

Estudio numérico de la  
fenomenología del modelo de  
líquidos de Pica  
Ciamarra-Tarzia-de  
Candia-Coniglio

Trabajo de Diploma - Licenciatura en Física

Alejandro Seif

Director: Dr. Tomas S. Grigera



Universidad Nacional de La Plata  
Departamento de Física  
Marzo 2013

## *Resumen*

Dado las recientes propuestas teoricas que conectan el comportamiento dinámico de los líquidos sobreenfriados con sus propiedades termodinámicas (en particular el crecimiento del tiempo de relajación con la disminución de entropía), resulta de interés contar con modelos mínimos, que reproduzcan la fenomenología de los líquidos sobreenfriados y que a la vez puedan ser estudiados numericamente en equilibrio a temperaturas lo mas bajas posible.

En el presente trabajo estudiamos el modelo propuesto Pica Ciamarra-Tarzia-de Candia-Coniglio como candidato para tal modelo minimo. Realizamos una comparación entre simulaciones Monte Carlo y Monte Carlo Cineticas, encontrando que estas ultimas resultan ordenes de magnitud mas eficientes para sistemas por temperaturas por debajo del punto de fusión.

Hemos estudiado el comportamiento de la densidad, la formación de cristales y las funciones de correlación temporal en función del tiempo y la temperatura. El modelo logra reproducir gran parte de la fenomenología de líquidos sobreenfriados próximos a la transición vítrea, en particular la relajación en dos pasos, relajacion no exponencial y el crecimiento super Arrhenius de los tiempos de relajación.

Encontramos sin embargo que el modelo presenta dos limitaciones: por un lado, un estudio de la formación de cristales nos permite estimar un limite de metaestabilidad (espinodal cinética) para un valor de  $1/T \simeq 12$  (comparado con una temperatura de Kauzmann de alrededor de  $1/25$ ). Esto implica que no es posible estudiar el líquido en equilibrio por debajo de esta temperatura. Por otro lado, un estudio del envejecimiento en las funciones de correlación temporal muestra que si bien el fenomeno esta presente en el modelo, no obedece las leyes de escala observadas experimentalmente.

## *Agradecimientos*

A la Comisión de Investigaciones Científicas, por financiar este plan de investigación con una beca de Entrenamiento para Alumnos Universitarios. Me vino bárbaro.

A los miembros del jurado, por aceptar el compromiso de evaluar este Trabajo de Diploma.

Al director de este trabajo, Tomas Grigera, que tuvo infinita paciencia conmigo día a día. Estoy feliz de haber trabajado con el y su grupo en el INIFTA. Hicieron que esta experiencia fuese no solo formadora, sino divertida y enriquecedora en muchos sentidos.

A mi familia, por apoyarme en todas las decisiones que tome y por darme las herramientas necesarias que me permitieron llegar a este preciso lugar y momento.

A Yanina y su familia, que me acompañaron durante gran parte de la carrera y me dieron apoyo y cariño siempre que lo necesite.

A mis amigos, los nuevos y los viejos, que me permiten ser como soy y me enseñan cosas todos los días. En muchas cosas soy como soy gracias a ustedes.

A mi principal consejera, compañera y mano derecha en el crimen, Pame. Tarde demasiado en descubrir lo importante que es tener un buen compañero de estudio. No cometan el mismo error.

A los que alguna vez me prestaron atención en las variadas crisis que tuve y me ayudaron a encontrar una dirección para seguir avanzando.

*Gracias*



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>7</b>
1.1. La transición vítrea dinámica . . . . .	9
1.2. Teorías Entropicas de la Transición Vítrea y Temperatura de Kauzmann . . . . .	10
1.2.1. Teoría de Adam-Gibbs - Un argumento termodinámico . . . . .	10
1.3. Fenomenología . . . . .	11
1.3.1. Alcanzando la transición vítrea : relajación en dos pasos . . . . .	11
1.3.2. La Jaula y el Desplazamiento Cuadrático Medio . . . . .	12
1.3.3. Tiempo de Relajación . . . . .	13
1.3.4. VFT: un ajuste para la relajación $\alpha$ . . . . .	14
1.3.5. El envejecimiento . . . . .	14
1.4. Cristalización . . . . .	15
1.4.1. Formación de cristales . . . . .	15
1.4.2. Del tiempo de nucleación y la tasa de nucleación . . . . .	16
1.4.3. Evitando el cristal . . . . .	17
1.4.4. La curva espinodal cinética . . . . .	18
1.4.5. Nucleación y Crecimiento . . . . .	19
<b>2. Métodos y Modelo</b>	<b>21</b>
2.1. De los Métodos . . . . .	21
2.2. El Modelo . . . . .	21
2.3. El Método Monte Carlo . . . . .	24
2.3.1. Muestreo de Importancia . . . . .	24
2.3.2. Procesos de Markov . . . . .	25
2.3.3. Ergodicidad y Balance Detallado . . . . .	25
2.4. Algoritmo de Metropolis . . . . .	26
2.4.1. Algoritmo aplicado al modelo paso a paso . . . . .	26
2.5. Monte Carlo Cinético . . . . .	28
2.5.1. Sistemas de Eventos Infrecuentes . . . . .	28
<b>3. Resultados</b>	<b>31</b>
3.1. Comparación MC - KMC . . . . .	31
3.2. Densidad vs Temperatura . . . . .	32
3.3. Correlación temporal y $\tau$ . . . . .	34
3.3.1. Función de correlación temporal Autosolapamiento $Q$ . . . . .	34
3.3.2. Tiempo de relajación . . . . .	35
3.4. Envejecimiento . . . . .	36
3.5. Densidad y Formación de Cristales . . . . .	39
3.5.1. La masa cristalina . . . . .	39
3.5.2. Cristalización luego de tiempos largos . . . . .	39
<b>4. Conclusiones</b>	<b>45</b>
4.1. Conclusiones . . . . .	45

4.1.1. Perspectivas Futuras . . . . .	45
<b>A. Apéndice</b>	<b>47</b>
A.1. De la computación . . . . .	47
A.2. Tiempos Típicos para alcanzar el equilibrio . . . . .	47
A.3. Consideracion elasticas de la cristalización . . . . .	48
A.4. Probabilidades para KMC . . . . .	49
A.4.1. Continuo . . . . .	49
A.4.2. Discreto . . . . .	50

# Capítulo 1

## Introducción

Al bajar la temperatura de un líquido, generalmente<sup>1</sup> se espera una transición de fase de primer orden al estado cristalino. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, el sistema puede mantenerse en una fase metaestable, evitando que se produzca la cristalización, fenómeno que se conoce como sobreenfriamiento del líquido. Discutiremos el sobreenfriamiento y la cristalización.

A medida que bajamos la temperatura y nos acercamos a la transición vítrea dinámica, el movimiento de las moléculas se ve ralentizado, hasta que estas se mueven tan lentamente que el líquido aparenta comportarse como un sólido desordenado, con moléculas vibrando alrededor de posiciones de equilibrio, sin partículas difundiéndose. Esto se debe a que los tiempos de relajación estructural del sistema crecen varios órdenes de magnitud al alcanzar el estado vítreo. En la figura 1.1 se ve un diagrama de los distintos estados que el sistema puede tomar para distintas temperaturas y el tiempo de relajación típico para cada estado.

Los líquidos sobreenfriados poseen una fenomenología rica y distinta de la de un líquido común. La transición vítrea es un fenómeno observado cuando un líquido es enfriado bien por debajo de su temperatura de fusión, evitando la cristalización del sistema. El ralentamiento espectacular que se observa en el comportamiento está ligado, según las teorías de Adam-Gibbs [5], a características termodinámicas del sistema.

Sin embargo la cuestión que estudiaremos mediante un modelo de simulación computacional en el presente trabajo, se trata de la existencia y características de una transición vítrea dinámica, es decir cuando el sistema se enfría más allá de una cierta temperatura, que el tiempo de relajación del sistema aumenta drásticamente y no somos capaces de equilibrar el sistema en un tiempo experimental.

Puesto que se trata de un tema muy difícil de estudiar en general, pero resulta importante constatar las teorías propuestas, es que nuestro interés está en utilizar un modelo sencillo, fácil de simular y que responda a la fenomenología real de los líquidos sobreenfriados.

---

<sup>1</sup>Existen algunos sistemas que no cristalizan, por ejemplo el *He* a baja presión.

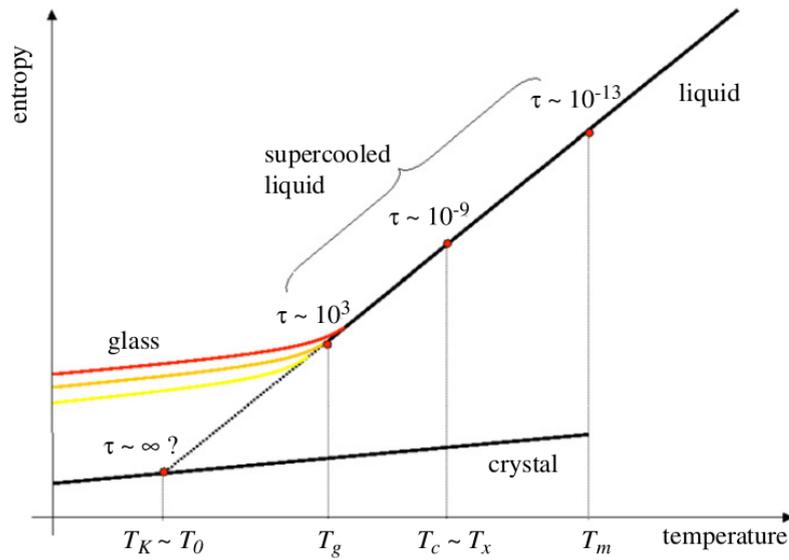


FIGURA 1.1: Tiempos de relajación típicos, propios de cada estado, a medida que enfriamos el sistema. Figura extraída de [5]

El objetivo de este trabajo de diploma es estudiar, mediante el uso de simulaciones Monte Carlo (MC) y Monte Carlo Cinéticas (KMC), las propiedades del modelo para el retículo propuesto recientemente por Pica Ciamarra-Tarzia-de Candia-Coniglio para líquidos [8], con el objetivo de caracterizarlo y determinar su comportamiento para condiciones por debajo de la temperatura de fusión del cristal y así comprobar si reproduce la fenomenología para líquidos sobreenfriados. Para esto necesitamos que los tiempos de relajación crezcan bruscamente, pero también que se pueda estudiar al sistema en equilibrio.

Una diferencia relevante entre líquidos sobreenfriados y vidrios es la siguiente: tanto los líquidos a temperaturas por sobre su punto de fusión, como los líquidos sobreenfriados, pueden ser considerados como sistemas en equilibrio (equilibrio metaestable en el caso de estos últimos). Si bien la metaestabilidad puede pensarse como algo *fuera del equilibrio* por definición, se puede hablar de equilibrio metaestable en el sentido de invariancia de traslaciones temporales. De manera que ninguna medida experimental podría determinar que el sistema se encuentra en un estado metaestable, siendo la única excepción la aparición de cristales mediante el uso de simulaciones computacionales numéricas<sup>2</sup> [5]. Mientras que los vidrios son por definición sistemas fuera del equilibrio.

Las propiedades más notables de la transición vítrea solo son distinguibles analizando al sistema dinámicamente.

El trabajo de diploma está organizado de la siguiente manera: en este capítulo comentamos los conceptos más relevantes para el estudio de líquidos sobreenfriados y la transición vítrea, como la formación de cristales, la nucleación, el crecimiento de cristales, la transición dinámica al

<sup>2</sup>En las transiciones de fase de primer orden, no hay manera experimental de detectar la presencia de una temperatura de transición  $T_m$ , si el sistema se mantiene equilibrado en solo una de las dos fases.

vidrio, la temperatura de Kauzmann y algunos observables de interés. En el capítulo 2 explicaremos la metodología usada en este trabajo, introducimos los detalles del modelo, y comentaremos algunos fundamentos básicos sobre simulaciones Monte Carlo. En el capítulo 3 comentaremos los resultados obtenidos. Finalmente, en el capítulo 4 exponemos las conclusiones y finalmente presentaremos apéndices con información adicional y/o complementaria a la tesis. Nuestras dos preocupaciones básicas, y aportes originales al modelo [8], serán el estudio del fenómeno de envejecimiento y la cristalización, es decir la existencia de un líquido metaestable. De esta manera esperamos encontrar en que región del espacio de parámetros se puede estudiar la fenomenología usando el modelo propuesto.

