidrios ocurre fuera del equilibrio termodinámico y no existe orden de largo alcance. Por ello es que estudiar los sistemas vítreos con técnicas del estado sólido o la física estadística convencional no da respuesta a las incógnitas del proceso de formación del vidrio [19].

Desde un punto de vista tecnológico y fundamental, la variable más importante para la formación de vidrios es la velocidad de enfriamiento [16, 26]. En cuanto a este punto, Phillips (ver [23]) observó que para varios calcogenuros, esta velocidad mínima es una función de la rigidez. Esta observación dio lugar a una extensa investigación sobre la rigidez de los vidrios, no obstante, esta observación no se ha obtenido cuantitativamente en modelos de vidrios.

La siguiente sección tiene como fin situar al lector en contexto y dar una noción de lo que es un vidrio a partir de las distintas investigaciones que se han realizado sobre el tema.

## 1.1. ¿Qué se debe entender cuando se habla de un vidrio?

En general, si uno toma un material en su fase líquida y este se enfría cuasiestáticamente, dicho material tendrá una temperatura tal que al cruzarla, el material cristaliza. Dicha temperatura se define como la temperatura de fusión o cristalización del material,  $T_c$ . Si repetimos el proceso pero con la diferencia en que ahora el enfriamiento se realiza fuera del equilibrio, es decir, el enfriamiento es (suficientemente) rápido, el material no transitará a la fase cristalina. Lo que ocurre es que la viscosidad aumenta abismalmente, y en cierto punto el sistema se congela. A este estado de la materia se le llama vidrio o estado vítreo. De modo que vidrio es un sólido como lo es la fase cristalina, pero a diferencia de este último, el vidrio es isotrópico y no tiene orden de largo alcance, al igual que la fase líquida <sup>1</sup>.

El estado vítreo se entiende como la *cuarta fase* de la materia convencional, ya que todo material líquido es capaz de formar un vidrio, y no depende de las propiedades atómicas o moleculares del material en cuestión. Existen diversas técnicas para caracterizar un vidrio, entre ellas está la difracción de neutrones, de luz y rayos-X, y se caracteriza a partir de su constante dieléctrica, calor específico, compresibilidad y viscosidad.

El punto en el cual se obtiene el estado vítreo se le llama transición vítrea y a la temperatura en que ocurre se le llama temperatura de transición vítrea. Una propiedad de la transición vítrea es la continuidad de la entropía y el volumen aunque sus derivadas son discontinuas, de modo que la transición vítrea es similar a la transición de fase de segundo orden en el formalismo de Ehrenfest. Decimos similar ya que, como se puede observar en la figura 1.1 donde se esboza el comportamiento del volumen específico y la entalpía en función de la temperatura al enfriarlo, la transición vítrea es dependiente de la velocidad de enfriamiento. El *porqué* de esta dependencia continúa siendo un problema abierto. De hecho, la temperatura de transición vítrea no tiene una definición exacta. En el cuadro dinámico se define a partir de la fragilidad del vidrio y en el cuadro termodinámico a partir del calor específico. Esto se discutirá más adelante.

---

<sup>1</sup>Generalmente, los sólidos sin orden de largo alcance son llamados sólidos amorfos. Estos son obtenidos por diversos métodos, y el término *vidrio* se reserva para sólidos amorfos obtenidos por un enfriamiento, aunque esta convención genera polémica dado que la definición de sólido debe hacer referencia a sus propiedades y no al modo en como se obtiene.

Dado que el estado vítreo es un líquido fuera de equilibrio, algunos autores afirman que todo vidrio tiende continuamente a la fase líquida. Por tanto, en principio las propiedades vítreas cambian en el tiempo, y el estado vítreo no es único. Esto último también se hace patente en el hecho de que el vidrio no cumple con la tercera ley de la termodinámica. Sin embargo, esta relajación del vidrio solo se observa cuando el enfriamiento es muy rápido o cuando el vidrio está a una temperatura cercana a la temperatura de transición vítrea [7].

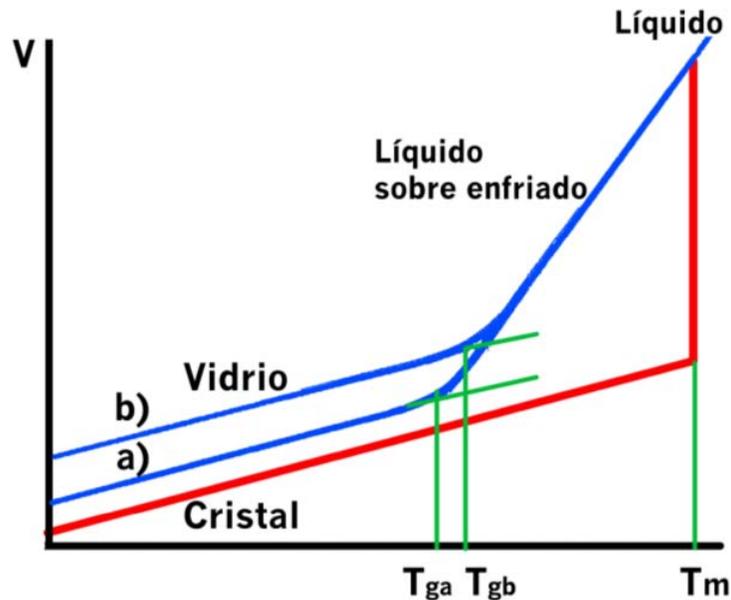


Figura 1.1: Dependencia del volumen específico o entalpía a presión constante con la temperatura.  $T_m$  es la temperatura crítica. La temperatura de transición vítrea  $T_{ga}$  corresponde a una velocidad de enfriamiento menor a aquella en la cual se obtiene  $T_{gb}$ . Tomado de [9]

Un fenómeno muy estudiado en la formación de vidrios es el coeficiente de viscosidad el cual, como ya se mencionó, crece dramáticamente al enfriar el material. Recordemos que la viscosidad  $\eta$  se define de la siguiente manera: cuando un líquido es colocado entre dos placas sólidas paralelas de área  $A$  moviéndose con velocidad relativa  $v$  una de otra, la fuerza  $F$  necesaria para mantener esta velocidad es  $F = \eta v A / d$ , donde  $d$  es la distancia entre las placas. La viscosidad del agua en condiciones normales es  $10^{-3}$  Pa s, mientras que un material, enfriado con velocidad del orden de unidades de Kelvin por minuto, por encima de la temperatura de la transición vítrea tiene una viscosidad del orden de  $10^{12}$  Pa s.

Como se mencionó al inicio del capítulo, la formación de vidrio ocurre fuera del equilibrio, es decir, la velocidad de enfriamiento es tal que al sistema no le da tiempo de alcanzar el equilibrio. En 1867, Maxwell sugirió que en un tiempo suficientemente pequeño cualquier líquido es elástico y se comporta como un sólido [7]. Si  $x$  es el desplazamiento relativo de las placas, el desplazamiento por cizalladura  $\gamma$  se define como  $\gamma = x/d$ ; para un sólido elástico el módulo de cizalladura  $G$  se define como  $\sigma = G\gamma$ , donde  $\sigma = F/A$  es la tensión de cizalladura o, también, tensión cortante. En términos de  $\sigma$  y  $\dot{\gamma}$  la definición de viscosidad es  $\sigma = \eta\dot{\gamma}$ . Maxwell propuso hacer una extrapolación entre el comportamiento sólido y líquido asumiendo

$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma}{\eta} + \frac{\dot{\sigma}}{G}. \quad (1.1)$$

Claramente se ve que la Ec. (1.1) aplica cuando se tiene un líquido con flujo estacionario ( $\dot{\sigma} = 0$ ) al igual que cuando se tiene un sólido ( $\eta = \infty$ ).

Ahora, supongamos una condición inicial  $\dot{\gamma}(t) = \gamma_0\delta(t)$ , i.e., un desplazamiento en el instante inicial. Al resolver la Ec. (1.1) con esta condición inicial se obtiene

$$\sigma(t) \sim G\gamma_0\Theta(t)e^{-Gt/\eta}, \quad (1.2)$$

donde  $\Theta(t)$  es la función de *Heaviside*, y el tiempo de relajación de Maxwell es

$$\tau = \frac{\eta}{G}. \quad (1.3)$$

De modo que, en general, un líquido se comporta como un sólido para tiempos mucho menores que  $\tau$ , mientras que para tiempos mucho mayores que  $\tau$  se comporta como un líquido. El tiempo de relajación  $\tau$  es un punto clave para entender la transición vítrea. Generalmente, los valores de  $G$  están en el rango de  $10^9 - 10^{10}$  Pa, por tanto, dado que  $\eta \sim 10^{12}$  Pa s cerca de la transición vítrea, entonces  $\tau$  está en el rango de  $10^2 - 10^3$  s. Con esta argumentación podemos decir que la transición vítrea ocurre cuando el tiempo de relajación de Maxwell es del orden de la velocidad de enfriamiento.

Se ha evidenciado que el tiempo de relajación de Maxwell también determina el tiempo característico de desplazamientos moleculares así como reorientaciones. Esto confirma que la transición vítrea ocurre cuando el sistema alcanza el equilibrio en un tiempo comparable a la escala de tiempo experimental. Este resultado explica varias observaciones, a decir:

- La formación de vidrio es una propiedad universal.

- El volumen, la entalpía y la entropía son continuas en la transición vítrea.
- El coeficiente de expansión y el calor específico del vidrio son menores que en el líquido. Esto es así porque por debajo de la temperatura de transición vítrea las reorientaciones moleculares y el movimiento de estas no contribuyen a dichas cantidades.
- La temperatura de transición vítrea es menor cuando la velocidad de enfriamiento disminuye.

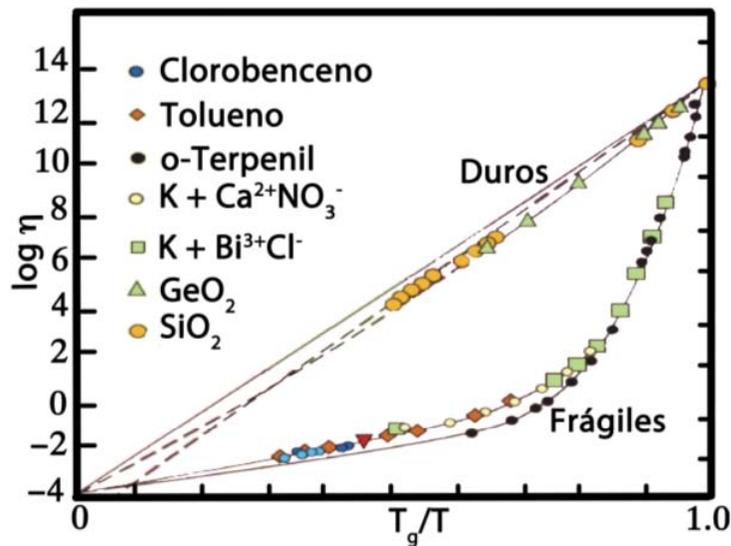


Figura 1.2: Clasificación de Angell para los vidrios, donde se muestra la viscosidad en función del inverso de la temperatura normalizada a 1 en la temperatura de transición vítrea. La esquina inferior izquierda corresponde a la viscosidad en el límite de altas temperaturas la cual corresponde a los líquidos. Tomado de [9]

Como ya se mencionó anteriormente, en el cuadro dinámico se define la temperatura de transición vítrea  $T_g$  como aquella para la cual la viscosidad del material es del orden de  $\sim 10^{12}$  Pa s. De este modo, Angell propuso una clasificación de los vidrios en función del comportamiento de la viscosidad con la temperatura. Definió el índice de fragilidad  $F$  como

$$F = \left. \frac{\partial \log(\eta)}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g} . \quad (1.4)$$

En este sentido, se pueden clasificar los sistemas vítreos en dos grandes categorías, duros y frágiles [4]. En la figura 1.2 se muestran algunos ejemplos de la clasificación de Angell. Ahora, si se asume que la dinámica es gobernada por barreras energéticas las cuales el sistema debe saltar y estos saltos son térmicamente activados entonces, a partir de la Ec. 1.3 y considerando que  $G$  tiene una dependencia

mucho menor que  $\eta$  y  $\tau$  con la temperatura [7], podemos decir que

$$\eta = B \exp(\Delta E/k_B T) , \quad (1.5)$$

donde  $\Delta E$  es la energía de activación. La Ec. (1.5) se conoce como ley de Arrhenius y corresponde a las curvas con pendiente constante en la figura 1.2, sin embargo, son pocos los vidrios que siguen esta ley. No obstante, si aceptamos este comportamiento, es decir, si aceptamos que la viscosidad debe relacionarse con la energía de activación y la temperatura como lo muestra la expresión (1.5), la energía de activación debe ser dependiente de la temperatura, tal que

$$\eta = B \exp(\Delta E(T)/k_B T) . \quad (1.6)$$

Esto nos dice que la energía de activación crece cuando la temperatura decrece, i.e.,  $\Delta E(T) \sim T^{-\alpha}$  donde  $\alpha > 0$  [7].

Los vidrios cuya viscosidad ajustan a la Ec. (1.5) son los llamados vidrios duros, mientras que los vidrios cuya viscosidad no siguen la ley de Arrhenius son los llamados vidrios frágiles. En el caso de vidrios frágiles, su viscosidad también se suele ajustar la ecuación de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF),

$$\eta = C \exp(B/(T - T_0)) , \quad (1.7)$$

la cual predice una divergencia en el tiempo de relajación cuando  $T = T_0$ , sin embargo se ha evidenciado que en dicho límite la viscosidad de vidrios frágiles dejan de ajustarse con la Ec. (1.1) [7]. De hecho, no existe consenso en la comunidad científica en cuanto al origen del comportamiento frágil de los líquidos viscosos.

El modelo de Adam y Gibbs [2] relaciona la dinámica con la termodinámica, y es un modelo que ha tenido buena aceptación. Este modelo predice la existencia de una transición de fase de segundo orden a un estado con entropía configuracional cero, dicho estado se le denomina vidrio ideal. Sin embargo esto no ha podido ser identificado experimentalmente. Por lo anterior y ciertas suposiciones que se hacen en el modelo, este ha sido criticado en los últimos tiempos [7, 8, 30]. Por otro lado, la aceptación que ha tenido la ecuación VFT viene dada por la aceptación que ha tenido el modelo de Adam y Gibbs. Similarmente, la *paradoja de Kauzmann* se entiende como paradoja si se asume como cierto el modelo de Adam y Gibbs. Debido a las críticas que ha recibido dicho modelo, la ecuación de

VTF y la *paradoja de Kauzmann* generan polémica actualmente [7, 8].

De igual manera, está el modelo del volumen libre, cuya idea esencial es que las moléculas necesitan un volumen no ocupado para poder reacomodarse. En general, mientras el líquido se enfría, este volumen vacío se reduce. Si el volumen por partícula lo denotamos por  $v_f$ , el modelo predice un tiempo de relajación característico  $\tau = \tau_0 \exp(C/v_f)$ . Uno de los problemas que tiene ese modelo es el definir rigurosamente el volumen libre y, en dependencia del autor, hay diferentes definiciones incompatibles entre sí. Este modelo, al hacer un desarrollo a primer orden de  $v_f(T)$  conduce a la ecuación de VTF (Ec. 1.1) [7].

Tanto el modelo Adam-Gibbs como el modelo del volumen libre son modelos fenomenológicos. Existen otros modelos basados en primeros principios, por ejemplo, teoría de modos acoplados y teoría de transiciones de primer orden aleatorias [7]. Detenerse en cada uno de estos modelos se sale de los propósitos de esta tesis. Una discusión exhaustiva sobre estos modelos se puede encontrar en [7, 8, 18].

## 1.2. Organización y objetivos de la tesis

De acuerdo a Phillip W. Anderson, premio Nobel de física (1977), la transición vítrea junto con la superconductividad a alta temperatura son los problemas más importantes aún no resueltos dentro de la física del estado sólido. Uno podría preguntarse si hay razón alguna en pensar que existe una teoría general para la dinámica de los líquidos con transición vítrea. Abogando por el sí, se podría argumentar que dado que, en principio, todo líquido tiene transición vítrea si se le enfría suficientemente rápido independientemente de su composición molecular, entonces debe existir un mecanismo universal detrás de este fenómeno. Jeppe Dyre, en [7], argumenta del modo siguiente: cuando un fenómeno es caracterizado por un número pequeño adimensional existe una buena probabilidad que una descripción simple explique dicho fenómeno. En este caso, definiendo  $D$  como el coeficiente de difusión molecular constante y  $\nu = \eta/\rho$  la viscosidad dinámica ( $\rho$  es la densidad), se puede definir  $\gamma = D/\nu$ , y se observa que para altas temperatura  $\gamma \sim 1$  mientras que en la transición vítrea  $\gamma \sim 10^{-30}$ .

Los paisajes de energía han sido útiles para entender la transición vítrea [28], pero debido a la

complejidad de la topología, no es trivial establecer una relación cuantitativa entre la velocidad de enfriamiento y la topología. Un modo de lidiar con este nivel de complejidad es empezar con un modelo simple, y utilizarlo como un instrumento heurístico para explicar los datos existentes o conocidos del fenómeno en cuestión, y de esta forma se provee de un marco para poner a prueba relaciones entre las variables del fenómeno.

Siguiendo esta idea, se han desarrollado varios modelos simples de paisajes de energía con la intención de capturar la transición vítreo (ver [5, 6, 11, 13–15], por ejemplo). La presente tesis trata sobre uno de estos modelos (ver [20]) el cual es un refinamiento del modelo de Huse *et. al.* [11] y Langer *et. al.* [13–15]. Dicho modelo tiene la característica de ser muy simple con solución analítica, además de presentar en equilibrio una transición de fase de primer orden a cierta temperatura crítica, distinta de cero, a un estado el cual asociamos con el cristalino. Por otro lado, al aplicar al sistema un protocolo de enfriamiento, este al cruzar dicha temperatura crítica queda atrapado en el estado metaestable, es decir, se obtiene una población residual. Cuando esto ocurre, la entropía del sistema no presenta discontinuidad, como ocurre en la transición vítrea. Encontramos un criterio en nuestro modelo para la obtención del vidrio, dicho criterio relaciona la velocidad de enfriamiento con la energía de activación, el tiempo de relajación y la historia térmica. Además, este modelo presenta la dependencia logarítmica de la temperatura de transición vítrea con la velocidad de enfriamiento.

La tesis está organizada de la siguiente manera: en el próximo capítulo se da una breve introducción al formalismo de paisaje de energías, se presenta el modelo y se explora su comportamiento termodinámico en equilibrio; en el capítulo 3 se aplica al modelo un protocolo de enfriamiento y se estudia lo que ocurre, se determina el tiempo característico de relajación del sistema cuando se le perturba y se obtiene una velocidad de enfriamiento crítica para la obtención de un vidrio, además se presentan resultados preliminares del modelo concernientes a la temperatura de transición vítrea y su dependencia con la velocidad de enfriamiento; en el capítulo 4 se presentan y comparan los resultados obtenidos a partir de una simulación de Monte Carlo cinético y los resultados analíticos obtenidos en los capítulos 2 y 3; finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones y recomendaciones de la tesis. Se han incluido tres apéndices: en el apéndice A se presenta el artículo derivado de este trabajo, en el apéndice B se encuentra el código fuente de la simulación de Monte Carlo cinético y en el apéndice C se incluyó el álgebra para obtener dos expresiones importantes del modelo.

