

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**MODELOS DINÂMICOS PARA
SEGREGAÇÃO GRANULAR**

Heitor Carpes Marques Fernandes

Dissertação realizada sob orientação dos Professores Jeferson J. Arenzon e Yan Levin e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre
2003

Resumo

Materiais granulares, quando submetidos a vibrações, apresentam o fenômeno de compactação lenta, durante o qual o volume livre disponível aos grãos diminui, e sua mobilidade decai a zero. Nesta situação espera-se o fenômeno de *aging*, o que é confirmado em diversas simulações numéricas. Foi sugerido que neste regime o material granular deve se comportar como um líquido muito viscoso ou um vidro. Descrevemos um estudo analítico e numérico de um modelo de difusão não linear o qual analisa a relaxação da densidade de partículas em um meio granular denso sob a ação da gravidade e de fracas vibrações (térmicas), comparando com resultados de simulação pelo método de Monte Carlo para um gás de rede sob a ação do campo gravitacional. A equação dinâmica pode ser considerada como uma teoria funcional da densidade local para uma classe de gases de rede usados para modelar a relaxação lenta de materiais vítreos e granulares. A teoria prediz uma linha de transição de *jamming* entre uma fase fluida de baixas densidades e um regime vítreo de altas densidades, caracterizado pela divergência do tempo de relaxação e compactação logarítmica ou do tipo lei de potência de acordo com a forma específica do coeficiente de difusão. Outro fenômeno presente quando este tipo de material é submetido à agitação é o de segregação, durante o qual os diferentes tipos de partículas se separam. Este fenômeno é observado em uma grande quantidade de experimentos e simulações numéricas. Para modelá-lo, o modelo de difusão não linear foi generalizado para um conjunto de equações de difusão não lineares acopladas. Apesar da termodinâmica do sistema não prever uma fase segregada, a dinâmica exhibe tanto a segregação normal (onde as partículas maiores estão no topo do recipiente) quanto a reversa (partículas menores no topo) dependendo dos valores de alguns parâmetros do sistema (como por exemplo, a massa das diferentes espécies de partículas presentes no sistema).

Abstract

Granular materials under gentle shaking present slow compaction phenomena, during which the free volume available to grains decreases, and the mobility steeply falls to zero, hence aging phenomena are expected to occur, as is confirmed in several numerical simulations. It has been suggested that in this regime a granular material should resemble a highly viscous liquid or a glass. We describe an analytical and numerical study of a nonlinear diffusion model which describes density relaxation of densely packed particles under gravity and weak random (thermal) vibration, and compare the results with Monte Carlo simulations of a lattice gas under gravity. The dynamical equation can be thought of as a local density functional theory for a class of lattice gases used to model slow relaxation of glassy and granular materials. The theory predicts a jamming transition line between a low density fluid phase and a high density glassy regime, characterized by diverging relaxation time and logarithmic or power-law compaction according to the specific form of the diffusion coefficient. Other phenomena present in granular materials under shaking is segregation, during which different kinds of particles demix. This phenomena can be seen in a large number of experiments and numerical simulation. To take it into account, we generalize the nonlinear diffusion model to a set of coupled nonlinear diffusion equations. Although the thermodynamics of the model predicts no segregated phase at all, the dynamics exhibits normal segregation (large particles on top) and reverse segregation (small particles on top) depending on several parameters of the systems (as, for example, the mass of species present in the system).

Sumário

Resumo	i
Abstract	ii
1 Introdução	1
1.1 Compactação	3
1.1.1 Evolução temporal da densidade	3
1.1.2 Reversibilidade e Irreversibilidade	6
1.2 Segregação	6
1.2.1 Segregação por percolação	8
1.2.2 Segregação por convecção	12
1.2.3 Outros mecanismos de segregação	15
1.3 Semelhanças com vidros e vidros de spin	15
2 O Modelo de Kob e Andersen	18
2.1 O Modelo	18
2.2 Termodinâmica	20
2.3 Simulações Numéricas	23
2.3.1 Sistema fechado	23
2.3.2 Sistema em contato com um reservatório de partículas	27
2.3.3 Modelo com gravidade	28
3 Equação de difusão não linear	37
3.1 A Equação	37
3.2 Dinâmica na ausência de gravidade	41
3.3 Transição de <i>jamming</i> e perfis de densidade	42
3.3.1 Sistema Aberto	42

3.3.2	Sistema Fechado	45
3.4	Dinâmica da compactação	47
3.4.1	Fase de baixa densidade	47
3.4.2	Fase de alta densidade	48
3.4.3	Compactação Logarítmica e a Lei de Vogel-Fulcher	50
4	Segregação	52
4.1	Equações de difusão não lineares	52
4.2	Perfis de equilíbrio	55
4.2.1	Sistema conectado a um reservatório de partículas	56
4.3	Propriedades dinâmicas e Segregação	60
5	Conclusões	65
A	Dinâmica da compactação	69
A.1	Coefficiente de difusão do tipo lei de potência	69
A.2	Coefficiente de difusão do tipo lei de Vogel-Fulcher	71
	Referências Bibliográficas	73

Capítulo 1

Introdução

Materiais granulares são comuns tanto em processos industriais quanto no dia a dia ¹. A produção mundial de grão e de vários tipos de agregados é enorme, chegando a aproximadamente 10 bilhões de toneladas, enquanto que o processamento destes materiais consome cerca de 10% da energia produzida no planeta. Esta classe de materiais fica somente atrás da água na escala de prioridades de atividades humanas. Então, avanços no entendimento da física de materiais granulares certamente tem um enorme impacto econômico.

A tecnologia industrial usada no tratamento destes materiais envolve vários processos. Primeiramente, existe a parte referente à extração de minérios, areia, cascalho, etc. que normalmente são feitos através de dragagem. Depois vêm os processos que consistem na quebra e em moer estes materiais, seguidos do processo de separação. A maioria destes processos é utilizada em materiais com pequeno valor agregado. Como a obtenção dos materiais brutos representa cerca de 85% do custo total, é fácil de entender porque pouco esforço foi empreendido na melhoria das tecnologias básicas. Poucos foram otimizados, apesar do fato que métodos de transporte (leitões fluidizados, esteiras), de armazenamento (silos) e de mistura (por exemplo, tambor de cimento) estão em todos os estágios do processamento industrial de agregados.

A física de meios granulares secos, nos quais estamos interessados, envolve objetos que tipicamente têm mais de 100 μm em tamanho. Na ausência de forças coesivas, estes objetos são mantidos juntos somente pela gravidade. Estes mate-

¹Na referência [1] são dados vários exemplos de aplicações e processos que utilizam materiais granulares.

riais são descritos pela mecânica clássica e os principais mecanismos de dissipação de energia são o atrito e as colisões inelásticas entre as partículas e entre estas e o recipiente onde estão contidas. As leis físicas que governam o comportamento dos meios granulares se aplicam a objetos cujas dimensões cobrem pelo menos doze ordens de magnitude em tamanhos, desde grãos com algumas centenas de microns cada, até os anéis de Saturno (constituídos de partículas de gelo de mais ou menos 1 cm de largura distribuídas em uma banda de aproximadamente 1 Km de espessura). O fato de que as partículas que compõem estes sistemas parecem obedecer *leis universais* aplicáveis sobre um grande domínio de dimensões e de outras características (por exemplo, coeficientes de atrito e de reestituição elástica) é um forte incentivo para estudos de conceitos fundamentais nesta área.

Uma vez que estes sistemas são compostos por muitas partículas interagentes, surge uma questão importante sobre a aplicabilidade dos métodos da mecânica estatística para a descrição destes sistemas. Primeiramente é interessante examinar o efeito da temperatura num sistema granular. A energia cinética E_k de uma partícula esferoidal de vidro, para velocidades de translação típicas da ordem de 1 cm/s, é $E_k = mv^2/2 \approx 10^{-12}$ J. Se a energia cinética fosse inteiramente devida à agitação térmica ($E_k \approx k_B T$), ela corresponderia a uma temperatura da ordem de 10^{11} K. Além do mais, a variação de energia potencial ΔE_p experimentada por tal partícula, ao descer uma altura igual ao seu próprio diâmetro d , é dada por $\Delta E_p = mgd$. Encontramos que ΔE_p é aproximadamente igual à E_k . É interessante calcular qual deveria ser o diâmetro de uma partícula deste mesmo material para que alguma agitação térmica significativa ocorra a temperaturas normais. O resultado obtido é em torno de 1 μm , o qual é cerca de duas ordens de grandeza menor do que a menor partícula de interesse aqui. Estas observações mostram o caráter atérmico destes sistemas e constituem um sério obstáculo para a modelização de suas propriedades por variáveis térmicas ou hidrodinâmicas convencionais. Logo, algum outro mecanismo responsável pela geração de flutuações é necessário para que o sistema explore configurações no espaço de fase. Como veremos, um possível mecanismo é a vibração do sistema.

A fenomenologia de sistemas granulares é bastante particular e difere em vários aspectos dos demais estados usuais da matéria. Neste capítulo vamos analisar em detalhe algumas destas propriedades, em particular compactação e segregação, e os resultados experimentais que tentaremos modelar nos próximos

capítulos.

1.1 Compactação

O fenômeno de compactação de materiais granulares é um problema de fundamental importância em vários processos industriais, estando presente na própria produção, no empacotamento, armazenamento e transporte de inúmeros produtos. Isto acontece porque quando um sistema granular é submetido a agitação (o que é praticamente inevitável num processo industrial), este tende a compactar.

A maneira como um sistema não térmico e desordenado quando perturbado relaxa ao seu estado de equilíbrio pode ser um processo lento e complicado. A primeira dificuldade é justamente a definição de um estado de equilíbrio e o do próprio conceito de temperatura. No caso de um sistema composto por partículas esféricas colocadas em uma caixa, pode-se variar a densidade do sistema de $\rho \approx 0.55$, que representa a configuração mecanicamente estável de menor densidade ², até $\rho \approx 0.64$ que representa o limite de compactação do sistema. Como já foi dito, a temperatura do ambiente não é suficiente para gerar as flutuações necessárias e então é preciso que sejam aplicadas excitações externas não térmicas ao sistema, como por exemplo agitar o recipiente onde as esferas (material granular) se encontram.

1.1.1 Evolução temporal da densidade

A experiência, descrita em maiores detalhes na referência [3], consiste em agitar verticalmente um recipiente preenchido com esferas de vidro de 2mm e monitorar a densidade de partículas por meio de um método não invasivo, medindo a capacitância entre as duas placas, que depende da constante dielétrica do meio.

O valor inicial medido da densidade foi $\rho_0 \approx 0.577$, onde o procedimento usado para preparar o estado inicial é facilmente repetido (a forma de preparo da amostra é muito importante em uma experiência com meios granulares, ver seção 1.3). O processo de agitação do recipiente foi feito através de uma série de “tapas”, cuja vantagem é permitir a realização das medidas entre duas perturbações consecutivas sem que haja a superposição dos efeitos destas durante a

²Na referência [2] são discutidos os estados de pilhas de esferas duras, incluindo os estados *random loose packed* e *random close packed* que serão utilizados neste trabalho.

medida.

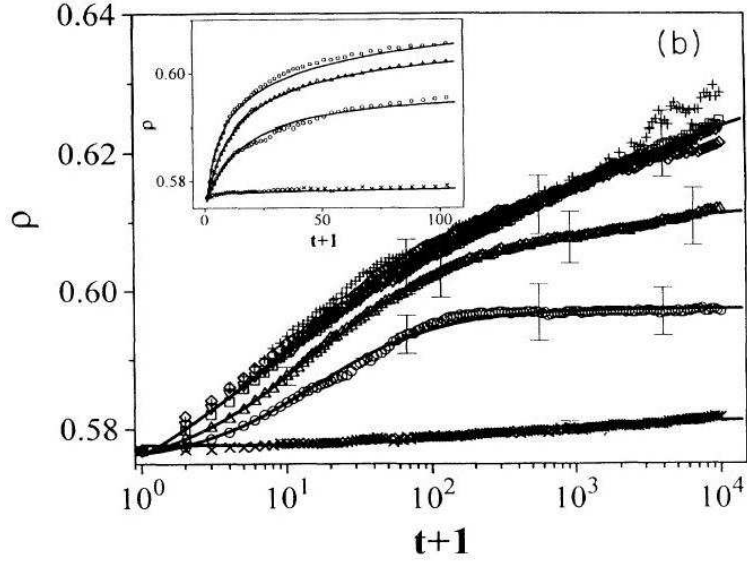


Figura 1.1: Densidade na parte inferior do sistema como uma função do logaritmo do número de tapas t para $\Gamma = 1.4(\times)$, $1.8(\circ)$, $2.3(\Delta)$, $2.7(\square)$, $3.1(\nabla)$, $4.5(\diamond)$, $5.4(+)$. As linhas sólidas são o ajuste logaritmico, eq. (1.1). Da ref. [3].

A figura 1.1 mostra a densidade próxima a parte inferior do sistema como uma função do número de tapas t para diferentes acelerações impostas ao sistema, $\Gamma = a/g = A\omega^2/g$, entre 1.4 e 5.4 (onde a é a aceleração do tubo, A é a amplitude e ω é a frequência de vibração, e g é a aceleração da gravidade). Cada curva representa a média sobre cinco realizações do experimento. Para a menor aceleração, $\Gamma = 1.4$, uma relaxação significativa só é observada depois de um longo tempo. Para $\Gamma = 1.8$, o comportamento é diferente: a densidade começa a aumentar imediatamente e continua até $t = 200$, onde satura. Para $\Gamma = 2.3$ o sistema não mostra saturação até mesmo para o tempo máximo $t = 10000$. Quando as acelerações são maiores do que $\Gamma = 2.7$, os dados obtidos parecem estar todos em uma mesma curva. Para a maior aceleração, $\Gamma = 5.4$, as flutuações ao redor deste valor comum de densidade começam a ser observadas.

A figura 1.2 mostra mais claramente a transição no comportamento da compactação do sistema em torno de $\Gamma = 1.8$. Nesta figura é mostrada a mudança na densidade depois de 10000 tapas, $\Delta\rho(t = 10^4) = \rho(t = 10^4) - \rho_0$, contra a aceleração Γ . Pode-se perceber um rápido aumento ocorrendo na aceleração

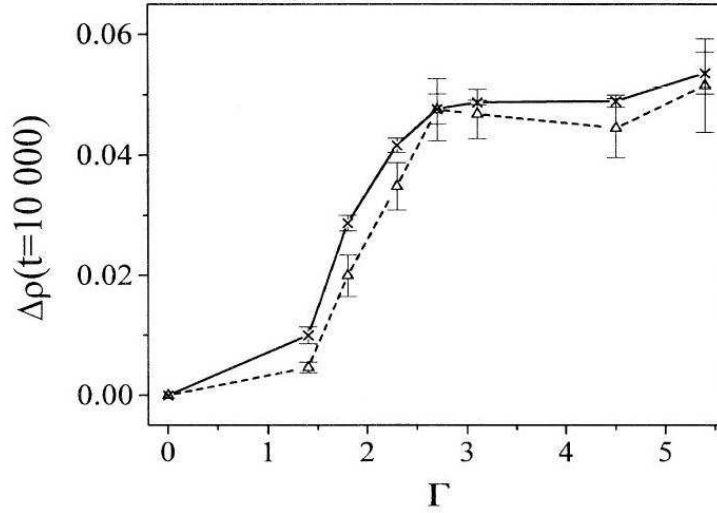


Figura 1.2: $\Delta\rho(t = 10^4)$, a variação na densidade de compactação depois de 10000 tapas, é mostrada como função da aceleração Γ . Tanto a densidade total (ver comentários na ref. [3]) da coluna (\times) quanto a densidade na parte inferior do sistema (Δ) são mostradas.

característica $\Gamma_c \approx 1.8$. Acima de $\Gamma \approx 2.7$, o aumento de $\Delta\rho(t = 10^4)$ é pouco pronunciado. O experimento se mostra conclusivo para o regime de baixas intensidades de vibração, onde a gravidade e as forças internas de atrito são as forças importantes e o movimento convectivo pode ser controlado. Quando $\Gamma \gg \Gamma_c$ existe uma competição entre a criação e a destruição de defeitos em cada tapa e é esperado que $\Delta\rho(t = 10^4)$ diminua à medida que a aceleração continue sendo aumentada.

Vários tipos de ajustes foram propostos (ver figura 4 da referência [3]), mas um que se mostra satisfatório em todo o intervalo de tempo, apesar de possuir quatro parâmetros livres, é do tipo

$$\rho(t) = \rho_\infty - \frac{\Delta\rho_\infty}{1 + B \ln \left[1 + \frac{t}{\tau} \right]}, \quad (1.1)$$

onde ρ_∞ , $\Delta\rho_\infty$, B e τ são constantes que dependem somente da aceleração Γ . Esta forma de ajuste é motivada pela observação de que para tempos longos o sistema relaxa de forma logaritmicamente lenta, seguido de um estado assintótico para tempos maiores. É importante enfatizar que este processo de relaxação é

muito lento. As linhas na figura 1.1 são o resultado desta forma de ajuste. Para tempos longos, outras formas de ajuste são possíveis, como por exemplo, usando leis de potência, como discutiremos nos próximos capítulos.

1.1.2 Reversibilidade e Irreversibilidade

A figura 1.3 mostra o resultado obtido em uma experiência [4] onde a amplitude de vibração Γ varia com uma taxa lenta. O sistema foi preparado em um estado de baixa densidade e, como pode ser visto na figura 1.3, ela aumenta à medida que a vibração cresce até chegar em um valor máximo, onde a aceleração imposta ao sistema é algumas vezes a aceleração da gravidade. Entretanto, para acelerações muito altas ocorre o oposto, a densidade diminui quando a aceleração cresce ainda mais. Isto ocorre pois a vibração tem dois efeitos: ela destrói defeitos estruturais no material mas ao mesmo tempo também pode criar novos. No caso em que a vibração é bastante forte, pode ainda destruir qualquer ordem já existente no sistema e fazer com que este se torne menos denso com o passar do tempo. Quando o sistema é submetido à uma diminuição da vibração, a densidade não acompanha a curva anterior (ramo irreversível) mas continua a crescer mesmo para pequenos valores da aceleração. Este segundo ramo é reversível e pode ser visto na parte superior da figura 1.3.

1.2 Segregação

Praticamente todos os estágios de operação industrial estão sujeitos aos efeitos da segregação, processo que tende a separar os componentes de uma mistura que supostamente deveria ser o mais homogênea possível. Este é um problema persistente, por exemplo, na indústria de polímeros, a qual seguidamente lida com reações entre granulares secos que primeiramente devem ser misturados ou fundidos o mais homogêneamente possível. Na indústria da agricultura, a segregação também é um problema, já que este tipo de indústria tenta produzir misturas altamente controladas de vários grãos e outras proteínas na forma granular. Indústrias que lidam com materiais de pequeno valor agregado, como comida para animais, não podendo arcar com tecnologias sofisticadas que adicionem um custo excessivo aos seus produtos, mantêm técnicas rústicas e pouco efetivas. Assim, um melhor entendimento do mecanismo do fenômeno da segregação em meios

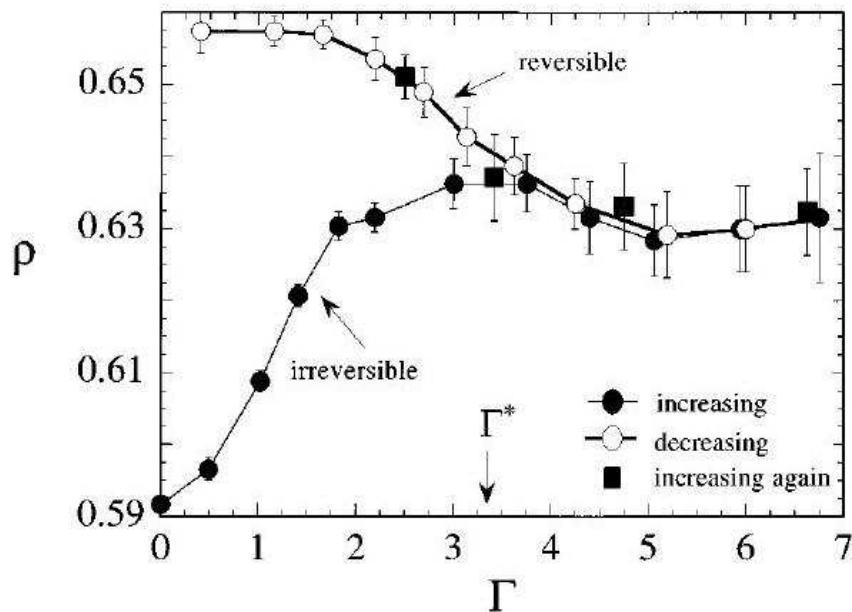


Figura 1.3: Dependência de ρ da história de vibração. O sistema foi preparado em um estado inicial de baixa densidade e então a amplitude de vibração Γ foi aumentada lentamente (símbolos sólidos) e depois diminuída (símbolos abertos). Para cada valor de Γ o sistema foi submetido à 10^5 tapas e então sua densidade era medida e Γ era aumentado de $\Delta\Gamma \approx 0.5$. O ramo superior tem as densidades mais altas e é reversível à mudanças em Γ (símbolos quadrados). O ramo inferior é irreversível. Da ref. [4].

granulares é de grande importância não só do ponto de vista conceitual mas também por razões econômicas.

Este fenômeno é fonte de frustração na indústria, já que quando uma mistura granular é submetida a fluxo, vibrações ou forças de cisalhamento, os componentes desta tendem a se separar parcialmente.

Em materiais granulares, o movimento Browniano pode ser completamente desconsiderado, devido ao fato de que a agitação térmica por si só não tem a capacidade criar flutuações que permitam o sistema explorar o espaço de configurações. Isto está em contraste com o que ocorre em líquidos onde as partículas estão sujeitas a este movimento, o qual somente pela agitação térmica consegue fazer com que o sistema misture, ficando mais homogêneo. Devido a este fato, materiais granulares são difíceis de misturar homogeneamente. Dois materiais

granulares que tenham diferenças em suas densidade, formas, tamanhos, ou até mesmo em suas propriedades micromecânicas (como coeficiente de reestituição elástica e de atrito) tem propensão à segregação. Esta é uma das características do comportamento destes materiais que não se assemelha a de nenhum outro estado da matéria.

O caso mais estudado é o de segregação por diferença de tamanho entre os componentes do sistema granular em questão. Experimentos mostram que as partículas maiores tendem a separar das menores indo para a parte superior da pilha do material. Este é um fenômeno contra-intuitivo já que a princípio é esperado que as partículas maiores e mais pesadas descessem para que a energia potencial do sistema fosse minimizada.