## 1.1. La transición vítrea dinámica

Al sobreenfriar una muestra líquida, podemos llevarla a temperaturas muy por debajo de la temperatura de fusión  $T_m$  del cristal, donde el tiempo de relajación de corte <sup>3</sup> y la viscosidad crecen fuertemente. Datos experimentales muestran crecimientos en la viscosidad de hasta 14 ordenes de magnitud en un corto rango de temperaturas, por debajo de  $T_m$  [5]. Así podemos determinar  $T_g$  como la temperatura en la que el tiempo de relajación aumenta tanto que excede el tiempo experimental de medida. Este comportamiento es muy distinto del que se produce por sobre  $T_m$ , donde la viscosidad aumenta de manera mucho más suave, y además es común en muchos líquidos de diversas estructuras microscópicas.

Al disminuir la temperatura, eventualmente alcanzaremos un punto en que el tiempo de relajación excede el tiempo experimental disponible para realizar la medida. Por debajo de esa temperatura resulta imposible equilibrar el sistema. La muestra está fuera de equilibrio en la escala temporal de nuestro experimento y hemos formado un vidrio.

Una interpretación de lo que sucede, es que al llevar el sistema fuera del equilibrio, no le estamos dando suficiente tiempo para explorar el espacio de fase y de esta manera, estamos disminuyendo el número de grados de libertad efectivos accesibles al sistema.

## 1.2. Teorías Entropicas de la Transición Vítrea y Temperatura de Kauzmann

La idea de no ergodicidad del sistema, se refiere a que el espacio de fase total se parte en distintos valles [3], separados por barreras de energía libre infinita. Si bien trabajamos con un número finito de partículas (por lo tanto, esperaríamos una barrera finita), el límite termodinámico es el que provoca que la barrera sea infinita.

Para  $T > T_m$  todo el espacio de fase es accesible, más allá de cualquier condición inicial, el sistema es ergódico. Sin embargo, para baja temperatura y para los tiempos experimentales,

---

<sup>3</sup>Del inglés *Shear relaxation time*

el sistema se encuentra atrapado en uno de los valles, o lo que podríamos llamar en una de las componentes ergodicas [4], dependiendo de sus condiciones iniciales. Las condiciones iniciales, pueden estar especificadas por la historia de enfriamiento desde la fase desordenada. Esta idea resulta muy importante, por que nuestra labor simulacional esta muy ligada a los ritmos de enfriamiento del sistema modelado. Destacamos que se trata de una ruptura de ergodicidad *débil*, debido a que durante el tiempo que observamos el sistema se encuentra atrapado. Pero dada una suficiente cantidad de tiempo, el sistema puede escapar y recorrer otras partes del espacio de fase.

En la figura 1.1, observamos que extrapolando la temperatura a valores por debajo de  $T_g$  obtenemos valores de entropia inferiores, que los propios de un cristal. Fue Kauzmann [2] quien resalto la paradoja, que si la extrapolación fuese correcta, entonces la entropía del líquido sobre-enfriado, aun para  $T = 0K$ , seria menor que la del cristal perfecto, que es un estado mucho mas ordenado que un fluido (sobreenfriado o no). Esta es la *crisis de entropía* de Kauzmann y una explicación posible para evitarla, es definir una temperatura  $T_K$ , conocida como temperatura de Kauzmann, que indica el limite para el cual vale la extrapolación.

Algunas teorías predicen que en  $T_K$  se produce una transición de fase a una fase termodinámica llamada *vidrio ideal*. Sin embargo hay explicaciones alternativas. Por ejemplo, Veremos en 1.4.4 el caso de la espinodal cinética. Esta provee un argumento dinámico debido a Kauzmann por el que se evitaría la paradoja y estaría prohibida la transición al vidrio ideal.

### 1.2.1. Teoría de Adam-Gibbs - Un argumento termodinámico

Según la teoría de Adam-Gibbs (AG) [5], existe una relación entre el tiempo de relajacion  $\tau$  y el exceso de entropia  $\Delta S_{ex}(T) = S(T) - S_{cr}$ . Donde  $S_{cr}$  representa la entropia del cristal. Dicha relación esta relacionada con la formula de Ahrrenius y tiene la siguiente forma:

$$\tau_R = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T\Delta S(T)}\right) \quad (1.1)$$

Donde B agrupa las constantes. De esta manera, manipulando la expresión y utilizando que  $\Delta S(T_K) = 0$ , podemos hacer:

$$\Delta S(T) \simeq A(T - T_K) \quad (1.2)$$

De manera que reemplazando en la expresion de  $\tau_R$  resulta

$$\tau_R = \tau_0 \exp\left(\frac{B'}{T - T_K}\right) \quad (1.3)$$

Donde  $B'$  agrupa las constantes. Veremos mas adelante en la sección 1.3.4 que esta expresion tiene el comportamiento del ajuste empirico VFT. Observamos que 1.3 explica el crecimiento del tiempo de relajación para  $T_K$  en términos de argumentos termodinámicos.

Sin embargo, más allá de la existencia de transición, la relación 1.1 es muy sugestiva, y la posibilidad de explicar el crecimiento de  $\tau$  en terminos termodinámicos/estructurales es uno de los motivos del interés teórico por los líquidos muy sobreenfriados y de la necesidad de contar con buenos modelos accesibles desde estudios numéricos.

Debemos enfatizar que por el momento [4], no sabemos si existe una fase de cuasi equilibrio vítrea, dado que el verdadero equilibrio es un cristal.

### 1.3. Fenomenología

Es importante destacar que los observables estructurales estándar no pueden distinguir la fase sobreenfriada a nivel cualitativo. La estructura estática de las partículas de un líquido sobreenfriado cercano a  $T_g$ , e incluso en un vidrio por debajo de  $T_g$ , resulta indistinguible de un líquido a temperaturas bien por arriba de  $T_m$ . Es decir, un vidrio se ve exactamente igual que un líquido para observables estáticos. Las cantidades estructurales no muestran nada peculiar alrededor de  $T_g$ , de manera que resulta imposible utilizar factores de estructura, u otras cantidades estructurales estándar, para entender si una muestra esta realizando una transición vítrea. En muchos líquidos viscosos y vidrios, no hay criterio para identificar un parámetro adecuado. Las funciones de correlación estructurales no son adecuadas para decir algo sobre la fase sobreenfriada, pues la estructura se mantiene idéntica a nivel cualitativo durante la transición vítrea.

Esto nos lleva a pensar en observables que sean capaces de distinguir una fase de la otra. A continuación describiremos cuales y por que los utilizamos.

#### 1.3.1. Alcanzando la transición vítrea : relajación en dos pasos

El hecho de que una aproximación estática para el estudio de vidrios falle, se debe a que la transición vítrea es un fenómeno puramente dinámico, de manera que si algo sucede al alcanzar  $T_g$ , se debería detectar ante todo dinámicamente.

Consideremos una posible función de correlación temporal  $C(t_1, t_2)$ :

$$C(t_1, t_2) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \langle \phi_k(t_1) \cdot \phi_k(t_2) \rangle \quad (1.4)$$

Donde  $\phi_k(t)$  representa una cantidad genérica relativa a la k-esima partícula en el tiempo t. Si el sistema resulta estar en equilibrio, vale la invarianza de traslaciones temporales, de manera que la función  $C$  solo depende de la diferencia de tiempos  $t = t_2 - t_1$ , resultando:

$$C(t) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \langle \phi_k(t) \cdot \phi_k(0) \rangle \quad (1.5)$$

La función de correlación  $C(t)$  mide cuan rápido las correlaciones dentro del sistema decaen en el tiempo. A temperaturas altas (líquido) esperamos un régimen balístico muy corto, dado que las partículas se mueven libremente sin interacciones mutuas, seguido de un régimen disipativo, descrito por una exponencial del tipo:

$$C(t) = C_0 \exp(-t/\tau) \quad (1.6)$$

Si bien el tiempo  $\tau$  depende del observable  $\phi$ , resulta natural pensar que a temperatura alta existe solo una escala intrínseca, por ejemplo el tiempo de relajación  $\tau_R$ , de manera que todos los otros tiempos ( $\tau$  por ejemplo) son re-escalados de este.

La relajación en dos pasos es una característica típica precursora de la transición vítrea. De esta manera, realizando medidas de equilibrio podemos establecer cuan cerca a la transición vítrea se encuentra la muestra, en base a la presencia de una meseta y su despliegue en la escala temporal. Notar que se trabaja en escalas de tiempo logarítmicas, de manera que cambios lineales en temperatura, pueden significar cambios exponenciales en el tiempo.

Podríamos describir el proceso, ya no gobernado por un único tiempo de decaimiento  $\tau$ , sino ahora como dos procesos. Uno rápido, que denominaremos  $\beta$  y que relacionaremos con la llegada a la meseta. El otro, lento, que denominaremos  $\alpha$  y que relacionaremos con el decaimiento de la meseta. Observando la figura, podemos ver que  $\alpha$  es el que varía más sensiblemente con la temperatura. A medida que la temperatura se aproxima a  $T_g$  los tiempos de los procesos  $\alpha$  y  $\beta$  difieren en varios órdenes de magnitud, de manera que cuando describamos tiempos de relajación nos referiremos al más lento, es decir a  $\alpha$ .

### 1.3.2. La Jaula y el Desplazamiento Cuadrático Medio

Cuando las partículas se encuentran en el régimen de la meseta, a pesar de que transcurre mucho tiempo, casi no se observa movimiento. Esto nos lleva a pensar que la partícula se encuentra confinada en una pequeña región del espacio, en la que a lo sumo puede rebotar, pero no difundirse libremente. La hipótesis para explicar este fenómeno, es que la partícula se encuentra atrapada en una jaula formada por sus vecinos y solo vibra dentro de dicha jaula mientras se encuentra en la meseta. Solo después de tiempos largos, correspondiente a la relajación  $\alpha$ , la partícula efectivamente puede escapar de la jaula y sigue con un régimen difusivo. Si bien estamos describiendo el escape de la jaula, como un fenómeno de una única partícula, este fenómeno se trata de un comportamiento colectivo de todo el sistema. Muchas partículas deben estar correlacionadas dinámicamente, para que se produzca la ruptura de la jaula, es decir que el sistema se destrabe y pueda abandonar la meseta.

Para analizar el origen de la relajación en dos pasos, podemos analizar un observable dinámico: el desplazamiento cuadrático medio, que denominaremos MSD <sup>4</sup> y viene definido como:

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_k \langle \| \vec{x}_k(t) - \vec{x}_k(0) \|^2 \rangle \quad (1.7)$$

Donde  $\vec{x}_k(t)$  representa la posición de la  $k$ -ésima partícula a tiempo  $t$ .

Esperamos que el MSD comience a tiempos cortos con un régimen donde  $\langle r^2(t) \rangle \simeq t^2$ , seguido de un régimen difusivo, donde  $\langle r^2(t) \rangle \simeq t$ , dominado por las colisiones.

Sin embargo hallamos, en escala logarítmica temporal, la aparición de una meseta entre el régimen balístico ( $\sim t^2$ ) y el régimen difusivo ( $\sim t$ ).

Si bien este comportamiento presenta similitudes con el de la función de correlación, debido a la presencia de dos regímenes bien separados por la presencia de una meseta, el significado es mas evidente.

Nos referimos al hecho de que si estamos analizando cuanto se mueve la partícula, si aparece una meseta en el MSD, implica que la partícula esta atrapada en una región del espacio real, una jaula y hasta no salir de la meseta, es decir que el MSD continua creciendo, podemos pensar que sigue atrapada allí. De esta manera, el tiempo que permanece en la meseta nos da una idea de la duración del tiempo que la partícula permanece rebotando en la jaula.

### 1.3.3. Tiempo de Relajación

La relajación  $\alpha$  resulta ser no exponencial, pero que se ha comprobado resulta bien ajustada por la exponencial estirada de Kohlraus-Williams-Watts dada por la expresión:

$$D(t) = D_0 \exp \left( - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\nu \right) \quad (1.8)$$

Mediante el uso de la curva KWW podemos extraer un valor de relajación propio de cada temperatura y así estimar una curva de tiempo de relajación vs temperatura, así como el valor  $\nu$  que nos permite identificar propiedades del sistema, como por ejemplo la fragilidad del vidrio.