## Capítulo 2

### Modelo de paisaje de energías

En el capítulo anterior se ha dado una breve introducción a las transiciones vítreas con la intención de mostrar lo complejo y fascinante del tema. El uso de los materiales vítreos y el fenómeno de transición vítrea abarca buena parte de las tecnologías usadas por nuestra civilización y, en el campo de la física aplicada, se han obtenido grandes desarrollos en el área. En este sentido se tiene conocimiento en cuanto qué composiciones químicas facilitan la formación del vidrio e inhiben el crecimiento de cristal, sin embargo esto ha sido en buena medida un proceso de prueba y error. Frecuentemente, y particularmente, en aplicaciones tecnológicas, pequeñas cantidades de cierto aditivo se ha visto que son necesarios para mejorar la tendencia a la formación del vidrio, pero usualmente no se sabe porqué es que funciona. Es decir, no existe una teoría que explique el fenómeno en general y, más bien, existen modelos fenomenológicos basados en ciertos materiales, pero cuando son extrapolados a otros materiales suelen fallar.

En este capítulo presentamos nuestro modelo y sus características. Este modelo tiene la virtud de ser un modelo muy simple (sin ser simplista) el cual reproduce la fenomenología de los materiales vítreos, además de presentar una transición de fase de primer orden a un estado el cual asociamos al estado cristalino. El modelo es tratado utilizando el enfoque de *paisaje de energías* el cual se explica en la la siguiente sección.

## 2.1. Introducción

En 1969, Goldstein propuso el enfoque conocido como *paisaje de energías* para entender el comportamiento de la relajación de un líquido viscoso [10]. Este enfoque consiste en definir la función de energía potencial  $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ , donde  $\mathbf{r}_i$  contiene la posición y orientación de cada uno de los átomos del sistema, i.e.,  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i, \theta_i, \phi_i)$ . De este modo,  $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  genera una hipersuperficie en el espacio  $5N + 1$ -dimensional (ver fig. 2.1). El sistema se representa por un punto el cual se mueve sobre esta hipersuperficie en función de la temperatura, es decir, se puede entender como una partícula que se mueve en cierta geometría  $5N + 1$ -dimensional y estos movimientos son térmicamente activados.

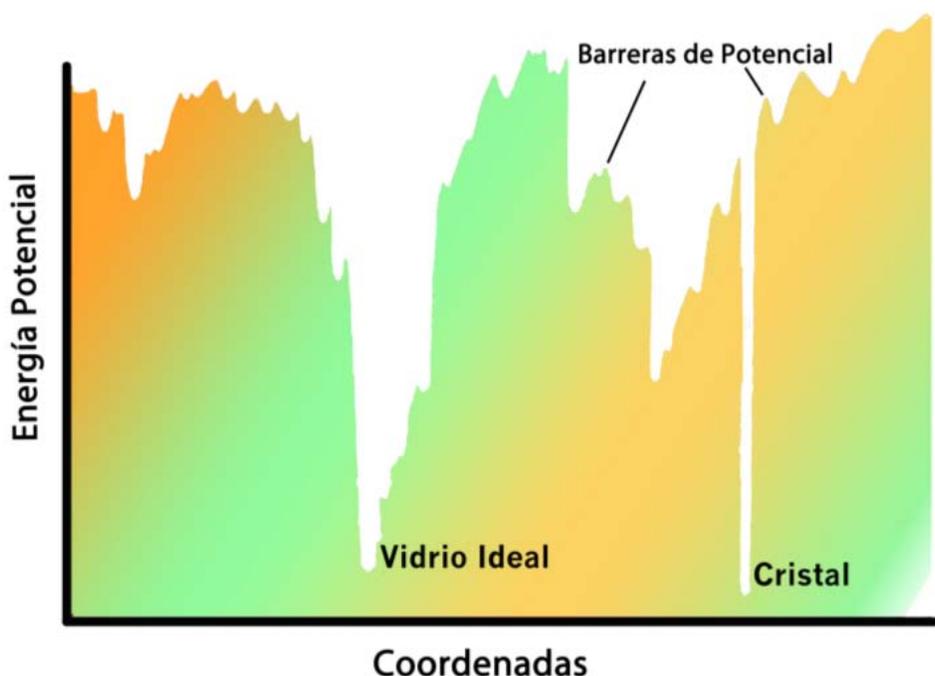


Figura 2.1: Esquema representativo del paisaje de energías o superficie de energía potencial. Tomada de [9]

Cuando el sistema se encuentra a una temperatura alta, el paisaje de energías puede ser recorrido ampliamente. Por el contrario, cuando la temperatura es baja, el sistema solo puede recorrer ciertas regiones de la hipersuperficie. Si se continua bajando la temperatura de modo cuasiestático, el sistema cristalizará debido a que se le habrá dado tiempo suficiente al sistema de encontrar las configuraciones más estables. Sin embargo, si el enfriamiento es lo suficientemente rápido de modo que no se le da tiempo suficiente, al sistema, para encontrar dichas configuraciones estables, el sistema puede quedar atrapado en cierta región ya que no tiene la energía suficiente para saltar las barreras

potenciales. En este formalismo, cuando ocurre esta situación es que ocurre la transición vítrea.

## 2.2. Modelo de paisaje de energías para un vidrio simple con dos niveles

En esta sección presentamos el modelo de paisaje de energías con el cual trabajamos. Para ello, consideremos inicialmente el modelo estudiado por Huse *et. al.* y Langer *et. al.* [11, 13–15], el cual consiste en un sistema de dos niveles como el que se muestra en la figura 2.2. El nivel metaestable tiene energía  $E_1$  mientras que el nivel restante tiene energía igual a 0. Además, se supone una barrera de altura  $V$  entre el nivel metaestable y el mínimo global, y el sistema se encuentra inmerso en un baño térmico a temperatura  $T$ .

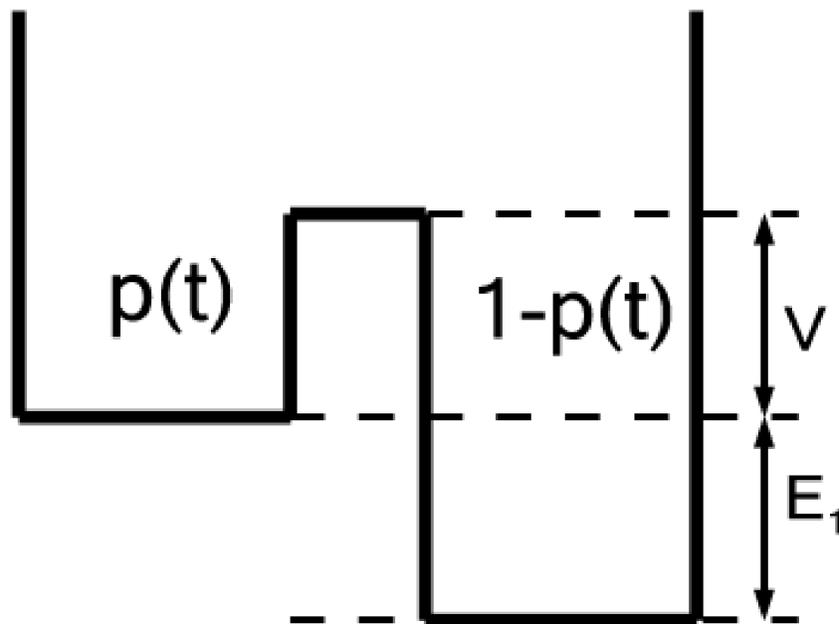


Figura 2.2: Sistema de dos niveles.

Se define como  $p(t)$  la probabilidad del sistema de encontrarse con energía  $E_1$ . Cuando el sistema se encuentra en equilibrio tiene lugar la función de partición canónica  $Z(T)$ , tal que <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Se ha tomado la constante de Boltzmann  $k_B = 1$

$$Z(T) = 1 + \exp(-E_1/T), \quad (2.1)$$

y la probabilidad de encontrar al sistema en el estado metaestable es

$$p_0(T) = \frac{\exp(-E_1/T)}{1 + \exp(-E_1/T)}. \quad (2.2)$$

En el caso en que el sistema está fuera de equilibrio tiene lugar la siguiente ecuación de balance

$$\dot{p}(t) = -\Gamma_{10}p(t) + \Gamma_{01}(1 - p(t)), \quad (2.3)$$

donde  $\Gamma_{10}$  ( $\Gamma_{01}$ ) es la probabilidad por unidad de tiempo de ir del estado con energía  $E_1$  (0) al estado con energía 0 ( $E_1$ ), y al imponer la condición de balance detallado se obtiene  $\Gamma_{01} = \Gamma_{10}e^{-E_1/T}$ . Por último, se supone la probabilidad por unidad de tiempo  $\Gamma_{10} = \Gamma_0e^{-V/T}$ , donde  $\Gamma_0$  está asociado a la frecuencia de oscilación de los mínimos locales.

Cuando la temperatura es cero y el sistema está en equilibrio, este se encuentra en el mínimo global, aunque se puede demostrar que dado un protocolo de enfriamiento  $T = T(t)$ , cuando  $T(t) = 0$  el sistema puede quedar atrapado en el estado metaestable [13, 15]. Sin embargo, este modelo no tiene transición de fase para  $T \neq 0$ . Para lograr esto, en esta tesis introduciremos la degeneración de estados en el nivel metaestable. Además, lo último está en acuerdo con la noción de que los estados vítreos tienen multiplicidad en el enfoque de *paisaje de energías* [20].

### 2.3. Modelo modificado usando la topología del paisaje de energías

Comencemos considerando un caso más general, es decir, supongamos un paisaje de energías de tal modo que el nivel cristalino y el nivel metaestable tienen multiplicidad  $g_0$  y  $g_1$ , respectivamente. Ahora, cuando el sistema está en equilibrio a temperatura  $T$ , la función de partición canónica es:

$$Z(T) = g_0 + g_1e^{-E_1/T}, \quad (2.4)$$

y la probabilidad  $p_0(T)$  de encontrar el sistema con energía  $E_1$  viene dado por el promedio en el ensemble.

$$p_0(T) = \frac{g_1e^{-E_1/T}}{Z(T)}. \quad (2.5)$$

Se denota como  $p_{1s}(t)$  ( $p_{0s}(t)$ ) la probabilidad de encontrar al sistema en el estado  $s$  con energía  $E_1$  (energía 0), donde  $s = \{1, 2, \dots, g_1\}$ . La dinámica del sistema se describe por medio de las  $g_1 + g_0$  ecuaciones de balance

$$\dot{p}_{1s}(t) = - \sum_{l \neq s}^{g_1} \Gamma_{11}^{(sl)} p_{1s}(t) - \sum_{l=1}^{g_0} \Gamma_{10}^{(sl)} p_{1s}(t) + \sum_{l \neq s}^{g_1} \Gamma_{11}^{(ls)} p_{1l}(t) + \sum_{l=1}^{g_0} \Gamma_{01}^{(ls)} p_{0l}(t), \quad (2.6)$$

$$\dot{p}_{0s}(t) = - \sum_{l \neq s}^{g_0} \Gamma_{00}^{(sl)} p_{0s}(t) - \sum_{l=1}^{g_1} \Gamma_{01}^{(sl)} p_{0s}(t) + \sum_{l \neq s}^{g_0} \Gamma_{00}^{(ls)} p_{0l}(t) + \sum_{l=1}^{g_1} \Gamma_{10}^{(ls)} p_{1l}(t), \quad (2.7)$$

donde  $\Gamma_{\alpha\beta}^{(sl)}$  es la probabilidad de transición por unidad de tiempo del estado  $s$  en el nivel  $\alpha$  al estado  $l$  en el nivel  $\beta$  ( $\alpha, \beta = \{0, 1\}$ ). La condición de balance detallado adquiere la forma

$$\Gamma_{\alpha\beta}^{(sl)} p_{\alpha s}(t) = \Gamma_{\beta\alpha}^{(ls)} p_{\beta l}(t). \quad (2.8)$$

Ahora, consideremos el paisaje de energías más simple, es decir, supongamos que  $\Gamma_{11}^{(sl)} = \Gamma_{11}^{(ls)} = \Gamma_{11}$  y  $\Gamma_{00}^{(sl)} = \Gamma_{00}^{(ls)} = \Gamma_{00}$ . Utilizando la condición de balance detallado (2.8) se desprende que  $p_{1s}(t) = p_{1l}(t)$  y  $p_{0s}(t) = p_{0l}(t)$ . De modo que la Ec. (2.6) se puede escribir de la siguiente manera

$$\dot{p}_{1s}(t) = -\Gamma_{11} p_{1s}(t) g_1 - \Gamma_{10} p_{1s}(t) g_0 + \Gamma_{11} p(t) + \Gamma_{01} (1 - p(t)), \quad (2.9)$$

donde  $\sum_{l=1}^{g_1} p_{1s}(t) = p(t)$  es la probabilidad de encontrar al sistema con energía  $E_1$  y  $\sum_{l=1}^{g_0} p_{0s}(t) = 1 - p(t)$  es la probabilidad de encontrar al sistema con energía 0. Luego, al sumar las  $g_1$  ecuaciones de balance de  $p_{1s}(t)$  (2.9) se obtiene

$$\dot{p}(t) = -\Gamma_{10} g_0 p(t) + \Gamma_{01} g_1 (1 - p(t)), \quad (2.10)$$

Nótese que la ecuación maestra (2.10) corresponde a un sistema de dos niveles con probabilidades de transición por unidad de tiempo  $\Gamma_{10} g_0$  y  $\Gamma_{01} g_1$ .

En el caso estacionario, la población en equilibrio obtenida de la ecuación maestra es

$$p_0(T) = \frac{\frac{\Gamma_{01}}{\Gamma_{10}} g_1}{g_0 + \frac{\Gamma_{01}}{\Gamma_{10}} g_1} \quad (2.11)$$

$$= \frac{g_1 e^{-E_1/T}}{g_0 + g_1 e^{-E_1/T}}, \quad (2.12)$$

donde se ha hecho uso de la condición de balance detallado en la última igualdad.

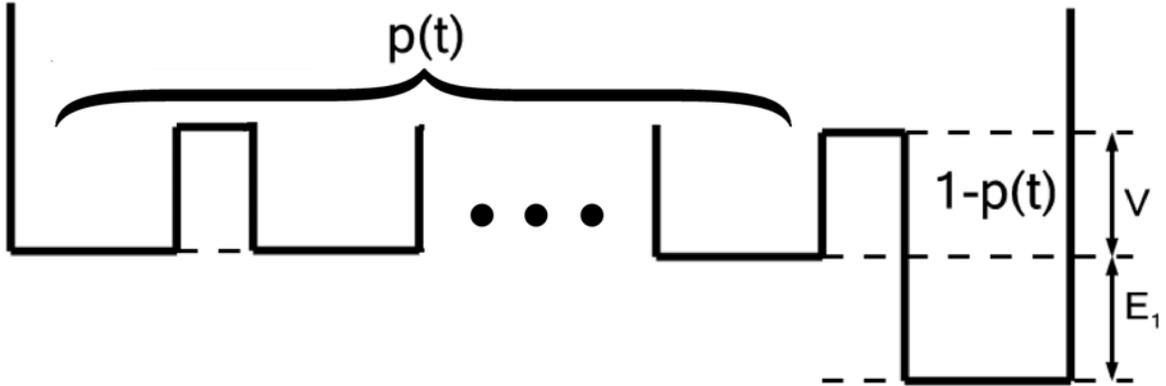


Figura 2.3: Sistema de dos niveles con degeneración en el nivel metaestable

De igual modo, la probabilidad en equilibrio  $p_0(T)$  pudo haber sido derivada a partir del ensemble canónico con función de partición 2.4.

Ahora, consideremos que el sistema consiste de  $N$  partículas, y el paisaje de energías es tal que el estado cristalino es no degenerado ( $g_0 = 1$ ), mientras que el número de estados metaestables crece exponencialmente con  $N$ , ya que se ha visto en los sistemas vítreos que la degeneración va como  $\sim \exp(N \log(\Omega(E)))$ , donde  $\Omega(E)$  es la complejidad del paisaje de energías[20]. Para simplificar cálculos se toma  $\Omega(E) = 2$ , de modo que  $g_1 = 2^N$  (ver fig. 2.3). Además suponemos la energía por partícula  $\epsilon = 1$  de tal modo que  $E_1 = N\epsilon$ , donde  $\epsilon_1$  es cierta escala de energía. Esto garantiza el carácter extensivo de la energía.

Nótese que en el límite termodinámico ( $N \rightarrow \infty$ ), cuando el sistema está en equilibrio, para  $T < T_c$  el sistema se encuentra con energía 0 asociado al estado cristalino, mientras que para  $T > T_c$  el sistema se encuentra con energía  $E_1$  asociado al estado líquido, donde  $T_c = \epsilon / \log(2)$ , la cual llamamos temperatura crítica del sistema, puede ser entendida como la temperatura de fusión. Es decir, en  $T = T_c$  ocurre una transición de fase de primer orden. En la figura 2.4 se ha graficado el potencial químico (izq.) y la entropía (der.) en función de la temperatura. Se puede observar que el potencial químico es continuo pero su derivada no lo es en  $T = T_c$ . Esto último se puede observar en la entropía, la cual tiene una discontinuidad finita en  $T = T_c$ .

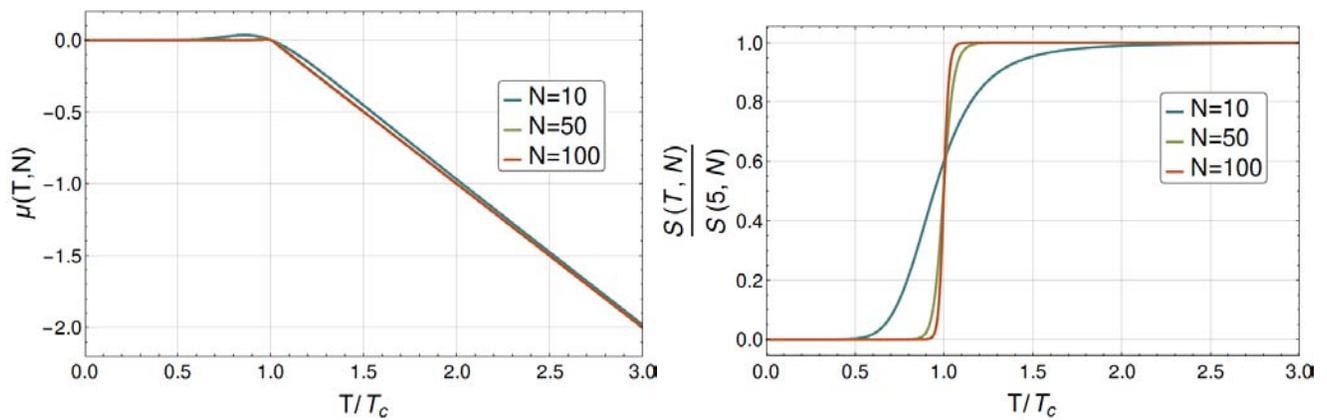


Figura 2.4: Izquierda: Potencial químico del sistema en función de la temperatura para distintos valores de  $N$ . Derecha: Entropía del sistema en función de la temperatura para distintos valores de  $N$

En la figura 2.5 se muestran la energía en equilibrio (izq.) y la capacidad calorífica (der.) en función de la temperatura. Se puede apreciar que, en el límite termodinámico, cuando  $T = T_c$  dicha cantidad de estado presenta una discontinuidad finita, y la capacidad calorífica tiene a un salto tipo delta de Dirac.