Os casos discutidos neste trabalho sobre segregação limitam-se a aplicação de vibrações verticais aos sistemas que contém o material granular.

Muitos mecanismos possíveis para o processo de segregação foram propostos e estudados nos últimos anos. Vamos agora explorar alguns dos principais mecanismos.

1.2.1 Segregação por percolação

O experimento [5] consiste em agitar verticalmente um recipiente aproximadamente bidimensional preenchido com um material granular, o qual é composto de um único “intruso” (partícula de tamanho diferente das demais) imerso em um ambiente homogêneo (matriz monodispersa). O intruso é caracterizado pela razão entre o seu raio e o das partículas da matriz, $\Phi = R/r$.

Podemos ver na figura 1.4 que um intruso de grande tamanho não necessariamente repousa sobre uma linha da matriz (ordenada) do sistema. Ao invés disto, pode ser sustentado acima de tais linhas por partículas laterais, desde que a linha que une estas partículas de apoio se encontre abaixo do centro de gravidade do intruso. Este efeito é semelhante ao que ocorre em arcos de catedrais, os quais estão apoiados em pedras que transmitem seu peso para as colunas laterais. Baseado nesta semelhança, este fenômeno será referido como *efeito de arco*.

Na referência [5] o seguinte mecanismo é proposto para a ascensão do intruso devido aos efeitos de arco nesta matriz monodispersa: a medida que o recipiente é agitado, um intruso que esteja apoiado em uma estrutura do tipo arco tem a possibilidade de subir um pouco e com isto as partículas que estavam lhe servindo

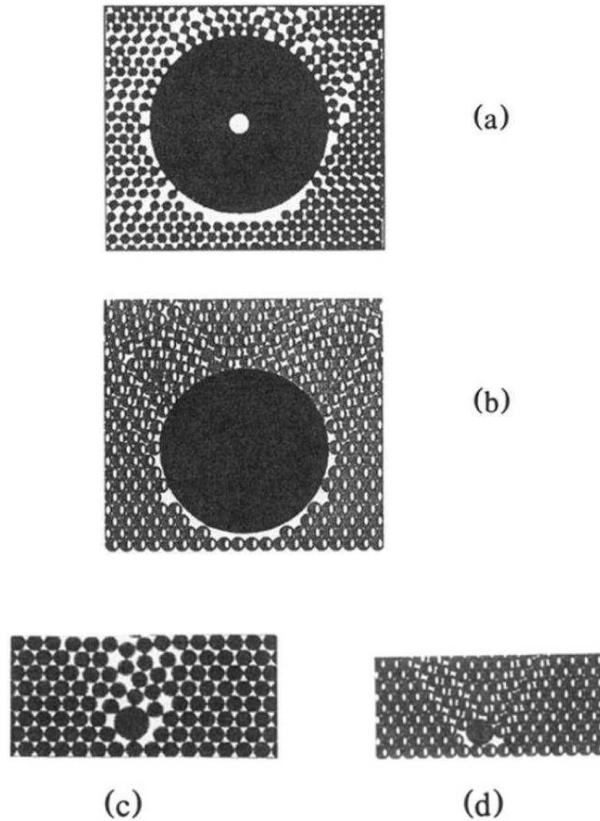


Figura 1.4: Diferentes configurações de pilhas bidimensionais não homogêneas, da ref. [5]. As figuras (b) e (d) são estruturas geradas com o computador, enquanto que (a) e (c) são estruturas fotografadas em um experimento. Nota-se que o intruso pode ficar em uma posição estável sem precisar estar em contato com as partículas imediatamente abaixo (efeito de arco).

de apoio e eventualmente algumas outras (dependendo de quanto o intruso for deslocado, o que dependerá da amplitude de vibração) caiam no espaço disponível abaixo da partícula intrusa; após este movimento o intruso permanecerá na sua próxima posição estável que poderá ser sobre a matriz, ou apoiado por novas partículas laterais formando um novo arco. Um modelo analítico, também proposto em [5], usa este mecanismo e, dependendo do tamanho do intruso, é possível que este tenha uma ascensão contínua ou intermitente através da matriz. Como consequência, discos grandes ($\Phi > \Phi_c^{2D} = 12.9$ e $\Phi > \Phi_c^{3D} = 2.78$) têm seu movimento de ascensão contínuo em baixas amplitudes de excitação (o que em experimentos reais deve corresponder a um limite de agitação um pouco maior do que a aceleração gravitacional), enquanto que os pequenos necessitam

de maiores amplitudes de excitação ou devem esperar que ocorra uma flutuação maior na sua altura para que com isso possam encontrar uma posição estável mais acima; então é esperado que estes últimos apresentem um movimento de ascensão intermitente.

Um experimento realizado para a comprovação deste modelo analítico foi a visualização direta das trajetórias das esferas pequenas e do disco grande. Aqui a aceleração é mantida constante em $\Gamma = 1.25$ e são utilizados intrusos de diversos tamanhos. Este experimento registra as alturas, $h(t)$, dos diferentes intrusos em função do tempo, como mostrado na figura 1.5. A figura 1.6 mostra a ascensão de dois discos de diferentes tamanhos. Nela pode ser observado que o intruso grande figura (a) tem uma ascensão praticamente contínua enquanto que o menor (b) tem seu movimento de ascensão marcado por uma série de platôs e degraus.

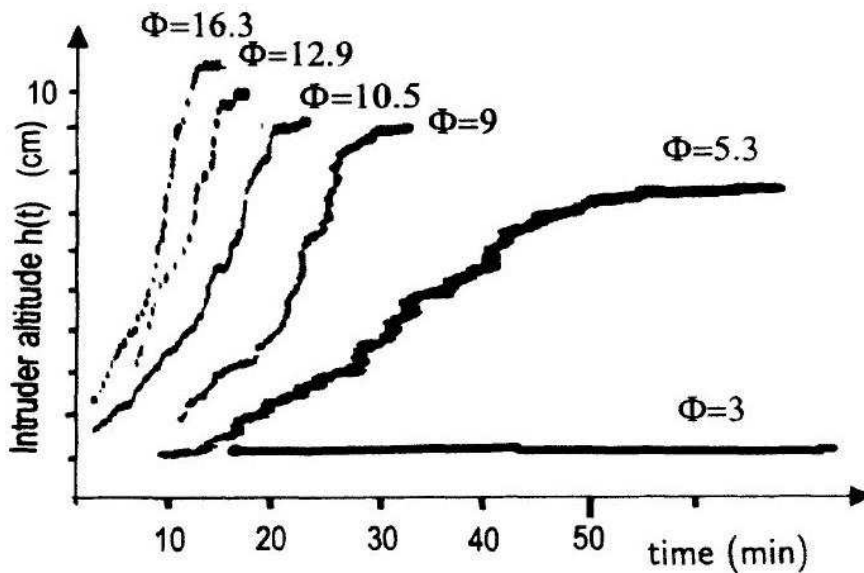


Figura 1.5: Posição $h(t)$ dos intrusos de vários tamanhos imersos em uma matriz de partículas de 1.5 mm de diâmetro. Quanto maior o tamanho do intruso, mais rápida é a sua ascensão. Da ref. [6].

Os resultados da fig. 1.5 demonstram claramente um processo de segregação por tamanho consistente com o modelo analítico de segregação por *efeito de arcos*. Intrusos pequenos ($\Phi < 12.9$) experimentam um movimento de ascensão descontínuo marcado por uma série de degraus e platôs (por exemplo, a curva quando $\Phi = 5.3$). Quanto maior é o tamanho do intruso, menos descontínuo

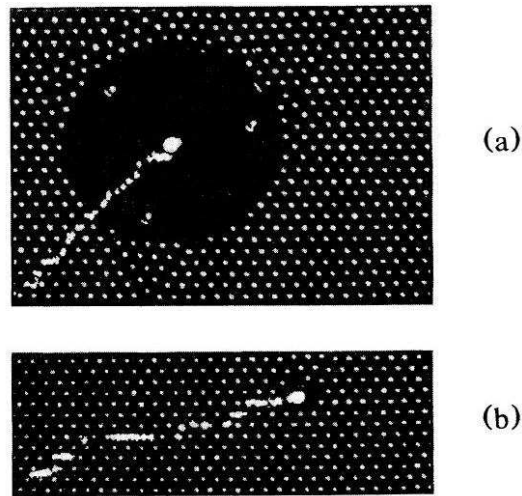


Figura 1.6: Observações experimentais do movimento de um intruso. O diagrama (a) corresponde à ascensão contínua ($\Phi = 16$ e $\Gamma = 1.2$), enquanto que (b) mostra sucessivos platôs ($\Phi = 2$ e $\Gamma = 1.4$). A linha pontilhada nos dois diagramas é um artefato devido à técnica de processamento de imagem. A escala horizontal corresponde à uma hora de experimento. Da ref. [5].

é seu movimento de ascensão (por exemplo, $\Phi = 16.3$), o que também está de acordo com o modelo. Para intrusos suficientemente pequenos (caracterizados por $\Phi < 3$), o movimento de ascensão não ocorre, ao menos para esta aceleração em particular e durante toda a duração do experimento (em torno de 1 hora). Os resultados obtidos para as velocidades de ascensão dos diferentes discos são mostrados na figura 1.7, e pode ser notada a existência de um diâmetro limite abaixo do qual qualquer movimento de ascensão é inibido. Notamos que para acelerações pequenas, as flutuações δh na posição do intruso podem ser menores do que o necessário para que ocorram saltos descontínuos entre as sucessivas posições estáveis.

Finalmente, a dependência da velocidade de ascensão do intruso com o seu tamanho pode ser útil em aplicações industriais, dado que esta dependência permite um meio de separar partículas que estejam imersas num meio granular. Pode-se ver uma possibilidade de separar os componentes de diversos tamanhos desde que se escolha adequadamente a aceleração que será imposta à célula.

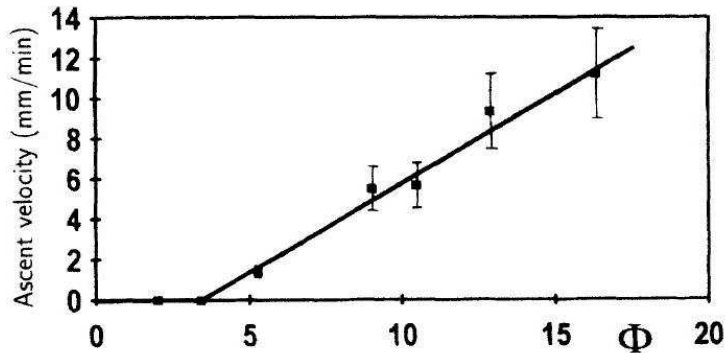


Figura 1.7: Velocidade de ascensão medida da figura 1.5 como uma função da razão Φ . Da ref. [6].

1.2.2 Segregação por convecção

Experimentos em duas [6] e três dimensões [7] mostram que quando a vibração é suficientemente intensa, as partículas experimentam um fenômeno de convecção.

Tais experimentos consistem em vibrar verticalmente recipientes cilíndricos, com ou sem a presença de um intruso. Os resultados mostram a existência de movimentos convectivos na coluna de material granular quando sujeita à *tapas*. Após cada um destes impulsos, se permite que o sistema relaxe.

Para visualizar o ciclo de convecção, colocamos uma única esfera grande (o intruso) juntamente com uma camada de esferas menores marcadas entre outras esferas idênticas a estas últimas, porém não marcadas. As figuras 1.8a - 1.8c são esquemas que ilustram o movimento das esferas como é observado experimentalmente. Estes desenhos são seções, já que o padrão real exibe simetria cilíndrica em torno do eixo vertical da coluna. A figura 1.8a mostra a configuração inicial do experimento antes do primeiro tapa. Imediatamente após o começo do processo, um anel de partículas marcadas se move ao longo das paredes na direção da parte inferior do cilindro (fig. 1.8b). Ao longo do tempo, partículas individuais destes anéis externos, se movem na direção da parte inferior, sendo que este movimento ocorre ao longo das paredes do recipiente. As esferas ao atingirem a parte inferior do cilindro, viram para dentro e passam a se mover para cima na região central do tubo (fig. 1.8c). Enquanto isto, a região central interna da camada marcada, juntamente com o intruso (se este estiver presente), viaja na direção da superfície (fig. 1.8b). Após chegar ao topo, as pequenas esferas da

matriz se movem na direção das paredes e passam a descer da mesma forma que a porção externa da camada inicial o fazia. Foi verificado que este processo é independente da presença do intruso; a convecção segue ocorrendo mesmo que todas as partículas sejam do mesmo tamanho.

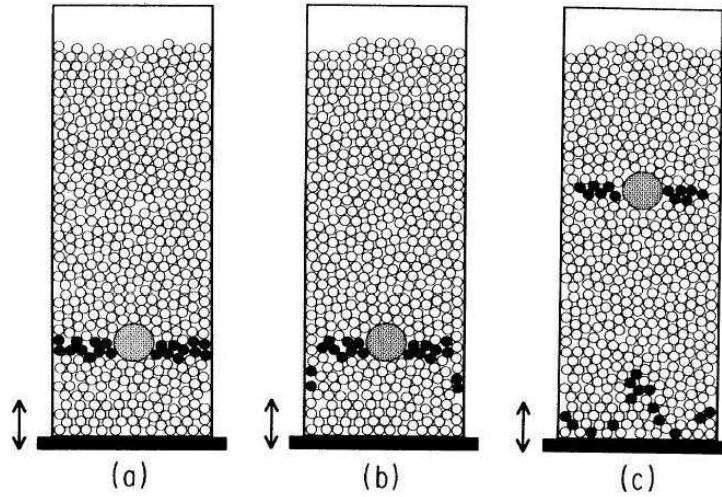


Figura 1.8: Descrição esquemática de um experimento tridimensional para a segregação de um intruso. O diagrama (a) mostra a configuração inicial. Em (b) o intruso começou o seu processo de subida, enquanto que algumas partículas pequenas marcadas começaram a descer ao longo das paredes laterais. O diagrama (c) mostra a situação do experimento um tempo depois, quando a convecção recircula as partículas marcadas trazidas para baixo ao longo das laterais, enquanto que um fluxo convectivo central empurra o intruso para o topo. Da ref. [7].

A figura 1.9 mostra o resultado obtido neste experimento, onde foi registrada a profundidade Δ abaixo da superfície superior de uma única esfera grande colocada em uma matriz de esferas menores e vibrada em uma aceleração de $a = 7g$ (g é a aceleração gravitacional). Esferas grandes tendo a razão de seu diâmetro em relação ao das menores de $\Phi = 9.5$ e $\Phi = 3$ foram estudadas e o resultado é mostrado na fig. 1.9. A profundidade Δ é medida do topo do intruso até a altura da coluna, h_f , e τ é o número de tapas medido em relação ao tempo que o intruso leva para emergir na superfície superior (este instante é definido como sendo $\tau = 0$). Para comparação também é mostrado Δ para uma partícula típica da matriz. A figura 1.9 mostra que, independentemente do tamanho do intruso, seu movimento de ascensão procede na mesma velocidade que o fluxo convectivo da

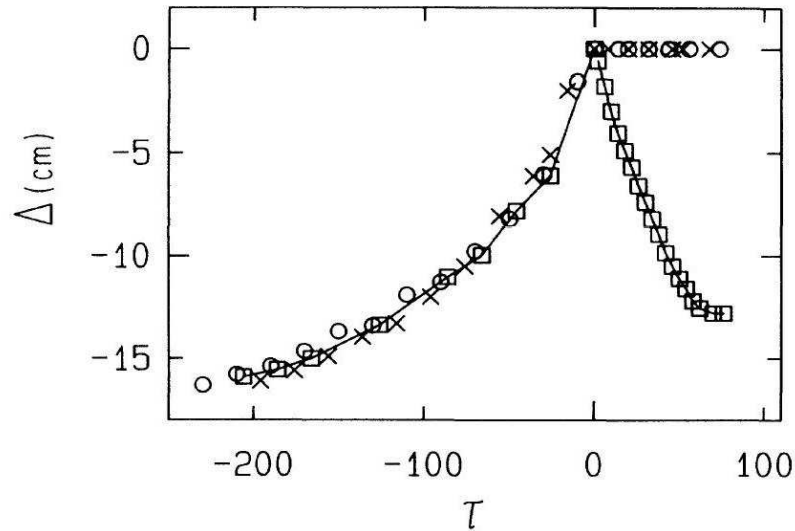


Figura 1.9: Posições sucessivas de diferentes intrusos mostrada contra o número de tapas aplicados ao recipiente. A razão Φ é igual à 9.5 (cruzes), 6 (círculos) e 1 (quadrados), respectivamente. Note que os intrusos maiores ficam presos na superfície enquanto que os menores são arrastados de volta para baixo pela convecção. Da ref. [7].

matriz. Por razões puramente geométricas, intrusos grandes não podem retornar para baixo ao longo das paredes da mesma forma que a maioria da população de partículas o faz. Com esta observação, podemos concluir que estamos lidando aqui com um fenômeno de segregação por pura convecção.

Segregação por convecção acontece tanto em duas quanto em três dimensões. É muito importante lembrar que como é a convecção que guia o processo, a velocidade de ascensão do intruso não depende do seu tamanho, em notável contraste com o mecanismo por efeito de arcos.

Outro fato importante deve ser ressaltado em relação às condições experimentais em que ocorrem a segregação por efeito de arcos e por convecção. Elas não ocorrem na mesma região de acelerações: para que ocorra o regime convectivo são necessários altos valores de aceleração (por exemplo, no experimento descrito acima, $a = 7g$) e a forma e as propriedades de atrito do recipiente são importantes (ver discussão na ref. [7]), enquanto que nas experiências que demonstram o efeito por arcos, as acelerações são bem mais baixas (por exemplo, $a = 1.25g$) e são tomados cuidados quanto ao atrito das partículas com o recipiente [6].

1.2.3 Outros mecanismos de segregação

Recentemente foi proposto um mecanismo para segregação baseado nos resultados de simulações de dinâmica molecular [8] para sistema com dois tipos de esferas (as quais são caracterizadas pela sua massa e por seu diâmetro). O mecanismo consiste em colocar o sistema em uma temperatura tal que um tipo de esfera condense no fundo enquanto que o outro não. Este mecanismo ainda é controverso, tanto teoricamente [9] quanto experimentalmente [10]. Mas ele apresenta um resultado muito interessante, que é o fato de ser possível “reverter” a segregação, ou seja, ao invés das partículas maiores subirem, como o que normalmente acontece, estas se deslocariam para a parte inferior do sistema. Na ref. [8] é mostrado um diagrama de fase para estas situações.

Existem outros “tipos” de segregação. Um destes é o que ocorre em experimentos realizados em tambores giratórios, onde são observados os fenômenos de segregação axial e radial [11]. Também ocorre segregação quando um meio granular é submetido a uma força de cisalhamento, do tipo um trator passando por um terreno rochoso.

1.3 Semelhanças com vidros e vidros de spin

Em regimes de altas densidades, as interações devidas ao volume excluído são importantes na formação de estruturas desordenadas e amorfas de meios granulares. A analogia entre a compactação lenta de materiais granulares e outros sistemas desordenados como vidros foi reconhecida há algum tempo [12, 13].

Sistemas granulares e vitrosos compartilham a importante característica de apresentarem um número exponencialmente grande (em relação ao tamanho do sistema) de diferentes estruturas mecanicamente estáveis. Microscopicamente, esta propriedade pode ser pensada como sendo gerada por frustração geométrica ou por vínculos cinéticos. Isto leva, em regimes de altas densidades, a uma mobilidade nula a qual é uma clara manifestação macroscópica da relaxação lenta e da transição de *jamming*.

Entre as semelhanças entre sistemas vitrosos e meios granulares se destacam a relaxação lenta [14], ciclos reversíveis-irreversíveis [15], como já foram apontados na seção sobre compactação, efeito gaiola (*cage effect*) [16] na mobilidade das partículas e efeitos de memória.

Para mostrar efeitos de memória o sistema é agitado com três diferentes amplitudes (por exemplo, fraca, moderada e forte) durante um tempo suficiente para que cada um dos sistemas atinja uma mesma densidade pré-determinada. Numa segunda fase desta experiência, a amplitude de vibração é escolhida como a ‘moderada’ para os três sistemas. Se o estado do sistema é descrito apenas pela sua densidade, a evolução destas para os três sistemas deveria ser a mesma após esta mudança e deveriam seguir a curva ‘moderada’, a qual foi tomada como referência. É observado que isto não ocorre. O sistema fracamente agitado deve primeiro dilatar antes de prosseguir com a compactação, enquanto que o sistema que foi fortemente agitado, compacta mais rápido do que o sistema de referência. Este experimento indica que alguns outros observáveis são necessários para se possa descrever a evolução do sistema. Novamente, este mesmo tipo de fenômeno também é observado em vidros.

Algumas funções de relaxação em líquidos super resfriados apresentam um comportamento complicado, sendo necessário a definição de vários tempos de relaxação. Por exemplo, a relaxação das correlações de densidade ocorre em dois estágios. O decaimento inicial ocorre até um platô de valor não nulo. Fisicamente, esta relaxação β corresponde ao movimento localizado das partículas em gaiolas estruturais (*cages*) formadas pelas suas vizinhas; o tempo de relaxação correspondente, τ_β , normalmente aumenta como um função de Arrhenius à medida que a temperatura é diminuída. Em escalas de tempo bem maiores, τ_α , a função de relaxação decai deste platô para zero, e apenas o comportamento para tempo longos da relaxação α é descrito por uma exponencial esticada.

Devido a estas várias semelhanças, recentemente vários modelos para sistemas vítreos foram adaptados com o objetivo de descrever as propriedades dos meios granulares [14, 17, 18, 19, 20, 21, 22].

A dissertação está organizada da seguinte forma: o próximo capítulo descreve o modelo de Kob e Andersen (KA) [16] e suas generalizações [14, 23], sendo também apresentados os resultados das simulações com este modelo para o caso com gravidade, onde os fenômenos de compactação e segregação granular estão presentes; no terceiro capítulo é usada uma abordagem do tipo campo médio via um modelo de difusão não linear para o modelo KA, com e sem a presença de um campo gravitacional; no quarto capítulo, motivado pelos resultados destes dois anteriores é proposto um modelo também via difusão não linear com o intuito de explicar alguns aspectos da segregação granular; no quinto e último são mostradas as conclusões e perspectivas do trabalho.