Una justificación por la que el uso de esta curva resulta razonable, mas allá del buen ajuste a los datos, radica en que la relajación no es un fenómeno global sino local y cada región tiene diferentes tiempos de relajación y aunque su comportamiento sea exponencial localmente, el fenómeno observado es la combinación de todos estos distintas relajaciones exponenciales con distintos  $\tau$ . Existe una justificación alternativa, y es que la relajación es un fenómeno no exponencial homogéneamente en toda la muestra, de manera que el fenómeno es localmente no exponencial a lo largo de toda la muestra, debido al desorden alrededor de partícula y así no exponencial globalmente. De cualquier manera, ambas justificaciones no tienen por que ser mutuamente excluyentes y están en buen acuerdo con las ideas ya discutidas.

<sup>4</sup>La sigla MSD viene del ingles *Mean Square Displacement*

### 1.3.4. VFT: un ajuste para la relajación $\alpha$

El tiempo de relajación  $\tau$  crece fuertemente a medida que nos aproximamos a la transición vítrea dinámica. Sin embargo,  $\tau$  es finito. Puesto que no hay una fórmula motivada teóricamente, en base a consideraciones cinéticas, para analizar los datos [5], el mejor ajuste que podemos realizar viene del trabajo de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) <sup>5</sup>

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (1.9)$$

Si bien no tenemos ningún argumento teórico para justificar el uso de VFT, la fórmula parece razonable. Es de naturaleza exponencial, idea que va de la mano con lo discutido sobre activación de la dinámica a bajas temperaturas. Además, puesto que creemos que estos sistemas reflejan la fenomenología de líquidos frágiles, el término  $T_0$  nos provee una cota inferior para el valor de  $T_g$ .

Por otra parte, si bien VFT es solo un ajuste que suele funcionar, las ideas termodinámicas discutidas en 1.2.1 obtienen una expresión cualitativamente idéntica a VFT. Como se discute en [5] existe un vínculo cuantitativo entre  $T_k$  y  $T_0$  y es sencillamente:  $T_k \simeq T_0$ .

Es importante notar que estamos comparando 2 temperaturas que no son medidas, sino producto de extrapolaciones. La divergencia predicha por el ajuste de VFT es *aproximadamente* igual al punto en que la entropía configuracional se anula. Esta idea, nos permite establecer un vínculo entre el comportamiento dinámico y termodinámico del sistema, como se discutió en 1.2, en el que se produciría una transición de fase de líquido a vidrio termodinámico en  $T_k \simeq T_0$ .

### 1.3.5. El envejecimiento

Por debajo de  $T_g$  el sistema ya no es capaz de equilibrar, es decir, ya no obedece la mecánica estadística de equilibrio. Una característica particular, es que propiedades como las cantidades dinámicas de 2 tiempos, como la función de correlación o la función respuesta, presentan ahora una evolución temporal conocida como *envejecimiento físico* <sup>6</sup>. Por definición, el estado vítreo está fuera del equilibrio.

Este fenómeno, se manifiesta en el hecho de que las curvas de correlación  $C(t)$  cambian a medida que transcurre el tiempo. Esto puede representarse en el sentido que si aguardamos un tiempo  $t_w$  en hacer una medida de  $C(t)$ , entonces  $C(t, t_w) \neq C(t - t_w)$ . Sistemas con este comportamiento, presentan un fenómeno de escalo <sup>7</sup>. Se verifica para  $t_w \gg 1$  que  $C(t, t_w) = f(t/t_w^\nu)$ . En medidas experimentales  $\nu \simeq 1$  mientras que en resultados de modelos simulacionales  $\nu < 1$ .

<sup>5</sup>La ley aparece a comienzos del siglo XX y no está relacionada con ninguna idea teórica tratada en el presente trabajo.

<sup>6</sup>Del inglés *physical ageing*

<sup>7</sup>Del inglés *scaling*.

## 1.4. Cristalización

### 1.4.1. Formación de cristales

La primera cuestión que aparece al estudiar los sistemas vítreos, es cómo generarlos. Los líquidos exhiben una transición de primer orden al pasar su temperatura de fusión  $T_m$ . Dado que la densidad de energía libre del sistema en estado cristalino es menor que en estado líquido, la fase estable a bajas temperaturas es el cristal. Esto significa que un líquido sobreenfriado, es decir con temperatura por debajo de  $T_m$  pero que no está en estado cristalino, es metaestable. Para entender como es posible esto, primero discutiremos como se genera un cristal de un líquido y como esquivar los procesos que lo forman. Si consideramos una fase líquida, debido a fluctuaciones térmicas <sup>8</sup>, podemos pensar que existe una probabilidad no nula de que se forme un núcleo ordenado de fase cristalina. Un cristal suele poseer menos energía que un líquido, pero también posee menos entropía, esto implica que el balance entre energía y entropía, y la evolución del sistema, quedan determinados por la temperatura  $T$ . Si  $T > T_m$  el balance entre energía y entropía, sigue en favor de la entropía y la fase líquida tendrá menor energía libre que el cristal. La consecuencia de este desbalance es que formar un núcleo no es ventajoso para el sistema y el núcleo recién formado, se derritirá rápidamente. Por otra parte, si bien  $T < T_m$  favorece termodinámicamente la creación de un núcleo de cristal, todavía hay que pagar un precio extra para hacerlo debido a la interfaz generada entre líquido y cristal. Esta energía libre adicional que el sistema debe pagar, puede asociarse a la incompatibilidad de encajar de las 2 fases. Dado que es un efecto relacionado con la interfaz, la energía a pagar resulta proporcional a la superficie del núcleo cristalino.

El cambio total de energía libre de Gibbs, debido a la formación de un núcleo de cristal en  $d$  dimensiones, está dado por:

$$\Delta G(R) = \sigma R^{d-1} - \delta g R^d \quad (1.10)$$

Donde  $\sigma$  representa la tensión superficial, es decir, la energía libre por unidad de área en formar la interfaz entre las 2 fases y  $\delta g$  es la diferencia de densidad de energía libre de Gibbs entre la fase estable y metaestable, dada por:

$$\delta g = g_{metaestable} - g_{estable} \geq 0 \quad (1.11)$$

Por definición,  $\delta g = 0$  a la temperatura de fusión  $T_m$  y crece cuando  $T < T_m$ . En general  $\delta g$  puede ajustarse, para  $T \leq T_m$ , usando la siguiente expresión [5]:

$$\delta g(T) = \frac{\delta h}{\nu} \left( 1 - \frac{T}{T_m} \right) \quad (1.12)$$

---

<sup>8</sup>La formación de cristales, puede verse asistida también por impurezas o contornos del sistema. Esto se conoce como *nucleación heterogénea*, mientras que la producida por fluctuaciones térmicas se conoce como *nucleación homogénea*. Solo nos referiremos a esta última.

Donde  $\delta h$  representa la entalpía molar de fusión y  $\nu$  el volumen molar de cristal.

Si bien esta ecuación, no considera los prefactores geométricos adimensionales de la forma del núcleo, contiene toda la información necesaria para estudiar la nucleación.

Podemos observar que en (1.10) esta contenida la competencia entre el costo de superficie  $\sigma$  que se opone a la formación del núcleo y el empuje termodinámico  $\delta g$  que lo favorece. Para radios  $R$  pequeños, el termino de superficie domina, de manera que los núcleos pequeños resultan termodinamicamente inestables y se funden. Por otra parte para  $R$  mayores al radio del cristal  $R_C$ , el volumen domina y el núcleo resulta estable. De esta manera, maximizando dicha expresión hallamos el valor crítico  $R_C$  y así la barrera de energía libre para formar un núcleo estable,  $\Delta G(R = R_C)$ :

$$R_C = \frac{\sigma}{\delta g} \quad (1.13)$$

$$\Delta G(R = R_C) = \frac{\sigma^d}{\delta g^{d-1}} \quad (1.14)$$

Podemos ver que en  $T = T_m$  el sistema puede estar en una, cualquiera, de las 2 fases con la misma energía libre. Si inicialmente estamos en el estado liquido, no existe ninguna ventaja termodinámica en formar un núcleo de cristal, mientras que si se presenta una desventaja de superficie en hacerlo. Por este motivo, para que se produzca la transición, siempre es necesario un cierto sobreenfriamiento de la muestra (metaestabilidad) para formar un núcleo cristalino y así llegar a una fase cristalina.

Enfatizamos que  $\Delta G$  representa el cambio de energía libre causado por la formación del núcleo. Depende del tamaño  $R$  del núcleo y en  $R = R_C$  coincide con la barrera de nucleación. Por otra parte  $\delta g$  representa el empuje termodinámico, es decir, la diferencia de densidad de energía libre entre ambas fases y no depende de  $R$ . Incluso, como se ve en la ecuación (1.14),  $\Delta G$  resulta inversamente proporcional a  $\delta g$ . Esto resulta lógico, pues si  $T$  disminuye, el sistema entra en una fase sobreenfriada,  $\delta g$  aumenta y la barrera de nucleación  $\Delta G(R_C)$  disminuye a medida que baja la temperatura. Es decir, desde el punto de vista termodinámico, a menor temperatura, mayor  $\delta g$  y mas fácil se produce la nucleación de cristales.

### 1.4.2. Del tiempo de nucleación y la tasa de nucleación

Una vez determinamos la barrera de energía libre para la nucleación, resulta natural derivar de allí el tiempo de nucleación, es decir, el tiempo necesario para formar un núcleo de cristal de tamaño  $R_C$ . Para ello utilizamos la expresión de Arrhenius<sup>9</sup> para procesos activados, utilizando  $\Delta G(R_C)$  como barrera de activación, obteniendo:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta G(R_C)}{k_B T}\right) N = \tau_0 \exp\left(\frac{\sigma^d}{k_B T \delta g^{d-1}}\right) \quad (1.15)$$

<sup>9</sup>La expresión de Arrhenius esta dada por un  $\tau \simeq \exp \frac{\Delta}{T}$  donde  $\Delta$  contiene todas las constantes.

Donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $\tau_0$  es el prefactor, que juega un rol importante, pero que discutiremos posteriormente.

Una de las características más importantes de esta ecuación, es que no aparece referencia alguna al volumen de la muestra. Esto es debido a que el proceso de formación de núcleos es estocástico y local. La probabilidad de formar un núcleo estable es igual en todas partes del sistema. Lógicamente, mientras mayor sea la muestra, más chances hay de que suceda la nucleación, de manera que podemos pensar en otra cantidad que nos brinde más información que  $\tau_N$ . Esta cantidad puede ser el ritmo de nucleación  $j_N$  y se define como la cantidad de núcleos críticos formados por unidad de tiempo y por unidad de volumen [5]. Para volúmenes  $V$  suficientemente grandes,  $j_N$  es una constante y esta dada por:

$$j_N = j_0 \exp\left(-\frac{\sigma^d}{k_B T \delta g^{d-1}}\right) \quad (1.16)$$

Si  $j_N$  es una constante, entonces el tiempo necesario para formar un núcleo crítico en una muestra de tamaño  $V$  va como  $1/V$  y estará dado por:

$$\tau_N = \frac{1}{j_N V} \quad (1.17)$$

Esto indica que el uso de muestras grandes, hace que la nucleación se produzca antes, lo que significa que el sistema rápidamente deja la fase metaestable. Es por esto que resulta una buena estrategia trabajar con muestras pequeñas, si se desea mantener el sistema en un estado metaestable evitando la nucleación.

Destacamos que el tiempo de nucleación  $\tau_N$  depende del volumen  $V$  de la muestra, pero permanece fuera de la exponencial, de manera que una variación pequeña del volumen no traería ninguna consecuencia drástica en  $\tau_N$  mientras que si variamos la temperatura  $T$ , se produciría un cambio en  $\delta g$  que, estando dentro de la exponencial, trae profundos cambios en  $\tau_N$ .

### 1.4.3. Evitando el cristal

Si deseamos evitar la cristalización, debemos conocer la dependencia entre el tiempo de nucleación y la temperatura  $T$ . Una primera aproximación <sup>10</sup> sería suponer que la dependencia del tiempo de nucleación  $\tau_N$  esta dada solo por el termino  $T$  en  $\delta g(T)$  dentro de la exponencial. Se observa que para  $T = 0$  y  $T = T_m$  la expresión (1.12) diverge. Esto significa que entre esos 2 valores de  $T$ , podemos hallar una temperatura para la que el tiempo  $\tau_N$  es mínimo. Dicho  $\tau_{min}$  es un punto que deseamos evitar, puesto que allí es donde la cristalización es más probable.