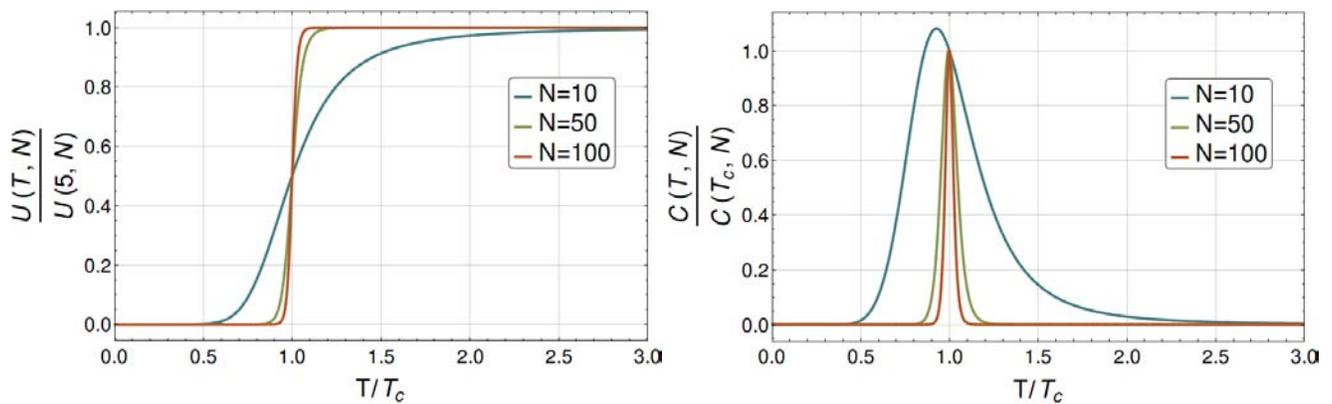


Figura 2.5: Izquierda: Energía del sistema en función de la temperatura para distintos valores de  $N$ . Derecha: Capacidad calorífica del sistema en función de la temperatura para distintos valores de  $N$

De modo que este modelo presenta una transición de fase en cierta temperatura  $T_c \neq 0$ , además de ser un modelo soluble cuando se le aplica un protocolo de enfriamiento. Esto se estudia en el próximo capítulo.



# Capítulo 3

## Velocidad de enfriamiento y transición vítrea

### 3.1. Transición vítrea y cristalización

Como se mencionó en la introducción, desde el punto de vista tecnológico y fundamental, la variable más importante para la obtención del estado vítreo es la velocidad de enfriamiento. Esta sección se enfoca en el proceso en el cual al aplicar un protocolo de enfriamiento a nuestro modelo, el sistema queda atrapado en el estado metaestable, como ocurre con los vidrios. Es decir, nos interesa estudiar el sistema cuando su temperatura transita de  $T > T_c$  a  $T = 0$  por medio de una velocidad de enfriamiento dado por  $T(t)$ . Antes de continuar se debe aclarar que dado que  $T = T(t)$ , la probabilidad descrita por la Ec. (2.10) en ocasiones será denotada por  $p(T)$ , y no se debe confundir con  $p_0(T)$ .

Experimentalmente se suele usar un enfriamiento lineal ( $T(t) = T_0 - rt$ ). Sin embargo, se simplifican los cálculos al considerar un enfriamiento hiperbólico ( $T(t) = T_0/(1 + Rt)$ ), donde  $T_0$  es la temperatura inicial en la cual el sistema está en equilibrio y  $R$  es la velocidad de enfriamiento. Ambos protocolos son similares dado que las ecuaciones pueden ser aproximadas [14, 20]. Dado el protocolo de enfriamiento hiperbólico, se escribe la ecuación maestra en términos de la función  $x(t)$ , tal que

$$x(t) = \exp[-V/T(t)] = \exp[-V(1 + Rt)/T_0], \quad (3.1)$$

y se define la velocidad de enfriamiento adimensional  $\delta$ , y la asimetría del pozo  $\mu$  de la siguiente manera:

$$\delta = RV/\Gamma_0 T_0, \quad (3.2)$$

$$\mu = E_1/V. \quad (3.3)$$

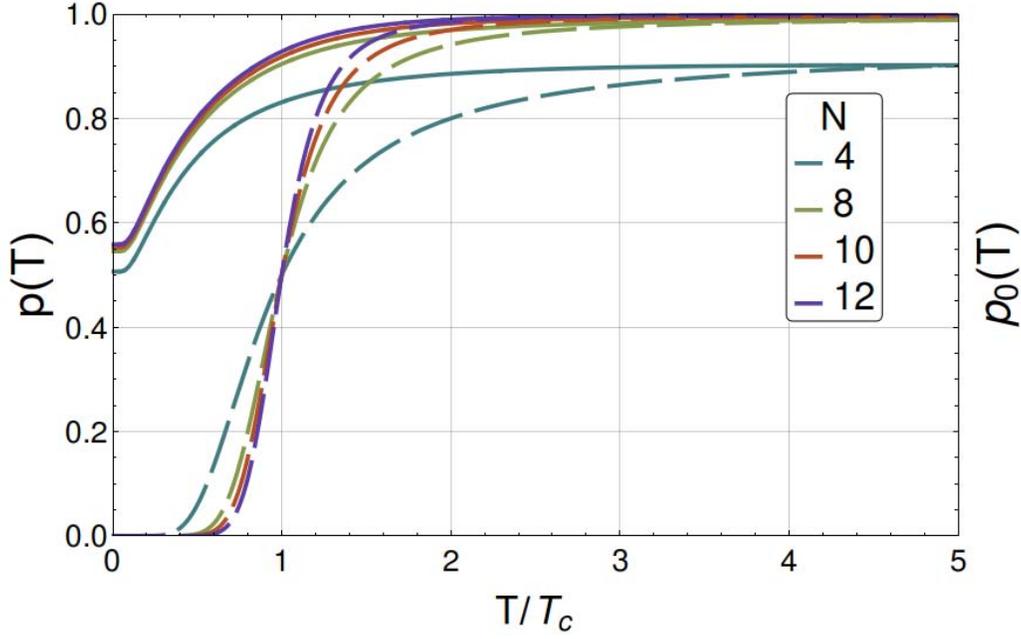


Figura 3.1:  $p_0(T)$  (curvas segmentadas) y  $p(T)$  con protocolo de enfriamiento hiperbólico (curvas continuas) para distintos valores de  $N$ .  $T_0 = 5T_c$ ,  $V = 0,5$ ,  $R = 20$  y  $\Gamma_0 = 1$

Por tanto, la ecuación maestra (2.10) se transforma en

$$-\dot{P}(x; \delta) x \frac{Rv}{T_0} = -\Gamma_0 x P(x, \delta) + \Gamma_0 x^{\mu+1} (1 - P(x, \delta)) . \quad (3.4)$$

La ecuación anterior la transformamos, tal que

$$\begin{aligned} \dot{P}(x; \delta) &= \Gamma_0 \frac{T_0}{Rv} P(x, \delta) - \Gamma_0 g_1 \frac{T_0}{Rv} x^\mu (1 - P(x, \delta)) \\ &= \frac{1}{\delta} (1 + g_1 x^\mu) P(x, \delta) - \frac{g_1 x^\mu}{\delta} , \end{aligned} \quad (3.5)$$

donde  $P(x; \delta) = p(T)$  .

La ecuación (3.5) es una ecuación diferencial ordinaria no homogénea. Un modo de resolver dicha ecuación es, primeramente, obteniendo la solución a la ecuación diferencial homogénea, luego esta es sustituida en la ecuación diferencial (Ec. 3.5) variando la constante de integración [1], es decir, la solución homogénea resulta

$$P_h(x; \delta) = B(x) \exp \left[ \frac{1}{\delta} \left( x + g_1 \frac{x^{\mu+1}}{\mu+1} \right) \right] . \quad (3.6)$$

Luego se sustituye lo anterior (Ec. 3.6) en la Ec. (3.5) de donde se obtiene una ecuación para el parámetro de integración, i.e.,

$$\dot{B}(x; \delta) = -\frac{g_1 x^\mu}{\delta} \exp \left[ -\frac{1}{\delta} \left( x + g_1 \frac{x^{\mu+1}}{\mu+1} \right) \right]. \quad (3.7)$$

Al integrar lo anterior se obtiene

$$B(x; \delta) = B(0; \delta) - \frac{g_1}{\delta} \int_0^x dy y^\mu \exp \left[ -\frac{1}{\delta} \left( y + g_1 \frac{y^{\mu+1}}{\mu+1} \right) \right]. \quad (3.8)$$

Finalmente, se sustituye la expresión (3.8) en la ecuación (3.6), y se obtiene la solución general

$$P(x; \delta) = \exp \left[ \frac{1}{\delta} \left( x + g_1 \frac{x^{\mu+1}}{\mu+1} \right) \right] \left( B(0; \delta) - \frac{g_1}{\delta} \int_0^x dy y^\mu \exp \left[ -\frac{1}{\delta} \left( y + g_1 \frac{y^{\mu+1}}{\mu+1} \right) \right] \right). \quad (3.9)$$

Nótese que  $x = 0 \Rightarrow P(0; \delta) = B(0; \delta)$ . Por tanto, la Ec. (3.9) se puede transformar en

$$P(x; \delta) = \exp \left[ \frac{1}{\delta} \left( x + g_1 \frac{x^{\mu+1}}{\mu+1} \right) \right] \left( P(0; \delta) - \frac{g_1}{\delta} \int_0^x dy y^\mu \exp \left[ -\frac{1}{\delta} \left( y + g_1 \frac{y^{\mu+1}}{\mu+1} \right) \right] \right). \quad (3.10)$$

En la figura 3.1 se muestra  $p_0(T)$  y  $p(T)$  dado un protocolo de enfriamiento, en función de la temperatura. En dicha figura, cuando  $T = 0$ , se puede apreciar una población  $p(T = 0)$  distinta de cero, es decir, se atrapa al sistema en el nivel metaestable, lo cual sugiere un comportamiento vítreo.

Se puede encontrar una expresión analítica para  $p(T = 0)$  si se asume que el sistema se encontraba en equilibrio térmico, antes de ser enfriado, a una temperatura  $T_0 \gg T_c$  y denotamos  $x_0 = \exp[-V/T_0]$ , de modo que la Ec. (3.10) adquiere la forma

$$P(x_0; \delta) \equiv \frac{g_1 x_0^\mu}{1 + g_1 x_0^\mu} = \exp \left[ \frac{1}{\delta} \left( x_0 + g_1 \frac{x_0^{\mu+1}}{\mu+1} \right) \right] \left( P(0; \delta) - \frac{g_1}{\delta} \int_0^{x_0} dy y^\mu \exp \left[ -\frac{1}{\delta} \left( y + g_1 \frac{y^{\mu+1}}{\mu+1} \right) \right] \right), \quad (3.11)$$

donde se ha hecho uso de la Ec. (2.12). Ahora, de la Ec. (3.11) se despeja  $P(0; \delta)$  y se obtiene

$$P(0; \delta) = \frac{g_1 x_0^\mu}{1 + g_1 x_0^\mu} \exp \left[ -\frac{1}{\delta} \left( x_0 + g_1 \frac{x_0^{\mu+1}}{\mu+1} \right) \right] + \frac{g_1}{\delta} \int_0^{x_0} dy y^\mu \exp \left[ -\frac{1}{\delta} \left( y + g_1 \frac{y^{\mu+1}}{\mu+1} \right) \right]. \quad (3.12)$$

Como se muestra en la figura 3.2, la población residual, expresado en la Ec. (3.12), depende fuertemente de la altura de la barrera  $V$  y de la velocidad de enfriamiento  $R$ .

El hecho de que la población residual tenga una fuerte dependencia con la altura de la barrera  $V$  tiene que ver con que el tiempo característico del sistema, naturalmente, depende de la altura de la barrera  $V$ , punto al cual volveremos más adelante. Sin embargo, quisiéramos responder la pregunta *¿Cuán rápido se debe enfriar el sistema para obtener una población residual suficiente para la formación de un vidrio?*

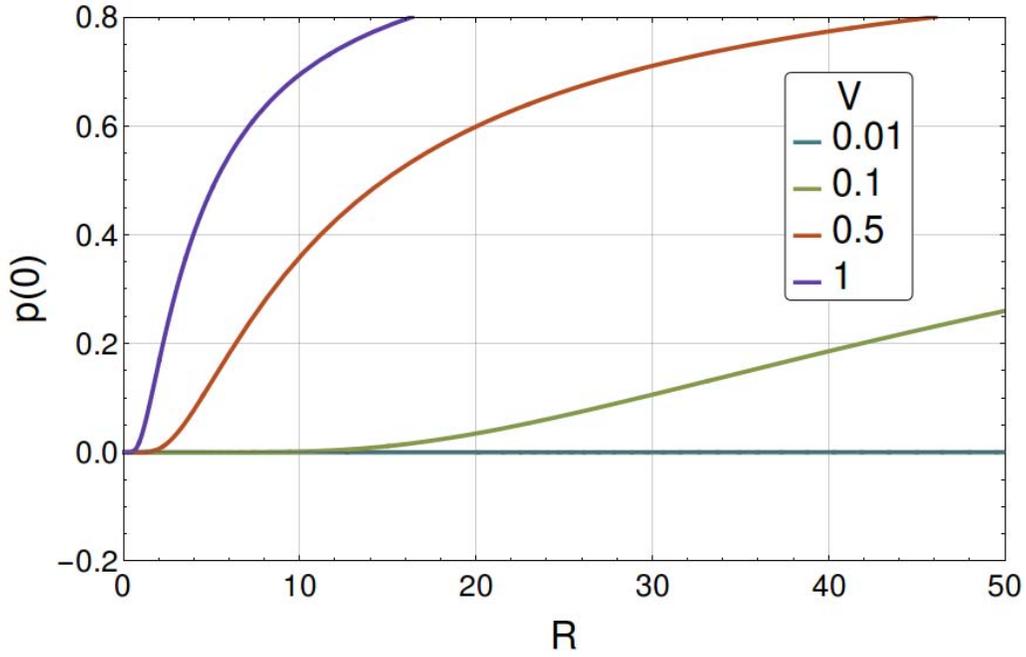


Figura 3.2:  $p(0)$  para distintas alturas de la barrera  $V$ . Los parámetros fueron fijados en  $T_0 = 5T_c$ ,  $N = 500$  y  $\Gamma_0 = 1$

### 3.2. Tiempo de relajación característico

Como se mencionó en la introducción, para atrapar al sistema en el estado metaestable, la velocidad de enfriamiento debe ser tal que el sistema no tenga suficiente tiempo para equilibrar. Por tanto, calculemos el tiempo característico de relajación del sistema para entender más a fondo la física del problema.

Para determinar el tiempo característico de relajación, supongamos que el sistema está a cierta temperatura  $T$  y en equilibrio  $p_0(T)$ . Luego, se perturba en el instante  $t = 0$  de tal modo que  $p_{t=0}(T) = \rho$ , donde  $\rho \in [0, 1]$ . Sabemos que el sistema regresará al equilibrio después de un tiempo  $t \gg \tau$ , donde  $\tau$  es el tiempo característico del sistema.

Formalmente podemos plantear el problema de la siguiente forma:

$$\begin{cases} \dot{p}_t(T) = -\Gamma_{10}p_t(T) + \Gamma_{01}g_1(1 - p_t(T)) \\ p_{t=0}(T) = \rho \\ p_{t \rightarrow \infty}(T) = p_0(T) \end{cases} \quad (3.13)$$

Nótese que la ecuación diferencial no homogénea (3.13) puede ser transformada a dos ecuaciones

diferenciales homogéneas, y al resolver se obtienen dos constantes de integración que se determinan a partir de las condiciones temporales. Por otro lado, por simple inspección se puede determinar la solución, es decir, al ser una ecuación diferencial de primer orden, la solución debe ir como  $\sim \exp(-t/\tau)$ . Seguidamente, a partir de la condición en el infinito podemos escribir

$$p_t(T) = p_0(T) + A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (3.14)$$

Finalmente, de la expresión anterior y la condición inicial se obtiene  $A = \rho - p_0(T)$ , de modo que

$$p_t(T) = p_0(T) + (\rho - p_0(T)) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (3.15)$$

No es difícil deducir el tiempo característico  $\tau$ . También se puede sustituir la solución Ec. (3.15) en el problema (3.13) y así determinar  $\tau$ . Sin embargo, hay una forma muy sencilla la cual consiste en derivar con respecto al tiempo la ecuación diferencial en (3.13) y resolverla para  $\dot{p}_t(T)$  de donde se obtiene

$$\dot{p}_t(T) = B \exp\left(-(\Gamma_{10} + \Gamma_{01}g_1)t\right). \quad (3.16)$$

Comparando las exponenciales de la expresión anterior y la Ec. (3.15) se obtiene

$$\tau = 1/(\Gamma_{10} + \Gamma_{01}g_1). \quad (3.17)$$

Nótese que cuando  $N \gg 1$ , el tiempo característico  $\tau$  va como  $\sim (\Gamma_{01}g_1)^{-1}$  cuando  $T > T_c$ , mientras que para  $T < T_c$  va como  $\sim (\Gamma_{10})^{-1}$  (ver fig. 3.3). Nótese también que cuando  $T$  cruza la temperatura crítica, el tiempo característico de relajación tiene un salto de altura  $\tau \simeq \exp(V \log(2)/\epsilon_1)$ . Por tanto, cuando la temperatura es tal que  $T > T_c$  y el sistema se encuentra en el nivel 0, el tiempo promedio que tarda en alcanzar el equilibrio es virtualmente cero; mientras que en el caso contrario, cuando  $T < T_c$  y el sistema se encuentra en el estado con energía  $E_1$ , el tiempo que tarda en alcanzar el equilibrio crece exponencialmente con la altura de la barrera  $V$  y el inverso de la temperatura  $T$ .