Capítulo 2

O Modelo de Kob e Andersen

Uma visão importante para a transição vítrea vem de modelos cinéticos, ao evidenciar que terrenos complexos de energia não são um ingrediente necessário para que se obtenha a fenomenologia vítrea. O processo de vitrificação foi encontrado em modelos simples em redes com vínculos cinéticos. Estes tipos de modelos têm a vantagem de apresentar um estado de equilíbrio trivial, o qual pode facilmente ser caracterizado analiticamente e então permite que seja feita uma comparação clara entre as propriedades estáticas e dinâmicas do sistema.

Um destes modelos é o proposto por Kob e Andersen (KA) [16], o qual mostrou um bloqueamento estrutural acima de uma densidade limite. A fenomenologia do modelo também foi comparada com a teoria de modos acoplados (*mode coupling theory*) [24], que propõe uma visão intrinsecamente cinética da transição vítrea, estando qualitativamente de acordo.

O modelo KA também foi usado recentemente como um modelo para a transição de *jamming* em sistemas granulares [14].

2.1 O Modelo

Na versão original, o sistema é composto de N partículas numa rede cúbica simples de lado L (volume L^3), com condições periódicas de contorno. Em cada sítio, pode haver no máximo uma partícula e, além deste vínculo de caroço duro, não há nenhuma outra forma de interação entre as partículas, ou seja, o hamiltoniano do sistema é

$$\mathcal{H} = 0. \tag{2.1}$$

Em cada passo de tempo, uma partícula e um dos seus sítios vizinhos são escolhidos aleatoriamente. É permitido que uma partícula se mova para o sítio vizinho quando as seguintes condições são satisfeitas:

- o sítio vizinho escolhido está vazio;
- a partícula tem menos do que ν primeiros vizinhos ocupados;
- a partícula terá menos do que ν primeiros vizinhos ocupados depois de se mover.

Esta regra cinética é temporalmente reversível e o balanço detalhado é satisfeito. As configurações têm o mesmo peso estatístico o que faz com que o sistema esteja sempre termalizado. Resultados interessantes são obtidos quando o valor de ν não é nem muito grande (o que reproduziria um simples gás de rede) nem muito pequeno (onde o sistema estaria praticamente bloqueado). Por exemplo, para uma rede cúbica simples onde o número de primeiros vizinhos é 6, o valor escolhido de ν é 4. Os vínculos cinéticos impedem que uma partícula se mova quando tem muitos vizinhos ocupados; ao passo que a condição de balanço detalhado garante que a partícula não se moverá caso tenha muitos vizinhos após o movimento.

Por fim, as condições de contorno precisam ser especificadas. Na versão original do modelo [16], o sistema é fechado, ou seja, o número de partículas é constante. Outra possibilidade, considerada em [23] é permitir a troca de partículas com um reservatório cuja densidade é ρ_R . O reservatório é implementado de forma a permitir a criação/destruição de partículas em uma única camada do sistema: se um sítio desta camada, escolhido aleatoriamente, estiver vazio, uma nova partícula é acrescentada nesse lugar; caso contrário (sítio ocupado), a partícula é removida com uma probabilidade $e^{-\mu}$ (onde μ é o potencial químico). Este processo de troca é utilizado juntamente com o processo difusivo normal. Nesta versão *grand-canônica* do modelo, o número de partículas (que faz o papel da energia) não é mais fixo e o parâmetro externo de controle é o potencial químico μ .

Dado que muitas das propriedades dinâmicas de vidros estruturais e de meios granulares densos são ditadas por restrições geométricas similares, pode-se generalizar o modelo KA para o caso de sistemas granulares incluindo-se um campo gravitacional [14]. Assumimos inicialmente que todas as partículas têm a mesma

massa m e interajam com o campo gravitacional além de respeitarem as regras cinéticas do modelo original. As partículas estão confinadas numa caixa (de altura H e $L^2/2$ sítios por camada) fechada na parte inferior ($z = 0$) e com condições periódicas de contorno na direção horizontal. O topo da caixa, $z = H$, pode estar tanto fechado como em contato com um reservatório de partículas. O vínculo cinético é $\nu = 5$ e o tipo de rede utilizado é uma rede cúbica de corpo centrado (BCC). O hamiltoniano então passa a ser a energia potencial gravitacional do sistema

$$\beta\mathcal{H} = \gamma \sum_i z_i n_i \quad (2.2)$$

onde $n_i = 0, 1$ é a variável de ocupação do i -ésimo sítio, o qual tem altura z_i , $\gamma = mg/k_B T$ é o comprimento gravitacional inverso, que representa a razão entre a variação de energia potencial gravitacional ao passar uma partícula de uma altura z para $z + 1$ e a energia térmica, e g é a aceleração gravitacional constante que atua na direção $-z$.

É importante ressaltar, como já foi dito na introdução, que a energia térmica dos grãos é desprezível. Portanto, T não é a temperatura física do banho térmico nem a “temperatura granular” usualmente associada com a energia cinética média das partículas, mas sim uma função da intensidade de vibração externa imposta ao sistema. Nos sistemas reais, devido ao caráter inelástico das colisões, a energia que é injetada na parte inferior vai se dissipando à medida que é transferida verticalmente. Por outro lado, aqui se assume que o movimento difusivo aleatório dos “grãos” produzido pelas vibrações mecânicas da caixa pode ser modelado como um banho térmico de temperatura T . As partículas que satisfazem o vínculo cinético podem se mover de acordo com a regra de Metropolis com probabilidade $\min[1, x^{-\Delta h}]$, onde $\Delta h = \pm 1$ é o possível deslocamento vertical e $x = \exp(-\gamma)$ representa a “amplitude de vibração”. Ou seja, movimentos na direção do campo gravitacional são sempre permitidos enquanto que na direção contrária eles ocorrem com uma probabilidade que depende da vibração.

2.2 Termodinâmica

Antes de considerar o regime fora do equilíbrio, é importante estudar as propriedades de equilíbrio do modelo KA que são aquelas de um gás de rede de partículas

não interagentes. Na versão grand-canônica, o hamiltoniano é

$$\mathcal{H} = -\mu \sum_{i=1}^N n_i \quad (2.3)$$

onde μ é o potencial químico. A função de partição do sistema pode ser fatorada já que as partículas são não interagentes e tem a seguinte forma

$$\mathcal{Z} = (1 + e^{\beta\mu})^V \quad (2.4)$$

É possível nos convenceremos de que as regras cinéticas permitem que uma rede inicialmente vazia, a qual vai sendo progressivamente preenchida, deixa apenas $\mathcal{O}(1/L)$ sítios vazios por unidade de volume [23]. Então, o processo gerado pela dinâmica de evolução do modelo é markoviano e as propriedades estáticas são descritas corretamente pela função de partição, eq. (2.4). Com isto, a energia livre do sistema é

$$\Omega = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -\frac{V}{\beta} \ln (1 + e^{\beta\mu}) \quad (2.5)$$

a partir da qual se pode calcular a ocupação média dos sítios e a entropia

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \quad (2.6)$$

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}. \quad (2.7)$$

A densidade de partículas, ρ , e de entropia, s , são definidas como

$$\rho = \frac{\langle N \rangle}{V} \quad (2.8)$$

$$s = \frac{S}{V}. \quad (2.9)$$

Em particular, a equação de estado e a entropia são dadas respectivamente por

$$\rho = \frac{1}{1 + e^{-\beta\mu}} \quad (2.10)$$

$$s = -\rho \ln \rho - (1 - \rho) \ln(1 - \rho). \quad (2.11)$$

As figuras 2.1 e 2.2 mostram o comportamento destas funções. Conhecendo-se a entropia, é possível escrever a energia livre de Helmholtz do sistema,

$$F = E - TS, \quad (2.12)$$

e como as partículas do sistema são não interagentes ($E = 0$), temos a seguinte expressão para a energia livre:

$$\beta f = \beta \frac{F}{V} = \rho \ln \rho + (1 - \rho) \ln(1 - \rho). \quad (2.13)$$

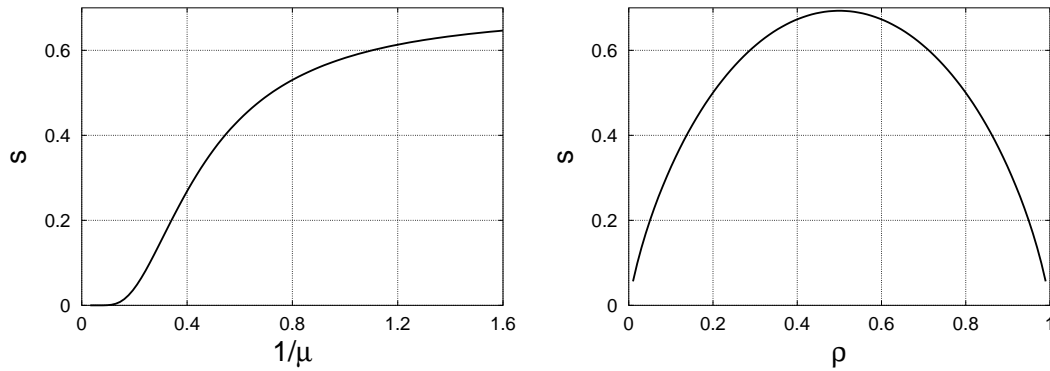


Figura 2.1: Entropia s em função do inverso do potencial químico μ (esquerda) e em função da densidade de partículas ρ (direita).

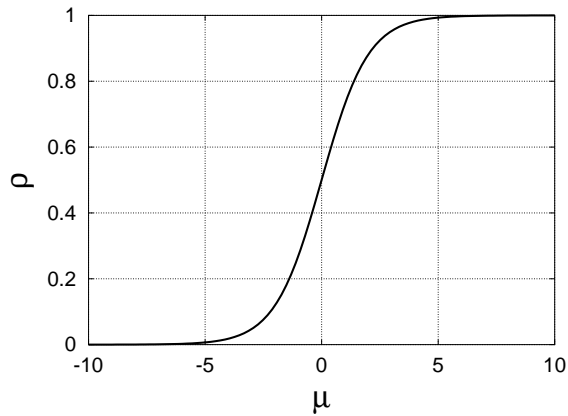


Figura 2.2: Densidade de partículas ρ em função do potencial químico μ .

Como as propriedades estáticas do sistema são funções regulares (ver as figuras 2.1 e 2.2) da densidade ou do potencial químico, não há uma transição de fase termodinâmica e o comportamento vítreo é somente consequência da transição dinâmica, ou seja, é um efeito puramente cinético.

Na presença do campo gravitacional, a densidade de partículas passa a ser uma função da variável vertical z , ou seja, $\rho = \rho(z)$. Como no caso anterior o sistema segue sendo um gás de rede composto de partículas não interagentes, mas agora, estas interagem com o campo gravitacional. Logo, deve ser acrescentado à energia livre de Helmholtz um termo igual à $E = m g z$, o qual corresponde à energia potencial gravitacional de uma partícula de massa m a uma altura z ,

$$\beta F[\rho(z, t)] = \int_0^H dz [(1 - \rho) \ln(1 - \rho) + \rho \ln \rho + z \gamma \rho] . \quad (2.14)$$

O processo de Markov gerado pelas regras cinéticas no caso com gravidade também é irreduzível no espaço total de configurações, e com isto, as propriedades estáticas podem ser obtidas a partir da energia livre do sistema, eq. (2.14). Por exemplo, a ocupação média de cada nível é:

$$\rho(z) = \frac{1}{1 + e^{\gamma z + \eta}} \quad (2.15)$$

onde o multiplicador de Lagrange η é determinado pelas condições de contorno do sistema em questão (densidade total constante ou sistema em contato com um reservatório), dependendo do *ensemble* estatístico em questão (canônico ou grand-canônico). A figura 2.3 mostra a comparação entre a eq. 2.15, no caso onde o número de partículas é fixo, e os resultados da simulação para o modelo de KA não vinculado ($\nu = 8$).

2.3 Simulações Numéricas

2.3.1 Sistema fechado

A altas densidades, a dinâmica fica mais lenta devido ao reduzido volume livre, o que faz com que se torne mais difícil para uma partícula satisfazer o vínculo cinético. Assim, existirá uma densidade crítica ρ_c acima da qual não há mais rearranjos estruturais macroscópicos e a mobilidade se anula. Uma maneira

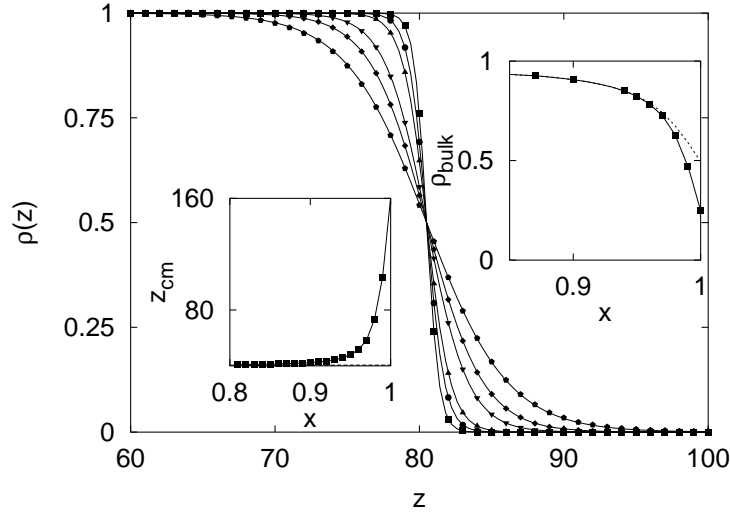


Figura 2.3: Perfis de equilíbrio da densidade na região próxima à interface. As partículas são não vinculadas ($\nu = 8$) e x varia de 0.1 até 0.7. Os símbolos são de simulações (médias feitas sobre 10 amostras) enquanto que a linha sólida é a eq.(2.15). Para $x = 1$, o gás de rede convencional é reobtido e o perfil é plano, $\rho(z) = 1/4$. No *inset* da direita, a densidade do *bulk* (densidade média da parte 25% inferior do sistema) é mostrada, e novamente comparada com o resultado de equilíbrio. A altura do centro de massa, *inset* da esquerda, é uma função monotonicamente crescente da amplitude de vibração x , como a energia (potencial) deste sistema também o é.

de estudar a transição para este regime, nas simulações numéricas, é através do coeficiente de difusão para diferentes valores da densidade total ρ , que é obtido a partir do deslocamento quadrático médio das partículas $R^2(t)$ como função do tempo

$$R^2(t) = \frac{1}{N} \sum_i |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2. \quad (2.16)$$

A figura 2.4 mostra esta quantidade para uma rede BCC com $\nu = 5$ e várias densidades. O deslocamento quadrático médio é relacionado com o coeficiente de difusão [25] por

$$R^2(t) = 2 D t. \quad (2.17)$$

Para baixas densidades, as curva de $R^2(t)$ como função do tempo têm coeficiente angular unitário, o que corresponde a um processo de difusão normal, enquanto que para altas densidades o coeficiente angular da curva só se torna unitário para

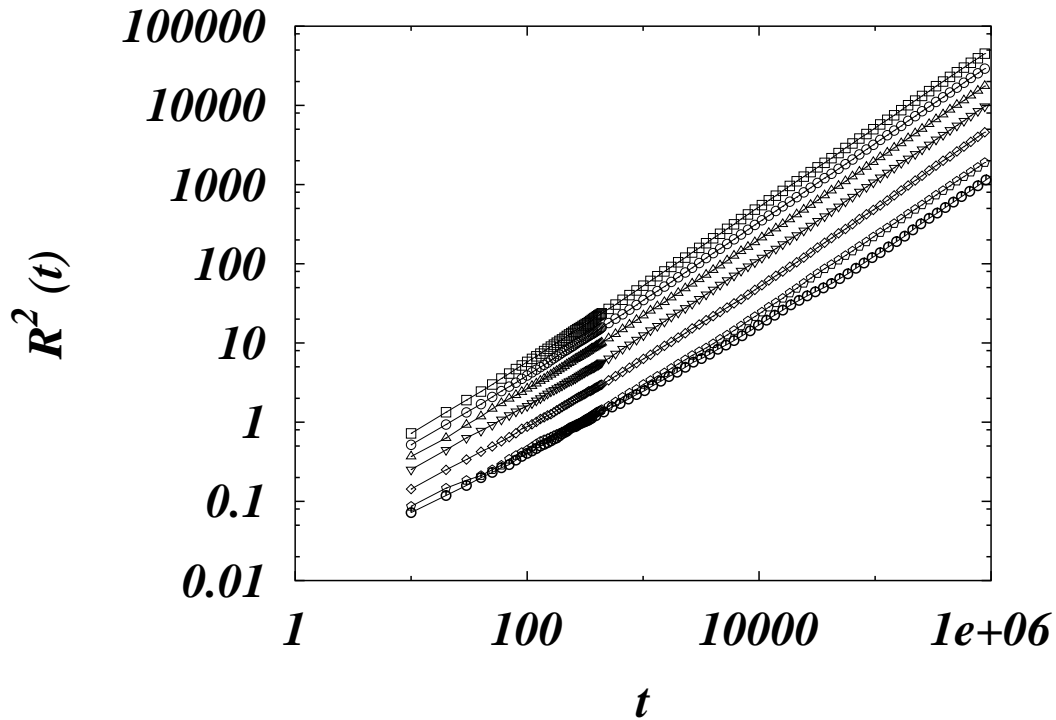


Figura 2.4: Deslocamento quadrático médio, $R^2(t)$, em função da densidade total do sistema em uma rede BCC com $\nu = 5$. As curvas acima têm densidades 0.68, 0.7, 0.72, 0.74, 0.76, 0.78, 0.79 (de cima para baixo respectivamente).

tempos longos.

Na ref. [16] é mostrado que quando as funções de correlação das densidades são medidas, não se observa a relaxação em dois passos, tipicamente encontrada em materiais vítreos. Normalmente, a correlação decai em uma escala de tempo relativamente curta para um valor de platô (relaxação β), permanece nesta vizinhança por algum tempo e depois entra no regime de relaxação estrutural (relaxação α), o qual acontece para tempos longos. Isto pode ser entendido da seguinte forma: quando uma partícula em um fluido real é temporariamente presa numa gaiola pelos seus vizinhos, ela somente pode vibrar ou se deslocar dentro desta gaiola. Estes movimentos por serem confinados, não levam à difusão mas fazem com que a correlação decaia para o seu valor de platô. No modelo KA, praticamente todas as partículas engaioladas estão completamente imóveis até que a sua gaiola seja desmanchada, o que significa que o valor do platô é unitário ou muito próximo a este.

No regime de altas densidades, se observa que a mobilidade das partículas vai a zero à medida que o sistema se aproxima da densidade crítica ρ_c . Com base em alguns estudos teóricos [24, 26, 27], tenta-se um ajuste do tipo lei de potência na tentativa de descrever esta observação. A lei de potência utilizada é da forma

$$D(\rho) \sim (\rho_c - \rho)^\phi. \quad (2.18)$$

A figura 2.5 mostra o resultado deste ajuste nos dados obtidos na simulação numérica do modelo KA numa rede BCC com $\nu = 5$. Os parâmetros de ajustes obtidos foram: $\rho_c \simeq 0.84$ e $\phi \simeq 3.1$. No artigo original ref. [16] foram obtidos, para uma rede cúbica simples, $\rho_c \simeq 0.88$ e $\phi \simeq 3.1$.

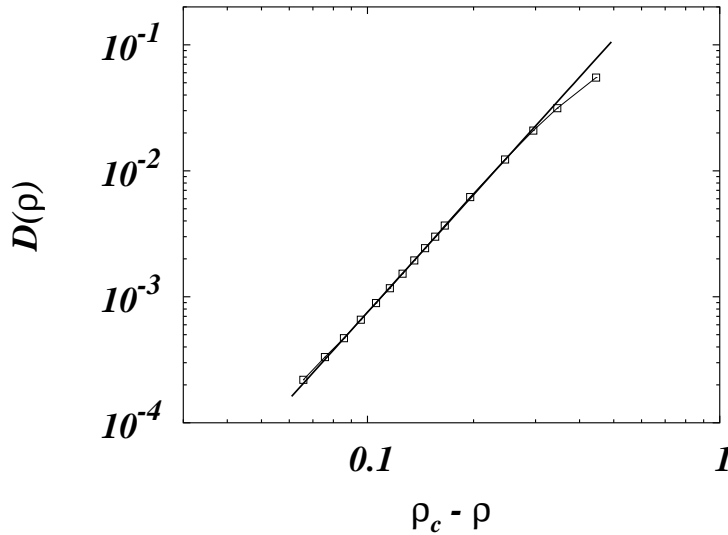


Figura 2.5: O coeficiente de difusão de uma rede BCC ($L = 32$) como uma função da densidade. A linha cheia é um ajuste tipo lei de potência com $\rho_c \simeq 0.84$ e $\phi = 3.1$. Da ref. [15].

Vários trabalhos [16, 28, 29] sugerem que o comportamento do tipo lei de potência da constante de difusão como uma função da densidade é remanescente de fenômenos críticos (e pode ser relacionado à existência de um comprimento divergente). Se este for o caso, pode-se esperar com base em argumentos de universalidade que o expoente ϕ não dependa dos detalhes da dinâmica, enquanto que a densidade crítica deve mostrar tal dependência. Esta conjectura, feita por Imparato e Peliti [28] foi verificada para vários tipos de redes (ver tabela 1), como

uma rede cúbica de face centrada (FCC) e cúbica de corpo centrado (BCC) [29].

Rede	z	ν	ρ_c	ϕ
SC	6	4	0.881	3.1
BCC	8	5	0.84	3.1
FCC	12	4	0.647	3.1
FCC	12	6	0.806	3.1
FCC	12	7	0.876	3.09

Tabela 2.1: Resultados para a densidade crítica, ρ_c , e para o expoente, ϕ , em diferentes tipos de redes e vários valores de ν . Dados obtidos a partir das referências [15, 16, 28].

2.3.2 Sistema em contato com um reservatório de partículas

Neste caso, o perfil de equilíbrio é sempre plano com $\rho = \rho_R$. Quando $\rho_R \ll \rho_c$, o sistema consegue atingir o equilíbrio rapidamente (relaxação exponencial). Mas, quando a densidade do reservatório se aproxima da densidade crítica, o sistema não consegue mais equilibrar rapidamente e passa a apresentar propriedades fora do equilíbrio. Neste caso, quando o tempo cresce a densidade se aproxima do valor crítico como uma lei de potência [23]

$$\rho_c - \rho(t) \sim t^{-1/\phi} \quad (2.19)$$

como pode ser visto na figura 2.6.