Dado que a medida que vamos enfriando el sistema, este exhibe un distinto  $\tau_N$ , debemos planear algún ritmo de enfriamiento  $r$ .

$$r = \frac{dT}{dt} \quad (1.18)$$

<sup>10</sup>Suponer al prefactor  $\tau_0$  como una constante, es un error, pero a pesar de ello el análisis sigue manteniendo algo de validez.

Debemos tener cuidado de enfriar a un ritmo constante mayor a  $r_C = \frac{1}{\tau_N}$  dado que si no fuese así, el sistema tendría tiempo para poder formar un núcleo estable y comenzaría la cristalización. Si bien esta estrategia parece bastante directa y efectiva, ciertos  $r_C$  pueden ser experimentalmente desafiantes de alcanzar, dado que puede haber situaciones en que  $\tau_N = \tau_{min}$  que sea muy pequeño y por lo tanto  $r_C$  muy grande.

Sin embargo, esto no resuelve el problema por completo, dado que aun alcanzando un  $r > r_C$ , el tiempo de relajación del líquido sobreenfriado  $\tau_R$ , crece dramáticamente al enfriar el sistema, lo que implica que debemos enfriar cada vez mas lentamente el sistema si deseamos mantenerlo en equilibrio. Esto claramente esta en contraposición con nuestra necesidad de enfriar lo mas rápido posible. Algunos autores concluyen que la única opción posible es realizar un enfriamiento no lineal en el tiempo, una  $r(T)$ , de manera de satisfacer las 2 condiciones que evitan el sistema se vaya del equilibrio.

Existen numerosas razones por las que lograr esto puede ser muy difícil y en ocasiones imposible. La primera es que tanto  $\tau_{min}$  como  $\tau_R$  pueden ser experimentalmente impracticables. También esta el hecho de que medir  $\tau_{min}$  resulte difícil y no conozcamos su posición o la curva de nucleación. Finalmente, hay casos en el que el líquido metaestable resulta imposible de mantener, sin importar el ritmo de enfriamiento  $r$  e inevitablemente hay cristalización. A continuación exploraremos ese caso.

#### 1.4.4. La curva espinodal cinética

Existe una espinodal termodinámica, esta indica el limite de metaestabilidad para alta temperatura debido a una inestabilidad termodinámica, es decir una susceptibilidad que diverge. Sin embargo, antes de alcanzar el punto en que surge la inestabilidad termodinámica, surge un factor dinámico que nos impide observar la fase metaestable y deja de tener sentido hablar de transición vitrea ideal <sup>11</sup>. Esta es la curva espinodal cinética.

Mas allá de las técnicas y estrategias experimentales de enfriamiento utilizadas, cuando los procesos de nucleación y relajación alcanzan tiempos comparables, no se pueden realizar medidas de metaestabilidad. La temperatura para la cual sucede esta situación se conoce como la temperatura espinodal cinética  $T_{sp}$  y por debajo de esta el equilibrio de los líquidos sobreenfriados deja de existir.

Hemos visto que estamos acotados temporalmente por dos efectos. Por un lado, si enfriamos muy lentamente por debajo de  $T_m$ , el sistema tiene tiempo de hacer nucleación y generar un cristal. Por otra parte, si enfriamos muy rápido el sistema no puede termalizar y equilibrarse, y se forma un vidrio fuera del equilibrio. Podemos pensar entonces que si hallamos un recorrido de temperaturas, de manera tal que nos mantenemos entre las dos cotas temporales, podríamos sobre enfriar al sistema cuanto quisiéramos, sin que este deje de ser un líquido.

<sup>11</sup>La transición vitrea ideal tambien se conoce como transición de Kauzmann.

Sin embargo, hay casos en que el tiempo de relajación  $\tau_R$  puede superar al tiempo de nucleación  $\tau_N$  haciendo que sea imposible mantener un líquido al enfriar. La temperatura a la cual comienza esta situación es  $T_{sp}$  y se define como:

$$\tau_N(T_{sp}) = \tau_R(T_{sp}) \quad (1.19)$$

Entonces, si la espinodal cinética existe, no es posible realizar medidas en equilibrio sobre el sistema sobreenfriado por debajo de  $T_{sp}$ , dado que si  $\tau_N(T_{sp}) < \tau_R(T_{sp})$ , comienza la nucleación antes de que el sistema pueda equilibrarse en la fase líquida.

La razón por la que se llama espinodal *cinética* es por depende de cantidades dinámicas. Resulta importante destacar que  $T_{sp}$  no está asociada al protocolo experimental, sino que es una propiedad intrínseca de la muestra. Por debajo de  $T_{sp}$  la única fase de equilibrio es el cristal, mientras que vidrios fuera de equilibrio y configuraciones policristalinas pueden ser obtenidas enfriando rápidamente o lentamente, respectivamente.

Así vemos que la espinodal cinética, que fue propuesta por Kauzmann [2], es una manera de evitar la paradoja que lleva su nombre y la transición al vidrio ideal al llegar a  $T_K$ , puesto que si la espinodal cinética es tal que  $T_{sp} > T_K$ , esta lo obliga a cristalizar antes de llegar a  $T_K$ .

### 1.4.5. Nucleación y Crecimiento

Si bien hemos estado discutiendo sobre nucleación, esta resulta imposible de medir experimentalmente. Lo que sí es posible medir es la cristalización. En particular el tiempo  $t_x$  que demora un sistema en desarrollar una cantidad macroscópica, que podamos detectar, de orden cristalino. Midiendo  $t_x(T)$  obtenemos la curva de Transformación-Tiempo-Temperatura (TTT). Esta curva es la única herramienta experimental disponible para analizar la cristalización vs. la temperatura. Hasta ahora no hemos destacado grandes diferencias entre nucleación y cristalización, y en apariencia la curva TTT no estaría agregando información diferente a la de nucleación. Sin embargo, la cristalización es significativamente diferente de la nucleación y las curvas que las representan poseen significados distintos. La distinción resalta en el siguiente argumento: para formar una cantidad de cristal detectable experimentalmente, primero el sistema debe formar un núcleo estable y luego crecerlo hasta formar un tamaño apreciable. El primer proceso es el de nucleación, mientras que el segundo es crecimiento. Son procesos distintos y la cristalización es el fruto de la combinación de ambos.

La nucleación es un proceso dominado por la competencia entre tensión superficial y energía libre <sup>12</sup>, mientras que el crecimiento está gobernado por la viscosidad del líquido sobre el cual el núcleo debe expandirse, debido a la difusión de las partes. Además, el crecimiento puede retardarse debido a falta de encaje <sup>13</sup> entre distintos dominios cristalinos que crecieron independientemente y que entran en contacto, provocando que el crecimiento se enlentezca. De esta manera, la cristalización, avanzará al ritmo del más lento de los procesos involucrados.

<sup>12</sup>Renormalizada por un factor elástico como discutimos previamente

<sup>13</sup>Del inglés *Missmatch*

Se puede mencionar que el regimen de cristalitos pequeños, casi indetectable, ya esta fuera de la fase liquida[1] y con tiempo suficiente, todo el sistema cristalizara.

## Capítulo 2

# Métodos y Modelo

### 2.1. De los Métodos

Estamos interesados en estudiar un sistema gobernado por un Hamiltoniano conocido, con una cantidad, grande, pero finita de estados, cada cual con su propia energía. Si bien la mecánica estadística presenta todas las herramientas para calcular cantidades, el cálculo en sí puede resultar complicado. Una manera de resolver problemas de mecánica estadística mediante métodos computacionales, es tomar nuestro modelo y colocarlo en un retículo <sup>1</sup> de tamaño finito, de manera que la función de partición resulte una suma finita de términos y así poder evaluar dicha suma. La precisión de los resultados obtenidos depende del tamaño del sistema, mejorando a medida que lo agrandamos. Lógicamente queremos tratar con un sistema lo más grande posible, sin embargo los tiempos de cálculo suelen crecer exponencialmente a medida que se aumenta la dimensión del sistema, de manera que es preciso tener una estrategia computacional para obtener resultados precisos, pero en tiempos de cómputo asequibles. [7]

### 2.2. El Modelo

El sistema a estudiar en este trabajo fue propuesto por Pica Ciamarra, et. al en [8] con la intención contar con un modelo sencillo para líquidos. Consiste en un retículo de sitios que pueden contener un único spin. Estos spines pueden apuntar en cualquiera de las direcciones de la red. Para el caso de un retículo tridimensional pueden apuntar en 6 direcciones distintas. Además, los spines solo pueden apuntar a sitios vacíos.

Debemos destacar que el nombre *spines* es únicamente debido a la idea de un spin clásico. No guardan relación alguna con los operadores hermiticos de la mecánica cuántica, sino que deben ser pensados como entidades que apuntan en una dirección.

---

<sup>1</sup>del inglés *lattice*

Para estudiar propiedades dinámicas, los spines pueden realizar movidas locales de 1 spin a otros sitios vacíos, mediante una dinámica Monte Carlo.

Este modelo puede tratarse en varias dimensiones, pero nuestro objetivo fue caracterizarlo en tres dimensiones. La restricción que los spines apunten a un sitio vacío no se ve modificada por el número de dimensiones involucradas.

Dentro de las simulaciones realizadas, estudiamos 2 tipos de conjuntos:

- Un conjunto canónico, donde el número de spines (o partículas) se encuentra fijo y el sistema solo puede reacomodarse de acuerdo a los sitios vacíos y las movidas permitidas.
- Un conjunto gran canónico, en el que el sistema se encuentra en contacto con un baño de partículas, que permite crear y destruir spines en distintos sitios, además de moverlos como el conjunto canónico.

Para el conjunto canónico no hay escalas de energías ( $E = 0$  o  $E = \infty$ ), la temperatura no es una variable relevante y no está involucrada en ningún paso de la dinámica <sup>2</sup>. Para el caso del conjunto canónico, la variable relevante será la densidad  $\rho$ .

Para el conjunto gran canónico, la dinámica es similar al caso canónico en los demás aspectos, pero el hecho de tener número de partículas<sup>3</sup> variable, es sensible a la temperatura, dado que la probabilidad de destruir una partícula depende de  $\beta\mu$  como discutiremos más adelante. Esto produce que el sistema no se *congele* tan seguido como cuando se utiliza el conjunto canónico, dado que cuando las partículas no posean movidas disponibles, existe la chance de que una de ellas sea destruida y aparezcan nuevas movidas permitidas para las demás.

Debido a que no se escala el modelo con ningún resultado experimental de laboratorio, la unidad de tiempo utilizada será un paso Monte Carlo. Nos referiremos a pasos Monte Carlo o tiempo de manera indistinta.

Si bien comenzaremos las simulaciones con el retículo vacío, utilizando una dinámica gran canónica para crear partículas en los sitios, puede ser de interés, comenzar la simulación con un cristal perfecto. Para ello en [8] se provee la receta para generar un cristal perfecto, que sigue la siguiente fórmula:

Sea  $a$  un número entero y  $x, y, z$  las coordenadas espaciales en las que puede ubicarse el spin. Si calculamos  $a = (x + 2y + 3z \bmod 7)$ .

Si  $a = 0$  se deja el sitio vacío, si  $a = 1, 2, 3$  se coloca un spin en dirección negativa ( $-1$ ) en dirección  $x, y, z$  respectivamente. Si  $a = 4, 5, 6$  se coloca un spin en dirección positiva ( $1$ ) en dirección  $z, y, x$  respectivamente. Utilizando esta receta, se logra un estado cristalino puro con una densidad de  $\rho = 6/7 \simeq 0,857$

<sup>2</sup>Esto resulta así por que la diferencia de energía entre un estado permitido y uno prohibido es infinito, de manera que si analizamos la expresión (2.7) vemos que siempre se rechazará una movida prohibida, sin importar cuanto valga  $\beta\mu \simeq \mu/T$ .

<sup>3</sup>Usaremos el término spin o partículas de manera indistinta. Siempre refiriéndonos a los elementos que ocupan la red con la que hemos particionado el espacio.

De esta manera, podemos fundir este cristal aumentando lentamente su temperatura y así determinar la temperatura de fusión  $T_m$ .

