

Estudios Numéricos de Modelos para líquidos sobreenfriados

Alejandro Seif^{1,2,3}, Daniel A. Martín¹, Tomas S. Grigera^{1,2,3}

¹Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas, La Plata, Argentina

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

³Departamento de Física, Universidad Nacional de La Plata, Argentina

Objeto de estudio: el Líquido Sobreenfriado

Un líquido sobreenfriado es un material en estado líquido a pesar de estar debajo de la temperatura de fusión. Si seguimos bajando su temperatura, nos acercamos al estado vítreo: su viscosidad se vuelve muy alta al punto de poder ser considerado un sólido amorfo (distinto del cristal). Líquidos distintos entre sí presentan una fenomenología similar: se trata de fenómenos cooperativos (de muchas partículas) que son relativamente independientes de los detalles del material. El vidrio es un estado fuera del equilibrio, que sufre *envejecimiento*: Las medida de algunos observables depende no solo del intervalo de medición, sino del momento en que se realiza la medida.

Objetivos

- ▶ Analizar el comportamiento dinámico y propiedades termodinámicas de los líquidos sobreenfriados.
 - ▶ Diversos modelos que reproducen fenomenología de los líquidos
 - ▶ Pueden ser estudiados numéricamente en equilibrio a temperaturas lo mas bajas posibles
- ▶ Reproducir gran parte de la fenomenología de líquidos sobreenfriados próximos a la transición vítrea mediante un modelo mínimo.
 - ▶ Relajación en dos pasos
 - ▶ Relajación no exponencial
 - ▶ Crecimiento súper Arrhenius de los tiempos de relajación
- ▶ Calcular distintas longitudes (espaciales) de correlación en modelos sencillos.
 - ▶ Comparar posiciones a distintos tiempos
 - ▶ Calcular susceptibilidades (C_v , Polarizabilidad P)
 - ▶ Condiciones de borde no triviales

Recorriendo el Espacio de Configuraciones

Estudiamos sistemas de muchas partículas y por lo tanto, muchos grados de libertad. Mediante simulaciones estocásticas, recorreremos el espacio de configuraciones de sistema. Dado que el tiempo que demora recorrer todos las configuraciones tiende infinito para un sistema macroscópico, vamos visitando distintas configuraciones con una probabilidad dada por su peso de Boltzmann. Usar el método de Monte Carlo nos permite recorrer los puntos mas relevantes del espacio de configuraciones, que son los que esencialmente representan al sistema real.

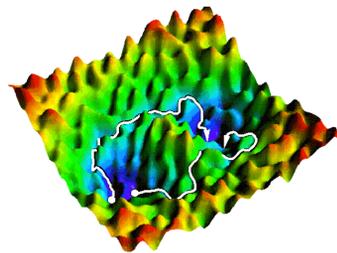


Figura 1. Dos trayectorias en un espacio de configuraciones bidimensional. El eje z está asociado con la probabilidad de encontrar al sistema en esa configuración.

Fenomenología de Vidrios

Relajación en dos pasos

La relajación en dos pasos es una característica típica precursora de la transición vítrea.

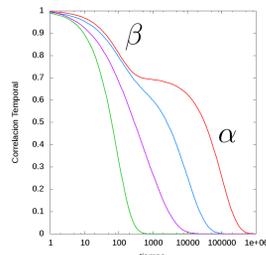


Figura 2. Para una función de Correlación se observa que a medida que nos aproximamos a la transición vítrea, la relajación se produce en 2 pasos separados por una meseta.

Entropía del Sistema

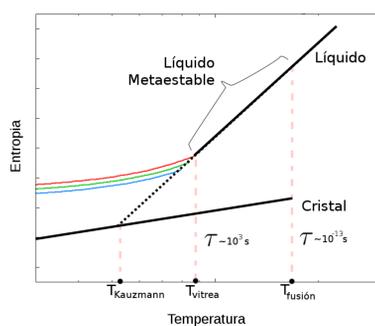


Figura 3. Se observan los distintos estados de la materia según la temperatura de sistema. Nótese el incremento en los tiempos de relajación τ_R a medida que baja la temperatura del líquido sobreenfriado.

PCTCC : Un Modelo Mínimo

Hemos utilizado el modelo propuesto por Pica Ciamarra Tarzia de Candia y Coniglio. Se trata de un "toy model", dado que consiste de un retículo tridimensional con sitios que pueden ser ocupados por objetos cuya única propiedad es que apuntan hacia uno de sus vecinos inmediatos. La única regla del modelo es que los objetos solo pueden apuntar hacia vecinos vacíos. Trabajando en una dinámica Canónica/Gran Canónica, en la que se permite la Roto+Traslación. Solo con estas reglas, ya podemos recuperar gran parte de la fenomenología de los sistemas vítreos.

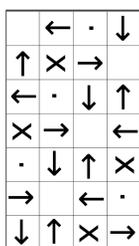


Figura 5. Representación bidimensional del retículo.