A incapacidade de atingir o equilíbrio é devida ao fato que a altas densidades, o número de caminhos que levam às configurações de equilíbrio é muito menor do que os que levam a qualquer outro lugar do espaço de configurações. Portanto, mesmo que em princípio a dinâmica sempre permita que se atinja uma configuração de equilíbrio, as configurações onde $\rho \geq \rho_c$ não são efetivamente acessíveis.

Como o sistema não se encontra mais em equilíbrio, não há invariância frente a translações temporais. Em particular, $R^2(t)$ depende agora explicitamente de 2 tempos, $R^2(t, t_w)$, onde t é medido a partir de um certo tempo de espera t_w . Esta propriedade, bastante comum em sistemas vitrosos, é conhecida como *aging* [30]

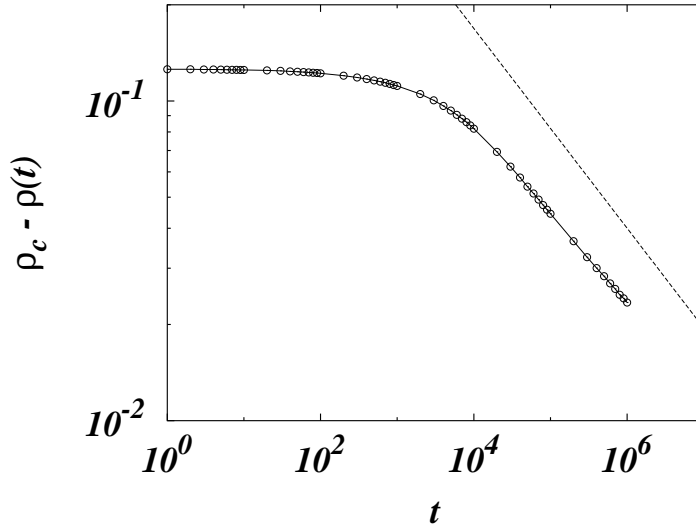


Figura 2.6: Processo de relaxação temporal da densidade. Os pontos foram obtidos da simulação, enquanto que a linha tracejada é a eq. (2.19), com $\rho_c \simeq 0.88$ e $\phi \simeq 3.1$. Da ref. [23].

e é exemplificada na figura 2.7.

2.3.3 Modelo com gravidade

Passamos agora a discussão dos resultados da simulação de Monte Carlo [32] do modelo KA sob ação da gravidade com um número fixo de partículas.

O sistema é inicialmente colocado em um estado de baixa densidade (comparado à ρ_c) mas mecanicamente estável. Para tal, deixa-se o sistema evoluir com uma amplitude de vibração nula ($x = 0$) até que nenhuma partícula possa mais se deslocar para baixo. O estado assim obtido é metaestável porque com $x = 0$ só há um único estado fundamental, cuja densidade nas camadas inferiores é $\rho = 1$.

Experimentalmente, foi verificado que a densidade inicial depende do procedimento de preparo, em particular, do número de partículas que entram no sistema por unidade de tempo. O mesmo ocorre aqui com o modelo KA na presença de gravidade. Se as partículas são colocadas uma por vez, então as trajetórias são independentes e os vínculos cinéticos serão sempre satisfeitos. Isto se dá porque os sítios acima da partícula que está caindo estão vazios, e o sistema atingirá um estado completamente compactado. Quando mais de uma partícula for colocada

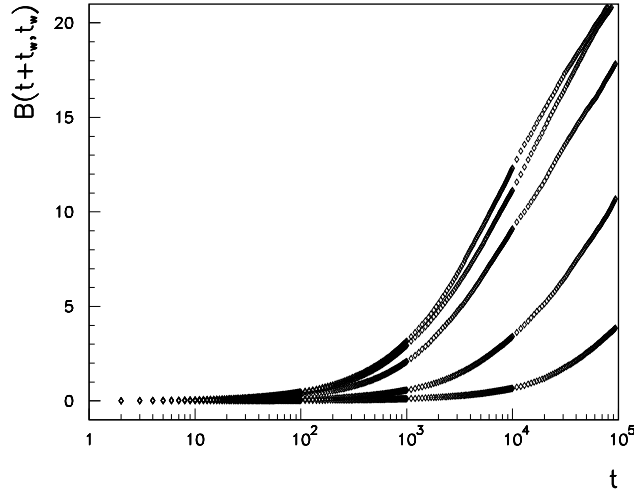


Figura 2.7: Deslocamento quadrático médio vs. tempo. Os tempos de espera são $t_w = 10, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5$ (de cima para baixo). A densidade da configuração inicial é 0.75. Da ref. [31].

por unidade de tempo, suas trajetórias podem interferir, o que irá impedir o sistema de atingir o estado de mais alta densidade. Este processo de colocação coletiva das partículas pode ser implementado de diversas formas. Por exemplo, na referência [14], todas as partículas são colocadas simultaneamente na metade superior da caixa e liberadas para que caiam sob a ação do campo gravitacional, até que seja alcançado um estado onde nenhuma partícula possa mais descer. Neste caso, a densidade média nas camadas inferiores é $\rho_{rlp} = 0.707$, aproximadamente correspondente a um estado *random loose packed*. Outra possibilidade é o uso de um reservatório de partículas, o qual pode ser deixado sempre aberto ou pode ser fechado após um certo número de partículas terem entrado no sistema. Esta outra forma coletiva de colocar as partículas no sistema tem a vantagem de que o fluxo inicial de partículas pode ser controlado, sendo com isso uma forma intermediária entre uma partícula entrando por vez e o caso onde todas são colocadas simultaneamente. Portanto, o sistema é menos vinculado do que quando todas as partículas caem juntas, o que permite que o sistema atinja uma maior densidade inicial e que este perfil seja mais próximo ao estacionário. Uma vez preparado o sistema, a vibração é mantida em uma amplitude fixa x . Na figura 2.8 mostramos os perfis, para tempos longos, para um sistema aberto e um

fechado.

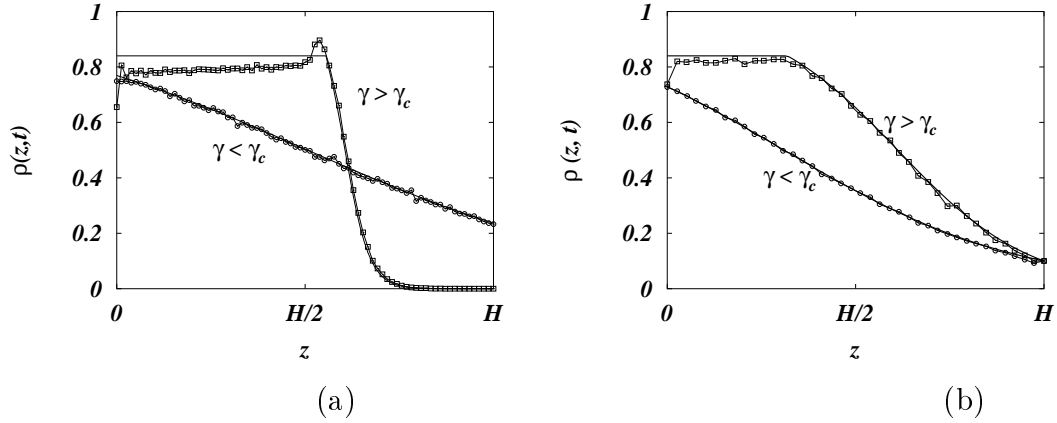


Figura 2.8: Perfis de densidade em função da altura z nos casos em que o sistema é fechado (a) e está em contato com um reservatório (b). Da ref. [15]. Mais detalhes serão discutidos no próximo capítulo.

Nos dois gráficos da figura 2.8 pode-se notar que quando $\gamma < \gamma_c$ (fase de alta temperatura) os perfis obtidos da simulação estão em acordo com os perfis estacionários (que neste caso coincidem com os perfis de equilíbrio), os quais são mostrados na figura com linhas cheias e serão discutidos no próximo capítulo. Na fase de baixa temperatura ($\gamma > \gamma_c$), os dois gráficos também coincidem com o perfil estacionário (que neste caso não é o de equilíbrio, como também será discutido no próximo capítulo) quando z está próximo ao topo da caixa. Na região das figuras onde há um platô, pode-se notar que o sistema que está em contato com o reservatório está mais próximo da solução estacionária, enquanto que o sistema fechado ainda não atingiu o regime estacionário. Na figura 2.8a, pode-se perceber que perto do topo da pilha, uma densa camada interfacial se forma como resultado de uma maior mobilidade devida à baixa densidade de partículas nas camadas superiores a esta. Esta camada mais densa se torna cada vez mais compacta a medida que o tempo passa, dificultando o movimento das partículas abaixo. Por outro lado, se o reservatório é mantido sempre aberto, não há esta diminuição repentina na densidade em função da altura, e até mesmo as partículas que estão na interface estão bastante vinculadas e a densa camada interfacial não é observada (fig. 2.8b). Quando a amplitude de vibração aumenta, pode-se perceber (ver figura 2.9), que esta camada densa interfacial diminui, bem

como as oscilações presentes na base do sistema.

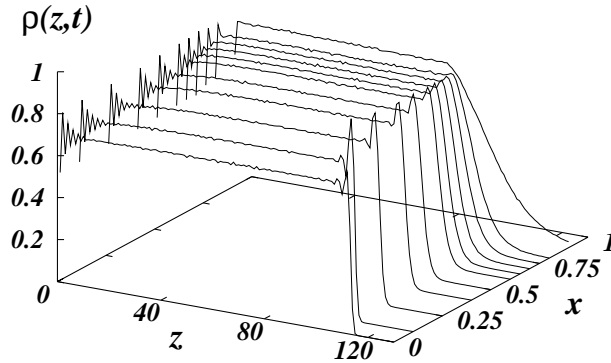


Figura 2.9: Perfis de densidade $\rho(z, x)$ no tempo $t = 2^{16}$ vs altura z e amplitude de vibração x . A parede inferior é localizada em $z = 0$. Note que a densa camada interfacial diminui com o aumento da vibração. Da ref. [14].

Na figura 2.10a é mostrado o gráfico da densidade das camadas inferiores, $\rho(t)$, como uma função do tempo para diversos valores de x , em todo o domínio de vibrações fracas à fortes. A densidade das camadas inferiores é computada no 1/4 inferior do sistema. Apesar do valor inicial relativamente alto de ρ_{rlp} e do fato que os vínculos cinéticos podem ser pensados como se fizessem o papel de repulsão à curtas distâncias, a densidade das camadas inferiores aumenta lentamente à medida que o tempo passa e seu valor assintótico é uma função da amplitude de vibração, como observado também em experimentos típicos de compactação [3]. Foi observado nas simulações que existe um valor da amplitude de vibração para o qual este valor é máximo, $x_{max} \simeq 0.9$. Um pouco acima deste valor de vibração, a densidade assintótica tende ao valor de equilíbrio (ver fig. 2.10c). Como a termodinâmica do modelo é conhecida, podemos determinar quando este resultado dinâmico obtido com a simulação coincide com o calculado a partir das propriedades de equilíbrio do sistema, obtendo $x_c \simeq 0.96$. Esta amplitude de vibração crítica define a transição de *jamming* do modelo. Abaixo deste valor de amplitude, o sistema não é capaz de atingir o equilíbrio.

A mesma questão relativa à qual a melhor função para o ajuste dos dados obtidos com os experimentos de compactação [3] reaparece na análise dos resul-

tados da simulação. Devido a limitada janela de tempo, não é possível escolher entre a lei logarítmica ou uma lei de potência para a compactação, confirmando que esta limitada janela de tempo não permite distinguir entre os diferentes regimes de relaxação lenta [33]. A figura 2.10b mostra que o ajuste da lei logarítmica é bom para baixos valores da amplitude de vibração ($x < 0.3$), enquanto que para valores mais altos já se pode notar desvios desta lei de compactação. A figura 2.11 mostra que um ajuste do tipo lei de potência é bastante bom para tempos longos. Pode-se notar nesta figura que para valores altos de x , todas as curvas são compatíveis com o mesmo expoente, o qual por sua vez é compatível com os resultados teóricos do modelo de difusão não linear do próximo capítulo. Para valores pequenos de x , os expoentes parecem ser diferentes. Este pode ser um artefato da relaxação muito lenta neste caso, que impede que o sistema atinja o regime assintótico.

Finalmente, consideramos o comportamento de uma mistura com diferentes vínculos cinéticos. Na verdade, o fenômeno de segregação por massa e por tamanho é outro comportamento intrigante exibido pelos meios granulares, e diferentes mecanismos foram propostos [7, 34, 35, 36] como vimos na introdução. O objetivo aqui é mostrar, na sua forma mais simples, que o fenômeno de segregação também aparece no presente modelo e motivar o tratamento teórico que será feito no capítulo 4. Para manter as coisas da forma mais simples possível, considera-se somente o caso de uma mistura binária com partículas de massas idênticas. A única diferença entre os dois componentes é puramente cinética: um tipo de partícula é vinculada enquanto que a outra não o é; estas últimas podem, entretanto, bloquear as primeiras. Isto ocorre devido as partícula não vinculadas terem uma maior mobilidade do que as vinculadas em uma dada região do sistema, o que faz com que as partículas não vinculadas possam ser pensadas como se fossem as partículas pequenas que normalmente são usadas nos experimentos, enquanto que as vinculadas devido à sua mobilidade menor, seriam as grandes. O hamiltoniano do sistema é o mesmo de antes, e a reversibilidade microscópica ainda é satisfeita. Na figura 2.12, é mostrada a evolução temporal dos perfis de densidades de uma mistura binária a partir de uma distribuição inicial homogênea de partículas. Apesar de fração de compactação de cada um dos componentes aumentar, o sistema passa, ao mesmo tempo, por uma separação espontânea com as partículas vinculadas segregadas no topo da mistura. Este segue sendo o caso mesmo que

a massa das partículas vinculadas seja maior do que a das não vinculadas, pelo menos em um certo domínio da razão entre as massas dos dois componentes. Tal efeito pode ser explicado em termos de diferentes mobilidades: durante o processo de agitação, as partículas não vinculadas “menores” facilmente preenchem o espaço entre as partículas vinculadas “maiores” sempre que estas sobem; isto diminui a probabilidade de que uma partícula vinculada, mais lenta, desça. Este mecanismo é semelhante a percolação, discutido na seção 1.1.1. No nosso caso, isto claramente não é relacionado com uma transição de equilíbrio, dado que o hamiltoniano é indiferente aos vínculos cinéticos.

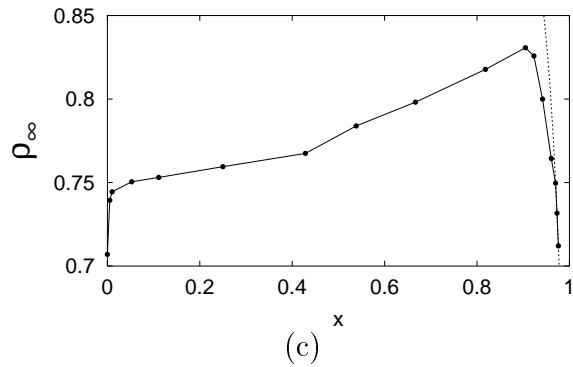
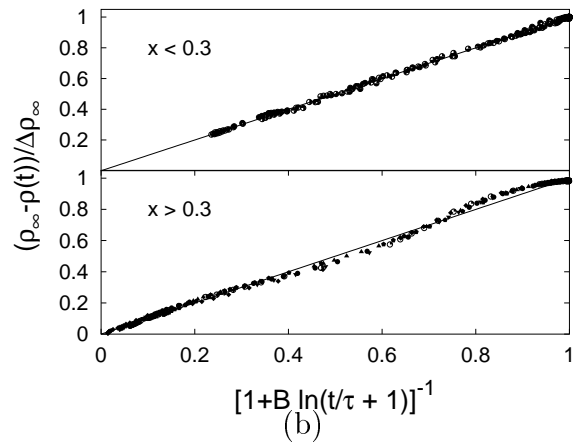
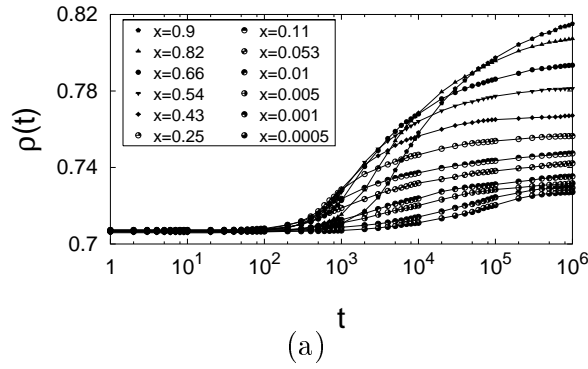


Figura 2.10: Dados da compactação: (a) densidade computada no 1/4 inferior do sistema $\rho(t)$ vs tempo t para diversos valores da amplitude de vibração x (as linhas são só uma guia para os olhos). A configuração inicial foi preparada em um estado mecanicamente estável de densidade $\rho_{rlp} \simeq 0.707$. (b) Ajuste logarítmico dos dados de compactação no regime de vibrações fracas ($x < 0.3$) e fortes ($x > 0.3$). Os parâmetros do ajuste são todos dependentes de x . (c) Valores assintóticos para a densidade nas camadas inferiores ρ_∞ vs x . O máximo ocorre em $x_{\max} \simeq 0.9$ enquanto que o ponto da transição de *jamming* está em $x_c \simeq 0.96$. A linha tracejada representa a densidade de equilíbrio das camadas inferiores. Da ref. [14].

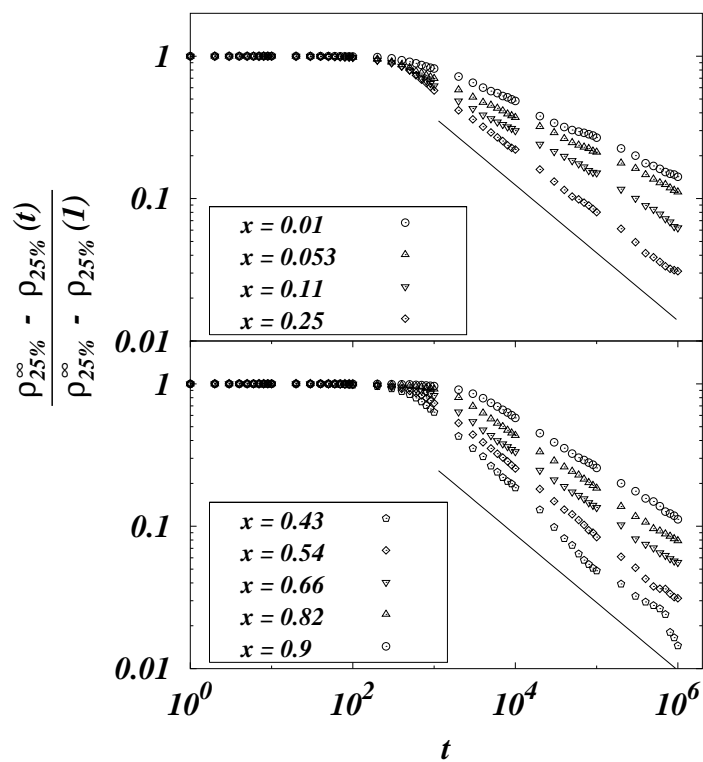
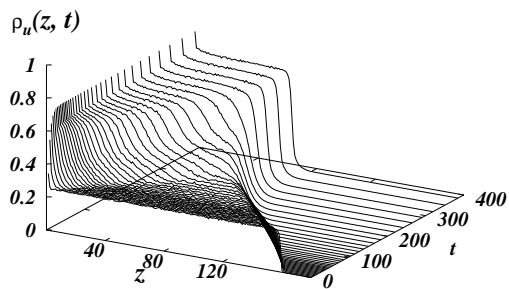
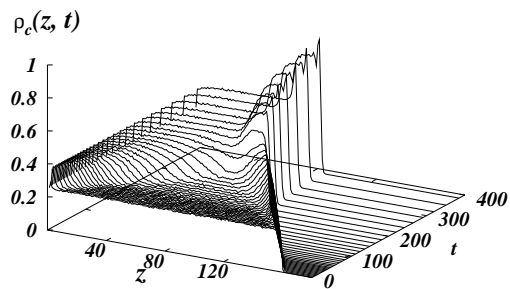


Figura 2.11: Ajuste do tipo lei de potência (normalizada à unidade), para tempos longos, dos dados da compactação da figura 2.10a. Os parâmetros de ajuste são todos dependentes de x , entretanto um único expoente para valores grandes de x é também consistente. A linha sólida $t^{-1/(\phi-1)}$ representa a predição para tempos longos da equação de difusão não linear, que será discutida no próximo capítulo. Da ref. [15].



(a)



(b)

Figura 2.12: Perfis de densidade de uma mistura binária 1:1 vs altura z e o tempo t para (a) partículas não vinculadas; (b) partículas vinculadas. A amplitude de vibração é $x = 0.1$. O sistema foi preparado em uma configuração inicial homogênea aleatória. Da ref. [14].

Capítulo 3

Equação de difusão não linear

Como foi visto no capítulo anterior, o modelo de Kob e Andersen (KA) [16] descreve várias propriedades de sistemas vítreos e, na presença de campo gravitacional, de meios granulares. Neste último caso, em particular, foram estudados em maior detalhe os fenômenos de compactação e segregação.

Estas propriedades são puramente dinâmicas e não são capturadas pela termodinâmica do modelo. Então é interessante obter uma descrição da dinâmica, capaz de reproduzir o comportamento observado nas simulações. Neste capítulo será feita uma abordagem baseada em equações de transporte macroscópicas (equações de difusão não lineares) na tentativa de descrever as propriedades tanto de equilíbrio quanto fora de equilíbrio do modelo KA.

3.1 A Equação

A densidade em uma região do sistema muda com o tempo devido ao fluxo de partículas que entram e saem desta região. A ausência de fontes e sumidouros de partículas no interior do sistema leva à equação da continuidade

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t), \quad (3.1)$$

onde $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ é a corrente de partículas no ponto \mathbf{r} no instante t .