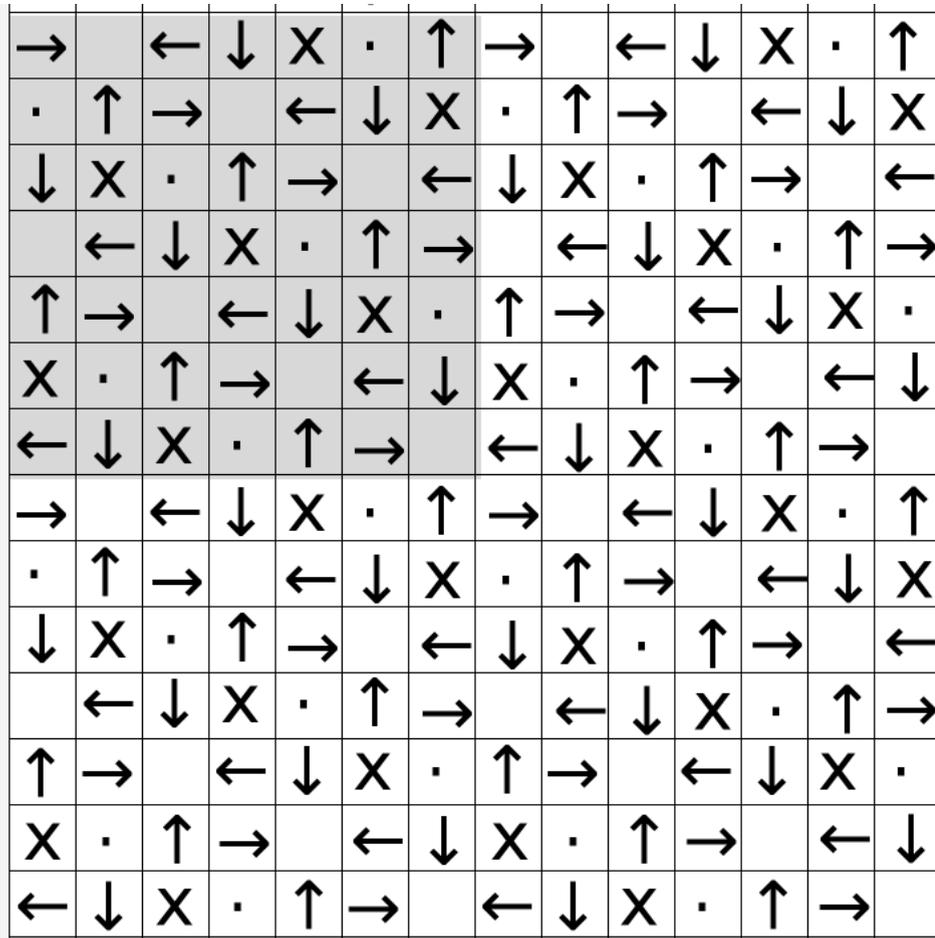


FIGURA 2.1: Representación esquemática del estado cristalino para un corte del retículo. Se observa que los sitios vacíos están apuntados por todos sus primeros vecinos.

## 2.3. El Método Monte Carlo

Si nuestro deseo es calcular el valor de expectación  $\langle X \rangle$  de un observable  $X$ , como la energía interna o magnetización, deberíamos calcular sobre *todos* los estados  $\mu$  del sistema:

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{\mu} X_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}}{\sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}} \quad (2.1)$$

De esta manera pesamos a todos los estados  $\mu$  con su propia probabilidad de Boltzmann. Sin embargo, este método puede resultar aplicable a la practica solo en sistemas muy pequeños, donde el tiempo que lleva tratar todos los estados es experimentalmente aceptable.

Para sistemas mas grandes, debemos promediar sobre algún subconjunto de la totalidad de los estados, introduciendo pues imprecisiones en el calculo. El método Monte Carlo funciona eligiendo un subconjunto de estados, aleatoriamente, a partir de una distribución de probabilidad  $p_{\mu}$  establecida por nosotros. Si tomamos un subconjunto de estados  $M = \mu_1, \dots, \mu_M$ , podemos estimar la cantidad  $X$  así:

$$X_M = \frac{\sum_{i=1}^M X_{\mu_i} p_{\mu_i}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{j=1}^M p_{\mu_j}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_j}}} \quad (2.2)$$

Llamos  $X_M$  un estimador de  $X$ . A medida que aumentamos el numero  $M$ , el estimador se vuelve mas preciso, de manera que si  $M \rightarrow \infty$  tenemos  $X_M = \langle X \rangle$ .

La elección de  $p_{\mu}$  que hagamos es el único factor que resta determinar. Si tomásemos  $p_{\mu} = 1$ , caso conocido como *simple sampling*, no estaríamos discriminando ningún estado sobre otro, entonces las pocas muestras que tomamos del sistema no suelen ser representativas de la totalidad del sistema, de manera que el estimador  $X_M$  nos daría un mala estimación de  $X$

Si conociésemos de antemano, que estados contribuyen de manera mas importante al calculo de  $\langle X \rangle$ , entonces podríamos elegir la muestra de estados  $M$  de entre esos y obtener un buen estimativo de  $X$ . La técnica para elegir los estados mas importantes para la buena determinación de  $X$  se la conoce como muestreo de importancia.

### 2.3.1. Muestreo de Importancia

Tomaremos una muestra de los estados del sistema, de manera que la probabilidad de cada estado sea proporcional a su peso de Boltzmann, es decir, tomamos los estados de manera que la probabilidad de que un cierto estado  $\mu$  resulte elegido sea  $p_{\mu} = Z^{-1} e^{\beta E_{\mu}}$ , donde  $Z$  es la función de partición. Resulta así, reemplazando en (2.2):

$$X_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M X_{\mu_i} \quad (2.3)$$

De esta manera tenemos un método para estudiar  $X_M$ , eligiendo mas frecuentemente los estados que el sistema ocupa la mayor parte del tiempo, y así, representando mas precisamente el sistema real.

Sin embargo, falta aun explicar como seleccionaremos los estados de manera que cada uno aparezca con su probabilidad de Boltzmann asociada. Para comprender esta ultima parte, deberemos comprender los procesos de Markov

### 2.3.2. Procesos de Markov

El mecanismo de Markov produce que para un sistema que se encuentra en un estado  $\mu$  este pase a un nuevo estado de ese sistema  $\nu$ <sup>4</sup>. Este paso se realiza aleatoriamente, es decir, no siempre partiendo de  $\mu$  se llega a  $\nu$  sino que depende una probabilidad de transición  $P(\mu \rightarrow \nu)$ . Para un proceso de Markov,  $P(\mu \rightarrow \nu)$  debe satisfacer 2 condiciones: (1) No debe variar con el tiempo. (2) Solo debe depender de  $\mu$  y  $\nu$ , es decir, independiente de la historia de los estados que recorrió el sistema.

Además, deben satisfacer la restricción:

$$\sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1 \quad (2.4)$$

Durante una simulación Monte Carlo, se utiliza un proceso de Markov para generar una cadena de Markov de estados. El proceso de Markov se elige especialmente, de manera que luego de muchas iteraciones, comenzando en cualquier estado, podemos generar una sucesión de estados que aparecen con probabilidades dadas por una distribución de Boltzmann. Diremos que el sistema llega al equilibrio cuando alcanza una distribución de Boltzmann. Para que esto suceda, debemos pedir además que el proceso de Markov cumpla las condiciones de ergodicidad y balance detallado.

### 2.3.3. Ergodicidad y Balance Detallado

La condición de ergodicidad es el requerimiento para nuestro proceso de Markov, que para una simulación suficientemente larga, el sistema pueda recorrer todos<sup>5</sup> los estados, sin importar el estado inicial. La condición de ergodicidad nos dice que tenemos permitido hacer  $P(\mu \rightarrow \nu) = 0$  para ciertos estados  $\mu, \nu$ , pero que debe existir algún camino de estados no nulo para partir de  $\mu$  y llegar a  $\nu$ . Si esto no fuese así, existirían estados inaccesibles.

Por ultimo, la condición de balance detallado, es la que garantiza que la distribución de probabilidad que generamos cuando nuestro sistema llega al equilibrio, sea la distribución de

<sup>4</sup>EL nuevo estado  $\nu$  puede ser el estado inicial  $\mu$ .

<sup>5</sup>Tiene que ser posible recorrer todos los estados, aunque el tiempo para hacerlo puede ser ordenes de magnitud mas grande que el tiempo experimental disponible para realizar la simulación.

Boltzmann y no otra. Esto queda garantizado si se satisface que:

$$p_\mu P(\mu \rightarrow \nu) = p_\nu P(\nu \rightarrow \mu) \quad (2.5)$$

## 2.4. Algoritmo de Metropolis

Podemos elegir cualquier algoritmo que deseemos para generar nuevos estados, manteniendo nuestro conjunto de probabilidades de transición, utilizando una *tasa de aceptación*. Podemos pensarlo, separando la probabilidad de transición en la siguiente manera:

$$P(\mu \rightarrow \nu) = g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu) \quad (2.6)$$

Donde  $g(\mu \rightarrow \nu)$  es la probabilidad de seleccionar un estado, dado un estado inicial  $\mu$  que nuestro algoritmo genere un estado objetivo  $\nu$ , mientras que  $A(\mu \rightarrow \nu)$  es la tasa de aceptación o probabilidad de aceptación. La tasa de aceptación es la probabilidad de que nuestro sistema pase del estado  $\mu$  al  $\nu$  o que se quede en  $\mu$ . Como elegir  $A(\mu \rightarrow \nu)$  es importante, pues si es pequeña la probabilidad de aceptar un cambio de estado, el sistema se quedara *quieto* y no tendremos evolución.

La elección típica del algoritmo metropolis para  $A(\mu \rightarrow \nu)$  es:

$$A(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} & \text{si } E_\nu - E_\mu > 0 \\ 1 & \text{si no} \end{cases} \quad (2.7)$$

Donde  $E_\mu$  representa la energía del estado  $\mu$ . Es decir, si el nuevo estado posee una energía menor o igual al estado actual, siempre aceptaremos la transición a dicho estado. Ahora, si la energía del nuevo estado es mayor a la del estado actual, existe una probabilidad dada por la exponencial decreciente, de aceptar la transición a dicho estado de cualquier manera. Este algoritmo satisface el balance detallado y es quizás uno de los mas populares en todas las simulaciones Monte Carlo.

### 2.4.1. Algoritmo aplicado al modelo paso a paso

La aplicación del Monte Carlo mediante el Algoritmo de Metropolis, que denotaremos MC, se realizo de dos maneras distintas, según el ensamble utilizado sea el canónico o gran canónico. Esto se debe, a que la variación del numero de partículas del gran canónico, implica mas movidas posibles en cada paso y así se debe cambiar la asignación de probabilidades.

Para simplificar, denotaremos a los números aleatorios por  $r$ .  $L$  representa el lado del retículo cubico utilizado. Por simplicidad elegimos  $L_x = L_y = L_z = L$

Notese que siempre utilizaremos primeros vecinos, es decir, cada sitio del retículo tiene exactamente 6 vecinos. Utilizando condiciones de contorno periódicas, garantizamos que todos los sitios tengan 6 vecinos. En cada paso Monte Carlo se sortearan al azar un orden para recorrer los  $L^3$  sitios del retículo.

En el caso canónico, este es el procedimiento dentro de un paso Monte Carlo:

1. Se elige un sitio del retículo usando el orden aleatorio.
2. Si el sitio esta vacío ir a 1. Si el sitio no se encuentra vacío, se sorteara un  $r$  que determinara el vecino al que se propondrá mover el spin.
3. Si el sitio tentativo esta vacío y no esta siendo apuntado por sus vecinos, se continua, de lo contrario ir 1.
4. Se sortea un nuevo  $r$  que determinara la nueva dirección en que apuntara el spin. Si el sitio al que apunta no esta vacío, ir a 1. Si el sitio esta vacío, se aceptara y realizara la movida. Luego ir a 1.

Notese que la temperatura resulta irrelevante en toda la simulación. No así en el caso del ensamble gran canónico.