Se puede establecer una conexión entre el escenario dinámico y el termodinámico notando que cuando el sistema satura el estado con energía  $E_1$  la energía y entropía son  $E_1$  y  $N \log(2)$ , respectivamente, y la energía de Helmholtz  $F = E_1 - TN \log(2)$ ; por el contrario, cuando el sistema satura el

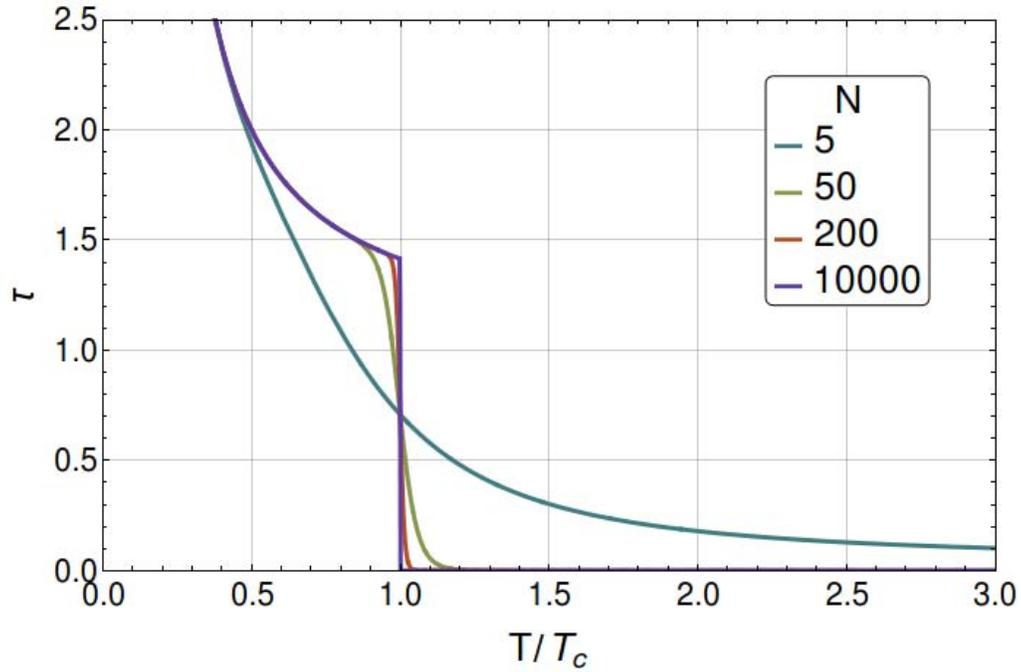


Figura 3.3: Tiempo característico  $\tau$  como función del número de partículas  $N$ , con los demás parámetros fijados en  $V = 0,5$ ,  $\Gamma_0 = 1$

estado con energía igual a 0, la energía y la entropía son 0, y  $F = 0$ . De modo que  $\tau \sim e^{(V+F)/T}$ .

Como hemos visto, si se logra bajar la temperatura por debajo de la temperatura crítica es posible atrapar al sistema en el estado con energía  $E_1$ . Ahora queremos encontrar un criterio simple que relacione la velocidad de enfriamiento con la población residual, indicativo de un comportamiento vítreo. Dicha relación la obtenemos a continuación

### 3.3. Velocidad de enfriamiento crítica y transición vítrea

Esta sección está dedicada a establecer un criterio cuantitativo que permita relacionar cierta velocidad de enfriamiento mínima para la formación del vidrio con el resto de los parámetros del sistema. Para ello nótese que la Ec. (3.12) es continua y se hace cero cuando  $\delta = 0$ , esto quiere decir que la probabilidad de atrapar al sistema en el estado metaestable siempre es distinta de cero a menos que  $\delta = 0$ . Sin embargo, nótese que la Ec. (3.12) tiene un punto de inflexión en  $\delta \neq 0$  (ver 3.4), es decir, la razón de cambio de la población residual respecto a la velocidad de enfriamiento adimensional tiene un máximo. De esta forma, en respuesta a la pregunta planteada al final de la sección 3.1, tomamos el punto de inflexión de  $P(0; \delta)$  como criterio de una fuerte tendencia para la formación del vidrio.

Denotamos como  $\delta_G$  la velocidad de enfriamiento adimensional en el punto de inflexión. De esta manera, decimos que existe una fuerte tendencia para la formación de vidrio cuando se tiene un  $\delta$  tal que  $\delta > \delta_G$ .

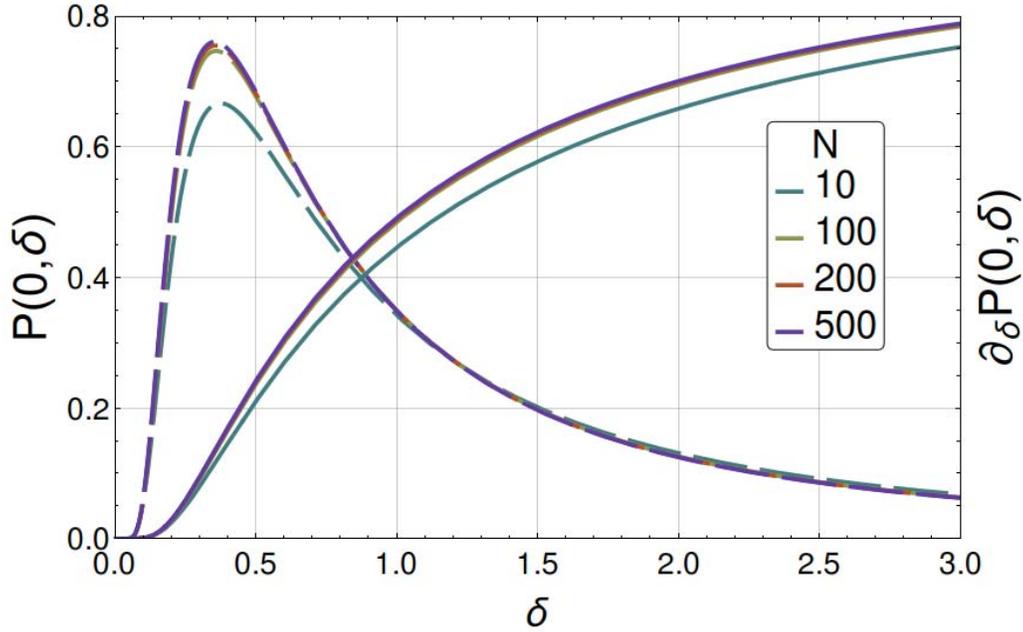


Figura 3.4: Aquí hemos graficado  $P(0; \delta)$  (curvas continuas) y  $\frac{\partial P(0; \delta)}{\partial \delta}$  (curvas segmentadas) en función de  $\delta$  para distintos números de partículas  $N$ . Hemos fijado los parámetros en  $T_0 = 5T_c$ ,  $\Gamma_0 = 1$ ,  $V = 0,5$ ,  $\epsilon_1 = 1$

Las ecuaciones (3.10) y (3.12) tienen una forma robusta y la física que contienen no se hace patente en el modo como están escritas. Por tanto, para escribirlas de otro modo procedemos de la siguiente forma. Escribimos la Ec. (3.12) como  $P(0; \delta) = I_1 + I_2$ , donde:

$$I_1 = \frac{g_1 x_0^\mu}{1 + g_1 x_0^\mu} \exp \left[ -\frac{1}{\delta} \left( x_0 + g_1 \frac{x_0^{\mu+1}}{\mu+1} \right) \right], \quad (3.18)$$

$$I_2 = \frac{g_1}{\delta} \int_0^{x_0} dy y^\mu \exp \left[ -\frac{1}{\delta} \left( y + g_1 \frac{y^{\mu+1}}{\mu+1} \right) \right]. \quad (3.19)$$

Integrando por partes  $I_2$  en la ecuación (3.19) se obtiene

$$I_2 = 1 - e^{-\frac{1}{\delta} \left( x_0 + g_1 \frac{x_0^{\mu+1}}{\mu+1} \right)} - \int_0^{x_0} \frac{dy}{\delta} e^{-\frac{1}{\delta} \left( y + g_1 \frac{y^{\mu+1}}{\mu+1} \right)}. \quad (3.20)$$

Ahora, denotemos  $x_c = x(T_c)$ . En el límite termodinámico, cuando  $y < x_c$  se tiene que  $g_1 \frac{y^\mu}{\mu+1} \approx 0$ , mientras que si  $y > x_c$  entonces  $g_1 \frac{y^\mu}{\mu+1} \gg 1$ . Por tanto, podemos aproximar el último término de la expresión (3.20) como:

$$-\int_0^{x_0} \frac{dy}{\delta} e^{-\frac{1}{\delta} \left( y + g_1 \frac{y^{\mu+1}}{\mu+1} \right)} \simeq e^{-y/\delta} \Big|_0^{x_c}. \quad (3.21)$$

Luego, sustituyendo las ecuaciones (3.20) y (3.21) en la Ec. (3.12) se obtiene

$$P(0, \delta) \simeq -\frac{1}{1 + g_1 x_0^\mu} e^{-\frac{1}{\delta} \left( x_0 + g_1 \frac{x_0^{\mu+1}}{\mu+1} \right)} + \exp\left(-\frac{x_c}{\delta}\right). \quad (3.22)$$

Dado que  $x_0 > x_c$ , entonces la ecuación (3.22) puede aproximarse como:

$$P(0; \delta) \simeq \exp\left(-\frac{x_c}{\delta}\right). \quad (3.23)$$

Finalmente, escribiendo la ecuación (3.23) en términos de  $R$  resulta:

$$p(T=0) \approx \exp\left(-\frac{T_0 \Gamma_{10}^c}{RV}\right), \quad (3.24)$$

donde

$$\Gamma_{10}^c = \Gamma_0 e^{-V/T_c}. \quad (3.25)$$

De modo similar se aproxima la Ec. (3.10) (ver Apéndice C) y se obtiene:

$$P(x; \delta) = e^{-\frac{1}{\delta}(x_c - x)} + \left(1 - e^{-\frac{1}{\delta}(x_c - x)}\right) \Theta(x - x_c). \quad (3.26)$$

En la figura 3.5 se compara la expresión exacta y la aproximación de  $P(0, \delta)$  (Ecs. 3.12 y 3.23). Podemos apreciar claramente cómo el resultado exacto tiende a nuestra aproximación (Ec. 3.23) cuando el número de partículas  $N$  aumenta. Nótese que la expresión (3.23) relaciona la población residual con la velocidad de enfriamiento  $R$  y el tiempo característico de relajación  $\tau$  de una manera bastante simple e intuitiva. Dicho resultado nos dice que el atrapar al sistema en el nivel metaestable en última instancia depende de la velocidad de enfriamiento aplicado solamente en la región cercana a la transición de fase [24], aunque hay una sutileza que no se puede obviar.

Supongamos que enfriamos el sistema empezando desde una temperatura  $T_1$  con una velocidad de enfriamiento  $R_1$ , y repetimos el proceso empezando desde  $T_2 \neq T_1$  con una velocidad de enfriamiento  $R_2 \neq R_1$ . La población residual  $p(0)$  será la misma en ambos caso si se cumple  $T_1/R_1 = T_2/R_2$ . Esto implica que si  $T_1 > T_2$  entonces  $R_1 > R_2$ , i.e., para atrapar al sistema en el nivel metaestable empezando el enfriamiento en  $T_1$  necesitaría una velocidad de enfriamiento  $R_1$  mayor que la que se necesitaría si el enfriamiento comenzara en  $T_2 < T_1$ . Por tanto, ingenuamente uno pensaría que la

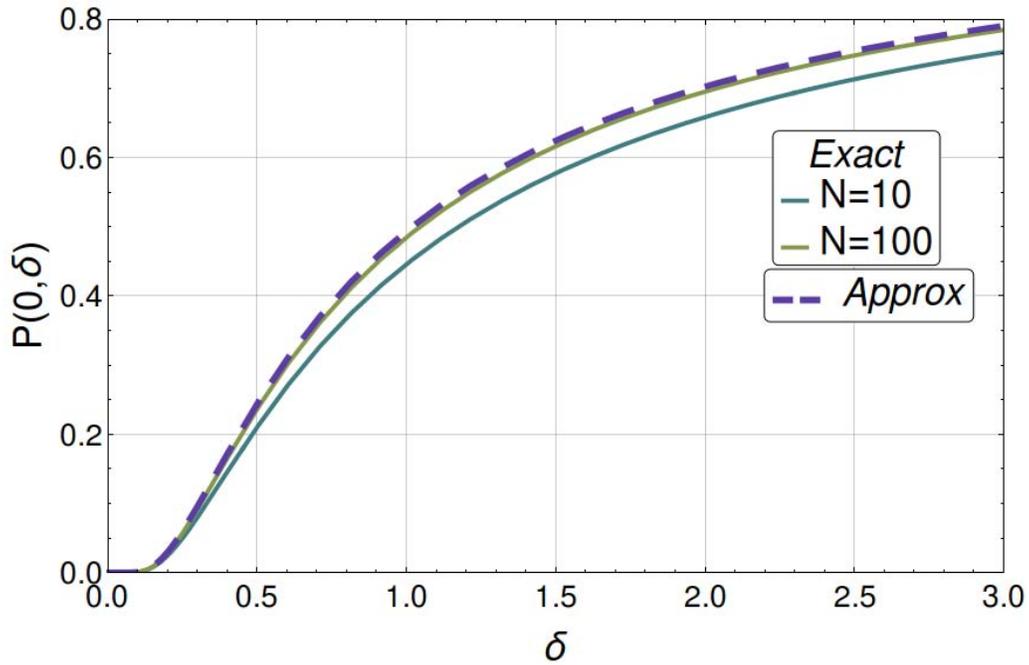


Figura 3.5: Comparación entre la Ec. (3.12) y (3.23) en función de  $\delta$ . Los parámetros correspondientes son  $V = 0,5$ ,  $T_0 = 5T_c$ ,  $\Gamma_0 = 1$

"mejor" forma de atrapar al sistema en nuestro modelo sería empezando el enfriamiento a una temperatura  $T_0$  lo más cercana a  $T_c$ . Sin embargo, en nuestro modelo  $T_0$  es la temperatura inicial en la cual el sistema está en equilibrio termodinámico. La figura 3.1 ilustra esta idea mejor, i.e., aun cuando la transición ocurre en  $T_c$  la trayectoria en el espacio de configuraciones que recorre el sistema fuera del equilibrio difiere de aquella que recorre el sistema en equilibrio aun antes de alcanzar  $T_c$ , por tanto, existe una cota inferior para  $T_0$ . Esto quiere decir que la historia térmica codifica pequeñas fluctuaciones cerca de la población de equilibrio las cuales son amplificadas exponencialmente cerca de la transición de fase. Esta región de la transición de fase corresponde precisamente con la capa límite que había sido mencionada anteriormente.

Finalmente, haciendo uso de nuestra aproximación de  $P(0, \delta)$  (Ec. 3.23) podemos definir la velocidad de enfriamiento crítica  $\delta_G = x_c/2$  tal que corresponde al punto de inflexión de  $P(0, \delta)$ . Evaluando  $\delta_G$  en nuestra aproximación (Ec. 3.23) se obtiene siempre la población  $P(0, \delta_G) = e^{-2} \approx 0,13$ . Esto quiere decir que por debajo de  $\delta_G$  existe una probabilidad de una población residual menor a  $\sim 0,13$ . En términos de los parámetros del problema inicial, la velocidad de enfriamiento en el punto de in-

flexión es:

$$R_G = e^{-V/T_c} \frac{\Gamma_0 T_0}{2V}. \quad (3.27)$$

Nótese que a partir de la ecuación (3.27), cuando  $V$  es pequeño, la velocidad de enfriamiento en el punto de inflexión va como  $\sim V^{-1}$ , es decir, la velocidad de enfriamiento para una fuerte tendencia de formación de vidrio aumenta conforme  $V$  disminuye, como se observa en la figura 3.2.

A partir del tiempo característico de relajación (Ec. 3.2), la ecuación (3.27) se puede expresar se puede expresar de la siguiente manera:

$$R_G = \frac{T_0}{2V\tau_-(T_c)}. \quad (3.28)$$

donde  $\tau_-(T_c)$  corresponde al límite tomado por la izquierda. La ecuación 3.28 pone de manifiesto la idea de la transición vítrea, es decir, la velocidad de enfriamiento debe ser del orden del tiempo de cristalización del sistema; además, muestra la importancia de la temperatura inicial en equilibrio del sistema, o sea, la historia térmica.

### 3.4. Temperatura de transición vítrea. Resultados preliminares.

La temperatura de transición vítrea  $T_g$ , como se mencionó en la introducción, en términos dinámicos se define como aquella temperatura para la cual la viscosidad es del orden de  $\sim 10^{12}$ . En términos termodinámicos, se define como aquella temperatura para la cual la capacidad calorífica experimenta un salto [30]. En nuestro modelo,  $T_g$  ocurre cuando la derivada de la capacidad calorífica por partícula es máxima. Dado que la energía por partícula del sistema es  $p(T)\epsilon_1$ , entonces la capacidad calorífica por partícula es  $\epsilon_1 \frac{\partial p(T)}{\partial T}$ . De esta forma, la derivada de la capacidad calorífica por partícula es máxima cuando se cumple

$$\begin{cases} \epsilon_1 \frac{\partial^2 p(T)}{\partial T^2} \Big|_{T_g} = \max \\ \epsilon_1 \frac{\partial^3 p(T)}{\partial T^3} \Big|_{T_g} = 0 \end{cases} \quad (3.29)$$

De modo que al aplicar la segunda condición en (3.29) a la ecuación (3.26) para cuando  $0 < T < T_c$ , y trabajando la expresión, se obtiene la siguiente ecuación implícita trascendental:

$$T_g^2 + \left( \frac{T_0}{\tau(T_g)R} + V \right) T_g - \frac{T_0 V}{2R\tau(T_g)} - \frac{T_0^2}{6R^2 (\tau(T_g))^2} - \frac{V^2}{6} = 0, \quad (3.30)$$

donde  $\tau(T_g) = \frac{1}{\Gamma_0} e^{V/T_g}$ .

Es decir, la Ec. (3.30) indica que  $T_g$  depende de la velocidad de enfriamiento y de la barrera  $V$ , algo

que se ha observado experimentalmente [30].

Por otro lado, se puede obtener la dependencia de  $T_g$  con el logaritmo de la velocidad de enfriamiento, lo cual es algo que se ha evidenciado experimentalmente. Para lograr esto seguimos el desarrollo realizado por Trachenko y Brazhkin en [30] con la diferencia en que ellos lo hacen para un protocolo de enfriamiento lineal. Para esto, notemos que el tiempo de relajación en la temperatura  $T_g$  lo podemos relacionar con dos temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  a través del protocolo de enfriamiento, de la siguiente manera:

$$\tau(T_g) = \frac{T_0}{R} (T_2^{-1} - T_1^{-1}), \quad (3.31)$$

donde  $T_2 < T_1$ . Luego, combinando la ecuación anterior con  $\tau(T_g) = \Gamma_0^{-1} e^{V/T_g}$  se obtiene

$$T_g = \frac{V}{\log\left(\frac{\Delta T}{T_0}\right) - \log(\Gamma_0^{-1} R)}, \quad (3.32)$$

donde  $\overline{\Delta T}$  es la temperatura reducida de la transformación dada por  $T_1$  y  $T_2$ , i.e.,

$$\overline{\Delta T} = \frac{T_0^2}{T_1 T_2} (T_1 - T_2) \quad (3.33)$$

La ecuación (3.32) muestra la dependencia logarítmica con la velocidad de enfriamiento de  $T_g$ , como se ha observado experimentalmente, y coincide con la expresión obtenida por Trachenko *et. al.* [30].