Para derivar esta equação, considera-se um volume arbitrário V dentro do sistema (ver figura 3.1). O número total de partículas dentro deste volume é

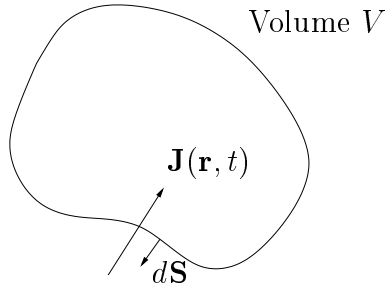


Figura 3.1: Região do espaço com uma forma arbitrária, de volume V e superfície S .

$$N_V = \int_V \rho(\mathbf{r}, t) dV. \quad (3.2)$$

Como o fluxo de massa é o único mecanismo para alterar N_V , tem-se que

$$\frac{d}{dt} N_V = - \int_S d\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = - \int_V dV \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t), \quad (3.3)$$

onde a primeira integral é sobre a superfície S que delimita o volume V , e o sinal de menos é devido a $\mathbf{J} \cdot d\mathbf{S}$ ser positivo quando o fluxo é para *fora* do sistema (ver na figura 3.1 a direção dos vetores). Temos também que

$$\frac{d}{dt} N_V = \int_V dV \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t). \quad (3.4)$$

Então,

$$\int_V dV \left[\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \right] = 0 \quad (3.5)$$

Como esta equação é válida para um volume arbitrário V , o integrando deve ser nulo para todos os valores de \mathbf{r} , obtendo-se assim a equação da continuidade.

No caso onde o sistema não é homogêneo somente na direção z , a densidade volumétrica $\rho(\mathbf{r}, t)$ passa a ser uma densidade linear $\rho(z, t)$ e os operadores gradientes passam a ser derivadas parciais em relação à coordenada z , ou seja, a eq. de continuidade se simplifica:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(z, t) + \frac{\partial}{\partial z} J(z, t) = 0. \quad (3.6)$$

O mecanismo termodinâmico macroscópico para o fluxo de massa (corrente de

partículas) é a presença de um gradiente de potencial químico. Então, uma relação fenomenológica razoável é

$$J(z, t) = -\Gamma(\rho) \frac{\partial}{\partial z} \mu(z, t), \quad (3.7)$$

onde $\Gamma(\rho)$ é a mobilidade de Onsager e o potencial químico local é obtido a partir da energia livre F como $\mu(z, t) = \delta F / \delta \rho$. A relação acima, quando $\Gamma(\rho) = D$ (onde D é a constante de difusão), é conhecida como Lei de Fick.

Para calcular o potencial químico, utilizamos a energia livre do sistema, obtida na seção 2.2, assumindo que a única interação entre as partículas é do tipo repulsão de caroco duro [37]

$$\beta F[\rho(z, t)] = \int_0^H dz [(1 - \rho) \ln(1 - \rho) + \rho \ln \rho + z \gamma \rho], \quad (3.8)$$

onde H é a altura da caixa onde o gás está confinado e β e γ foram definidos na seção 2.2. Os dois primeiros termos do integrando representam a entropia de um gás de rede, eq. 2.10, enquanto que o último é a energia potencial gravitacional do sistema.

Como vimos no capítulo anterior, no modelo KA a difusividade das partículas se anula como uma lei de potência. Além disto, para sistemas de esferas duras altamente compactados, estudos teóricos e experimentais também sugerem este comportamento tipo lei de potência [24, 26, 27]. Como estamos efetivamente interessados no regime de altas densidades e baseando-se nestes estudos prévios, assumimos que a mobilidade $\Gamma(\rho)$ se comporta como

$$\Gamma(\rho) = \Gamma_0 \rho \Theta(\rho_c - \rho) \left(1 - \frac{\rho}{\rho_c}\right)^\phi. \quad (3.9)$$

Esta forma nos garante que nos limites $\rho \rightarrow 0$ e $\rho \rightarrow \rho_c$ a mobilidade se anula, e continua sendo zero para densidades maiores do que a densidade crítica ($\rho > \rho_c$). Deve-se notar que esta forma funcional para a mobilidade tem uma dependência implícita da altura (isto também ocorre para a energia livre do sistema), dado que o perfil de densidade é tipicamente não homogêneo, $\rho = \rho(z)$, devido à força externa (campo gravitacional) e às condições de contorno do problema.

Podemos então calcular o potencial químico e a corrente:

$$\mu(z, t) = \frac{\delta F}{\delta \rho} = k_B T \left[\ln \left(\frac{\rho}{1 - \rho} \right) + \gamma z \right]$$

$$J(z, t) = -\Gamma(\rho) k_B T \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} + \frac{1}{1 - \rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right) + \gamma \right].$$

Substituindo a corrente de partículas J na equação da continuidade, obtém-se a equação de difusão não linear que descreve a evolução temporal do sistema

$$\frac{\partial \rho(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \Gamma(\rho) \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} + \frac{1}{1 - \rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right) + \gamma \right] \right\}$$

que pode ser reescrita como

$$\frac{\partial \rho(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \left(1 - \frac{\rho}{\rho_c} \right)^\phi \left[\frac{1}{1 - \rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right) + \gamma \rho \right] \right\} \quad (3.10)$$

onde agora o tempo é medido em unidades de $1/\Gamma_0 k_B T$.

É necessário ainda que as condições de contorno sejam especificadas para completar o problema. Serão discutidos dois casos, um correspondente a um sistema aberto e o outro a um fechado. Nas duas situações, uma das condições de contorno requer que a corrente seja nula na camada inferior $z = 0$: $J(0, t) = 0$ para todos os tempos. Se a camada superior, $z = H$, estiver em contato com um reservatório de partículas de densidade ρ_R (sistema aberto), a outra condição de contorno será $\rho(H, t) = \rho_R$ para todos os tempos; enquanto que para um sistema fechado no qual o número total de partículas é mantido constante, a segunda condição de contorno será uma corrente também nula em $z = H$: $J(H, t) = 0$, para todos os tempos.

Na próxima seção será estudado o caso onde não há campo gravitacional, ou seja, $\gamma = 0$. Para este caso a equação de difusão não linear servirá como uma espécie de teoria de campo médio para o modelo KA. Na seção seguinte serão estudados os perfis assintóticos do modelo na presença do campo gravitacional.

3.2 Dinâmica na ausência de gravidade

Nesta seção analisaremos a eq. (3.10) no caso em que os efeitos da gravidade são desprezíveis quando comparados aos de vibração, ou seja $\gamma = 0$. Neste caso é mais conveniente escrever a difusividade, eq. (3.9), como

$$\Gamma(\rho) = \Gamma_0 \rho (1 - \rho) (1 + \phi) \Theta(\rho_c - \rho) (\rho_c - \rho)^\phi \quad (3.11)$$

sem que a essência do problema seja alterada. Substituindo $\Gamma(\rho)$ na eq. 3.10

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \Gamma_0 (1 + \phi) \frac{\partial}{\partial z} \left[\left(1 - \frac{\rho}{\rho_c}\right)^\phi \frac{\partial \rho}{\partial z} \right], \quad (3.12)$$

com as condições de contorno $\rho(0) = \rho(H) = \rho_R \leq \rho_c$, e onde $\rho(z, t) \leq \rho_R$ para $0 < z < H$ e para todos os tempos t . Fazendo uma troca de variáveis para $y(z, t) = \rho_c - \rho(z, t)$, obtém-se a equação

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \Gamma_0 (1 + \phi) \left[\phi y^{\phi-1} \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)^2 + y^\phi \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} \right]. \quad (3.13)$$

Na fase de baixa densidade, $\rho_R \ll \rho_c$, espera-se que as não linearidades da equação (3.13) sejam irrelevantes e que a relaxação para a distribuição de equilíbrio seja exponencial. Linearizando a equação (3.13) em torno do estado de equilíbrio, $\rho_{eq}(z, t) = \rho_R$, acha-se que o tempo característico de relaxação é

$$\tau(\rho_R) \sim (\rho_c - \rho_R)^{-\phi} \quad (3.14)$$

o qual é esperado que apresente uma divergência quando $\rho_R \rightarrow \rho_c$, caracterizada por um expoente ϕ .

Na fase de alta densidade, $\rho_R = \rho_c$, as densidades das camadas vizinhas à borda se aproximam do valor crítico, e então os fenômenos de relaxação lenta e *aging* são esperados. Resolvendo-se a equação com uma solução da forma

$y(z, t) = f(z)g(t)$ (método da separação das variáveis), obtém-se

$$\begin{aligned} f(z)\dot{g}(t) &= \phi (f(z)g(t))^{\phi-1} \left[\dot{f}(z)g(t) \right]^2 + [f(z)g(t)]^\phi \ddot{f}(z)g(t) \\ &= \phi f^{\phi-1} \dot{f}^2 g^{\phi+1} + f^\phi \ddot{f} g^{\phi+1} \\ \frac{\dot{g}}{g^{\phi+1}} &= \phi f^{\phi-2} \dot{f}^2 + f^{\phi-1} \ddot{f} \end{aligned}$$

e para satisfazer essa equação, é necessário que ambos os lados sejam iguais a uma mesma constante. Com isto, a parte temporal da equação fica

$$\dot{g} g^{-\phi-1} = k$$

Ou seja,

$$g(t) \sim t^{-\frac{1}{\phi}} \quad (3.15)$$

o que mostra que a densidade relaxa como uma lei de potência com um expoente $1/\phi$, o que está de acordo com os resultados obtidos nas simulações (ver figura 2.6).

A parte espacial da equação de difusão é obtida da integração numérica da eq. 3.12, como é mostrado na figura 3.2. A comparação com a simulação mostra que o modelo de difusão não linear reproduz muito bem toda a distribuição espacial do perfil de densidade. Os desvios observados próximos às bordas são possivelmente efeitos da discretização ou do tamanho finito do sistema.

3.3 Transição de *jamming* e perfis de densidade

3.3.1 Sistema Aberto

O estado estacionário ($t \rightarrow \infty$) da equação de difusão que rege a dinâmica é obtido quando $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$, o que implica que a corrente é nula em todo o sistema:

$$J(z, \infty) = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_c}\right)^\phi \left[\frac{1}{1 - \rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial z}\right) + \gamma \rho \right] = 0 \quad (3.16)$$

para todo z (uma vez que $J(0, \infty) = 0$). Impondo a condição do regime estacionário, dependendo do valor de γ , dois tipos distintos de perfis estacionários são observados. Para valores baixos de γ o sistema está equilibrado e o perfil coincide

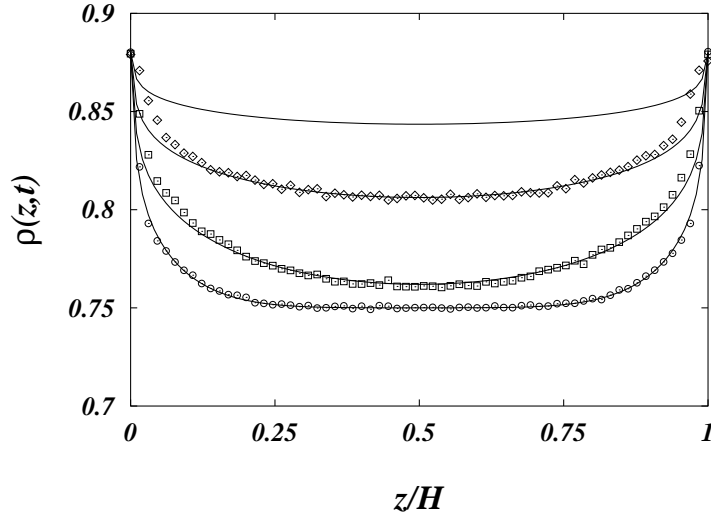


Figura 3.2: Perfis de densidade [23] $\rho(z, t)$ vs. z/H em diferentes tempos (medidos em MCS), $t = 10^3$ (círculos), 10^4 (quadrados), 10^5 (diamantes), e 10^6 (curva superior), quando $\rho_R = \rho_c = 0.88$, começando de uma configuração inicial aleatória com densidade $\rho = 0.75$, para uma rede cúbica simples de lado $H = 128$ e área transversal 32^2 . As curvas contínuas são as obtidas com a integração numérica da equação 3.12 com $\phi = 3.1$.

com a eq. (2.15) obtida da termodinâmica. A medida que a vibração diminui, uma região de densidade constante, $\rho(z, \infty) = \rho_c$, se desenvolve abaixo de uma altura z_0 . A solução estacionária para o sistema fica

$$\rho_\infty(z) = \begin{cases} \rho_c, & z \leq z_0 \\ \frac{1}{1 + \exp(\gamma z + \eta)}, & z \geq z_0. \end{cases} \quad (3.17)$$

Os valores de z_0 e de η são obtidos a partir das condições de contorno. Se o topo da caixa estiver conectado com um reservatório de partículas, então $\rho_\infty(H) = \rho_R$. Isto e mais a continuidade do perfil em $z = z_0$ levam a

$$z_0 = H + \frac{1}{\gamma} \ln \frac{\rho_R(1 - \rho_c)}{\rho_c(1 - \rho_R)} \quad (3.18)$$

$$\eta = \ln \frac{1 - \rho_R}{\rho_R} - \gamma H. \quad (3.19)$$

$$(3.20)$$

A transição de *jamming* corresponde ao lugar geométrico no espaço de parâmetros (γ, ρ_R) , no qual a densidade da camada $z = 0$ atinge a densidade crítica, isto é, $\rho(0, \infty) = \rho_c$. Isto acontece quando

$$\gamma_c(\rho_R) = \frac{1}{H} \ln \frac{\rho_c(1 - \rho_R)}{\rho_R(1 - \rho_c)}. \quad (3.21)$$

Quando $\gamma \geq \gamma_c(\rho_R)$ a densidade na parte inferior da caixa é próxima à crítica e a dinâmica se torna lenta. Por outro lado, acima da temperatura crítica $\gamma < \gamma_c(\rho_R)$, todas as camadas têm densidades menores do que ρ_c , e o sistema atinge o equilíbrio facilmente. Na figura 3.3 é mostrado o diagrama de fases no espaço de parâmetros (γ vs. ρ_R). Para o caso sem gravidade ($\gamma = 0$), o perfil estacionário é plano, $\rho_\infty = \rho_R$ e a transição só ocorre quando $\rho_R = \rho_c$. É importante notar que para $\gamma > \gamma_c(\rho_R)$ os perfis estacionários não são equivalentes aos de equilíbrio já que estes não minimizam o funcional de energia livre de Helmholtz. Isto ocorre porque o sistema não é capaz de atingir, dinamicamente, densidades maiores do que ρ_c .

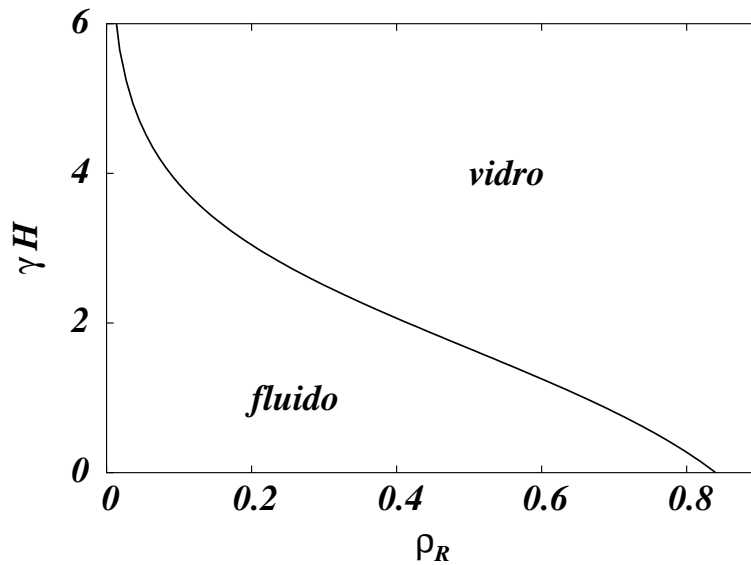


Figura 3.3: Diagrama de fases mostrando a linha que separa as regiões de relaxação lenta (vitrosa) e rápida (fluida), como uma função de ρ_R , da eq. 3.21 (com $\rho_c = 0.84$). Da ref. [15].

Na figura 3.4, também discutida no capítulo anterior, é mostrada a comparação dos perfis estacionários, eq. 3.17, com o resultado da simulação de Monte

Carlo do modelo KA na presença do campo gravitacional numa rede BCC para tempos longos. Como pode ser visto, é encontrada uma boa concordância sem nenhum parâmetro de ajuste.

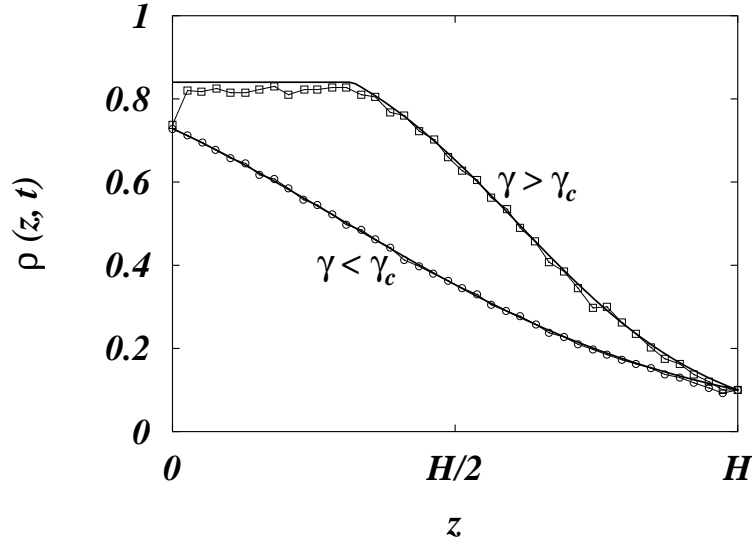


Figura 3.4: Perfis estacionários acima e abaixo da linha crítica para um sistema aberto em contato com um reservatório de partículas com densidade $\rho_R = 0.1$. Os símbolos são as densidades obtidas da simulação numa rede BCC e as linhas sólidas são os resultados teóricos. Para $\gamma = 0.072 > \gamma_c$, o tempo mais longo mostrado é 10^6 MCS enquanto que para $\gamma = 0.041 < \gamma_c$, o tempo é 10^5 MCS. Pode se notar que os perfis da simulação para $\gamma > \gamma_c$ ainda não são estacionários, entretanto a parte superior ($z > z_0$) é muito próxima da solução assintótica. Da ref. [15].

3.3.2 Sistema Fechado

Repetindo-se o procedimento da seção anterior para um sistema fechado de volume V (altura H vezes a área da base) e um número fixo de partículas $N = \bar{\rho}H$, z_0 e η satisfazem as seguintes equações acopladas

$$z_0 = \frac{1}{\gamma} \ln \frac{1 - \rho_c}{\rho_c} - \frac{\eta}{\gamma} \quad (3.22)$$

$$(3.23)$$

$$\eta = \ln \frac{e^{-\gamma[\bar{\rho}H + z_0(1 - \rho_c)]} - e^{-\gamma H}}{1 - e^{\gamma(\rho_c z_0 - H\bar{\rho})}}, \quad (3.24)$$

enquanto que o lugar geométrico da transição satisfaz a equação implícita

$$\gamma_c = -\frac{1}{\bar{\rho}H} \ln(1 - \rho_c + \rho_c e^{-\gamma_c H}) \quad (3.25)$$

que se simplifica no limite quando H é muito grande

$$\gamma_c = -\frac{1}{\bar{\rho}H} \ln(1 - \rho_c). \quad (3.26)$$

A linha que define a transição é mostrada na figura 3.5 em função de densidade média do sistema $\bar{\rho}$, enquanto que um exemplo de perfil estacionário é mostrado

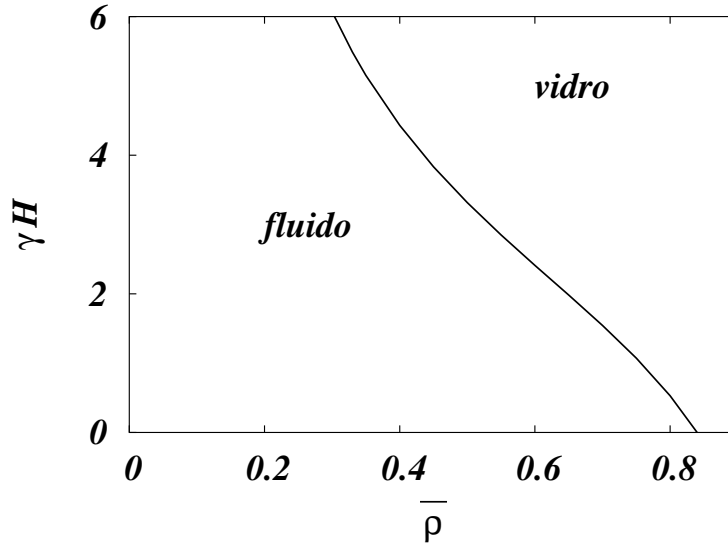


Figura 3.5: A linha da transição de *jamming*, γ_c (multiplicado por H), como uma função da densidade média $\bar{\rho}$. A divergência perto da origem escala como $\bar{\rho}^{-1}$, diferentemente da divergência logarítmica encontrada para o sistema em contato com um reservatório, Eq. 3.21. Deve-se ressaltar que neste caso o parâmetro da densidade é a densidade média total, $\bar{\rho}$, enquanto que no caso do sistema aberto é a densidade do reservatório ρ_R . Da ref. [15].

na figura 3.6. Diferentemente do caso em que o sistema é aberto, aqui para $z < z_0$ a diferença para o perfil assintótico é maior.

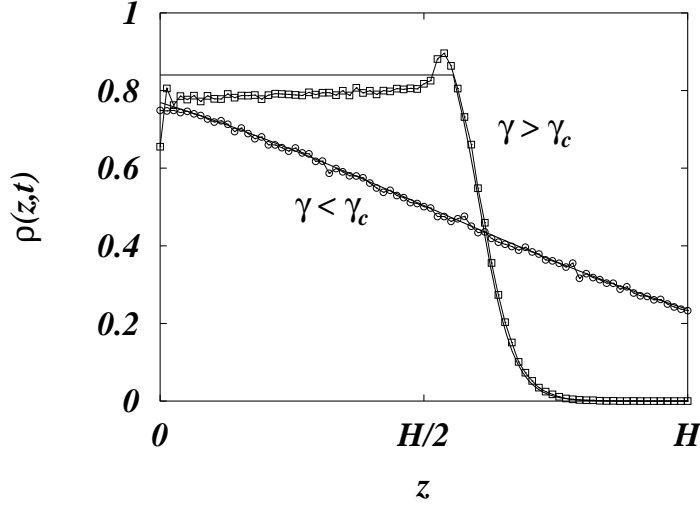


Figura 3.6: Exemplos de perfis de densidades acima e abaixo da linha crítica para um sistema fechado depois que sua densidade chegou à $\bar{\rho} = 0.5$. A amplitude de vibração na fase vítrea é $\gamma = 0.4$, enquanto que na fase fluida ela é $\gamma = 0.03$; a altura do sistema é $H = 80$. Note que para $\gamma > \gamma_c$ o perfil da simulação para tempos finitos (10^6 MCS neste caso) ainda não é estacionário, entretanto a parte superior é indistinguível da solução assintótica. Da ref. [15].