En el caso gran canónico, este es el procedimiento dentro de un paso Monte Carlo:

1. Se elige un sitio del retículo usando el orden aleatorio.
2. Si el sitio esta vacío:
  - a) Si algún vecino apunta hacia el sitio ir a 1. Sino, se sorteara un  $r$  que determinara la dirección en que apuntaría el nuevo spin.
  - b) Si la dirección propuesta por  $r$  no esta vacante ir a 1. Si la dirección, esta vacante se crea el spin que apunte en esa dirección, luego ir a 1.
3. Si el sitio se encuentra ocupado hay 2 movidas posibles: destruir y mover+rotar. Para determinar cual movida se intentara se sorteara un nuevo  $r$ .
4. Si  $r < P_d = \frac{1}{6}$  se intenta destruir la partícula:
  - a) Aquí entra en juego metropolis, dado que la aceptación de la destrucción de la partícula solo se satisface si se sortea un nuevo  $r$  que cumpla que<sup>6</sup>  $r < e^{-\beta\mu}$ . Luego ir a 1.
5. Si  $r > P_d$  se intenta mover y rotar la partícula
  - a) Se sorteara un nuevo  $r$ . Este determinara el vecino al que se propondrá mover el spin.
  - b) Si el sitio esta ocupado ir a 1. Si esta vacío, pero esta siendo apuntado por sus vecinos, ir a 1. Si esta vacío y no esta siendo apuntado se sortea un nuevo  $r$  que determinara la nueva dirección en que apuntara el spin.

---

<sup>6</sup>Notar que  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  posee la dependencia con la temperatura. De esta manera variaremos la densidad del sistema al modificar  $T$ .

- c) Si el sitio al que apunta esta ocupado ir a 1. Si el sitio al que apunta esta vacío se aceptara y realizara la movida. Luego ir a 1.

En el caso gran canónico, para que  $g(\mu \rightarrow \nu) = g(\nu \rightarrow \mu)$  y así garantizar el balance detallados, es necesario distribuir las probabilidades según  $P_d$  como acabamos de describir.

Esto se puede ver considerando el siguiente argumento. Para el caso de la destrucción de una partícula, hay una probabilidad  $L^{-3}$  de caer en un dado sitio de la red. Esto ignora cualquiera de las 6 direcciones en que apunta la partícula. Mientras que el evento de crear una partícula, además de sortear un sitio con probabilidad  $L^{-3}$ , debe elegir de una de las 6 direcciones posibles para crear la partícula que apuntara en dicha dirección. Es por eso que la probabilidad de destrucción asignada al evento de intentar destruir una partícula es  $P_d = \frac{1}{6}$ .

## 2.5. Monte Carlo Cinético

Si consideramos un sistema con una densidad de partículas cercana a la del cristal perfecto, podemos pensar que el sistema muchas veces se encuentra casi *bloqueado*.

Esto lleva a pensar que cada vez que se propone una movida en la simulación, esta resulte rechazada, provocando que en gran cantidad de pasos Monte Carlo, solo unas pocas movidas tengan efecto, mientras que las demás serán descartadas luego de ser analizadas. Esto significa un problema desde el punto de vista experimental, dado que para ver que el sistema evoluciona, necesitaríamos una cantidad de pasos Monte Carlo demasiado grande, demorando un tiempo (en algunos casos) ordenes de magnitud mayor al disponible. Esto nos lleva a pensar que quizás debamos encontrar otro enfoque, donde podamos lidiar con sistemas bloqueados en tiempos mas cortos. Una herramienta para este tipo de problemas son las simulaciones de Monte Carlo Cinético.

### 2.5.1. Sistemas de Eventos Infrecuentes

Un sistema de eventos infrecuentes se caracteriza por tener una dinámica de transiciones ocasionales de un estado a otro, seguido de largos periodos de inactividad entre dichas transiciones [13]. Podemos pensar al sistema bloqueado, como si este (en su totalidad) se encuentra en un pozo de mínima energía, sin embargo, próximo al pozo y con una barrera de energía por medio, hay otros pozos a los que el sistema puede ir. Si movemos el sistema de un pozo a otro, no estamos simplemente moviendo algunas pocas partículas de un lugar a otro, sino al sistema completo, como un todo, de un estado a otro. Dado que el sistema pasa tanto tiempo en estos mínimos, este se *olvida* como llego a dicho mínimo en primera instancia, es decir, la probabilidad de escapar del mínimo solo depende del estado actual y estado objetivo, no del anterior. Esto es una característica típica de una cadena de Markov. De manera que si nos encontramos en un estado inicial  $i$  y vamos a un estado final  $j$  habrá involucrada una probabilidad  $k_{ij}$ , de manera que para cada camino que el sistema recorra, tendremos un conjunto de  $k_{ij}$ .

La característica principal de la simulación Monte Carlo Cinética, que denotaremos KMC, es que evalúan los conjuntos de  $k_{ij}$  en que el sistema esta, se calcula la probabilidad que tiene el sistema de avanzar al nuevo estado  $j$  a partir de  $i$ . En vez de realizar intentos de movida uno tras otro, que en su mayoría serán fallidos, KMC realiza la movida y avanza el tiempo una cantidad dada por<sup>7</sup>  $K_{tot}^{-1}$  donde  $K_{tot}$  representa la probabilidad total de escapar de un cierto estado  $i = 0$  a cualquier otro estado disponible  $i$ -esimo.

$$K_{tot} = \sum_{i \neq 0} k_i \quad (2.8)$$

De esta manera, los sistemas mas bloqueados, demoran menos tiempo de calculo computacional para avanzar un mismo tiempo experimental. A altas densidades, se puede ver que nuestro modelo tendrá pocas movidas disponibles y de esta manera, KMC resultara la metodología de trabajo elegida.

---

<sup>7</sup>Una discusión y la demostración por la que se utiliza esta cantidad esta en A.4



## Capítulo 3

# Resultados

A continuación presentaremos los resultados obtenidos a partir del modelo descripto. Los primeros solo serán presentados a modo de reproducción de los resultados originales hallados por Pica-Ciamarra, et al [8]. Los resultados obtenidos, muestran evidencia de una relajación en dos pasos para un modelo de tamaño de red  $L=14$  y otros para  $L=28$ .

Luego presentaremos resultados novedosos, obtenidos mediante de un algoritmo Metropolis, que abreviaremos MC, así como un análisis en paralelo mediante la utilización de un algoritmo de Monte Carlo Cinético, que abreviaremos KMC. Presentaremos también una comparación del tiempo de computo para el mismo sistema pero utilizando MC y KMC.

Este último nos permitió realizar corridas para cantidad de pasos muy superiores a las alcanzadas con MC, permitiéndonos estudiar el fenómeno de ageing para el autosolapamiento, así como la posibilidad de que el sistema cristalice, luego de haber equilibrado en una cierta configuración.

### 3.1. Comparación MC - KMC

En esta sección presentamos una comparación de la eficiencia de los algoritmos Monte Carlo utilizados. Como se discutió en la sección Métodos, la diferencia principal entre MC y KMC radica en que este último resulta de gran utilidad en sistemas de eventos infrecuentes. Esto se puede ver, realizando una comparación de tiempos de computo entre los algoritmos. Para hacer esto, realizamos 4 corridas con distintas semillas<sup>1</sup>, para distintos valores de  $1/T$ .

Podemos observar que para los valores de  $1/T$  más altos, el sistema se encuentra a una densidad muy alta y por ende se encuentra más trabado. Esto implica que la cantidad de movidas disponibles sea muy poca. Observamos que el tiempo que demora el MC resulta muy poco sensible

---

<sup>1</sup>Para generar los números al azar necesarios para la simulación, es necesario darle un número entero *semilla* al programa. Utilizando distintas semillas, el programa genera distintos números al azar y de esta manera, podemos obtener un comportamiento más realista promediando los resultados de cada semilla.

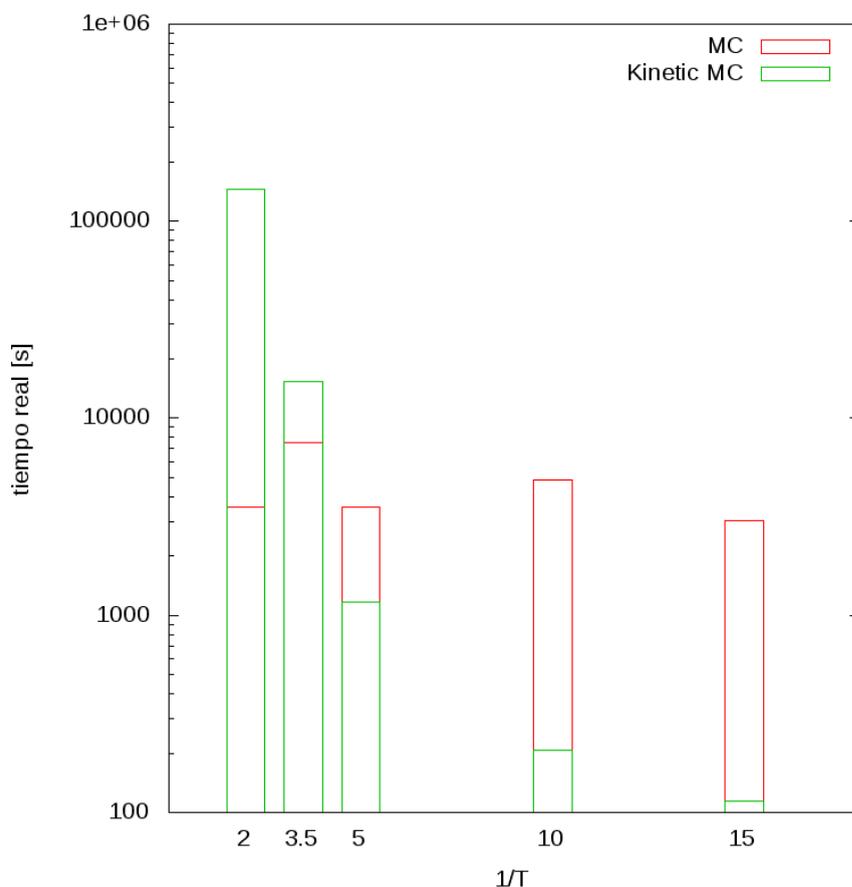


FIGURA 3.1: Comparación entre MC y KMC, realizando una corrida de  $10^6$  pasos Monte Carlo, para distintos valores de  $1/T$ . Se realizaron 4 corridas con distinta semilla y se promedió el tiempo total que demoraron en finalizar.

al valor del  $1/T$  mientras que para KMC, la variación del tiempo es exponencial, ubicando el valor donde los métodos son similares en la vecindad de  $1/T = 4$ .

Puesto que la totalidad de nuestras simulaciones fueron realizadas para valores de  $5 < 1/T < 20$ , KMC fue el método que utilizamos principalmente para todas las simulaciones.

## 3.2. Densidad vs Temperatura

Dentro de las reglas del sistema, hacemos una simulación gran canónica a partir de la retícula vacía, permitiendo la creación y destrucción de partículas en los sitios.

Si bien el conjunto gran canónico implica un número de partículas variable, observamos que luego cierta cantidad de pasos Monte Carlo, el número de partículas del sistema comienza a oscilar alrededor de un valor fijo equilibrándose. Como es de esperar, a medida que la temperatura es más baja, el sistema posee una densidad más alta, pero que demora más pasos Monte Carlo en alcanzar.

En la figura 3.2 mostramos el volumen específico (inversa de la densidad) versus la temperatura para distintos ritmos de enfriamiento <sup>2</sup>. Definimos la densidad  $\rho$  como numero de partículas  $n$  por numero de sitios,  $\rho = \frac{n}{L^3}$ .

Notamos que debemos ser cuidadosos con el ritmo de enfriamiento, de otra manera el sistema rápidamente se sale de la metaestabilidad y puede pasar a una fase vítrea fuera del equilibrio, marcando una similitud con la figura 1.1.

Existe una relación directa entre la densidad del sistema y  $1/\bar{T}$ . Si realizásemos un enfriamiento con un ritmo de enfriamiento, o *Cooling Rate*, tan lento como podamos, podríamos llevar el sistema en un tiempo infinitamente largo hasta una densidad tan alta como la del cristal perfecto, mediante la variación de  $1/T$ .