# Capítulo 4

## Simulación Monte Carlo Cinético

La simulación de Monte Carlo cinético (KMC, por sus siglas en inglés), también conocida como *algoritmo de Gillespie*, se utiliza para simular ecuaciones de balance con probabilidades de transición por unidad de tiempo dependientes del tiempo. Además, este tipo de simulación toma en cuenta la posibilidad de que el sistema se congele cuando las probabilidades de transición por unidad de tiempo tienden a cero muy rápido en el tiempo. y el algoritmo está basado en un *tiempo de espera imagen*, es decir, el sistema permanece en cierto estado durante un tiempo de espera antes de transitar a otro estado. De esta forma, la trayectoria del sistema se construye asignando un tiempo de espera a la configuración inicial. Después, el sistema transita al estado nuevo el cual se selecciona con una probabilidad proporcional a la probabilidad de transición por unidad de tiempo correspondiente a este estado nuevo. En seguida, un tiempo de espera es asignado a este nuevo estado, y se repite el proceso hasta cierta condición final. Dado que los tiempos de espera son funciones aleatorias definidas a partir de las probabilidades de transición por unidad de tiempo, entonces una trayectoria del sistema no es una cadena de configuraciones en tiempos equidistantes [24].

En aras de validar los resultados analíticos obtenidos anteriormente, hemos implementado una simulación de este tipo. Esto fue hecho en un modo estándar (ver [24]). El tiempo de espera  $\Delta t_{ij}$  en el que el sistema se encuentra en el nivel  $i$  ( $i, j = \{0, 1\}, i \neq j$ ), dado que la condición de congelación no se satisface [24], es determinado por la relación

$$-\log(x) = \int_t^{t+\Delta t_{ij}} dt' W_{ij}(t'), \quad (4.1)$$

donde

$$W_{10}(t) = \Gamma_{10}(t), \quad (4.2)$$

$$W_{01}(t) = g_1 \Gamma_{01}(t),$$

y  $x$  es un número aleatorio uniformemente distribuido entre 0 y 1. Por tanto, de la relación (4.1) y (4.2) se obtiene

$$\Delta t_{10} = -\frac{T_0}{VR} \log \left( 1 + \frac{\log(x)VR}{\Gamma_0 T_0} e^{V(1+Rt)/T_0} \right), \quad (4.3)$$

$$\Delta t_{01} = -\frac{T_0}{(V+E_1)R} \log \left( 1 + \frac{\log(x)(V+E_1)R}{\Gamma_0 T_0} \times \exp(-N \log(2) + (V+E_1)(1+Rt)/T_0) \right). \quad (4.4)$$

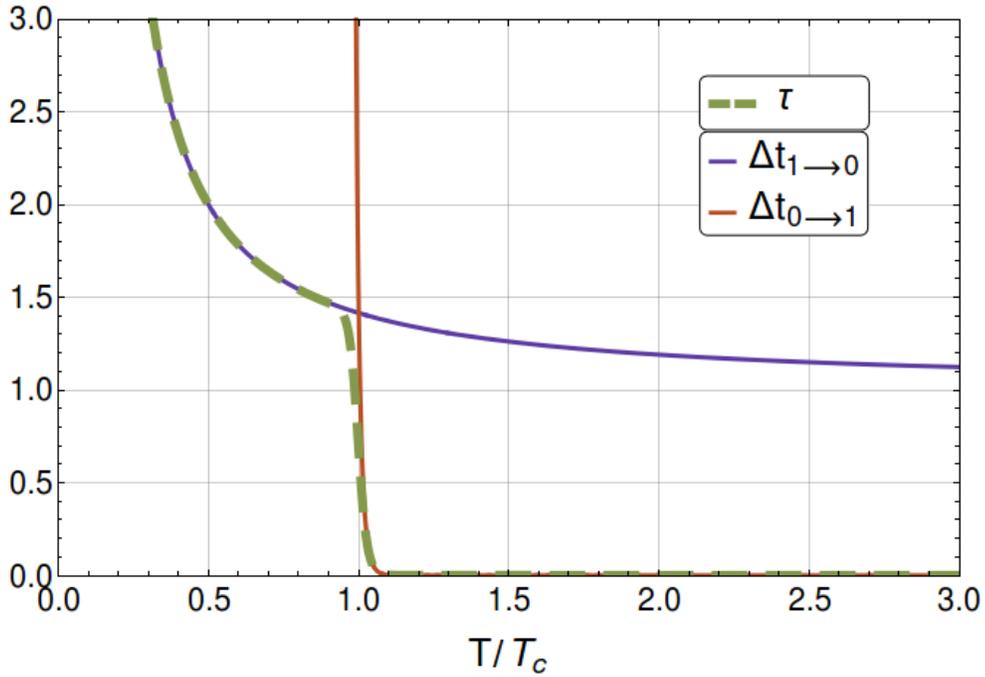


Figura 4.1: Tiempos de transición de KMC (curvas continuas) y el tiempo característico de relajación  $\tau$  (curva segmentada). Hemos fijado los parámetros en  $T_0 = 5T_c$ ,  $V = 0,5$ ,  $\epsilon_1 = 1$ ,  $R = 0,01$ ,  $N = 100$

En la figura 4.1 hemos graficado las expresiones (4.3) y (4.4) para  $x = e^{-1}$  y una velocidad de enfriamiento  $R$  pequeña y lo hemos comparado con el tiempo característico de relajación  $\tau$  en función de  $T$ . Nótese que cuando  $T > T_c$ ,  $\Delta t_{10} > \Delta t_{01}$ , mientras que cuando  $T < T_c$  sucede que  $\Delta t_{10} < \Delta t_{01}$ . Aun más, cuando  $T < T_c$  el tiempo  $\Delta t_{10}$  corresponde al tiempo característico de relajación del sistema, mientras que cuando  $T > T_c$ , el tiempo  $\Delta t_{01}$  corresponde al tiempo característico de relajación del sistema.

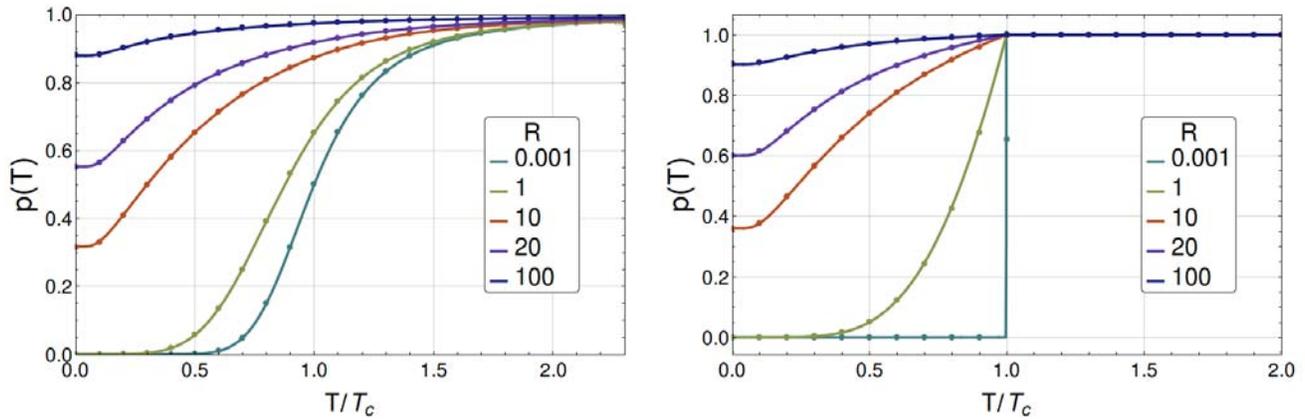


Figura 4.2:  $p(T)$ . Izquierda: Comparación entre la solución exacta (curvas continuas) y la simulación KMC (puntos) para distintas velocidades en enfriamiento y  $N = 10$ . Derecha: Comparación entre la aproximación (curvas continuas) y la simulación KMC (puntos) para distintas velocidades en enfriamiento y  $N = 10^4$ . Los parámetros han sido fijados en  $T_0 = 5T_c$ ,  $V = 0,5$ ,  $\Gamma_0 = 1$ .

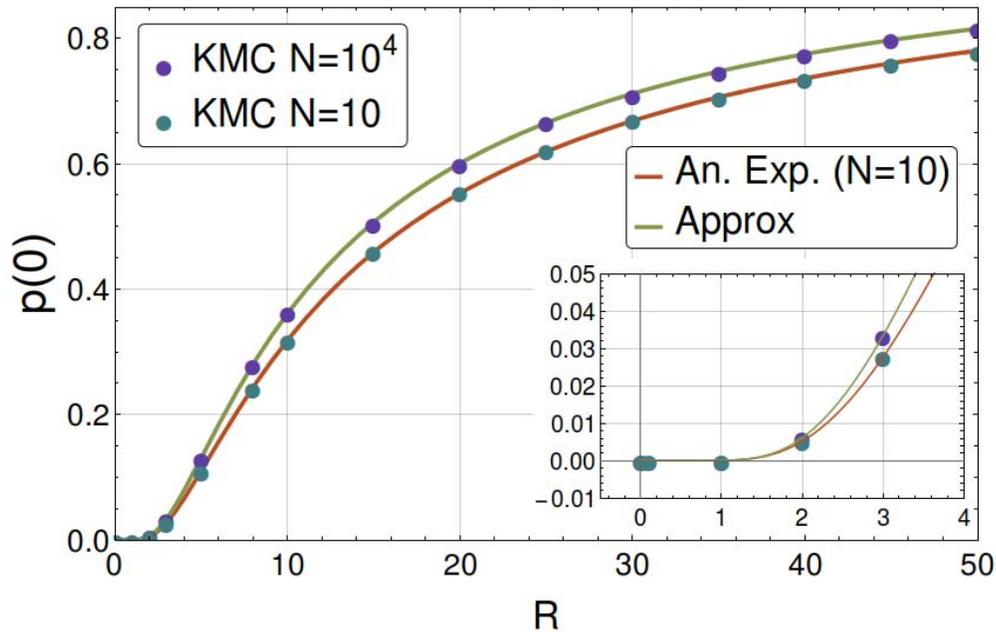


Figura 4.3:  $p(0)$ . Comparación entre la expresión exacta y la aproximación (curvas continuas) y la simulación KMC (puntos) para distintas velocidades de enfriamiento  $R$  y la siguiente elección de los parámetros:  $N = 10$ ,  $T_0 = 5T_c$ ,  $V = 0,5$ ,  $\Gamma_0 = 1$ .

En la figura 4.2 hemos comparado  $p(T)$  en su forma exacta (Ec. (3.10) en función de  $T(t)$ ) con nuestra simulación (fig. izq.) y nuestra aproximación de  $p(T)$  (Ec. (3.26) en función de  $T(t)$ ) con nuestra simulación. En cuanto a la figura 4.3, hemos comparado la Ec. (3.23) con nuestra simulación. Claramente se observa un muy buen ajuste.

Como se dijo al inicio del capítulo, este tipo de simulación toma en cuenta la posibilidad de que el sistema se congele en cierto estado. Dado que el sistema está inicialmente en el nivel  $i$ , la probabilidad de que este permanezca congelado en dicho nivel, i.e., permanezca en dicho nivel durante un tiempo infinito es igual a  $\exp(-s_i^{(\infty)})$ , donde

$$s_i^{(\infty)} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t dt' W_{ij}(t'). \quad (4.5)$$

En nuestro modelo, lo anterior se traduce en

$$\exp(-s_1^{(\infty)}) = \exp\left(-\frac{x_0}{\delta}\right), \quad (4.6)$$

$$\exp(-s_0^{(\infty)}) = \exp\left(-\frac{g_1 x_0^{\mu+1}}{\delta(\mu+1)}\right) \quad (4.7)$$

Nótese que cuando  $T_0 = T_c$ , la expresión (4.6) es igual a nuestra aproximación de  $P(0; \delta)$  dado en la Ec. (3.23). Por tanto, atrapar al sistema con energía  $E_1$ , en última instancia, depende de lograrlo en el punto de transición, aunque la trayectoria en el espacio de configuraciones del sistema hacia el punto de transición es relevante. Por esto decimos que el sistema tiene historia térmica.

# Capítulo 5

## Conclusiones

En la presente tesis se ha estudiado un modelo de paisajes de energías soluble que contiene los ingredientes suficientes para mostrar una transición de fase, la cual asociamos al estado cristalino, a temperatura distinta de cero y una transición vítrea al enfriar el sistema con cierta velocidad. Hemos relacionado la población residual, la cual es una medida de la tendencia a la formación de vidrio, con la velocidad de enfriamiento, el tiempo característico de relajación del sistema y la historia térmica de este. En particular, la población residual en función de la velocidad de enfriamiento tiene un punto de inflexión. Esto permite definir un criterio para la formación de vidrio. Dicho criterio depende inversamente del tiempo de relajación en la fase cristalina, la energía de activación y la historia térmica. La historia térmica se entiende de la siguiente manera: Cuando el sistema está en equilibrio, este tiene pequeñas fluctuaciones alrededor del equilibrio las cuales, al enfriar el sistema y este estar cerca de la temperatura crítica, son amplificadas exponencialmente. Dicho de otro modo, el sistema es sensible a las condiciones iniciales como ocurre con el fenómeno de turbulencia dentro de la capa límite.

Por otro lado, se ha obtenido una ecuación implícita trascendental para  $T_g$  que la relaciona con la velocidad de enfriamiento y la barrera de la energía de activación, así como la expresión que muestra el incremento logarítmico de la temperatura de la transición vítrea con la velocidad de enfriamiento, un fenómeno evidenciado experimentalmente.

Finalmente, se implementó una simulación tipo Monte Carlo Cinético en aras de comparar nuestros resultados con dicha simulación. Se encontró una convergencia excelente entre ambos métodos.

Como recomendación de la tesis, se propone explorar el espacio de parámetros con la intención de comprender mejor la Ec. (3.32).



# Apéndice A

## Artículo

En este apéndice se presenta el artículo fruto de este trabajo, y el cual ha sido aceptado en la revista *Physica A*.

# Minimal cooling speed for glass transition in a simple solvable energy landscape model

J. Quetzalcóatl Toledo-Marín<sup>a</sup>, Isaac Pérez Castillo<sup>b</sup>, Gerardo G. Naumis<sup>a,c,\*</sup>

<sup>a</sup>*Departamento de Física-Química, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apartado Postal 20-364, 01000 México, Distrito Federal, México*

<sup>b</sup>*Departamento de Sistemas Complejos, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apartado Postal 20-364, 01000 México, Distrito Federal, México*

<sup>c</sup>*School of Physics Astronomy and Computational Sciences, George Mason University, Fairfax, Virginia 22030, USA*

---

## Abstract

The minimal cooling speed required to form a glass is obtained for a simple solvable energy landscape model. The model, made from a two-level system modified to include the topology of the energy landscape, is able to capture either a glass transition or a crystallization depending on the cooling rate. In this setup, the minimal cooling speed to achieve glass formation is then found to be related with the crystallization relaxation time, energy barrier and with the thermal history. In particular, we obtain that the thermal history encodes small fluctuations around the equilibrium population which are exponentially amplified near the glass transition, which mathematically corresponds to the boundary layer of the master equation. The change in the glass transition temperature is also found as a function of the cooling rate. Finally, to verify our analytical results, a kinetic Monte Carlo simulation was implemented.

---

## 1. Introduction

The importance of glassy materials in our societies is indisputable. It is an essential component of numerous products that we use on daily basis, most often without noticing it. Even though the glass formation process has been extensively studied using different approaches, it remains an open and puzzling problem, and this far our best

---

\*Corresponding author

*Email address:* `naumis@fisica.unam.mx` (Gerardo G. Naumis)

understanding of the process is barely limited at the phenomenological level [1–12]. The reason behind this situation is that glass formation is mainly a non-equilibrium process [13].

From a fundamental and technological point of view, the most important variable for glass formation is the cooling speed [10, 14]. Indeed, the industrial use of metallic glasses has been hampered for a while due to the high cooling speed required in order to form glasses [15–17]. However, by chemical modification, the cooling process of metallic glasses has been improved a lot [18], and very recently it was possible to form a monocomponent metallic glass, achieved by hyperquenching [19]. Regarding the relationship between chemical composition and minimal cooling speed, Phillips [20] observed that for several chalcogenides, this minimal speed is a function of the rigidity. His initial observation was the starting point for an extensive investigation on the rigidity of glasses, yet this observation has not been quantitatively obtained in glass models although it is related with the energy landscape topology when the rigidity is taken into account [21–24].

As the cooling rate effects on glass formation are poorly understood, one would expect that in any sensible model of glass transition, the phase transition to the crystal should be included for low cooling rates. However, this point has been overlooked in several theories of glass formation, even though phase change materials have a paramount importance for information storage technologies. For example, recently it has been possible to access the full temperature range of the crystallization process, including the full supercooled liquid regime, for the chalcogenide-based materials used to store information in rewritable DVDs [25]. On the other hand, the energy landscape has been a useful picture to understand glass transition [9] but, due to its complicate high dimensional topology, it is difficult to understand how cooling rates are related with the topological sampling.

Simple models of glass transition have been introduced trying to capture the physical properties of this phenomenon (see for instance [26, 27]). In particular, in a previous paper, a minimal simple solvable model of landscape that can display either a crystalline phase or a glass transition depending on the cooling rate was presented by one of us [28]. Such model, a refinement of a two-level system (TLS) model previ-

ously studied [29–33], included the most basic ingredients for a glass formation process: metastable states and the landscape topology [28]. As a result, the model was able to produce either a true phase transition or a glass transition in the thermodynamic limit [28]. Nonetheless, there were important questions that were not tackled in our previous publication. In particular, it was not clear how to define a critical cooling speed that separates the transition either to a glass or to a crystal, and how this critical speed depends upon the physical characteristics of the system like relaxation times, energy barriers and the thermal history. In this study, we answer these open questions by obtaining analytical expressions to all these quantities. To verify these analytical calculations, a kinetic Monte Carlo is performed showing an excellent agreement.

This article is organized as follows: section 2 is devoted to recall the model and its features, as well as to obtain the system’s behavior and an analytical expression of the glassy state when a given cooling protocol is applied [28]. In section 3, we derive the characteristic relaxation time of our system. In section 4 we obtain the relation between the metastable state, the cooling rate, the characteristic relaxation time and the thermal history of our system; here we also obtain the expression which relates the glass transition temperature with the energy barrier and the cooling rate. In section 5 we compare our results with kinetic Monte Carlo simulation. Finally, in section 6 we summarize and discuss our findings.

## **2. Revisiting a solvable energy landscape model: glass transition and crystallization**

The model is defined as follows: topologically there are many basins in the energy landscape, each corresponding to a possible state of the system [28]. However, there are only two energetic levels (see figure 1). One of these levels has energy  $E_0 = 0$ , while the other has energy  $E_1 = N\epsilon_1$ , where  $N$  corresponds to the number of particles in the system and  $\epsilon_1$  gives the energy scale. Within the model, the crystalline state is the one with zero energy, while there are  $g_1$  glassy states with energy  $E_1$ . It turns out that  $g_1 = \exp(N \ln \Omega)$ , where  $\Omega$  is just the complexity of the energy-landscape [9], taken as  $\Omega = 2$  for simplicity. Finally, the model assumes that the energy barriers that separates each of the  $g_1$  states among them are the same, while the barriers that separate each of

the glassy states from the crystal are also equal and given by  $V$  (see figure 1).