3.4 Dinâmica da compactação

3.4.1 Fase de baixa densidade

No regime de vibrações altas, $\gamma < \gamma_c(\rho_R)$, espera-se uma relaxação exponencial até a distribuição de equilíbrio, $\rho(z, t) \asymp \rho_\infty(z) + g(z)e^{-t/\tau}$, o que é de fato obtido resolvendo-se a eq. (3.10) para qualquer $\gamma < \gamma_c(\rho_R)$ (ver figura 3.7). No caso onde a gravidade é zero [31], $\gamma = 0$, as partículas difundem livremente do reservatório até que o sistema atinja a densidade de equilíbrio, a qual é uniforme, $\rho_\infty(z) = \rho_R$. O tempo característico em que isto acontece é [29]

$$\tau^{-1} = \frac{\pi^2}{4H^2(1 - \rho_R)} \left(1 - \frac{\rho_R}{\rho_c}\right)^\phi,$$

Como esperado, o tempo de relaxação diverge quando $\rho_R \rightarrow \rho_c$ e o expoente que caracteriza esta divergência é ϕ .

Na presença do campo gravitacional encontrado-se, a partir da integração numérica da equação (3.10), que à medida que $\gamma \rightarrow \gamma_c(\rho_R)$, a densidade da

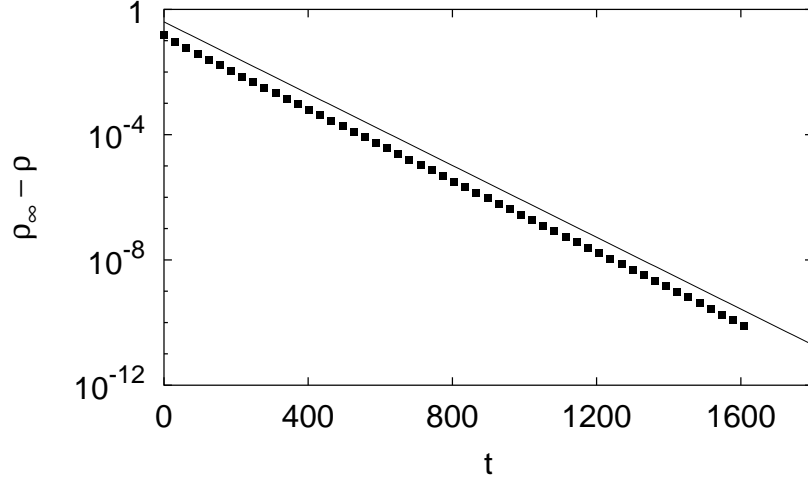


Figura 3.7: Relaxação exponencial para $\gamma = 0.1 < \gamma_c$.

camada mais baixa se aproxima da crítica como $\rho_\infty(0) \rightarrow \rho_c$, e τ^{-1} se comporta como

$$\tau^{-1} \sim (\gamma_c - \gamma)^{\phi-2}.$$

Ou seja, o tempo de relaxação diverge com um expoente $\phi - 2$, este resultado é mostrado na figura 3.8, o que mostra que a dinâmica é mais rápida do que no caso onde não há gravidade. Fazendo-se uma comparação entre o comportamento das divergência dos tempos de relaxação nos dois casos (com e sem gravidade), podemos concluir que estes pertencem à classes de universalidade dinâmicas diferentes.

3.4.2 Fase de alta densidade

Abaixo da transição $T < T_c$, $\gamma > \gamma_c(\rho_R)$, as densidades das camadas inferiores, $z < z_0(\rho_R)$, estão próximas à densidade crítica, $\rho(z, t) \approx \rho_c$, e a dinâmica tem sua velocidade diminuída. Na ordem mais baixa em

$$\Delta(z, t) \equiv 1 - \frac{\rho(z, t)}{\rho_c}, \quad (3.27)$$

a eq. 3.10 se simplifica (ver apêndice A),

$$\frac{\partial \Delta(z, t)}{\partial t} = -\gamma \frac{\partial \Delta^\phi}{\partial z}. \quad (3.28)$$

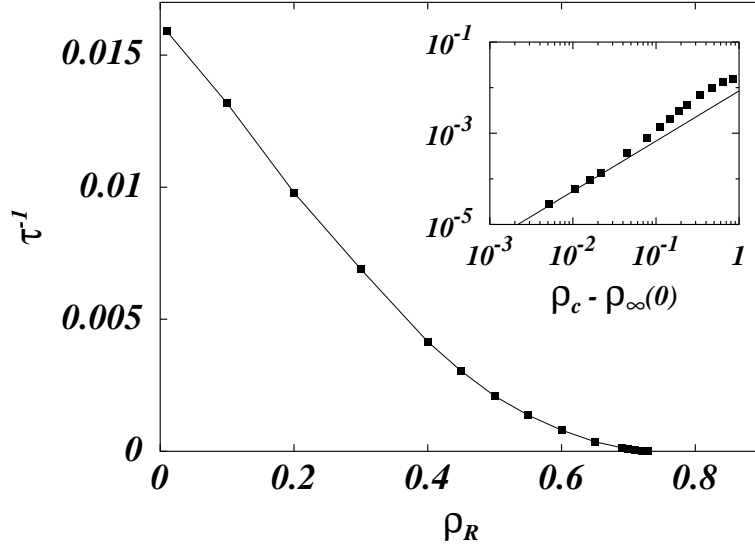


Figura 3.8: Inverso do tempo de relaxação, τ^{-1} , para $\gamma = 0.1$ e $H = 10$ com $\rho_c = 0.88$ e $\phi = 3.1$, valores correspondentes ao modelo KA numa rede cúbica simples. Os pontos resultam da integração numérica da eq. 3.10. O *inset* mostra os mesmos dados numa escala logarítmica. O tempo característico diverge com um expoente $\phi - 2$ à medida que a transição de *jamming* se aproxima. Da ref. [15].

Para resolver esta equação não linear, propõe-se uma solução de escala $\Delta(z, t) = \Delta(z/t^\alpha)$. Substituindo na equação acima, vemos que esta forma é solução se $\Delta(z/t^\alpha)$ é uma lei de potência com $\alpha = 1$:

$$\Delta(z, t) = \left[\frac{z}{\gamma \phi t} \right]^{\frac{1}{\phi-1}}. \quad (3.29)$$

Nas figuras 3.9a e 3.9b são mostrados os resultados da integração numérica e da simulação, respectivamente. Pode-se perceber que ambos estão de acordo com a relaxação do tipo lei de potência para tempos longos. Na ausência de gravidade, $\gamma = 0$, a relaxação da densidade é mais lenta e é caracterizada por um expoente dinâmico diferente, $\Delta(z, t) \sim t^{-1/\phi}$ [23], como vimos na seção 2.3.2.

Apesar de que nas situações experimentais são as propriedades do *bulk* que mais interessam, a equação de difusão permite que se tenha uma idéia de como as camadas superiores $z > z_0$ compactam. Usando a solução assintótica, eq. 3.28, na definição de $J(z, t)$, achamos que, para tempos longos, a corrente de partículas

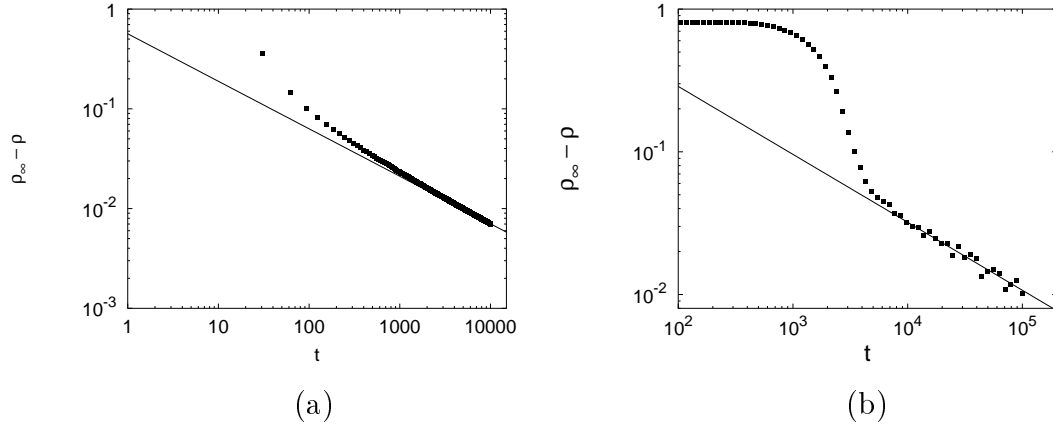


Figura 3.9: (a) Relaxação da densidade do tipo lei de potência para $\gamma > \gamma_c(\rho_R)$. Os pontos são resultados da integração numérica da eq. 3.10, enquanto que a linha sólida é a solução assintótica dada pela eq. 3.29. (b) Relaxação da densidade encontrada na simulação do modelo KA na presença de campo gravitacional numa rede BCC. As médias são sobre 100 amostras e $H = 4L = 80$, $\rho_R = 0.1$, e $\gamma = 0.1$. A linha é a predição teórica $t^{-1/(\phi-1)}$.

que passa das camadas superiores para o *bulk* em $z = z_0$ é

$$J(z_0, t) = \gamma \rho \left(\frac{z_0}{\gamma \phi t} \right)^{\frac{\phi}{\phi-1}}. \quad (3.30)$$

Portanto:

$$\rho(z, \infty) - \rho(z, t) \simeq \frac{J(z_0, t)}{\gamma} [e^{\gamma(H-z)} - 1] \sim t^{-\frac{\phi}{\phi-1}} \quad (3.31)$$

Assim, as relaxações acima e abaixo de z_0 são ambas lentas e seguem leis de potência com diferentes expoentes. Como esperado, a dinâmica nas camadas superiores é mais rápida do que nas inferiores, e a sua contribuição para a função de relaxação em tempos longos se torna desprezível, dado que ϕ é normalmente maior do que um.

3.4.3 Compactação Logarítmica e a Lei de Vogel-Fulcher

Apesar da discussão ter sido motivada por uma dinâmica caracterizada por uma mobilidade que se anula como uma lei de potência, existem vários sistemas para

os quais a mobilidade se anula como uma lei tipo Vogel-Fulcher [38]

$$\Gamma(\rho) = \Gamma_0 \rho \exp\left(\frac{a\rho_c}{\rho - \rho_c}\right). \quad (3.32)$$

Boutreux e de Gennes [39] argumentaram que a compactação logarítmica está intimamente ligada a lei de Vogel-Fulcher. Uma conclusão semelhante pode ser obtida na nossa abordagem. Neste caso a evolução da densidade local de partículas é governada pela equação

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \exp\left(\frac{a\rho_c}{\rho - \rho_c}\right) \left[\frac{1}{1 - \rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} + \gamma \rho \right] \right\}. \quad (3.33)$$

Como na seção anterior, mantendo apenas os termos de ordem mais baixa em $\Delta(z, t) \equiv 1 - \rho(z, t)/\rho_c$, encontra-se para as camadas inferiores $z < z_0$ (ver apêndice A)

$$\frac{\partial \Delta(z, t)}{\partial t} = -\gamma \frac{\partial}{\partial z} \exp\left[-\frac{a}{\Delta(z, t)}\right]. \quad (3.34)$$

Novamente, tenta-se uma função de escala como solução e, para tempos longos, encontramos

$$\Delta(z, t) = \frac{a}{\ln(t/z)}, \quad (3.35)$$

a qual está de acordo com a solução numérica da equação de difusão. Esta relaxação é semelhante a lei de compactação logarítmica, eq. (1.1), discutida na introdução e utilizada para fitar os dados de compactação obtidos nos experimentos [3].

Por outro lado, nas camadas acima de z_0 , embora a evolução temporal ainda seja lenta, segue uma lei de potência. Procedendo como antes, obtém-se

$$\rho(z, \infty) - \rho(z, t) \sim t^{-1}. \quad (3.36)$$

Enquanto que a dinâmica de compactação da região inferior é logaritmicamente lenta, a das camadas superiores é governada por uma lei de potência com expoente -1.

Capítulo 4

Segregação

Inspirado no modelo do capítulo anterior que se mostrou bem sucedido no entendimento do fenômeno de compactação de meios granulares, apresentaremos aqui uma generalização para o caso onde há mais de um tipo de partícula presente. Nas simulações os diferentes tipos de partículas são caracterizados por diferentes valores de ν , como foi usado na seção 2.3.3, o que terá como consequência possíveis diferenças nas densidades críticas e expoentes para os dois tipos de partículas presentes. A termodinâmica de equilíbrio não é afetada por estes valores e, do ponto de vista estático, espera-se que o estado do sistema seja homogêneo. Porém, como foi mencionado nos capítulos anteriores, o sistema se apresenta segregado, com as partículas mais vinculadas indo para a parte superior enquanto que as menos vinculadas tendem a ir para a parte inferior.

4.1 Equações de difusão não lineares

Novamente o nosso modelo considera um gás de rede, mas agora, este é composto de dois tipos de partículas não interagentes, com massas m_1 e m_2 respectivamente. O sistema encontra-se numa caixa de altura H e seção transversal $L^2/2$ (onde L é lado da caixa). O sistema está sob a ação do campo gravitacional, o qual atua na direção $-z$. A única interação entre as partículas é do tipo repulsão de caroço duro. O hamiltoniano para este sistema, que nada mais é do que a energia potencial gravitacional, pode ser escrito como

$$\mathcal{H} = g \sum_j m_j h_j n_j \quad (4.1)$$

onde $n_j = 0, 1$ é a variável de ocupação e m_j é a massa da j -ésima partícula, a qual encontra-se a uma altura h_j .

O funcional energia livre de Helmholtz pode ser escrito de forma exata para um gás de rede com partículas do tipo 1 e 2 como [40]

$$\beta F[\rho(z, t)] = \int_0^H dz \left[(1 - \rho_1 - \rho_2) \ln(1 - \rho_1 - \rho_2) + \rho_1 \ln \rho_1 + \rho_2 \ln \rho_2 + z \sum_{i=1}^2 \gamma_i \rho_i \right], \quad (4.2)$$

onde $\gamma_i = m_i g / k_B T$ é o comprimento gravitacional inverso para a partícula i , H é a altura da caixa e $\beta = k_B T$. Os primeiros termos podem ser reconhecidos como a entropia do gás de rede com duas espécies de partículas e o último representa a energia de interação dos sítios ocupados com o campo gravitacional.

Para obter as equações que controlam a difusão para os diferentes tipos de partículas, consideramos que cada densidade local é governada por uma equação da continuidade

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_i(z, t) + \frac{\partial}{\partial z} J_i(z, t) = 0 \quad (4.3)$$

com a corrente dada pela Lei de Fick

$$J_i(z, t) = -\Gamma(\rho_i) \frac{\partial}{\partial z} \mu_i(z, t) \quad (4.4)$$

onde $\Gamma_i(\rho_i)$ é a mobilidade de Onsager.

Entre as várias possibilidades para dependência funcional da mobilidade de um sistema homogêneo (ou seja, sem gravidade), de particular interesse são aquelas que se anulam em uma dada densidade crítica ρ_c . Em analogia ao capítulo anterior, tomamos uma mobilidade que se anula como uma lei de potência, mas generalizada para o caso onde dois tipos de partículas estão presentes

$$\Gamma(\rho_i) = \Gamma_0 \rho_i \Theta(\rho_i^c - \rho_i) \left(1 - \frac{\rho_1 + \rho_2}{\rho_i^c} \right)^{\phi_i}. \quad (4.5)$$

É importante notar que a mobilidade de uma espécie de partícula é afetada pela densidade de partículas da outra espécie, e a mobilidade se anula quando a densidade total em uma certa altura z é igual ou maior do que ρ_c . Quando $\rho_1^c = \rho_2^c = \rho_c$ e $\phi_1 = \phi_2 = \phi$ é recuperado o modelo do capítulo anterior, o caso monodisperso, enquanto que se $\rho_i^c = 1$, $\phi_i = 1$ a partícula do tipo i é não

vinculada. Embora existam muitos modos de considerar partículas diferentes, vamos nos deter aqui no caso em que $\rho_i^c = \rho_c$ e a diferença entre as partículas será caracterizada pelos expoentes ϕ_i . Esta escolha é mais simples de implementar numericamente.

A partir da energia livre do sistema, é possível calcular o potencial químico local, o qual é dado por

$$\mu_i(z, t) = \frac{\delta F}{\delta \rho_i} = k_B T \left[\ln \left(\frac{\rho_i}{1 - \rho_1 - \rho_2} \right) + \gamma_i z \right]. \quad (4.6)$$

Do qual podemos obter a corrente

$$\begin{aligned} J_i(z, t) &= -\Gamma_i(z, t) \frac{\partial \mu_i(z, t)}{\partial z} \\ &= -\Gamma_i(z, t) k_B T \left[\frac{1}{\rho_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial z} + \frac{1}{1 - \rho_1 - \rho_2} \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial z} + \frac{\partial \rho_2}{\partial z} \right) + \gamma_i \right]. \end{aligned}$$

Como a densidade total é a soma das densidades dos dois tipos de partículas, $\rho = \rho_1 + \rho_2$, podemos ver que o segundo termo da corrente (em termos de ρ), é $(1 - \rho)^{-1} \partial \rho / \partial z$ que é igual ao termo existente no caso monodisperso. Por outro lado o primeiro termo que antes dependia de ρ , agora depende de ρ_i , uma vez que é a corrente destas partículas que está sendo calculada.

Substituindo a corrente na equação da continuidade, obtém-se o seguinte sistema de equações de difusão não lineares acopladas, as quais descrevem a dinâmica das partículas,

$$\frac{\partial \rho_i(z, t)}{\partial t} = k_B T \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \Gamma_i(\rho_i) \left[\frac{1}{\rho_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial z} + \frac{1}{1 - \rho_1 - \rho_2} \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial z} + \frac{\partial \rho_2}{\partial z} \right) + \gamma_i \right] \right\}. \quad (4.7)$$

Para completar a descrição do problema, as condições de contorno devem ser especificadas. Como antes, o sistema é fechado na parte inferior, $J_i(0, t) = 0$, e enquanto que a camada superior pode tanto estar em contato com reservatórios de partículas (cujas densidades são ρ_{iR}) quanto estar fechados, $J_i(H, t) = 0$, caso em que o sistema apresenta um número fixo de partículas ($\bar{\rho}_1$ e $\bar{\rho}_2$).

4.2 Perfis de equilíbrio

Os estados de equilíbrio são caracterizados pelos potenciais químicos constantes, μ_1 e μ_2 , que podem ser obtidos a partir da energia livre de Helmholtz.

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \frac{\delta F}{\delta \rho_1} \\ &= -\ln(1 - \rho_1 - \rho_2) + \ln \rho_1 + z\gamma_1 \\ \mu_2 &= \frac{\delta F}{\delta \rho_2} \\ &= -\ln(1 - \rho_1 - \rho_2) + \ln \rho_2 + z\gamma_2\end{aligned}$$

onde μ_1 e μ_2 são constantes determinadas pelas condições de contorno, seja pela densidade total ou pelo potencial químico de cada tipo de partícula, dependendo de qual ensemble estatístico está em questão. Com isto são obtidas as seguintes equações para os perfis de densidades

$$\begin{aligned}\rho_1(z) &= \frac{1 - \rho_2(z)}{e^{\gamma_1 z + \mu_1} + 1} \\ \rho_2(z) &= \frac{1 - \rho_1(z)}{e^{\gamma_2 z + \mu_2} + 1}\end{aligned}$$

ou, equivalentemente,

$$\rho_1(z) = \frac{e^{\gamma_2 z + \mu_2}}{(e^{\gamma_1 z + \mu_1} + 1)(e^{\gamma_2 z + \mu_2} + 1) - 1} \quad (4.8)$$

$$\rho_2(z) = \frac{e^{\gamma_1 z + \mu_1}}{(e^{\gamma_1 z + \mu_1} + 1)(e^{\gamma_2 z + \mu_2} + 1) - 1} \quad (4.9)$$

onde μ_1 e μ_2 devem ser determinados pelas condições de contorno do problema, seja pela densidade total ou pelo potencial químico de cada tipo de partícula, dependendo de qual ensemble estatístico está em questão. Deve ser notado que os perfis de equilíbrio para cada um dos tipos de partícula dependem também dos parâmetros que caracterizam a outra partícula (γ 's e μ 's). Na próxima seção serão apresentados dois casos, um onde o sistema está em contato com um reservatório de partícula (ensemble gran-canônico) e outro onde o número total de cada tipo de partícula é mantido constante (ensemble canônico).

4.2.1 Sistema conectado a um reservatório de partículas

Neste caso é permitido que o sistema troque partículas com reservatórios de partículas, os quais são caracterizados pelas suas densidades ρ_1^R e ρ_2^R . As condições de contorno neste caso são as seguintes:

$$\rho_1(H) = \rho_1^R \quad (4.10)$$

$$\rho_2(H) = \rho_2^R \quad (4.11)$$

o que leva às seguintes expressões para μ_1 e μ_2

$$\mu_1 = \ln \left[\frac{1 - (\rho_1^R + \rho_2^R)}{\rho_1^R} \right] - \gamma_1 H \quad (4.12)$$

$$\mu_2 = \ln \left[\frac{1 - (\rho_1^R + \rho_2^R)}{\rho_2^R} \right] - \gamma_2 H \quad (4.13)$$

A figura 4.1 mostra um exemplo de perfil quando $\gamma_1 = \gamma_2 = 0.2$ e $\rho_1^R = 2\rho_2^R = 0.2$. Pode-se notar que o sistema, devido a gravidade, é mais denso nas camadas inferiores, mas não há o cruzamento dos perfis de densidade, o que indicaria uma configuração de segregação.