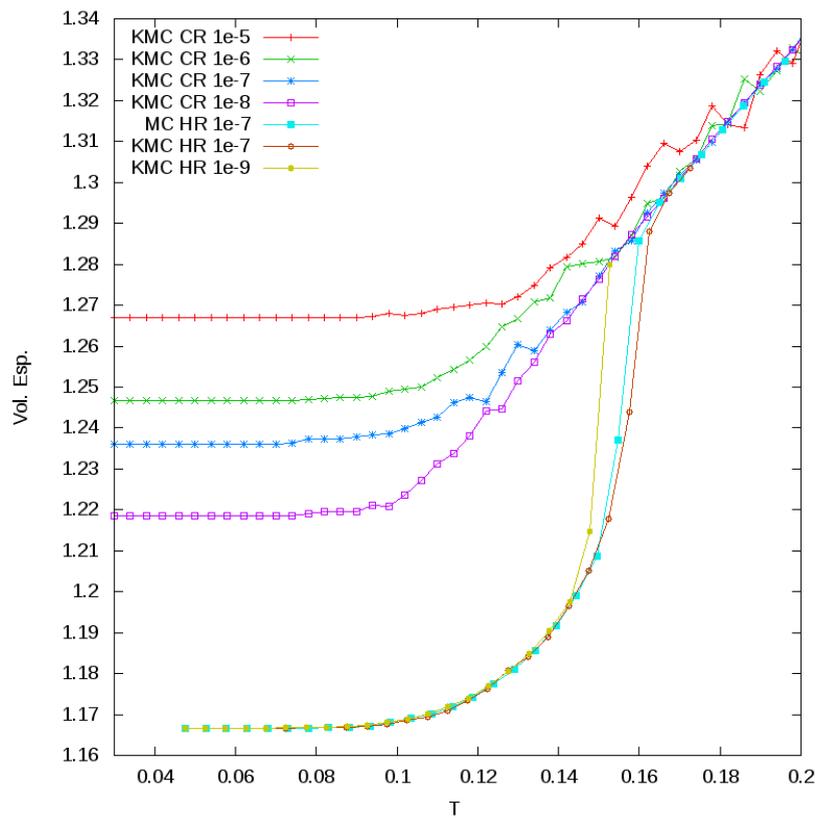


FIGURA 3.2: Volumen Especifico vs  $T$  para red con  $L=28$ . Ralentizando el enfriamiento, el sistema se mantiene en equilibrio metaestable para temperaturas mas bajas, antes de caer finalmente en el estado vítrea fuera del equilibrio. Además vemos las curva de calentamiento del sistema, partiendo de una configuración cristalina perfecta. *HR* proviene de ritmo de calentamiento, mientras que *CR* proviene de ritmo de enfriamiento

Podemos observar en la figura 3.2 que a medida que enlentecemos el ritmo de enfriamiento del sistema, nos mantenemos mas tiempo en el régimen sobreenfriado sin caer en la transición vítrea. Sin embargo, debido a los ritmos de enfriamiento accesibles, resulta inevitable salir del equilibrio, causando que no podamos hallar experimentalmente la temperatura de Kauzmann y solo podamos estimarla extrapolando.

<sup>2</sup>La cantidad que varia formalmente es  $\beta\mu$  pero dado que no tenemos manera de variar  $\mu$  independientemente de  $\beta$ , por analogía con los líquidos, fijamos  $\mu = 1$  y únicamente estamos variando la temperatura.

Adicionalmente en la figura, mostramos curvas de calentamiento, comenzando con el sistema en un estado cristalino perfecto y aumentando su temperatura lentamente.

Observamos en la figura 3.2 que, partiendo desde el cristal perfecto, para un valor de  $T = 0,15$  se produce una transición brusca en la que el volumen específico aumenta rápidamente. Es por esto que decimos que para  $T < 0,15$  las curvas líquidas representan líquido sobreenfriado.

Mencionamos que a excepción de los resultados en la figura 3.2, todas las demás simulaciones fueron realizadas para un valor de  $L = 14$ .

### 3.3. Correlación temporal y $\tau$

#### 3.3.1. Función de correlación temporal Autosolapamiento $Q$

Para estudiar la correlación, calcularemos el auto solapamiento  $Q(t)$ , llamado en la bibliografía como *self-overlap*.

Esta es una función de correlación temporal, como se discutió en 1.3.1, donde  $\phi_k(t)$  representa la existencia (o no) de una partícula en el sitio  $k$  y la dirección del spin esta. De esta manera, el producto  $\phi_k(t) \cdot \phi_k(0)$  resulta ser similar a un producto escalar entre vectores de 3 coordenadas, en el siguiente sentido:

$$\phi_k(t) \cdot \phi_k(0) = n_k(t)n_k(0)[s_{k_x}(t)s_{k_x}(0) + s_{k_y}(t)s_{k_y}(0) + s_{k_z}(t)s_{k_z}(0)] \quad (3.1)$$

Donde  $n_k$  representa la ocupación del sitio  $k$ -ésimo, siendo los valores posibles 0 si esta vacío o 1 si esta ocupado. Luego  $s_{k_i}$  representa la dirección del spin según una convención adoptada. Puesto que el spin apunta en una única dirección, solo uno de los  $s_{k_i}$  vale 1 y el resto 0. De esta manera, el auto-solapamiento  $Q$  mide si las partículas permanecen en el sitio en que originalmente se encontraban a tiempo 0 y si mantienen su spin en la misma dirección. Notar que aunque preserven la dirección en que apuntaba el spin, si se mueven de sitio, el producto sera 0.

Estamos buscando los grados de libertad mas lentos, que en este caso son los asociados a las fluctuaciones de densidad del sistema. De esta manera, analizar las correlaciones de densidad, estamos analizando los tiempos de correlación mas lentos del sistema.

A una temperatura mas alta, los distintos tiempos de relajacion del sistema se parecen mas entre ellos.

Lo que vemos es que al acercarnos a  $T_g$ , se forma una meseta <sup>3</sup> en la correlación. De manera que el decaimiento ya no es puramente exponencial, sino que ahora se produce en una relajacion de dos pasos, que es la fenomenología que esperábamos hallar, como observamos en 3.3.

En las figuras 3.5, presentamos el autosolapamiento analizado durante un tiempo de medida fijo, pero que se calcula luego de dejar evolucionar al sistema un cierto tiempo  $t_w$ . Este tiempo

<sup>3</sup>Comúnmente denominada en la bibliografía como *plateau*.

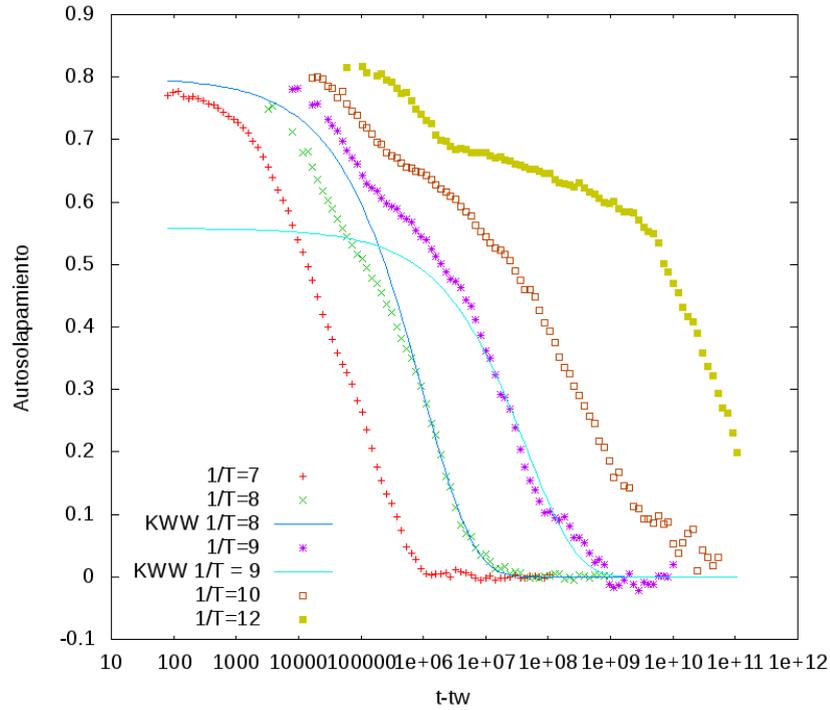


FIGURA 3.3: Medida de Autosolapamiento en equilibrio para distintos valores de  $1/T$ . Observamos el ajuste KWW, para los valores  $1/T = 8$  y  $1/T = 9$ , que nos permitió determinar  $\nu$ .

$1/T$	$\tau$	$\nu$	$D_0$
5	$2,2 \times 10^3$	0.6546	0.7589
6	$1,1 \times 10^4$	0.5752	0.7907
7	$7,3 \times 10^4$	0.5043	0.8093
8	$9,9 \times 10^5$	0.5384	0.7993
9	$4,5 \times 10^7$	0.5366	0.5579
10	$5,5 \times 10^8$	0.5366	0.6113

CUADRO 3.1: Resultados obtenidos realizando un ajuste con exponencial estirada KWW sobre curvas de autosolapamiento luego de que equilibran.

de espera  $t_w$  que transcurre antes de medir el observable, nos sirve para analizar como el sistema se modifica a medida que avanza el tiempo. De esta manera, compararemos medidas realizadas con una duración fija, pero para distintos  $t_w$ .

### 3.3.2. Tiempo de relajación

A partir de las curvas de autosolapamiento, una vez desaparece el fenómeno de envejecimiento y el sistema abandona la meseta, podemos extraer el valor de tiempo de relajación  $\tau$  mediante el ajuste de la curva exponencial estirada KWW, como se observa en la figura 3.3

En el cuadro 3.1 presentamos los resultados obtenidos para las muestras estudiadas.

Observamos que a medida que enfriamos el sistema, el tiempo de relajación  $\tau$  aumenta varios ordenes de magnitud, mientras que los demás parámetros  $\nu$  y  $D_0$  se mantienen dentro del intervalo  $[0,5 : 1,0]$ , disminuyendo  $\nu$  a medida disminuimos la temperatura.

Utilizando las ideas discutidas en 1.3.4, podemos realizar un ajuste para  $\tau$  y  $T$  utilizando la curva VFT y así determinar  $T_0$ , que podemos suponer es aproximadamente igual a la  $T_k$ .

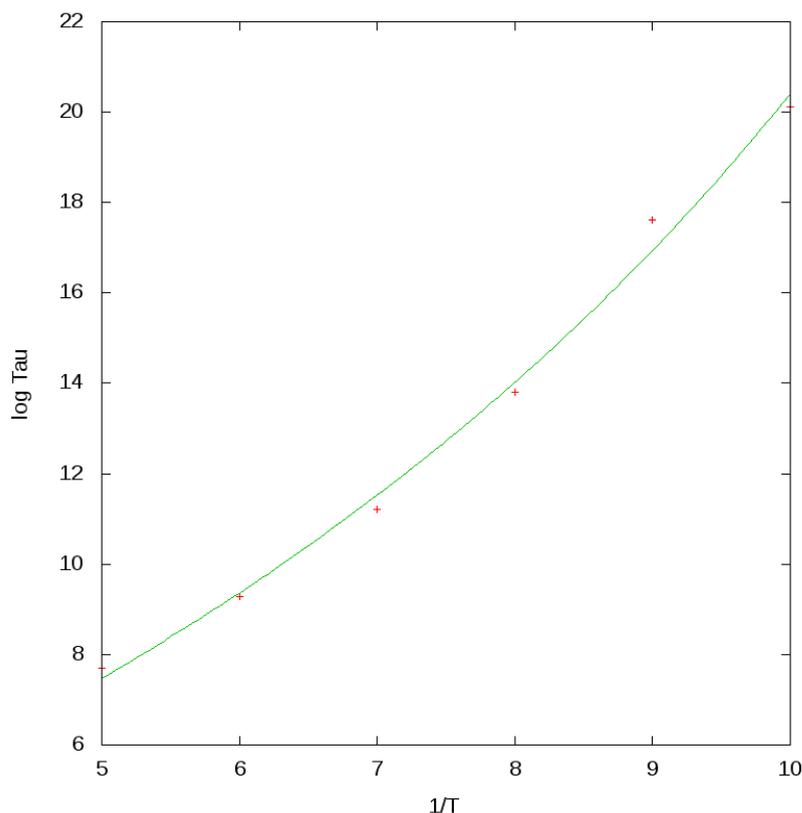


FIGURA 3.4: Tiempo de relajación  $\tau$  y  $T$  para  $\log\tau$  vs  $1/T$ . Realizamos un ajuste VFT para la distribución de puntos calculados.