When the system is in equilibrium at a certain temperature  $T$ , the canonical partition function<sup>1</sup> reads:

$$Z(T, N) = 1 + g_1 e^{-E_1/T}, \quad (1)$$

and the equilibrium probability  $p_0(T)$  of the system having energy  $E_1$  is given by the usual ensemble average:

$$p_0(T) = \frac{g_1 e^{-E_1/T}}{1 + g_1 e^{-E_1/T}}. \quad (2)$$

As shown in [28], for this equilibrium population the system experiences a phase transition associated with crystallization when the temperature crosses the critical value  $T_c = \epsilon_1 / \log(2)$ .

To study the system out of equilibrium, one observes that due to the simple landscape topology, all transition probabilities per time between metastable states are the same. The transition probability per time from each metastable state to the ground state is also equal for all metastable states [28]. In this setup, the probability  $p(t)$  of finding the system with energy  $E_1$  at time  $t$  obeys the following master equation:

$$\dot{p}(t) = -\Gamma_{10}p(t) + \Gamma_{01}g_1(1 - p(t)), \quad (3)$$

where  $\Gamma_{10}$  corresponds to the transition probability per time of going from a state with energy  $E_1$  to the ground state 0 and  $\Gamma_{01}$  for the reverse transition. The detailed balance condition yields:

$$\frac{\Gamma_{01}}{\Gamma_{10}} = e^{-E_1/T} \quad (4)$$

and  $\Gamma_{10} = \Gamma_0 e^{-V/T}$ , where  $V$  is the height of the barrier wall between state 1 and state 0, and  $\Gamma_0$  is a small frequency of oscillation at the bottom of the walls which sets the timescale.

Now we are interested in the process of arresting the system in one of the higher energy states by a rapid cooling, as it happens with glasses. In particular, we are interested in studying the system as the temperature goes from  $T > T_c$  to  $T = 0$  by a cooling rate determined by a given protocol  $T(t)$ . Notice that since  $T = T(t)$ , the

---

<sup>1</sup>From now on Boltzmann's constant  $k_B = 1$ .

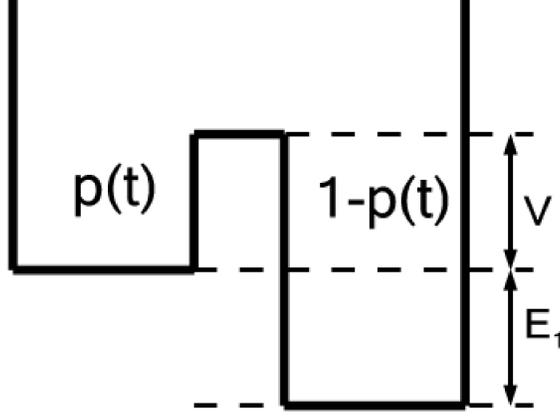


Figure 1: The two level system energy landscape, showing the barrier height  $V$  and the asymmetry  $E_1$  between the two levels. The population of the upper well is  $p(t)$  [28].

population described by Eq. (3) will be denoted at times by  $p(T)$ , not to be confused with the equilibrium probability  $p_0(T)$ . Experimentally, a linear cooling is usually used. However, for the purposes of the model, it is much simpler to use a hyperbolic cooling protocol  $T(t) = T_0/(1 + Rt)$ , where  $T_0$  is the initial temperature at which the system is in equilibrium and  $R$  is the cooling rate. The results using both protocols are similar since basically the equations can be approximated using the boundary layer theory of differential equations [28, 32]. By boundary layer, we mean that in Eq. (3), the time derivative can be neglected above  $T_c$  and the system behaves as an equilibrated system. However, as  $T \rightarrow T_c$ , the derivative can not be longer neglected, since its order is similar to the other terms. A similar situation happens with the Navier-Stokes equations in fluids, which are reduced to Euler equations far from the boundary, but near the boundary the full equation is needed, producing effects like turbulence.

The solution to the master equation (3) given the cooling protocol is:

$$P(x, \delta) = e^{\frac{1}{\delta} \left( x + g_1 \frac{x^{\mu+1}}{\mu+1} \right)} \left( P(0, \delta) - \frac{g_1}{\delta} \int_0^x dy y^\mu e^{-\frac{1}{\delta} \left( y + g_1 \frac{y^{\mu+1}}{\mu+1} \right)} \right), \quad (5)$$

where  $p(t) = P(x(t), \delta)$  with  $x(t) = \exp(-V/T(t))$ ,  $\delta = RV/\Gamma_0 T_0$  is the dimensionless cooling rate, and the parameter  $\mu = E_1/V$  measures the asymmetry of the well.

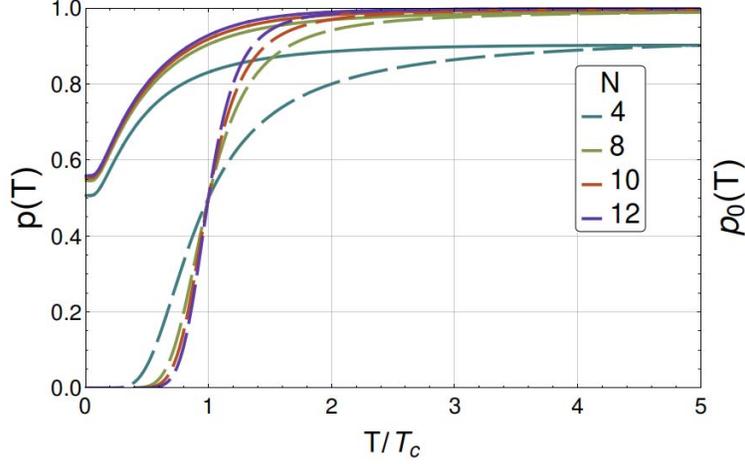


Figure 2:  $p(T)$  in equilibrium (dashed lines) and non-equilibrium (solid lines) with a hyperbolic cooling protocol. The parameters were fixed at  $T_0 = 5T_c$ ,  $V = 0.5$ ,  $R = 20$  and  $\Gamma_0 = 1$

According to equations (2) and (5), and as we can appreciate in figure 2 for different number of particles  $N$ , when the system is cooled down to  $T = 0$  there is a residual population, i.e.,  $p(T = 0) \neq 0$  ( $P(x = 0, \delta) \neq 0$ ) indicative of a glassy behavior due to the trapping of the system in a metastable state [28, 31]. In fact, we can obtain an analytical expression for  $P(x = 0, \delta)$  as follows: From Eq. (5), we may write  $P(0, \delta)$  as a function of the rest of the terms, i.e.

$$P(0, \delta) = P(x, \delta) e^{-\frac{1}{\delta} \left( x + g_1 \frac{x^{\mu+1}}{\mu+1} \right)} + \frac{g_1}{\delta} \int_0^x dy y^\mu e^{-\frac{1}{\delta} \left( y + g_1 \frac{y^{\mu+1}}{\mu+1} \right)}, \quad (6)$$

Now, notice that in the context of the process in which we are interested,  $P(0, \delta)$  is the final configuration of the system while  $P(x, \delta)$  is the initial condition. Let us assume that the initial condition is such that the system is in thermal equilibrium at  $T_0 > T_c$  before being cooled, and we denote  $x_0 = e^{-V/T_0}$ . Thus we use Eq. (2) to express  $P(x_0, \delta)$  and we obtain the following expression:

$$P(0, \delta) = \frac{g_1 x_0^\mu}{1 + g_1 x_0^\mu} e^{-\frac{1}{\delta} \left( x_0 + g_1 \frac{x_0^{\mu+1}}{\mu+1} \right)} + \frac{g_1}{\delta} \int_0^{x_0} dy y^\mu e^{-\frac{1}{\delta} \left( y + g_1 \frac{y^{\mu+1}}{\mu+1} \right)}. \quad (7)$$

As we can see in figure 3, the residual population given by Eq. (7) has a strong dependence of the barrier height and the cooling rate. We will come back to this point on section 4.

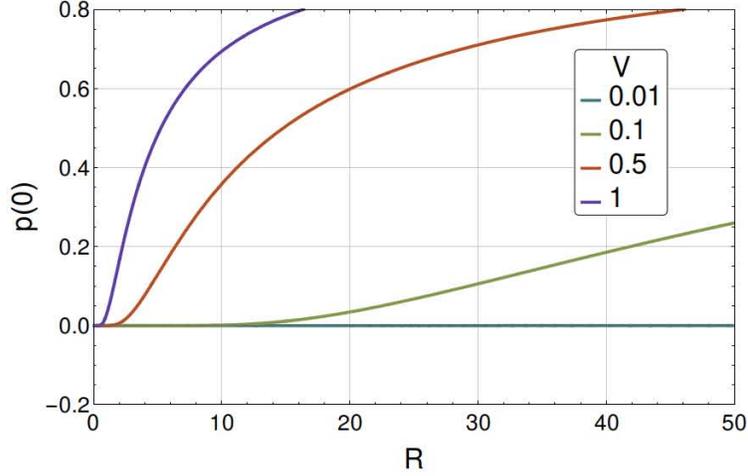


Figure 3:  $p(T = 0)$  for different barrier heights. The parameters were fixed at  $T_0 = 5T_c$ ,  $N = 500$  and  $\Gamma_0 = 1$

### 3. Characteristic relaxation times of the model

Let us now focus on quantifying the dependence of this residual population on the energy landscape. In particular we would like to have a criterion to discern *how fast one should cool the system down to obtain a residual population*.

Clearly, in order to trap the system the cooling must be such that the system does not have enough time to reach equilibrium, so let us first determine the characteristic relaxation time of the system. To do so, we take the parameters of the model to be fixed but the system is not in equilibrium, i.e., the temperature is fixed and the system is perturbed in such a way that at  $t = 0$ , the population is  $p(t = 0) = \rho$ , where  $\rho$  takes values between 0 and 1. Looking from the master equation (3) and the detailed balance condition (4) how the system relaxes towards  $p_0(T)$ , we obtain an exponential decay:

$$p(t) = p_0(T) + (\rho - p_0(T)) \exp(-t/\tau(T)), \quad (8)$$

from which we define the characteristic relaxation time  $\tau(T) = 1/(\Gamma_{10} + \Gamma_{01}g_1)$ .

Notice that for  $N \gg 1$  the characteristic relaxation time (8) goes as  $\sim (g_1\Gamma_{01})^{-1}$  for  $T > T_c$ , while for  $T < T_c$  goes as  $\sim (\Gamma_{10})^{-1}$  (see figure 4). In particular, when  $T$

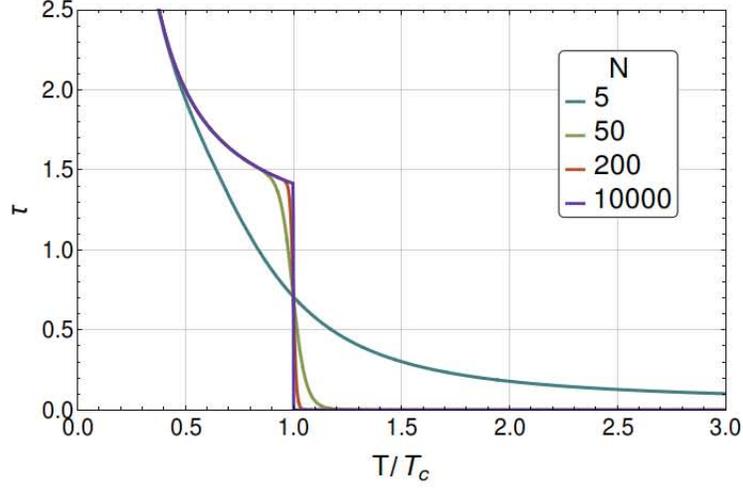


Figure 4: Characteristic relaxation time  $\tau(T)$  as function of the number of particles  $N$ , with fixed parameters  $V = 0.5$ ,  $\epsilon_1 = 1$ ,  $\Gamma_0 = 1$ . Notice the jump  $\Delta\tau$  of the relaxation time at  $T_c$ .

crosses the critical temperature  $T_c$ ,  $\tau(T)$  has a jump of height (see Fig. 4),

$$\Delta\tau(T_c) \approx \Gamma_{10}^{-1} - (g_1\Gamma_{01})^{-1}. \quad (9)$$

However, since the relaxation time for  $T < T_c$  is much bigger than the corresponding time for  $T > T_c$ , we can identify the jump with the relaxation time at  $T_c$  taken by approaching the discontinuity from the left, i.e., from  $T < T_c$ . Thus  $\tau_L(T_c) \approx \Delta\tau(T_c)$  from where it follows,

$$\tau_L(T_c) \approx \Gamma_0^{-1} \exp(V/T_c). \quad (10)$$

Hence, when  $T > T_c$  and the system has energy 0, the transition time is virtually zero, whereas when  $T < T_c$  and the system has energy  $E_1$ , the transition time grows exponentially with  $V/T$ .

#### 4. Critical cooling rate and glass transition

As we have seen above, for a certain cooling rate  $R$  there is a non-zero probability of finding the system in state 1 at  $T = 0$ , and the time needed for the system to transition from state 1 to state 0 goes as  $\exp(V/T)$  when  $T < T_c$ . We would like now to have simple criterion that relates the cooling rate and a substantial residual

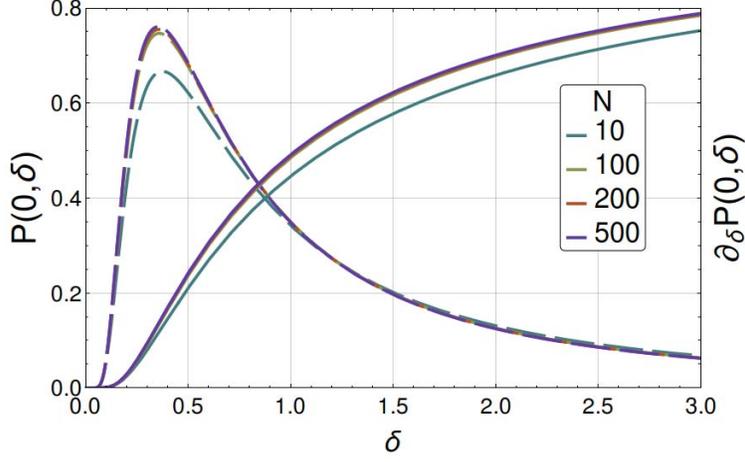


Figure 5: Here we plot  $P(0, \delta)$  (continuous lines) and  $\frac{\partial P(0, \delta)}{\partial \delta}$  (dashed lines) as function of  $\delta$  for different number of particles  $N$ . We fixed the parameters at  $T_0 = 5T_c$ ,  $\Gamma_0 = 1$ ,  $V = 0.5$ ,  $\epsilon_1 = 1$

population indicative of a glassy behavior. Noticing that Eq. (7) is continuous and reaches zero only when  $\delta = 0$ , we then take as a criterion the inflection point of  $p(0, \delta)$  (as shown in figure 5). Thus by denoting  $\delta_G$  the cooling rate at the inflection point, we can associate a strong glass forming tendency (SGFT) for  $\delta > \delta_G$ .

To find the dependence of  $\delta_G$  as a function of the parameters of the model we proceed as follows. We write Eq. (7) as  $P(0; \delta, \mu, N) = I_1 + I_2$ , where:

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{g_1 x_0^\mu}{1 + g_1 x_0^\mu} \exp \left[ -\frac{1}{\delta} \left( x_0 + g_1 \frac{x_0^{\mu+1}}{\mu+1} \right) \right], \\ I_2 &= \frac{g_1}{\delta} \int_0^{x_0} dy y^\mu \exp \left[ -\frac{1}{\delta} \left( y + g_1 \frac{y^{\mu+1}}{\mu+1} \right) \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Integrating the expression of  $I_2$  in equation (11) by parts leads to

$$I_2 = 1 - e^{-\frac{1}{\delta} \left( x_0 + g_1 \frac{x_0^{\mu+1}}{\mu+1} \right)} - \int_0^{x_0} \frac{dy}{\delta} e^{-\frac{y}{\delta} \left( 1 + g_1 \frac{y^\mu}{\mu+1} \right)}. \quad (12)$$

Let us denote  $x_c = x(T_c)$ . In the thermodynamic limit where  $N \gg 1$ , for  $y < x_c$  we have that  $g_1 \frac{y^\mu}{\mu+1} \simeq 0$ , whereas if  $y > x_c$  results in  $g_1 \frac{y^\mu}{\mu+1} \gg 1$ . Thus, we may approximate the last term in expression (12) as:

$$- \int_0^{x_0} \frac{dy}{\delta} e^{-\frac{y}{\delta} \left( 1 + g_1 \frac{y^\mu}{\mu+1} \right)} \simeq e^{-y/\delta} \Big|_0^{x_c}. \quad (13)$$

Thus, substituting equations (12) and (13) in Eq. (7) yields:

$$P(0, \delta) \simeq -\frac{1}{1 + g_1 x_0^\mu} e^{-\frac{1}{\delta} \left( x_0 + g_1 \frac{x_0^{\mu+1}}{\mu+1} \right)} + \exp\left(-\frac{x_c}{\delta}\right). \quad (14)$$

Since  $x_0 > x_c$ , then Eq. (14) can be approximated as:

$$P(0, \delta) \simeq \exp\left(-\frac{x_c}{\delta}\right). \quad (15)$$

Finally, writing Eq. (15) in terms of  $R$  yields:

$$p(T=0) \approx \exp\left(-\frac{T_0 \Gamma_{10}^c}{RV}\right), \quad (16)$$

where

$$\Gamma_{10}^c = \Gamma_0 e^{-V/T_c}. \quad (17)$$

We may also approximate Eq. (5) in the thermodynamic limit and obtain

$$P(x, \delta) = \begin{cases} 1, & x \geq x_c \\ \exp\left(-\frac{1}{\delta}(x_c - x)\right), & x \leq x_c \end{cases}. \quad (18)$$

In figure 6 we have compared the exact result and the approximation of  $P(0, \delta)$  (Eqs. 7 and 15). We can clearly appreciate how the exact results become close to our approximation Eq. (16) as  $N$  increases. Notice that expression (16) relates the residual population with the cooling rate  $R$  and the characteristic time  $\tau$  in a very simple and intuitive manner. This result tells us that trapping the system in the metastable state ultimately depends on the cooling rate solely applied in a region close to the phase transition zone [34], although there is a catch.