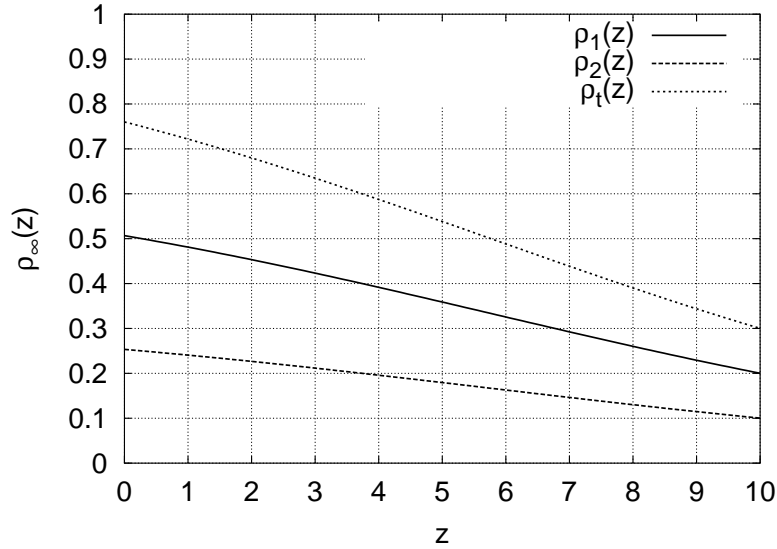


Figura 4.1: Perfis de densidade para $\gamma_1 = \gamma_2 = 0.2$ e $\rho_1^R = 2\rho_2^R = 0.2$, nesta configuração o sistema não apresenta segregação.

A transição de *jamming* corresponde ao ponto no espaço de parâmetros $(\gamma_1, \gamma_2, \rho_1^R, \rho_2^R)$, no qual uma camada com a densidade crítica $\min(\rho_1^c, \rho_2^c)$ aparece na parte inferior do sistema. No caso particular em que $\rho_1^c = \rho_2^c = \rho_c$, a condição pode ser escrita como

$$\rho_1(0, \infty) + \rho_2(0, \infty) = \rho_c \quad (4.14)$$

o que resulta na seguinte expressão para γ_{2c} para um dado γ_1

$$\gamma_{2c}(\gamma_1) = \frac{1}{H} \ln \left[\frac{\rho_c [1 - (\rho_1^R + \rho_2^R)]}{(1 - \rho_c) \rho_2^R} - \frac{\rho_1^R}{\rho_2^R} e^{\gamma_1 H} \right] \quad (4.15)$$

Um exemplo de perfil quando a densidade total do sistema na camada inferior é igual à densidade crítica é mostrado na figura 4.2. Pode-se notar que diferentemente da figura 4.1, aqui há o cruzamento dos perfis de densidade, o que indica que na região inferior do sistema um tipo de partícula é predominante (as mais pesadas, ver legenda da fig. 4.2) enquanto que o outro tipo (as mais leves) é o dominante na parte superior. Aqui este fenômeno é trivial e ocorre somente pelo fato de que a densidade do reservatório das partículas mais leves é maior do que a do outro tipo, caso isto não ocorresse ($\rho_1^R = \rho_2^R$, ver figura 4.4) este cruzamento não aconteceria, como será visto na próxima seção. Então esta não é uma configuração de interesse já que se muitas partículas não fossem “colocadas” no sistema próximo a um dos reservatórios, não ocorreria esta configuração de segregação.

Esta linha, $\gamma_{2c}(\gamma_1)$, separa um regime onde a dinâmica é (exponencialmente) rápida e o perfil estacionário é o de equilíbrio (que foi obtido com a minimização da energia livre), ver por exemplo a fig 4.1, e outro regime onde, para amplitudes de vibração mais baixas, a dinâmica é lenta e os perfis de equilíbrio e estacionários não mais coincidem. Uma vez que o sistema tenha entrado neste último regime, ele fica fora do equilíbrio e o perfil de densidade assintótico é lentamente atingido, semelhante ao caso do fenômeno de compactação. Deve-se notar que, assim como no caso monodisperso, a linha crítica entre estes dois regimes não depende dos expoentes ϕ_i , mas apenas das densidades críticas e dos reservatórios. Isto é razoável, já que os ϕ_i só alteram as mobilidades das partículas, enquanto que as densidades críticas determinam quando estas são nulas. Então os expoentes serão relevantes para a dinâmica enquanto que as densidades críticas o são para as propriedades estáticas do sistema em estudo.

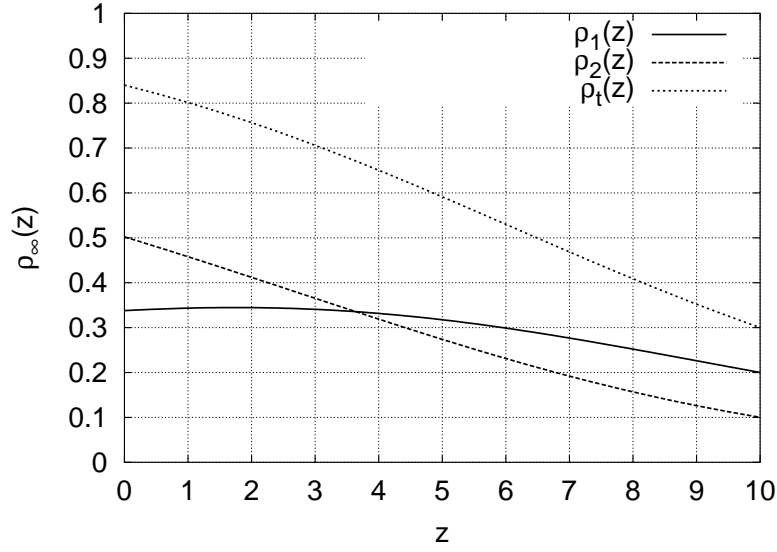


Figura 4.2: Perfis de densidade quando $\rho_1(0) + \rho_2(0) = \rho_c$. Isto ocorre quando para um dado γ_1 é escolhido um valor crítico para γ_2 . Os parâmetros do gráfico são $\gamma_1 = 0.2$ e $\gamma_{2c} \simeq 0.354$. apesar de haver um cruzamento dos perfis de densidade, este não é um fato relevante para o tipo de segregação que estamos interessados (ver discussão no texto).

Um caso particular, que simplifica as expressões obtidas, é a condição de que os dois tipos de partículas têm a mesma densidade no topo da caixa, $\rho_1^R = \rho_2^R = \rho_R$. Neste caso, as constantes μ_1 e μ_2 são

$$\mu_1 = \ln\left(\frac{1 - 2\rho_R}{\rho_R}\right) - \gamma_1 H \quad (4.16)$$

$$\mu_2 = \ln\left(\frac{1 - 2\rho_R}{\rho_R}\right) - \gamma_2 H \quad (4.17)$$

$$(4.18)$$

e os perfis de densidade

$$\rho_1(z) = \frac{1}{1 + e^{\gamma_1(z-H)} \left[\left(\frac{1-2\rho_R}{\rho_R}\right) + e^{\gamma_2(H-z)} \right]} \quad (4.19)$$

$$\rho_2(z) = \frac{1}{1 + e^{\gamma_2(z-H)} \left[\left(\frac{1-2\rho_R}{\rho_R}\right) + e^{\gamma_1(H-z)} \right]} \quad (4.20)$$

As figuras 4.4 e 4.5 são exemplos destes perfis. A figura 4.4 mostra que quando

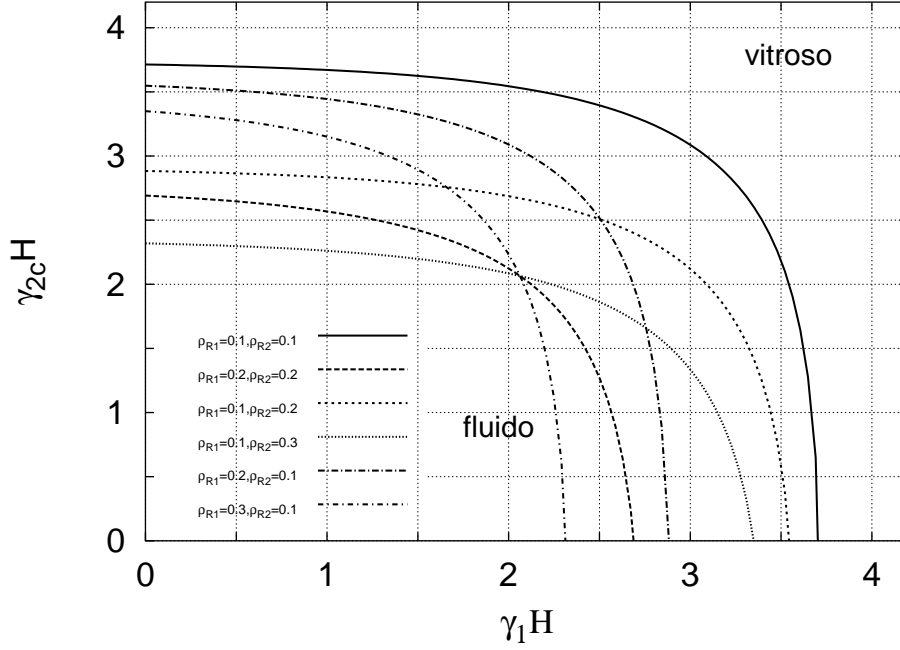


Figura 4.3: Diagrama de fases, γ_2 vs. γ_1 , mostrando a linha que separa as regiões de relaxação lenta (vitrosa) e rápida (fluida), para diferentes valores de $\rho_1^R \neq \rho_2^R$, as densidades dos reservatórios estão parametrizadas no gráfico, da Eq. (4.15).

as densidades dos reservatórios e os γ_i são iguais, os perfis das duas partículas coincidem. Este não é um fato muito interessante, a menos que se observe que quando os perfis são somados, é obtido o perfil do caso monodisperso, eq. (3.17). Este resultado é, na verdade, mais geral. A partir das equações estacionárias para a dinâmica, se multiplicarmos cada uma delas por ρ_i e as somarmos, obtemos que o perfil da sua soma é igual ao caso monodisperso (eq. 3.17). A fig. 4.5 mostra o caso que foi discutido anteriormente quando os reservatórios são idênticos e a partícula do tipo dois tem seu comprimento gravitacional inverso crítico.

A linha crítica que divide os regimes rápido e lento fica sendo

$$\gamma_{2c}(\gamma_1) = \frac{1}{H} \ln \left[\frac{(1 - 2\rho_R) \rho_c}{\rho_R (1 - \rho_c)} - e^{\gamma_1 H} \right] \quad (4.21)$$

e tem as mesmas propriedades que foram discutidas para a expressão (4.15).

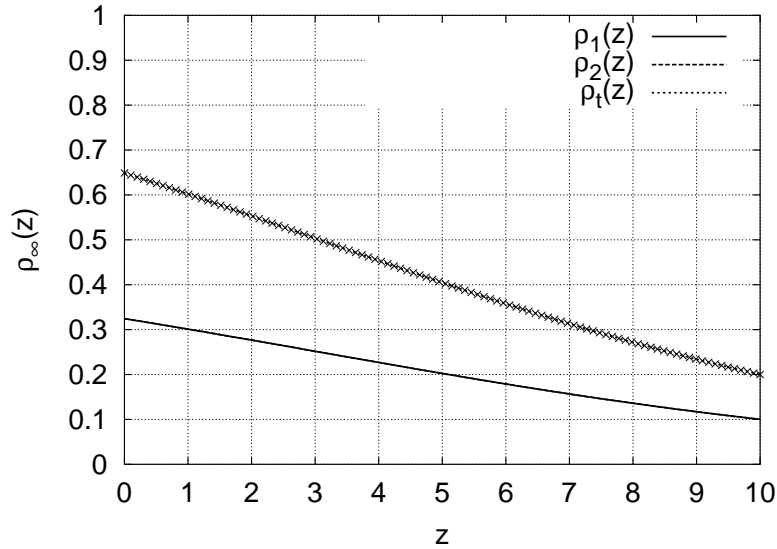


Figura 4.4: Perfis de densidade para $\gamma_1 = \gamma_2 = 0.2$ e $\rho_1^R = \rho_2^R = 0.1$. Os símbolos são o resultado da eq. (3.17) para o caso monodisperso. Pode-se perceber que a soma dos dois perfis é idêntica ao perfil do caso monodisperso.

4.3 Propriedades dinâmicas e Segregação

Esta seção estuda os resultados obtidos por meio da integração numérica do sistema de equações de difusão não lineares acopladas que descrevem o modelo, eqs. (4.7). O objetivo é obter propriedades dinâmicas do sistema, ao passo que já na seção anterior, o objetivo era o estudo das propriedades de equilíbrio.

Os estados estacionários obtidos com a solução numérica quando o sistema está na fase de baixas amplitudes de vibração, $\gamma_1 = \gamma_2 > \gamma_{2c}$, apresentam uma configuração de segregação onde as partículas maiores (ou mais vinculadas, fazendo analogia com o que foi dito na seção 2.3.3) estão localizadas na parte superior enquanto que as menores (menos vinculadas) preferem a parte inferior do sistema. Um exemplo deste perfil é mostrado na figura 4.7. É importante ressaltar que este efeito é puramente dinâmico, pois o mecanismo encontrado aqui para a segregação é baseado nas diferentes mobilidades das partículas (baseada nestas mobilidades, é que chamamos as partículas mais móveis de “pequenas” e as menos móveis de “grandes”). Este mecanismo é semelhante ao mecanismo de percolação visto na introdução, onde as partículas menores descem para o fundo do recipiente mais facilmente do que as maiores.

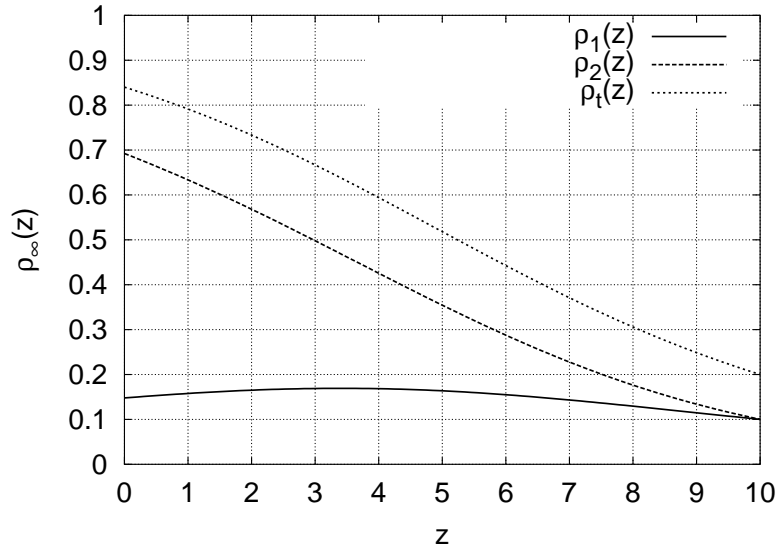


Figura 4.5: Perfis de densidade para $\gamma_1 = 0.2$, $\gamma_{2c} \approx 0.354$ e $\rho_1^R = \rho_2^R = 0.1$. Pode-se observar que diferentemente do caso com reservatórios diferentes (fig. 4.2) aqui não há o cruzamento dos perfis.

O perfil mostrado na fig. 4.7 parece apresentar três regiões distintas, ao invés das duas presentes no caso monodisperso (seção 3.3.2): uma com pequena inclinação (que aparentemente vai para um platô plano para $t \rightarrow \infty$) para valores baixos de z (parte inferior do sistema), uma parte decrescente para valores mais altos de z e, na região intermediária há a presença de uma estrutura mais complexa, onde um dos perfis diminui enquanto que o outro aumenta (região onde há o cruzamento dos perfis de densidade). Embora contra-intuitivo, este é o processo de segregação considerado “normal”.

Por outro lado, estes perfis são alterados quando a massa da partícula maior é aumentada, como mostra a fig. 4.8. As mesmas três regiões descritas na fig. 4.7, ainda estão presentes, mas um fato interessante a ser notado é que a altura do centro de massa do perfil de densidade das partículas maiores está abaixo do das menores. Isto indica um processo reverso de segregação, como o que foi encontrado em [8]. Portanto, alterando o valor da massa da partícula mais vinculada é possível fazer com que estas segreguem na parte inferior do sistema (como o ocorrido no caso da figura 4.8). O diagrama de fases, obtido para diferentes valores de γ_1 (mantendo-se γ_2 fixo) é mostrado na figura 4.9. Nesta figura é mostrado a diferença entre as alturas dos centros de massa dos perfis de densidades para as

diferentes partículas. O padrão de segregação normal acontece quando as partículas mais vinculadas, no caso as partículas do tipo 1, encontram-se na porção superior do sistema ($\Delta h = h_{cm}^1 - h_{cm}^2 > 0$). Pode-se notar que para $\gamma_1/\gamma_2 \approx 4$ o valor de Δh muda de sinal, indicando que agora o centro de massa do perfil das partículas do tipo 2 está mais acima, ou seja, as partícula menores (menos vinculadas) estão na parte superior do sistema.

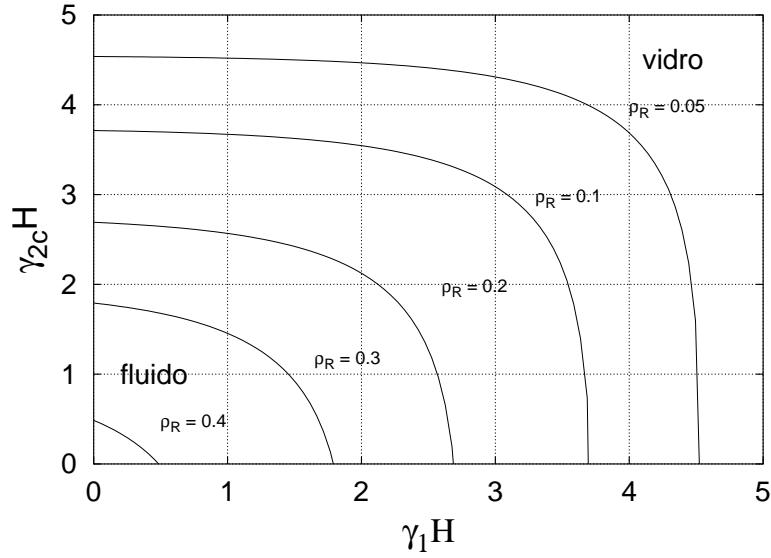


Figura 4.6: Diagrama de fases, γ_2 vs. γ_1 , mostrando a linha que separa as regiões de relaxação lenta (vitrosa) e rápida (fluida), onde $\rho_1^R = \rho_2^R = \rho_R$ é parametrizado, da Eq. 4.21.

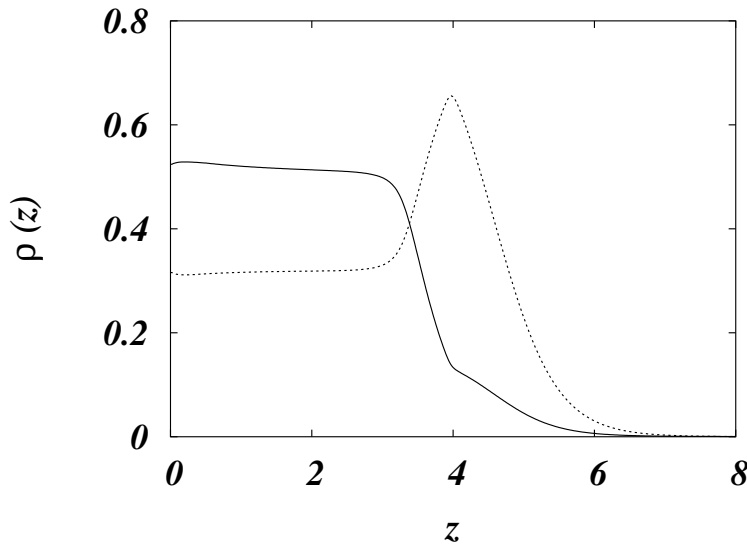


Figura 4.7: Perfil para tempos longos no caso onde $\rho_1^c = \rho_2^c = \rho_c$, mas $\phi_1 \neq \phi_2$. Os demais parâmetros são $H = 10$, $\rho_c = 0.84$, $\phi_1 = 4$, $\phi_2 = 3$ e $\gamma_1 = \gamma_2 = 2.302$. Pode-se observar na figura que o sistema apresenta uma configuração de segregação *normal*, onde as partículas *maiores* (linha tracejada) estão na parte *superior* do sistema. Neste caso também vale que a soma dos perfis é igual ao obtido no caso monodisperso (eq. 3.17). Da ref. [40].

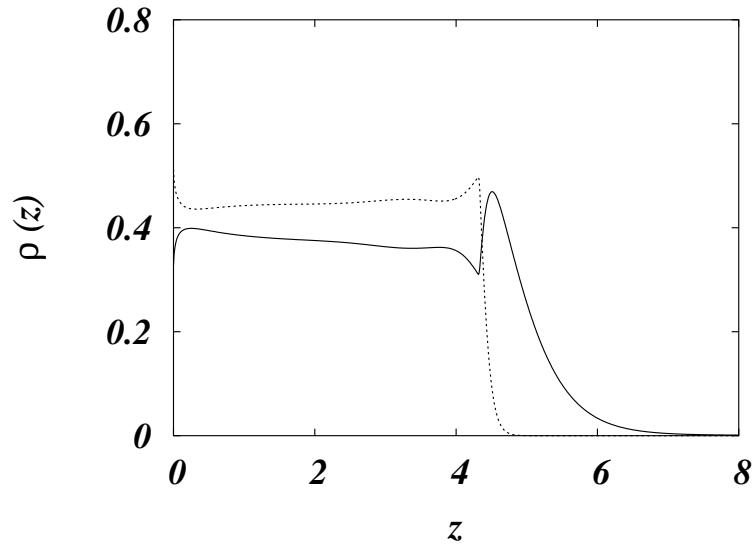


Figura 4.8: Perfil para tempos longos no caso onde os parâmetros do sistema são os mesmos da fig. 4.7, mas com a diferença que $\gamma_1 = 6\gamma_2 = 13.812$. Pode-se observar nesta figura que o sistema apresenta uma configuração de segregação *reversa*, oposta a da fig 4.7, onde as partículas *maiores* (linha tracejada) estão na parte *inferior* do sistema. Da ref. [40].