Monte Carlo Cinético

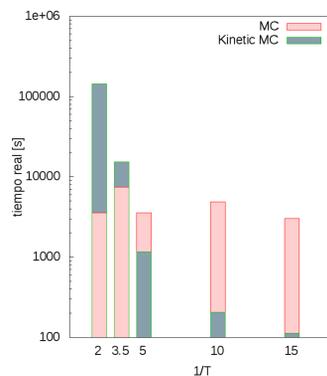


Figura 6. Se observa el crecimiento exponencial de la eficiencia de la simulación al utilizar KMC para temperaturas por debajo de T_f .

Para sistemas de alta densidad (o baja temperatura), la simulación Monte Carlo se encuentra prácticamente bloqueada, entonces la mayoría de las propuestas de movidas son rechazadas, provocando que los tiempos de simulación sean extremadamente lentos. Para sortear esta dificultad, la simulación fue realizada utilizando un algoritmo de Monte Carlo Cinético (KMC). KMC realiza una lista de todas las movidas posibles para el estado del sistema. Luego elige una al azar y la efectúa. Finalmente incrementa el tiempo de manera inversa a la probabilidad de realizar una movida cualquiera permitida. Esto significa que a medida que el sistema mas se bloquea, mas rápidamente se computa la simulación KMC.

Resultados del Modelo Discreto PCTCC

Estudiando el modelo PCTCC, pudimos recuperar gran parte de la fenomenología de sistemas vítreos. Estos son algunos resultados:

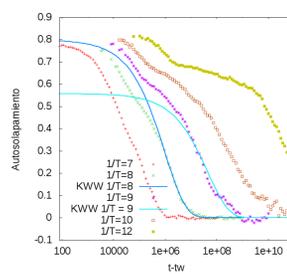


Figura 7. Observamos la relajación en dos pasos en función del tiempo a medida que disminuimos la temperatura del sistema en una medida de correlación de autosolapamiento de partículas. A medida que bajamos la temperatura, el sistema comienza a presentar una meseta en la que la correlación casi no disminuye, representando una especie de jaula para la configuración en la que el sistema se encuentra atrapado.

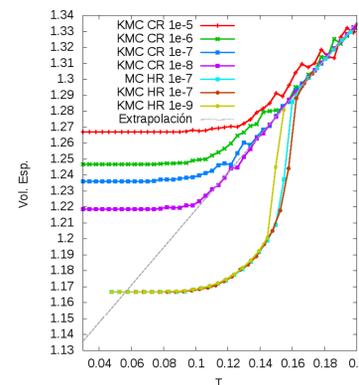


Figura 8. Observamos que para distintas tasas de enfriamiento/calentamiento el sistema se mantiene en un régimen metaestable.

Sin embargo, el modelo PCTCC fracasa en la reproducción del ageing, dado que si bien presenta el fenómeno, los exponentes asociados calculados difieren de los hallados por otros autores.

Estudio de Cavidades

Modelo sencillo: mezcla de esferas blandas

(mitad con radio σ_1 y mitad con radio $\sigma_2 = 1,2\sigma_1$), en 3 dimensiones, sin usar retículo. Interactuando mediante potencial repulsivo:

$$V_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)^{12} / r_{ij}^{12} \quad (1)$$

Siendo r_{ij} la distancia entre la partícula i y la j . Para detectar una longitud creciente de correlación, se 'fijan' partículas en posiciones de equilibrio fuera de una esfera y se miden distintas cantidades como C_v , correlación entre posiciones a dos tiempos, etcétera.

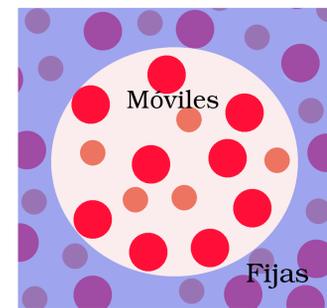


Figura 9. Esquema de la cavidad formada por partículas fijas en el exterior y móviles en el interior.

Resultados del Estudio de Cavidades

Estudiando un modelo en el continuo con cavidades, se calculo el calor específico C_v y la correlación de overlap q , que esencialmente es una comparación entre las posiciones de las partículas a 2 tiempos distintos. Estos son algunos resultados:

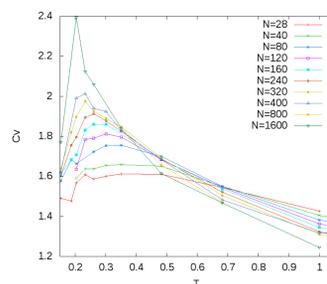


Figura 10. Calor específico C_v en función de la temperatura T para distintos tamaños de sistemas (N es el número de partículas en la cavidad).

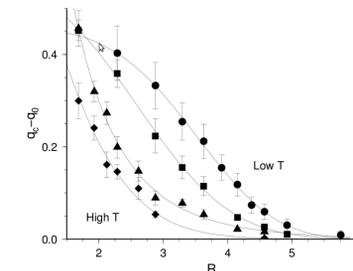


Figura 11. Medida de Overlap q para distintas temperaturas, en función del radio R de la cavidad ¹.

¹Imagen extraída de: G. Biroli, J.P. Bouchaud, A. Cavagna, T.S. Grigera, y P. Verrocchio, Nature Phys. 4, 771 (2008).