Suppose that we cool the system starting from  $T_1$  with a cooling rate  $R_1$ , and we repeat the process starting from  $T_2 \neq T_1$  with a cooling rate  $R_2 \neq R_1$ . The residual population  $p(0)$  may be the same in both cases provided  $T_1/R_1 = T_2/R_2$ . This implies that if  $T_1 > T_2$  then  $R_1 > R_2$ , i.e., to trap the system in state 1 starting from  $T_1$  we would need a cooling rate  $R_1$  bigger than the one needed if the cooling started at  $T_2 < T_1$ . Thus, we would be compelled to assume that the "best" way to trap the system in our model would be to set the initial temperature  $T_0$  as close as possible to  $T_c$ . However, in our model  $T_0$  is the initial temperature in which the system is in thermodynamical equilibrium. Figure 2 illustrates this idea, i.e., even though the transition

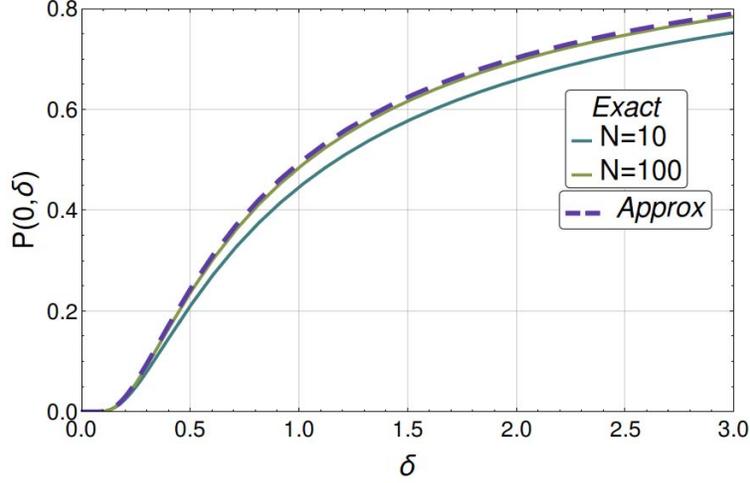


Figure 6: Comparison between Eq. (15) and Eq. (7) as function of  $\delta$ . The parameters were fixed at  $V = 0.5, \epsilon_1 = 1, T_0 = 5T_c, \Gamma_0 = 1$ ,

occurs in  $T_c$  the non-equilibrium system's path differs from the equilibrium system's path even before reaching  $T_c$ , therefore there is a lower bound for  $T_0$ . This means that the thermal history encodes small fluctuations around the equilibrium population which are exponentially amplified near the glass transition. This region of the glass transition corresponds precisely to the boundary layer limit.

Finally, we can get the critical dimensionless cooling rate for obtaining glasses by calculating the inflection point of the approximation given by Eq. (15). As a result, the inflection point of  $P(0, \delta)$  as a function of  $\delta$  is given by,

$$\delta_G = x_c/2, \quad (19)$$

Evaluating  $\delta_G$  in our approximation (Eq. 15) gives always the same population at the inflection point  $P(0, \delta_G) = e^{-2} \approx 0.13$ . This means that below  $\delta_G$  there is a probability of a residual population lower than  $\sim 0.13$ .

Now, in terms of the  $T$ -parameters, Eq. (19) yields the critical cooling rate  $R_G$ :

$$R_G = e^{-V/T_c} \frac{\Gamma_0 T_0}{2V} \quad (20)$$

which is the minimal  $R$  required to get a glass.

Notice that from Eq. (20), when  $V$  is small ( $V \simeq 0$ ), the cooling rate for a SGFT

goes as  $\sim V^{-1}$ , that is, the critical cooling rate grows as the barrier height diminishes. When the barrier height is large, the necessary cooling rate is small for a SGFT, as can be seen in figure 3.

To interpret such result, let us write  $R_G$  in terms of the characteristic relaxation time to crystallization at  $T_c$ , given by Eq. (10), the initial temperature in equilibrium  $T_0$  and the barrier height, i.e.,

$$R_G = \frac{T_0}{2V\tau_L(T_c)} \quad (21)$$

The previous result confirms the intuitive perception of the glass transition, i.e., that the cooling rate must be faster than the crystallization time, while the barrier height also plays a role. In other words, the system gets stuck in a glassy state due to a lack of time for exploring the landscape. However, Eq. (21) indicates the importance of the initial conditions through  $T_0$ . Within this model, the absence of a crystal is indicative of an infinite crystallization time as happens in some systems which never crystallize unless pressure is applied.

The model also provides a relationship between the glass transition temperature  $T_g$  and the cooling rate. Experimentally,  $T_g$  is obtained from a peak in the specific heat. In our model, the heat capacity per particle is given by  $\epsilon_1 \frac{\partial p(T)}{\partial T}$ . Thus, the glass transition temperature  $T_g$  occurs when the specific heat capacity derivative is a maximum, i.e.,

$$\left\{ \epsilon_1 \frac{\partial^3 p(T)}{\partial^3 T} \right\}_{T_g} = 0 \quad . \quad (22)$$

This leads to the following transcendental equation that relates  $T_g$  with the parameters of the model,

$$\frac{T_0^2 V}{R^2 T_g^6} \left( \frac{1}{\tau(T_g)} \right)^2 + \frac{3T_0}{RT_g^2} \left( \frac{-2V}{T_g^3} + \frac{V^2}{T_g^4} \right) \frac{1}{\tau(T_g)} - \frac{6V}{T_g^4} - \frac{6V^2}{T_g^5} + \frac{V^3}{T_g^6} = 0, \quad (23)$$

where  $\tau(T_g)$  is the characteristic relaxation time at the glass transition temperature, i.e.,  $\tau(T_g) = \Gamma_0^{-1} e^{V/T_g}$ . This relaxation time at  $T_g$  is exactly the same as the one obtained in Ref. [35] using different kind of arguments.

It is worth mentioning that this equation indicates that in general  $T_g$  depends on the cooling rate  $R$ , as observed experimentally and in other models of glass formation

[35]. In forthcoming papers, we will explore the rich behavior in the parameter space of Eq. (23). Yet, it is possible to get the experimentally observed logarithm change with the cooling rate of  $T_g$  by adapting the approach used by Trachenko and Brazhkin [35]. To do so, it is important to observe that our cooling protocol is not linear, as in the case studied by Trachenko *et. al.* [35]. Here the characteristic relaxation time at  $T_g$  is given by,

$$\tau(T_g) = \frac{T_0}{R} (T_2^{-1} - T_1^{-1}) \quad (24)$$

where  $T_2$  and  $T_1$  are the two temperatures which define the temperature range of the transformation (with  $T_1 > T_2$ ). This result can be combined with  $\tau(T_g) = \Gamma_0^{-1} e^{V/T_g}$  to get,

$$T_g = \frac{V}{\ln\left(\frac{\Delta T}{T_0}\right) - \ln(\Gamma_0^{-1} R)} \quad (25)$$

where  $\overline{\Delta T}$  is defined as a reduced temperature range,

$$\overline{\Delta T} = \frac{T_0^2}{T_2 T_1} (T_1 - T_2) \quad (26)$$

Equation (25) predicts a logarithm change of  $T_g$  with the cooling rate, as observed experimentally, and coincides with the expression obtained by Trachenko *et. al.* [35].

## 5. Kinetic Monte Carlo simulation

To assess the validity of our mathematical analysis we have compared our analytic results with a Kinetic Monte Carlo (KMC) simulation. The simulation was done in a standard way (see for instance [34]). The (residence) time  $\Delta t_{ij}$  the system spends in state  $i$  ( $i, j = \{0, 1\}$ ,  $i \neq j$ ), given the frozen state condition is not fulfilled ([34]), is determined by the relation:

$$-\log(x) = \int_t^{t+\Delta t_{ij}} dt' W_{ij}(t'), \quad (27)$$

with

$$\begin{aligned} W_{10}(t) &= \Gamma_{10}(t), \\ W_{01}(t) &= g_1 \Gamma_{01}(t), \end{aligned} \quad (28)$$

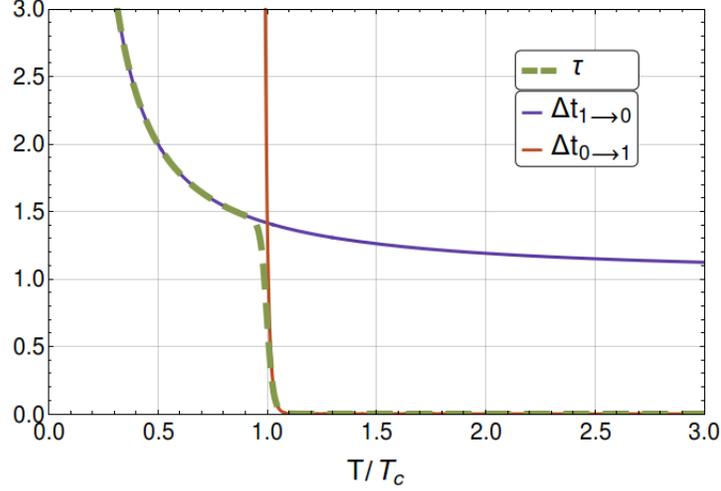


Figure 7: KMC transition times (Eqs. (29) and (30)) for a cooling rate  $R = 0.01$  (continuous lines) and characteristic relaxation time  $\tau$  obtain from Eq. (8) (dashed line). We have fixed the parameters to  $T_0 = 5T_c$ ,  $V = 0.5$ ,  $\epsilon_1 = 1$ ,  $N = 100$

and  $x$  a uniformly distributed random number between 0 and 1. Thus, from relation (27) and expressions (28) we obtain:

$$\Delta t_{10} = -\frac{T_0}{VR} \log \left( 1 + \frac{\log(x)VR}{\Gamma_0 T_0} e^{V(1+Rt)/T_0} \right), \quad (29)$$

$$\Delta t_{01} = -\frac{T_0}{(V+E_1)R} \log \left( 1 + \frac{\log(x)(V+E_1)R}{\Gamma_0 T_0} \times \exp(-N \log(2) + (V+E_1)(1+Rt)/T_0) \right). \quad (30)$$

In figure 7 we have plotted expressions (29) and (30) for  $x = e^{-1}$  and a small cooling rate  $R$ , i.e., a quasi-equilibrium cooling rate, and we have compared it with the characteristic relaxation time  $\tau$  as function of  $T$ . Notice that when  $T > T_c$ ,  $\Delta t_{10} > \Delta t_{01}$ , whereas when  $T < T_c$  results in  $\Delta t_{10} < \Delta t_{01}$ . Furthermore, when  $T > T_c$  the residence time  $\Delta t_{01}$  corresponds to the system's characteristic relaxation time, while when  $T < T_c$  the residence time  $\Delta t_{10}$  correspond to the system's characteristic relaxation time.

In figure 8 we have compared  $p(T)$ , the exact form (Eq. 5 as function of  $T(t)$ ) (left) and the approximation form (Eq. 18) (right), with our KMC simulation for different cooling rates. As for figure 9, we have compared the approximation to the residual

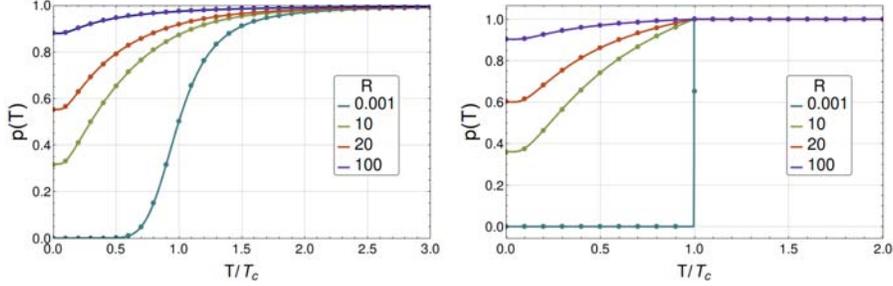


Figure 8:  $p(T)$ . Left: Comparison between our exact solution (Eq. 5) (continuous line) and our KMC simulation (points), for different cooling rates  $R$  and number of particles  $N = 10$ . Right: Comparison between our approximation of  $p(T)$  (Eq. 18) (continuous line) and our KMC simulation (points), for different cooling rates  $R$  and number of particle  $N = 10^4$ . The KMC simulation was done with an ensemble of  $10^5$  systems. The rest of the parameters were fixed at  $T_0 = 5T_c$ ,  $V = 0.5$ ,  $\Gamma_0 = 1$ .

population (Eq. 15) with our KMC simulation. The match between our exact results and the KMC simulation, and also our approximations and the KMC simulation is outstanding. We should stress the fact that the computational cost by the KMC simulation is much less than the numerical evaluation of  $p(T)$  for large  $N$ .

Following [34], given that the system is initially in state  $i$ , the probability that it will remain frozen in this state forever is  $\exp(-s_i^{(\infty)})$  with :

$$s_i^{(\infty)} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t dt' W_{ij}(t'). \quad (31)$$

In our model this implies that

$$\exp(-s_1^{(\infty)}) = \exp\left(-\frac{x_0}{\delta}\right), \quad (32)$$

$$\exp(-s_0^{(\infty)}) = \exp\left(-\frac{g_1 x_0^{\mu+1}}{\delta(\mu+1)}\right). \quad (33)$$

Notice that at  $T_0 = T_c$ , the expression (32) is the same as our approximation of  $P(0; \delta)$  given by Eq. (15). Therefore, trapping the system in state 1 ultimately depends on doing so at the transition point, although the system's path towards that transition point is relevant. Hence, the system has thermal history.

## 6. Conclusions

Using a simple energy landscape model that shows a phase transition and a glass transition depending on the cooling rate, we found a relation between the residual pop-

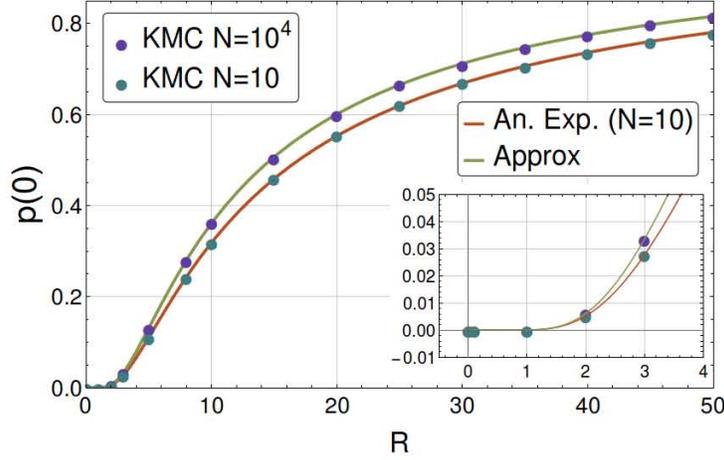


Figure 9:  $p(0)$ . Comparison between our exact and approximate expressions (continuous line) and our KMC simulation (points) for different cooling rates  $R$  and the following choice of parameters:  $N = 10$ ,  $T_0 = 5T_c$ ,  $V = 0.5$ ,  $\Gamma_0 = 1$ . The KMC simulation was done with an ensemble of  $10^5$  systems and  $N = \{10, 10^4\}$ .

ulation, the characteristic relaxation times, the cooling rate and the thermal history. In particular, the residual population, which is a measure of the glass forming tendency, turns out to have an inflection point as a function of the cooling rate. This allows to define a critical cooling rate in the sense that higher cooling speeds than the critical one results in an increased glass forming tendency. The critical rate depends upon the relaxation time for crystallization, the phase transition temperature and the thermal history. Interestingly, the thermal history produces small fluctuations around the equilibrium population which are exponentially amplified near the glass transition, which in fact corresponds to the region of the master equation boundary layer. In other words, the thermal history encodes the sensibility to the initial conditions of the system, as happens with turbulence inside the boundary layer.

We have also obtained a widely observed logarithmic increase of the glass transition temperature with the cooling rate also obtained in [35] by a different approach.

Finally, a kinetic Monte Carlo simulation was performed to check the analytically obtained residual populations and the relaxation times. An excellent agreement was found between both methods. In fact, the relaxation time is a nice interpolation of the resi-

dence times obtained from the Monte Carlo. All these results could be used for more realistic energy landscapes, by using connectivity maps [36–38].

## 7. Acknowledgments

The authors would like to thank the referees. Special thanks to referee 2 for his insightful comments and inquiries.

- [1] G. G. Naumis, R. Kerner, Stochastic matrix description of glass transition in ternary chalcogenide systems, *Journal of non-crystalline solids* 231 (1) (1998) 111–119.
- [2] J. Phillips, Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses, *Reports on Progress in Physics* 59 (9) (1996) 1133.
- [3] R. Kerner, G. G. Naumis, Stochastic matrix description of the glass transition, *Journal of Physics: Condensed Matter* 12 (8) (2000) 1641.
- [4] M. Micoulaut, G. Naumis, Glass transition temperature variation, cross-linking and structure in network glasses: a stochastic approach, *EPL (Europhysics Letters)* 47 (5) (1999) 568.
- [5] P. E. Ramírez-González, L. López-Flores, H. Acuña-Campa, M. Medina-Noyola, Density-temperature-softness scaling of the dynamics of glass-forming soft-sphere liquids, *Physical review letters* 107 (15) (2011) 155701.
- [6] P. G. Debenedetti, *Metastable liquids: concepts and principles*, Princeton University Press, 1996.
- [7] P. G. Debenedetti, F. H. Stillinger, Supercooled liquids and the glass transition, *Nature* 410 (6825) (2001) 259–267.
- [8] F. H. Stillinger, Supercooled liquids, glass transitions, and the kauzmann paradox, *The Journal of chemical physics* 88 (12) (1988) 7818–7825.
- [9] F. H. Stillinger, P. G. Debenedetti, Energy landscape diversity and supercooled liquid properties, *The Journal of chemical physics* 116 (8) (2002) 3353–3361.

- [10] M. M. Smedskjaer, J. C. Mauro, Y. Yue, Prediction of glass hardness using temperature-dependent constraint theory, *Physical review letters* 105 (11) (2010) 115503.
- [11] K. Trachenko, A stress relaxation approach to glass transition, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (19) (2006) L251.
- [12] K. Trachenko, C. Roland, R. Casalini, Relationship between the nonexponentiality of relaxation and relaxation time in the problem of glass transition, *The Journal of Physical Chemistry B* 112 (16) (2008) 5111–5115.
- [13] G. G. Naumis, Variation of the glass transition temperature with rigidity and chemical composition, *Physical Review B* 73 (17) (2006) 172202.
- [14] J. C. Mauro, D. C. Allan, M. Potuzak, Nonequilibrium viscosity of glass, *Physical Review B* 80 (9) (2009) 094204.
- [15] A. Inoue, Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta materialia* 48 (1) (2000) 279–306.
- [16] J. Reyes-Retana, G. Naumis, The effects of si substitution on the glass forming ability of ni–pd–p system, a dft study on crystalline related clusters, *Journal of Non-Crystalline Solids* 387 (2014) 117–123.
- [17] J. Reyes-Retana, G. Naumis, Ab initio study of si doping effects in pd–ni–p bulk metallic glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 409 (2015) 49–53.
- [18] M. Ashby, A. Greer, Metallic glasses as structural materials, *Scripta Materialia* 54 (3) (2006) 321–326.
- [19] L. Zhong, J. Wang, H. Sheng, Z. Zhang, S. X. Mao, Formation of monatomic metallic glasses through ultrafast liquid quenching, *Nature* 512 (7513) (2014) 177–180.
- [20] J. C. Phillips, Topology of covalent non-crystalline solids i: Short-range order in chalcogenide alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids* 34 (2) (1979) 153–181.