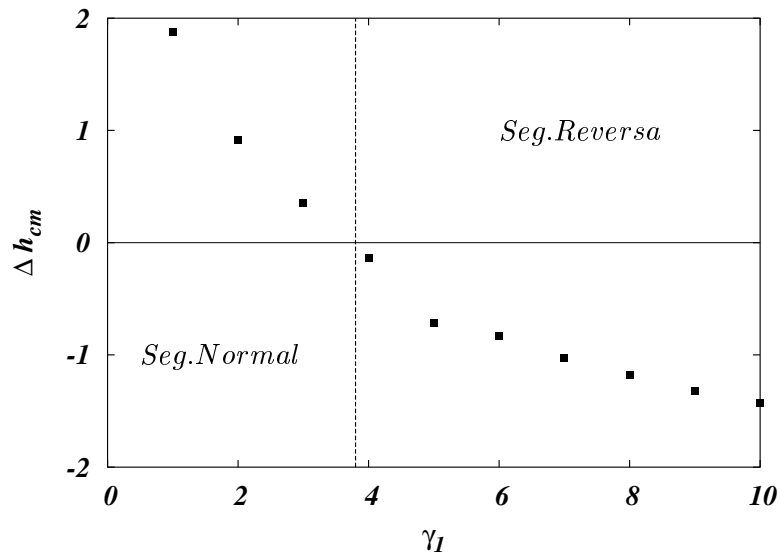


Figura 4.9: Diferença entre as alturas dos centros de massa das duas espécies de partículas, $\Delta h = h_{cm}^1 - h_{cm}^2$, contra γ_1 (medido em unidades de γ_2) onde $\gamma_2 = 2.302$ é mantido fixo. Os demais parâmetros são os mesmos da figura 4.7. Da ref. [40].

Capítulo 5

Conclusões

As várias semelhanças entre meios granulares e sistemas vítreos (relaxação lenta, ciclos reversíveis-irreversíveis, efeitos de memória, aging, etc.), fizeram com que modelos destes últimos fossem usado na tentativa de descrição dos primeiros [14, 17, 18, 19, 20, 21, 22].

Em particular, apresentamos (cap 2) algumas propriedades estáticas e dinâmicas do modelo de Kob e Andersen [16]. O ingrediente chave destes modelos é a restrição do volume livre implementada através de um vínculo cinético. As partículas do sistema são não interagentes, mas respeitam a condição de repulsão de carço duro. Isto faz com que a termodinâmica do sistema seja trivial e que todos os aspectos interessantes sejam puramente dinâmicos. No caso homogêneo (isto é, sem gravidade) e com um número fixo de partículas, pode-se estudar a difusividade em função da densidade do sistema. Esta se anula como uma lei de potência à medida que a densidade se aproxima de um valor crítico, ρ_c , de acordo com as predições teóricas [24]. O modelo KA pode ser generalizado de forma a incluir o campo gravitacional [14], também bem descrevendo as propriedades de compactação de um meio granular. Os resultados estão de acordo com a lei de compactação logarítmica proposta na ref. [3] a partir de dados obtidos experimentalmente. Além disso, quando há dois tipos de partículas no sistema (com a mesma massa e vínculos cinéticos diferentes) a diferença de mobilidade entre estas faz com que o sistema apresente o fenômeno de segregação, onde as partículas maiores (mais vinculadas) estão na parte superior do sistema, enquanto que as menores (menos vinculadas) preferem a porção inferior.

A difusividade, como função da densidade, serve de ingrediente para uma

equação de transporte macroscópica (cap. 3), permitindo a predição da localização específica da transição de *jamming* e a análise do comportamento do sistema na sua vizinhança. Esta equação foi obtida usando-se a aproximação de densidade local e a evolução temporal da densidade de partículas no gás de rede na presença do campo gravitacional (e também na sua ausência) é completamente controlada pela mobilidade das partículas no modelo correspondente sem gravidade. Os resultados indicam um bom acordo entre os perfis obtidos com as simulações e os obtidos analiticamente. Também foi mostrado que para uma mobilidade do tipo lei de potência, a densidade do *bulk* relaxa também como uma lei de potência. Por outro lado, quando a mobilidade segue uma lei do tipo Vogel-Fulcher, é encontrada uma compactação logaritmicamente lenta. Devido à janela de tempo finita, os dados obtidos com a simulação de Monte Carlo [14], bem como os experimentos [3], são consistentes tanto com a relaxação do tipo lei de potência quanto com a do tipo logarítmica.

Por fim, baseados nos resultados precedentes, o modelo foi generalizado para considerar um gás de rede composto de dois tipos de partículas. A partir do funcional da energia livre de Helmholtz, obteve-se um sistema de equações de difusão não lineares acopladas, que, quando integrado numericamente, bem descreve os fenômenos de segregação normal e reversa em um sistema granular agitado verticalmente. O mecanismo de segregação estudado é puramente dinâmico e baseado na diferença entre as mobilidades das partículas. Este mecanismo é similar ao de percolação [5], visto na introdução, onde as partículas menores, sendo mais móveis, tem uma facilidade maior para descer do que as maiores (segregação normal). Foi mostrado que quando a massa das partículas maiores é aumentada, ocorre o fenômeno inverso, no qual estas se apresentam na parte inferior, o que está de acordo com o diagrama de fase proposto na ref. [8].

A abordagem analítica desenvolvida neste trabalho apresenta algumas limitações. Entre as propriedades vistas na simulação que não são devidamente descritas pela teoria, estão: existência de uma camada mais densa entre o *bulk* e a interface e as oscilações dependentes do estado inicial na parte inferior do sistema. Isto pode ser uma consequência da aproximação de densidade local que foi utilizada para a mobilidade. Uma aproximação do tipo densidade ponderada pode ser capaz de dar conta destes aspectos.

Em sistemas reais que são vibrados verticalmente, a energia é injetada na

parte inferior do sistema, enquanto que no nosso caso, ela é recebida de uma forma análoga a um banho térmico. Nos sistemas reais, esta energia é dissipada devido às colisões inelásticas entre as partículas à medida que o seu fluxo sobe. Então estabelece-se um gradiente de temperatura no sistema. Entretanto, em sistemas granulares densos as frustrações geométricas são muito mais importantes do que a dissipação de energia, o que permite reproduzir resultados de compactação e segregação simplesmente ignorando os mecanismos de dissipação e injeção de energia no sistema.

Alguns pontos do trabalho ainda precisam ser explorados, como por exemplo, a obtenção do diagrama de fase para o caso onde o sistema é fechado. Além disso, é importante determinar qual o parâmetro que controla a natureza da segregação (reversa ou normal). Resultados preliminares indicam que não é simplesmente a razão entre os γ_i . É também necessário que se explore mais a dinâmica da segregação, por exemplo, determinando os expoentes com os quais as densidade atingem seus valores assintóticos nas diferentes regiões do sistema (ver fig. 4.7) e do espaço de fase.

É importante ressaltar que existem outro modos de diferenciar os dois tipos de partículas no nosso modelo. Uma possibilidade é usando as densidades críticas diferentes, apesar das complicações numéricas envolvidas. Neste ponto é interessante realizar uma série de simulações detalhadas com o modelo KA com dois tipos de partículas, no caso sem gravidade, para a obtenção de uma forma mais precisa para as mobilidades e com isto comparar os métodos aqui desenvolvidos com os resultados de simulação no caso onde a gravidade está presente.

Experimentos recentes [41] mostram que a presença do fenômeno de segregação reversa é inibido quando a altura de preenchimento do recipiente é muito alta. Por outro lado, o diagrama de fase proposto por Hong et al [8] não depende desta altura de preenchimento e uma análise do que acontece nestas circunstâncias no modelo aqui descrito seria interessante.

Outro ponto interessante é obtenção de um funcional de energia livre de Helmholtz que leve em conta o tamanho das partículas ao invés de considerar que estas ocupam apenas um sítio da rede.

Como conclusão, a equação não linear de difusão e os modelos cineticamente vinculados, apesar de sua simplicidade, parecem capturar os principais aspectos da dinâmica de materiais granulares densos e com isto, provêem ferramentas de

trabalho nas quais o fenômeno da relaxação lenta pode ser entendido.

Apêndice A

Dinâmica da compactação

A.1 Coeficiente de difusão do tipo lei de potência

A equação de difusão não linear que governa a dinâmica do sistema é

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\Gamma(\rho)}{1-\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} + \gamma \Gamma(\rho) \rho \right] \quad (\text{A.1})$$

onde o coeficiente de difusão é dado pela lei de potência

$$\Gamma(\rho) = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_c} \right)^\phi. \quad (\text{A.2})$$

Fazemos a seguinte troca de variáveis

$$\Delta(z, t) = 1 - \frac{\rho(z, t)}{\rho_c} \quad (\text{A.3})$$

e, com isto,

$$\rho = \rho_c - \rho_c \Delta \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial z} = -\frac{1}{\rho_c} \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_c} \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (\text{A.6})$$

$$\Gamma(\rho) = \Delta^\phi(z, t) \quad (\text{A.7})$$

substituindo estas expressões na equação de difusão, obtemos

$$\begin{aligned}
-\rho_c \frac{\partial \Delta}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\Delta^\phi}{1-\rho} \left(-\rho_c \frac{\partial \Delta}{\partial z} \right) + \gamma \Delta^\phi \rho \right] \\
-\rho_c \frac{\partial \Delta}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\Delta^\phi}{1+\rho_c \Delta - \rho_c} \left(-\rho_c \frac{\partial \Delta}{\partial z} \right) + \gamma \Delta^\phi (\rho_c \Delta - \rho_c) \right] \\
\frac{\partial \Delta}{\partial t} &\simeq \frac{\partial}{\partial z} \left[\mathcal{O} \left(\Delta^\phi \frac{\partial \Delta}{\partial z} \right) + \mathcal{O} \left(\Delta^{\phi+1} \frac{\partial \Delta}{\partial z} \right) + \mathcal{O} (\Delta^{\phi+1}) + \mathcal{O} (\Delta^\phi) \right]
\end{aligned}$$

onde foi usado que

$$\frac{1}{1-\rho} = \frac{1}{1-\rho_c + \rho_c \Delta} \quad (\text{A.8})$$

$$= \frac{1}{1-\rho_c} \frac{1}{1 + \frac{\rho_c \Delta}{1-\rho_c}} \quad (\text{A.9})$$

$$= \frac{1}{1-\rho_c} \left(1 - \frac{\rho_c \Delta}{1-\rho_c} \right) \quad (\text{A.10})$$

Ficando apenas com os termos de menor ordem em Δ , $\mathcal{O}(\Delta^\phi)$,

$$-\rho_c \frac{\partial \Delta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} [\gamma \rho_c \Delta^\phi] \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial t} = -\gamma \frac{\partial}{\partial z} [\Delta^\phi] \quad (\text{A.12})$$

Usando a solução de escala proposta no cap. 3

$$\Delta(z, t) = f \left(\frac{z}{t^\alpha} \right) \quad (\text{A.13})$$

com $u = \frac{z}{t^\alpha}$ e substituindo na eq. (A.12)

$$-\alpha f'(u) \frac{z}{t^{\alpha+1}} = -\gamma \phi f^{\phi-1}(u) f'(u) \frac{1}{t^\alpha} \quad (\text{A.14})$$

$$-\alpha \frac{z}{t^{\alpha+1}} = -\gamma \phi f^{\phi-1}(u) \frac{1}{t^\alpha} \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{\alpha z}{\gamma \phi t} = f^{\phi-1} \left(\frac{z}{t^\alpha} \right). \quad (\text{A.16})$$

Se $\alpha = 1$, a relação acima é satisfeita

$$f\left(\frac{z}{t}\right) = \left(\frac{1}{\gamma\phi}\right)^{\frac{1}{\phi-1}} \left(\frac{z}{t}\right)^{\frac{1}{\phi-1}} \quad (\text{A.17})$$

E retornando à expressão com as densidades

$$\rho = \rho_c - \rho_c \Delta(z, t) \quad (\text{A.18})$$

$$\rho(z, t) = \rho_c - \rho_c \left(\frac{1}{\gamma\phi}\right)^{\frac{1}{\phi-1}} \left(\frac{z}{t}\right)^{\frac{1}{\phi-1}} \quad (\text{A.19})$$

A.2 Coeficiente de difusão do tipo lei de Vogel-Fulcher

Para um coeficiente de difusão do tipo

$$\Gamma(\rho) = e^{-\frac{a}{\rho_c - \rho}}, \quad (\text{A.20})$$

obtém-se

$$\Delta(z, t) = 1 - \frac{\rho(z, t)}{\rho_c} \quad (\text{A.21})$$

$$\Gamma(\rho) = \exp\left(-\frac{a}{\rho_c} \frac{1}{1 - \frac{\rho}{\rho_c}}\right) \quad (\text{A.22})$$

$$\Gamma(\rho) = \exp\left(-\frac{a}{\rho_c \Delta}\right) \quad (\text{A.23})$$

$$\rho = \rho_c - \rho_c \Delta. \quad (\text{A.24})$$

Como na seção anterior:

$$-\rho_c \frac{\partial \Delta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{e^{-\frac{a}{\rho_c \Delta}}}{1 - \rho} \left(-\rho_c \frac{\partial \Delta}{\partial z} \right) + \gamma e^{-\frac{a}{\rho_c \Delta}} \rho \right] \quad (\text{A.25})$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial t} \simeq \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{e^{-\frac{a}{\rho_c \Delta}}}{1 - \rho_c} \left(1 - \frac{\rho_c \Delta}{1 - \rho_c} \right) \left(\frac{\partial \Delta}{\partial z} \right) - \gamma e^{-\frac{a}{\rho_c \Delta}} \rho_c (1 - \Delta) \right] \quad (\text{A.26})$$

mantendo apenas os termos de ordem Δ e desconsiderando os termos proporcionais à derivada $\partial\Delta/\partial z$

$$\frac{\partial\Delta}{\partial t} = -\gamma \frac{\partial}{\partial z} \left[\exp\left(-\frac{a}{\rho_c \Delta}\right) \right] \quad (\text{A.27})$$

$$= -\gamma \frac{\partial}{\partial z} \left[\exp\left(-\frac{b}{\Delta}\right) \right] \quad (\text{A.28})$$

onde $b = a/\rho_c$. Usando novamente uma função de escala do tipo

$$\Delta(z, t) = f\left(\frac{z}{t^\alpha}\right) \quad (\text{A.29})$$

e substituindo na equação acima

$$-\alpha f' \frac{z}{t^{\alpha+1}} = -\gamma \frac{\partial}{\partial z} \left[e^{-\frac{b}{f}} \right] \quad (\text{A.30})$$

$$= -\gamma e^{-\frac{b}{f}} \left(\frac{b}{f^2}\right) f' \frac{1}{t^\alpha} \quad (\text{A.31})$$

$$\alpha \frac{z}{t} = \gamma e^{-\frac{b}{f}} \frac{b}{f^2}. \quad (\text{A.32})$$

Para que este resultado seja uma função da razão z/t^α , α deve ser igual à 1. Ou seja:

$$\frac{z}{t} = \gamma \frac{b}{f^2} e^{-\frac{b}{f}} \quad (\text{A.33})$$

$$\ln\left(\frac{z}{t}\right) = \ln \gamma + \ln b - 2 \ln f - \frac{b}{f} \quad (\text{A.34})$$

em primeira ordem, fico apenas com o último termo,

$$\Delta = -\frac{b}{\ln\left(\frac{z}{t}\right)} \quad (\text{A.35})$$

reescrevendo em termos da densidade e substituindo b , obtenho a lei de compactação logarítmica

$$\rho = \rho_c + \frac{\rho_c b}{\ln\left(\frac{z}{t}\right)} \quad (\text{A.36})$$

$$\rho = \rho_c - \frac{a}{\ln\left(\frac{t}{z}\right)}. \quad (\text{A.37})$$

Referências Bibliográficas

- [1] DURAN, J. *Sands, Powders, and Grains*. New York: Springer-Verlag, 2000.
- [2] CHAIKIN, P. Thermodynamics and hydrodynamics of hard spheres: the role of gravity. In: . Editors M. E. Cates; M. R. Evans. Bristol: IoP, c2000. p. 315–348.
- [3] KNIGHT, J. B.; FANDRICH, C. G.; LAU, C. N.; JAEGER, H. M.; NAGEL, S. R. Density relaxation in a vibrated granular material. *Phys. Rev. E*, v. 51, n. 5, p. 3957–3962, 1995.
- [4] NOWAK, E. R.; KNIGHT, J. B.; BEN-NAIM, E.; ; JAEGER, H. M.; NAGEL, S. R. *Phys. Rev. E*, v. 57, p. 1971, 1998.
- [5] DURAN, J.; RAJCHENBACH, J.; CLÉMENT, E. Arching Effect Model for Particle Size Segregation. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 70, n. 16, p. 2431–2434, Apr. 1993.
- [6] DURAN, J.; MAZOZI, T.; CLÉMENT, E.; RAJCHENBACH, J. Size segregation in a two-dimensional sandpile: Convection and arching effects. *Physical Review E*, v. 50, n. 6, p. 5138–5141, Dec. 1994.
- [7] KNIGHT, J. B.; JAEGER, H. M.; NAGEL, S. R. Vibration-induced size separation in granular media: The convection connection. *Phys. Rev. Lett.*, v. 70, n. 24, p. 3728–3731, 1993.
- [8] HONG, D. C.; QUINN, P. V.; LUDING, S. Reverse Brazil Nut Problem: Competition between Percolation and Condensation. *Phys. Rev. Lett.*, v. 86, n. 15, p. 3423, Apr. 2001.

- [9] WALLISER, H. Comment on “Reverse Brazil Nut Problem: Competition between Percolation and Condensation”. *Phys. Rev. Lett.*, v. 89, n. 18, p. 189603, Oct. 2002.
- [10] CANUL-CHAY, G. A.; BELMONT, P. A.; NAHMAD-MOLINARI, Y.; RUIZ-SUÁREZ, J. C. Does the Reverse Brazil Nut Problem Exist? *Phys. Rev. Lett.*, v. 89, n. 18, p. 189601, Oct. 2002.
- [11] RISTOW, G. *Pattern Formation in Granular Materials*. New York: Springer-Verlag, 2000.
- [12] STRUIK, L. C. E. *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*. Amsterdam: Elsevier, 1978.
- [13] EDWARDS, S. F. *Disorder in condensed matter physics*. Oxford: Clarendon, 1991.
- [14] SELKITTO, M.; ARENZON, J. J. Free-volume kinetic models of granular matter. *Phys. Rev. E*, v. 62, p. 7793–7796, 2000.
- [15] ARENZON, J. J.; LEVIN, Y.; SELKITTO, M. Slow dynamics under gravity: a nonlinear diffusion model. cond-mat/0301454, 2003.
- [16] KOB, W.; ANDERSEN, H. C. Kinetic lattice-gas model of cage effects in high-density liquids and a test of mode-coupling theory of ideal-glass transition. *Physical Review E*, v. 48, n. 6, p. 4364–4377, Dec. 1993.
- [17] NICODEMI, M.; CONIGLIO, A.; HERRMANN, H. J. Frustration and slow dynamics of granular packings. *Phys. Rev. E*, v. 55, p. 3962, 1997.
- [18] BREY, J. J.; PRADOS, A.; SÁNCHEZ-REY, B. Thermodynamic description in a simple model for granular compaction. *Physica A*, Amsterdam, v. 275, p. 310–324, 2000. 310.pdf.
- [19] BARRAT, A.; LORETO, V. *J. Phys. A*, v. 33, p. 4401, 2000.
- [20] PHILIPPE, P.; BIDEAU, D. Numerical model for granular compaction under vertical tapping. *Phys. Rev. E*, v. 63, p. 051304, 2001.

- [21] BERG, J.; MEHTA, A. On random graphs and the statistical mechanics of granular matter. *Europhys. Lett.*, v. 56, n. 6, p. 784–790, 2001.
- [22] FUSCO, C.; FASOLINO, A.; GALLO, P.; PETRI, A.; ROVERE, M. A microscopic two-dimensional lattice model of dimer granular compaction with friction. *Phys. Rev. E*, v. 66, p. 031301, 2002.
- [23] SELLITTO, M. Canonical variations on the Kob-Andersen model. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 14, p. 1455–1472, 7 Feb. 2002.
- [24] GÖTZE, W.; SJÖGREN, L. *Rep. Prog. Phys.*, v. 55, p. 241, 1992.
- [25] CHANDLER, D. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. New York: Oxford University Press, 1987.
- [26] TOKUYAMA, M.; OPPENHEIM, I. *Physica A*, Amsterdam, v. 216, p. 85, 1995.
- [27] VAN MEGEN, W.; MORTENSEN, T. C.; WILLIAMS, S. R.; MÜLLER, J. *Phys. Rev. E*, v. 58, p. 6073–6085, 1998.
- [28] IMPARATO, A.; PELITI, L. Universal and nonuniversal properties of a lattice gas model with kinetic constraint. *Physics Letters A*, Amsterdam, v. 269, p. 154–157, Mar. 2000.
- [29] LEVIN, Y.; ARENZON, J. J.; SELLITTO, M. Aging dynamics and density relaxation in kinetic lattice gases under gravity. *Europhys. Lett.*, v. 55, p. 767, 2001.
- [30] BOUCHAUD, J.-P. Aging in glassy systems: new experiments, simple models, and open questions. In: . Editors M. E. Cates; M. R. Evans. Bristol: IoP, c2000.
- [31] PELITI, L.; SELLITTO, M. *J. Phys. IV France*, v. 8, 1998.
- [32] NEWMAN, M. E. J.; BARKEMA, G. T. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. New York: Oxford University Press, 1999.
- [33] HEAD, D. A. Phenomenological glass model for vibratory granular compaction. *Phys. Rev. E*, v. 62, n. 2, p. 2439–2449, Aug. 2000.

- [34] ROSATO, A. D.; STRANDBURG, K. J.; PRINZ, F.; SWENDSEN, R. H. Why the Brazil nuts are on top: Size segregation of particulate matter by shaking. *Phys. Rev. Lett.*, v. 58, n. 10, p. 1038, 1987.
- [35] WILLIAMS, J. C. The segregation of particulate materials: A review. *Powder Technol.*, v. 15, p. 245, 1976.
- [36] SHINBROT, T.; MUZZIO, F. J. Reverse buoyancy in shaken granular beds. *Phys. Rev. Lett.*, v. 81, n. 20, p. 4365–4368, November 1998.
- [37] LEVIN, Y. Crystallization of hard spheres under gravity. *Physica A*, Amsterdam, v. 287, p. 100, 2000.
- [38] D'ANNA, G.; GREMAUD, G. The jamming route to the glass state in weakly perturbed granular media. *Nature*, London, v. 413, p. 407–409, 2001.
- [39] BOUTREUX, T.; DE GENNES, P.-G. Compaction of granular mixtures: a free volume model. *Physica A*, Amsterdam, v. 244, p. 59–67, 1997.
- [40] FERNANDES, H. C. M.; ARENZON, J. J.; LEVIN, Y.; SELKITTO, M. A nonlinear diffusion model for granular segregation. *Submetido ao Physica A*, 2003.
- [41] BREU, A. P. J.; ENSNER, H.-M.; KRUELLE, C. A.; REHBERG, I. Reversing the brazil-nut effect: Competition between percolation and condensation. *Phys. Rev. Lett.*, v. 90, p. 014302, 2003.