- [21] G. Naumis, J. Phillips, Bifurcation of stretched exponential relaxation in microscopically homogeneous glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 358 (5) (2012) 893–897.
- [22] A. Huerta, G. Naumis, Relationship between glass transition and rigidity in a binary associative fluid, *Physics Letters A* 299 (5) (2002) 660–665.
- [23] H. M. Flores-Ruiz, G. G. Naumis, J. Phillips, Heating through the glass transition: A rigidity approach to the boson peak, *Physical Review B* 82 (21) (2010) 214201.
- [24] G. Naumis, G. Cocho, The tails of rank-size distributions due to multiplicative processes: from power laws to stretched exponentials and beta-like functions, *New Journal of Physics* 9 (8) (2007) 286.
- [25] P. Zalden, A. von Hoegen, P. Landreman, M. Wuttig, A. M. Lindenberg, How supercooled liquid phase-change materials crystallize: Snapshots after femtosecond optical excitation, *Chemistry of Materials* 27 (16) (2015) 5641–5646.
- [26] J. C. Dyre, Master-equation approach to the glass transition, *Physical Review Letters* 58 (8) (1987) 792.
- [27] J. C. Dyre, Energy master equation: a low-temperature approximation to bässler’s random-walk model, *Physical Review B* 51 (18) (1995) 12276.
- [28] G. G. Naumis, Simple solvable energy-landscape model that shows a thermodynamic phase transition and a glass transition, *Physical Review E* 85 (6) (2012) 061505.
- [29] D. A. Huse, D. S. Fisher, Residual energies after slow cooling of disordered systems, *Physical review letters* 57 (17) (1986) 2203.
- [30] S. A. Langer, J. P. Sethna, E. R. Grannan, Nonequilibrium entropy and entropy distributions, *Physical Review B* 41 (4) (1990) 2261.
- [31] S. A. Langer, A. T. Dorsey, J. P. Sethna, Entropy distribution of a two-level system: An asymptotic analysis, *Physical Review B* 40 (1) (1989) 345.

- [32] S. A. Langer, J. P. Sethna, Entropy of glasses, *Physical review letters* 61 (5) (1988) 570.
- [33] J. J. Brey, A. Prados, Residual properties of a two-level system, *Physical Review B* 43 (10) (1991) 8350.
- [34] A. Prados, J. Brey, B. Sánchez-Rey, A dynamical monte carlo algorithm for master equations with time-dependent transition rates, *Journal of statistical physics* 89 (3-4) (1997) 709–734.
- [35] K. Trachenko, V. Brazhkin, Heat capacity at the glass transition, *Physical Review B* 83 (1) (2011) 014201.
- [36] T. F. Middleton, J. Hernández-Rojas, P. N. Mortenson, D. J. Wales, Crystals of binary lennard-jones solids, *Physical Review B* 64 (18) (2001) 184201.
- [37] T. F. Middleton, D. J. Wales, Energy landscapes of some model glass formers, *Physical Review B* 64 (2) (2001) 024205.
- [38] V. K. de Souza, D. J. Wales, Connectivity in the potential energy landscape for binary lennard-jones systems, *The Journal of chemical physics* 130 (19) (2009) 194508.



## **Apéndice B**

### **KMC código fuente**

```

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <iostream>
#include <math.h>
#include <limits>
#include <fstream>

using namespace std;

/*****THIS IS COMPLETELY DEVOTED TO THE RANDOM NUMEBR GENERATOR*****/
#define FNORM (2.3283064365e-10)
#define RANDOM ((ira[ip++] = ira[ip1++] + ira[ip2++]) ^ ira[ip3++])
#define FRANDOM (FNORM * RANDOM)
#define pm1 ((FRANDOM > 0.5) ? 1 : -1)

unsigned myrand, ira[256];
unsigned char ip, ip1, ip2, ip3;

unsigned rand4init(void)
{
    unsigned long long y;

    y = (myrand*16807LL);
    myrand = (y&0x7fffffff) + (y>>31);
    if (myrand&0x80000000)
        myrand = (myrand&0x7fffffff) + 1;
    return myrand;
}

void Init_Random(void)
{
    int i;

    ip = 128;
    ip1 = ip - 24;
    ip2 = ip - 55;
    ip3 = ip - 61;

    for (i=ip3; i<ip; i++)
        ira[i] = rand4init();
}

float gauss_ran(void)
{
    static int iset=0;
    static float gset;
    float fac, rsq, v1, v2;

    if (iset == 0) {
        do {
            v1 = 2.0 * FRANDOM - 1.0;
            v2 = 2.0 * FRANDOM - 1.0;
            rsq = v1 * v1 + v2 * v2;
        } while (rsq >= 1.0 || rsq == 0.0);
        fac = sqrt(-2.0 * log(rsq) / rsq);
        gset = v1 * fac;
        iset = 1;
        return v2 * fac;
    } else {
        iset = 0;
        return gset;
    }
}

/*****HERE WE FINISH THE RANDOM NUMBER GENERATOR*****/
/*****

```

```

#define N 100000 //number of ensembles

//VARIABLES
unsigned myrand_back; //seed

struct casilla{
    int state;           //state can take values 0 or 1
    double time;        //where the time of the next transition is stored
    double temp;        //where the temp of the next transition is stored
    int frozen;         //frozen can take values 0 or 1 being the system frozen in current
state
};

struct casilla ensemble[N];
double v,e1,Ti,n,dt, rate; //potential barrier, state 1 energy, initial temp, # of particles,
Temperature differential, rate

//FUNCIONES
void initsys();           //initializes the system
void evolution(int j, double T, int antiloop); //evolves the system
void evaluation(double T); //throws out the statistics of the ensemble
void KMC();              //this is the intermediate between main and evolution.

//FICHEROS
ofstream file("avstate.dat"); //here we store the population in state 1
ofstream file2("avtime.dat");
ofstream info("info.dat"); //HERE WE STORE THE INITIAL PARAMETERS
////////////////////////////////////// VARIABLES Ti AND T ARE REDUCED TEMPERATURES

void initsys(){
    int i,j;
    for(i=0;i<N;i++){
        ensemble[i].state=1;
        double
u=FRANDOM;
        if(u < exp( -Ti*e1*exp(-v*log(2)/(e1*Ti) )/(log(2)*v*rate) ) ){ ensemble[i].frozen=1;}
        else {
            ensemble[i].time=ensemble[i].time-Ti*e1/(log(2)*v*rate)*log(1+log(u)*v*rate*log
(2)*exp(v*log(2)/(Ti*e1) )/(Ti*e1) );
            ensemble[i].temp=Ti/(1+rate*ensemble[i].time);
        }
    }
}

void evolution(int j, double T, int antiloop){
    int i;
    if(ensemble[j].state==1){
        ensemble[j].state=0;
        double u=FRANDOM;
        if(u < exp( -Ti*e1*exp(n*log(2)-(v+n*e1)*log(2)/(Ti*e1) )/((v+n*e1)*rate*log(2) ) ))
{ ensemble[j].frozen=1;}
        else{
            ensemble[j].time=ensemble[j].time-Ti*e1/(log(2)*(v+n*e1)*rate)*log(1+log(u)*(v
+n*e1)*rate*log(2)*exp(-n*log(2)+(v+n*e1)*log(2)/(ensemble[j].temp*e1) )/(Ti*e1) );
            ensemble[j].temp=Ti/(1+rate*ensemble[j].time);
        }
    }
    else if(ensemble[j].state==0){
        ensemble[j].state=1;
        double u=FRANDOM;
        if(u < exp( -Ti*e1*exp(-v*log(2)/(e1*Ti))/(log(2)*v*rate) ) ){ ensemble[j].frozen=1;}
        else {
            ensemble[j].time=ensemble[j].time-Ti*e1/(log(2)*v*rate)*log(1+log(u)*v*rate*log
(2)*exp(v*log(2)/(ensemble[j].temp*e1) )/(Ti*e1) );
        }
    }
}

```

```

        ensemble[j].temp=Ti/(1+rate*ensemble[j].time);
    }
    if(ensemble[j].temp>=T && T!=0 && ensemble[j].frozen==0) evolution(j,T,0);
    else if(ensemble[j].temp>=T && antiloop==0 && ensemble[j].frozen==0) evolution(j,T,1);
}

void KMC(){
    double T; //temperature variable
    int i,j, is, fs;

    evaluation(Ti);

    for(i=1;i<=6000; i++){
        T=Ti-i*dt;
        for(j=0;j<N;j++){
            is=ensemble[j].state;
            if(is==1) {fs=0;}
            else {fs=1;}

            if(ensemble[j].temp>=T && ensemble[j].frozen==0){
                evolution(j,T,0); //move system & generate the next transition
            }
            is=ensemble[j].state;
            if(is==1) {fs=0;}
            else {fs=1;}
        }
        evaluation(Ti-i*dt);
        if(Ti-i*dt<=0) i=6000;
    }
}

////////////////////////////////////THIS PART IS DEVOTED TO THE OUTPUT OF THE SIMULATION////////////////////////////////////

void evaluation(double T){
    int i;
    double statel=0, pl, sd=0, time=0, avtime, sdttime=0;
    for(i=0;i<N;i++){
        statel=statel+ensemble[i].state;
        time=time+ensemble[i].time;
    }
    pl=statel/N;
    avtime=time/N;
    file<<T<<"\t"<<pl<<endl;
    file2<<T<<"\t"<<avtime<<endl;
}

////////////////////////////////////

int main(int argc, char *argv[])
{
    if(argc!=8) {
        printf("usage: %s <seed> <v> <e1> <# of particles> <Temp> <dt> <rate> \n", argv[0]);
        exit(1);
    }

    myrand=(unsigned)atoi(argv[1]); // SEED
    v=(double)atof(argv[2]); //BARRIER HEIGHT
    e1=(double)atof(argv[3]); //EPSILON1
    n=(double)atof(argv[4]); //NUMBER OF PARTICLES

```

```
Ti=(double)atof(argv[5]); //INITIAL <REDUCED> TEMPERATURE
dt=(double)atof(argv[6]); //TEMP DIFFERENTIAL
rate=(double)atof(argv[7]); //COOLING RATE

myrand_back=myrand; //
Init_Random(); //STARTS THE RANDOM NUMBER GENERATOR
initsys();

KMC();

info<<"seed"<<"\t"<<"v"<<"\t"<<"e1"<<"\t"<<"# of particles"<<"\t"<<"Initial
Temp"<<"\t"<<"dt"<<"\t"<<"rate"<<endl;
info<<myrand<<"\t"<<v<<"\t"<<e1<<"\t"<<n<<"\t"<<Ti<<"\t"<<dt<<"\t"<<rate<<endl;
}
```



## Apéndice C

### Obtención de la expresión simplificada de

### $P(x; \delta)$ para $N$ grande

Nos interesa estudiar el comportamiento de la expresión (3.10) para  $N \gg 1$ . Para ellos vamos a estudiarlo en las regiones  $T < T_c$  y  $T > T_c$ , por separado.

La expresión exacta de  $P(x; \delta)$  (Ec. 3.10) se puede escribir se la siguiente manera:

$$P(x; \delta) = e^{\frac{1}{\delta} \left( x + \frac{g_1 x^{\mu+1}}{\mu+1} \right)} \left( P(0; \delta) + e^{-\frac{1}{\delta} \left( x + \frac{g_1 x^{\mu+1}}{\mu+1} \right)} - 1 + \frac{1}{\delta} \int_0^x dy e^{-\frac{1}{\delta} \left( y + \frac{g_1 y^{\mu+1}}{\mu+1} \right)} \right). \quad (\text{C.1})$$

Ahora, el segundo término de las exponenciales en la Ec. (C.1), en función de  $T$  tiene la siguiente forma:

$$g_1 x^{\mu+1} = e^{N(\log(2) - \epsilon_1/T)} e^{-V/T}. \quad (\text{C.2})$$

Cuando  $T < T_c$  el miembro derecho de la Ec. (C.2) se comporta como  $\sim e^{-N\sigma}$ , donde  $\sigma > 0$ .

Ahora, cuando  $T > T_c$  la expresión C.2 se comporta como  $\sim e^{N\sigma}$ , de modo que las exponenciales en el término entre paréntesis de la Ec. (C.1) se comportan como  $\sim \exp(-e^{N\sigma})$ .

Cuando  $N \gg 1$  y teniendo en cuenta que  $\frac{g_1 x_c^{\mu+1}}{\mu+1} \sim \frac{1}{N}$ , podemos decir lo siguiente:

$$e^{-\frac{1}{\delta}\left(x + \frac{g_1 x^{\mu+1}}{\mu+1}\right)} \simeq \begin{cases} e^{-\frac{x}{\delta}}, & x \leq x_c \\ 0, & x > x_c \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

Por tanto, el término entre paréntesis en la expresión (C.1) se puede escribir de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} P(0; \delta) + e^{-\frac{1}{\delta}\left(x + \frac{g_1 x^{\mu+1}}{\mu+1}\right)} - 1 + \frac{1}{\delta} \int_0^x dy e^{-\frac{1}{\delta}\left(y + \frac{g_1 y^{\mu+1}}{\mu+1}\right)} &= P(0; \delta) + e^{-\frac{1}{\delta}\left(x + \frac{g_1 x^{\mu+1}}{\mu+1}\right)} - 1 + \frac{1}{\delta} \int_0^{x(<x_c)} dy e^{-\frac{y}{\delta}} \\ &= P(0; \delta) + e^{-\frac{1}{\delta}\left(x + \frac{g_1 x^{\mu+1}}{\mu+1}\right)} - e^{-\frac{x+(x_c-x)\Theta(x-x_c)}{\delta}} \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Sustituyendo la expresión anterior (Ec. C.4) en la expresión (C.1) se obtiene

$$P(x; \delta) = 1 + e^{\frac{1}{\delta}\left(x + \frac{g_1 x^{\mu+1}}{\mu+1}\right)} \left( P(0; \delta) - e^{-\frac{x+(x_c-x)\Theta(x-x_c)}{\delta}} \right) \quad (\text{C.5})$$

Dado que  $P(x; \delta)$  es una probabilidad, esta no puede ser mayor que 1 ni mucho menos negativa. Nótese que para  $x > x_c$  el segundo término de la ecuación anterior no está acotado, es decir, dicho término se comportará como  $\sim e^N$  o  $\sim -e^N$  en dependencia de si el término entre paréntesis es positivo o negativo, respectivamente. Por tanto, necesariamente se tiene que anular para  $x > x_c$ , lo cual implica que

$$P(0; \delta) = e^{-x_c/\delta}, \quad (\text{C.6})$$

y

$$P(x; \delta) = 1 + e^{\frac{x}{\delta}} \left( P(0; \delta) - e^{-\frac{x+(x_c-x)\Theta(x-x_c)}{\delta}} \right). \quad (\text{C.7})$$

Nótese que ecuación anterior es otra forma de escribir (3.26).

# Bibliografía

- [1] *Differential equations and the calculus of variations*. Moscow., MIR Publishers, 1977.
- [2] G. Adam and J. H. Gibbs. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *The journal of chemical physics*, 43(1):139–146, 1965.
- [3] P. G. Debenedetti. *Metastable liquids: concepts and principles*. Princeton University Press, 1996.
- [4] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410(6825):259–267, 2001.
- [5] J. C. Dyre. Master-equation approach to the glass transition. *Physical Review Letters*, 58(8):792, 1987.
- [6] J. C. Dyre. Energy master equation: a low-temperature approximation to bässler’s random-walk model. *Physical Review B*, 51(18):12276, 1995.
- [7] J. C. Dyre. Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-forming liquids. *Reviews of modern physics*, 78(3):953, 2006.
- [8] J. C. Dyre, T. Hechsher, and K. Niss. A brief critique of the adam–gibbs entropy model. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(10):624–627, 2009.
- [9] H. M. Flores-Ruíz. *Modos vibracionales de baja frecuencia y su impacto en la formación de vidrios*. PhD thesis, Instituto de Física, UNAM, 2012.
- [10] M. Goldstein. Viscous liquids and the glass transition: a potencial energy barrier picture. *The journal of chemical physics*, 51(9):3728–3739, 1969.
- [11] D. A. Huse and D. S. Fisher. Residual energies after slow cooling of disordered systems. *Physical review letters*, 57(17):2203, 1986.

- [12] R. Kerner and G. G. Naumis. Stochastic matrix description of the glass transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(8):1641, 2000.
- [13] S. A. Langer, A. T. Dorsey, and J. P. Sethna. Entropy distribution of a two-level system: An asymptotic analysis. *Physical Review B*, 40(1):345, 1989.
- [14] S. A. Langer and J. P. Sethna. Entropy of glasses. *Physical review letters*, 61(5):570, 1988.
- [15] S. A. Langer, J. P. Sethna, and E. R. Grannan. Nonequilibrium entropy and entropy distributions. *Physical Review B*, 41(4):2261, 1990.
- [16] J. C. Mauro, D. C. Allan, and M. Potuzak. Nonequilibrium viscosity of glass. *Physical Review B*, 80(9):094204, 2009.
- [17] M. Micoulaut and G. Naumis. Glass transition temperature variation, cross-linking and structure in network glasses: a stochastic approach. *EPL (Europhysics Letters)*, 47(5):568, 1999.
- [18] G. G. Naumis. Energy landscape and rigidity. *Physical Review E*, 71(2):026114, 2005.
- [19] G. G. Naumis. Variation of the glass transition temperature with rigidity and chemical composition. *Physical Review B*, 73(17):172202, 2006.
- [20] G. G. Naumis. Simple solvable energy-landscape model that shows a thermodynamic phase transition and a glass transition. *Physical Review E*, 85(6):061505, 2012.
- [21] G. G. Naumis and R. Kerner. Stochastic matrix description of glass transition in ternary chalcogenide systems. *Journal of non-crystalline solids*, 231(1):111–119, 1998.
- [22] J. Phillips. Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses. *Reports on Progress in Physics*, 59(9):1133, 1996.
- [23] J. C. Phillips. Topology of covalent non-crystalline solids i: Short-range order in chalcogenide alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 34(2):153–181, 1979.
- [24] A. Prados, J. Brey, and B. Sánchez-Rey. A dynamical monte carlo algorithm for master equations with time-dependent transition rates. *Journal of statistical physics*, 89(3-4):709–734, 1997.

- [25] P. E. Ramírez-González, L. López-Flores, H. Acuña-Campa, and M. Medina-Noyola. Density-temperature-softness scaling of the dynamics of glass-forming soft-sphere liquids. *Physical review letters*, 107(15):155701, 2011.
- [26] M. M. Smedskjaer, J. C. Mauro, and Y. Yue. Prediction of glass hardness using temperature-dependent constraint theory. *Physical review letters*, 105(11):115503, 2010.
- [27] F. H. Stillinger. Supercooled liquids, glass transitions, and the kauzmann paradox. *The Journal of chemical physics*, 88(12):7818–7825, 1988.
- [28] F. H. Stillinger and P. G. Debenedetti. Energy landscape diversity and supercooled liquid properties. *The Journal of chemical physics*, 116(8):3353–3361, 2002.
- [29] K. Trachenko. A stress relaxation approach to glass transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(19):L251, 2006.
- [30] K. Trachenko and V. Brazhkin. Heat capacity at the glass transition. *Physical Review B*, 83(1):014201, 2011.
- [31] K. Trachenko, C. Roland, and R. Casalini. Relationship between the nonexponentiality of relaxation and relaxation time in the problem of glass transition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(16):5111–5115, 2008.