Mediante el ajuste realizado en 3.4 obtenemos que  $T_0 \simeq 0,04$ , es decir  $1/T_0 \simeq 25$ . También podemos mencionar que la pendiente de la curva nos permite determinar que el modelo estudiado representa un liquido frágil, dado que el tiempo de relajación crece mas rápido que para una curva tipo Arrhenius <sup>4</sup>.

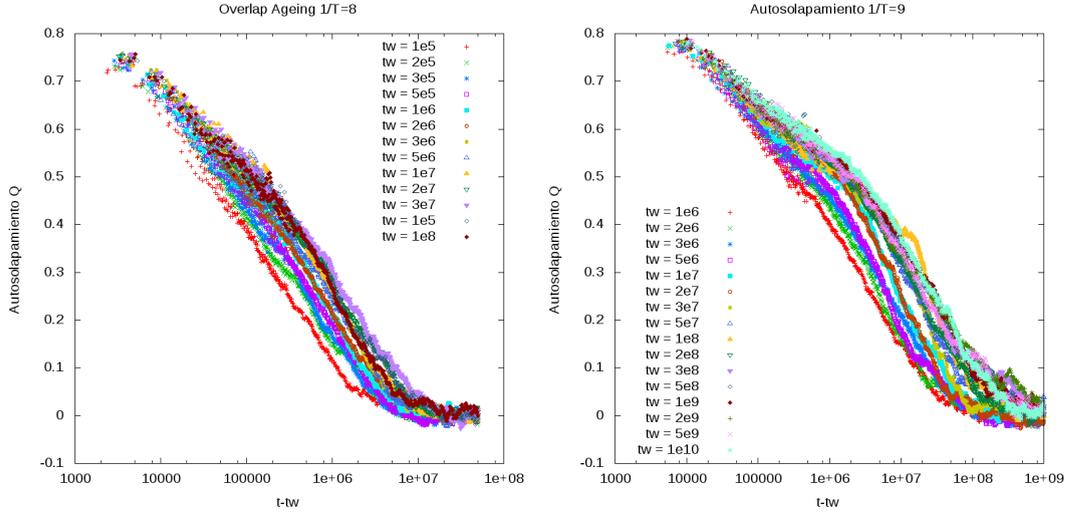
### 3.4. Envejecimiento

Se observa que a medida que el sistema alcanza un estado de equilibrio desaparece el fenómeno de envejecimiento <sup>5</sup>. En este caso, probablemente debido a que trabajamos con un sistema de tamaño finito, podemos ver que a medida que el sistema alcanza una meseta en la densidad, el

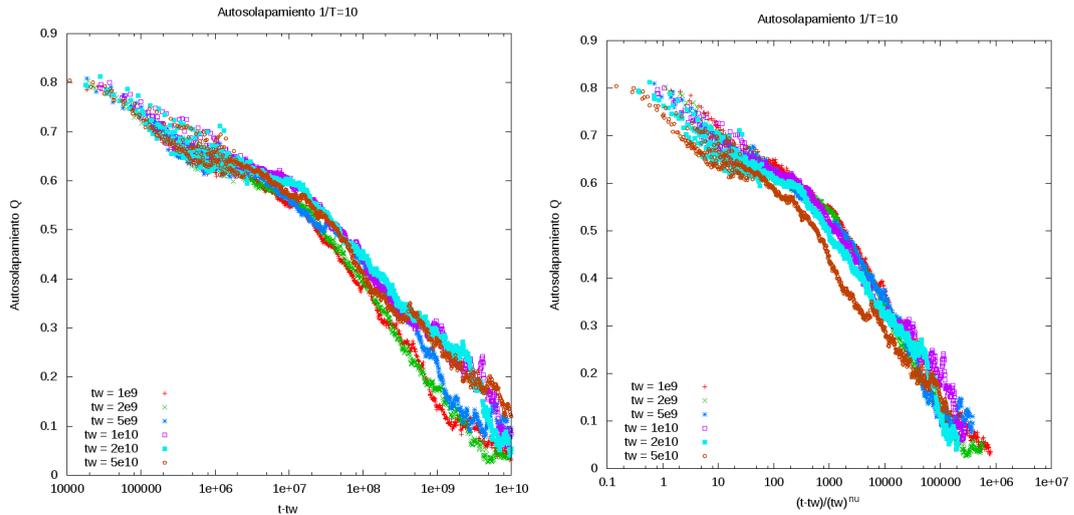
<sup>4</sup>En las variables de 3.4 la curva de Arrhenius es una recta.

<sup>5</sup>De acuerdo a la teoría, la falta de envejecimiento es una característica de que el sistema esta en equilibrio.

envejecimiento desaparece. La desaparición del envejecimiento la podemos observar en el hecho de que las curvas de autosolapamiento se acercan mas entre si a medida que aumenta el  $t_w$ .



(a) Autosolapamiento para una muestra de  $1/T = 8$ . (b) Autosolapamiento para una muestra de  $1/T = 9$ .



(c) Autosolapamiento para una muestra de  $1/T = 10$ . (d) Escaleo del Autosolapamiento para una muestra de  $1/T = 10$  y  $\nu = 0,455$ .

FIGURA 3.5: Autosolapamiento comenzando en un  $t_w$  un orden de magnitud antes que se establezca la masa.  $t_w$  representa el tiempo que evoluciono el sistema antes de realizar la medida. Por ultimo mostramos una figura con el escaleo de  $t \rightarrow (t - t_w)/(t_w)^\nu$

Como se discutió en la sección 1.3.5, un sistema en estado vítreo se relaja para tiempos crecientes a medida que va envejeciendo hasta llegar a un estado de equilibrio [6]. Una manera alternativa al ajuste KWW para determinar el exponente de escaleo  $\nu$ , es determinar un tiempo típico de decaimiento  $t_c$  de una correlación temporal para distintos valores de  $t_w$ .

Para estimar el tiempo típico  $t_c$  que demora el sistema en relajar, decidimos utilizar el método propuesto en [6]. Consideramos a  $t_c$  como el tiempo que demora el autosolapamiento en alcanzar el valor  $Q(t_c, t_w) = 0,3$ . De esta manera, garantizamos estar por debajo de la meseta y bien en la región de la relajación  $\alpha$ .

Apartir de las medidas de la figura 3.5, encontramos  $t_c$ . Entonces si existe una relación tal que  $t_c \simeq t_w^\nu$ , podemos determinar el factor  $\nu$  haciendo:

$$\nu(t_w) = \frac{\partial \ln t_c}{\partial \ln t_w} \quad (3.2)$$

De manera que si realizamos un ajuste lineal, para  $\ln t_c$  vs.  $\ln t_w$  podemos determinar el exponente  $\nu$ . A continuación en la figura 3.6 exhibimos los resultados encontrados y el ajuste lineal.

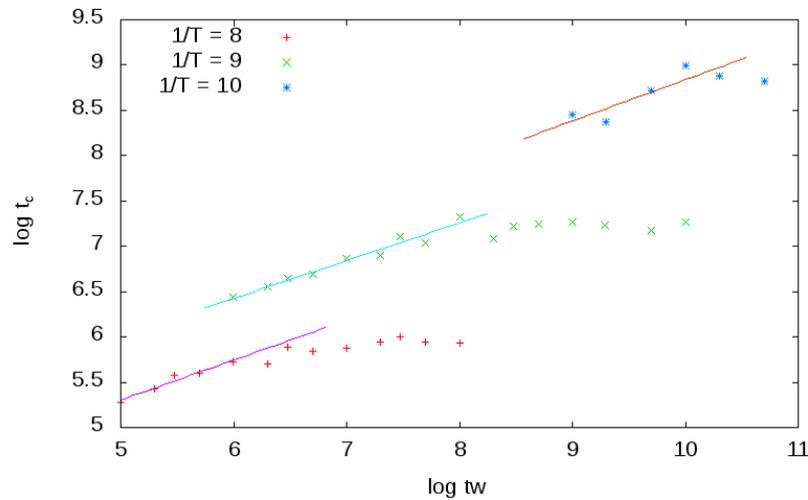


FIGURA 3.6: Se observa en escala logarítmica, el tiempo  $t_c$  vs  $t_w$  que demora en llegar a un valor de  $Q(t_c, t_w) = 0,3$  para distintos valores de  $1/T$ .

$1/T$	$\nu$
8	0.441
9	0.415
10	0.455

Como se menciona en 1.3.5, utilizando estos valores  $\nu$  podemos intentar verificar el escaleo. A pesar de realizar el ajuste en la región de máximo crecimiento, los valores hallados son más pequeños de los esperados [10] [9] [12] y el fenómeno de escaleo no se pudo observar en la región del espacio de parámetros estudiada.

### 3.5. Densidad y Formación de Cristales

Se realizaron simulaciones para 4 semillas distintas de cada una de las siguientes  $1/T$  : 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 20. Dado que observamos la temperatura de fusión  $T_m \simeq 0,15$ , de esta manera cubrimos con muestras a ambos lados de la región de transición de fase.

Como se discutió en la sección 1.4.4, es de suma importancia poder reconocer cuando el sistema se sale de la fase líquida y comienza a formar cristalitas dando inicio a la cristalización. Una manera de poder estudiar la nucleación, es midiendo la cantidad de cristalitas que se forman. Para ello realizaremos una medida de la masa cristalina [1].

#### 3.5.1. La masa cristalina

Definiremos la masa cristalina como la cantidad de sitios en que se formó un núcleo de cristal, dividido por la cantidad total de sitios del retículo. Un núcleo de cristal lo definimos como un sitio del retículo vacío, pero que se encuentra completamente rodeado de spines que apuntan en su dirección. Se pueden observar gráficamente los núcleos cristalinos en 2.1.

Mostramos en las figuras 3.7 y 3.8, las curvas de densidad y masa cristalina para los valores  $1/T$  mencionados, para un tamaño de red  $L=14$  utilizando KMC.

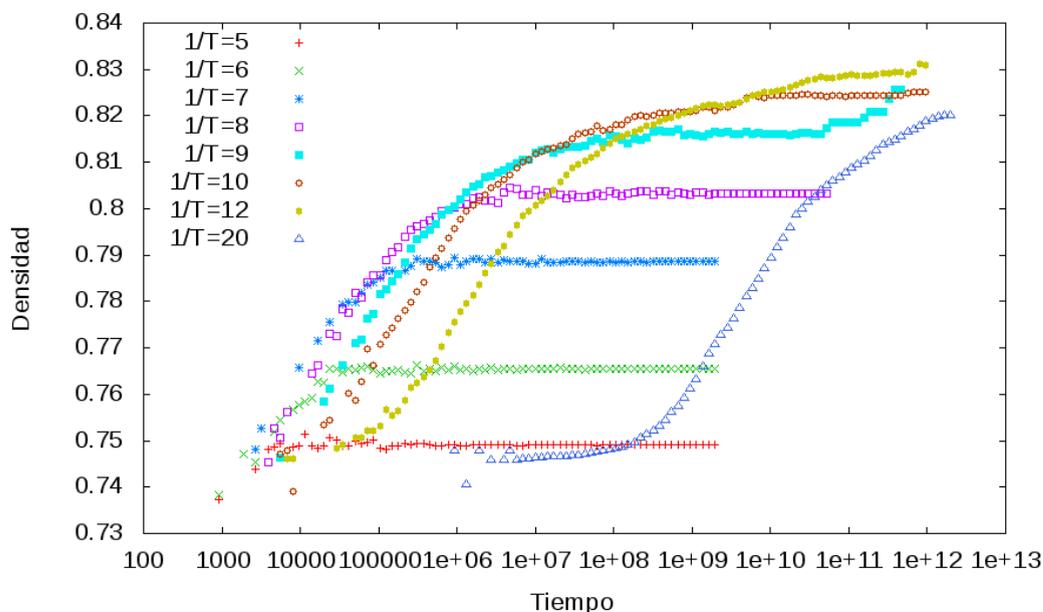


FIGURA 3.7: Aquí observamos el incremento en la densidad a medida que avanza el tiempo para distintos valores de  $1/T$ .

Tanto la masa cristalina, como la densidad, son cantidades que aumentan a medida que avanza el tiempo. Sin embargo, estos aumentos no siempre suceden simultáneamente <sup>6</sup>. Para el caso canónico, en que la densidad se mantiene constante, debido a que la cantidad de partículas

<sup>6</sup>En la sección A.2 presentamos los tiempos en que se producen las variaciones de densidad y masa cristalina.

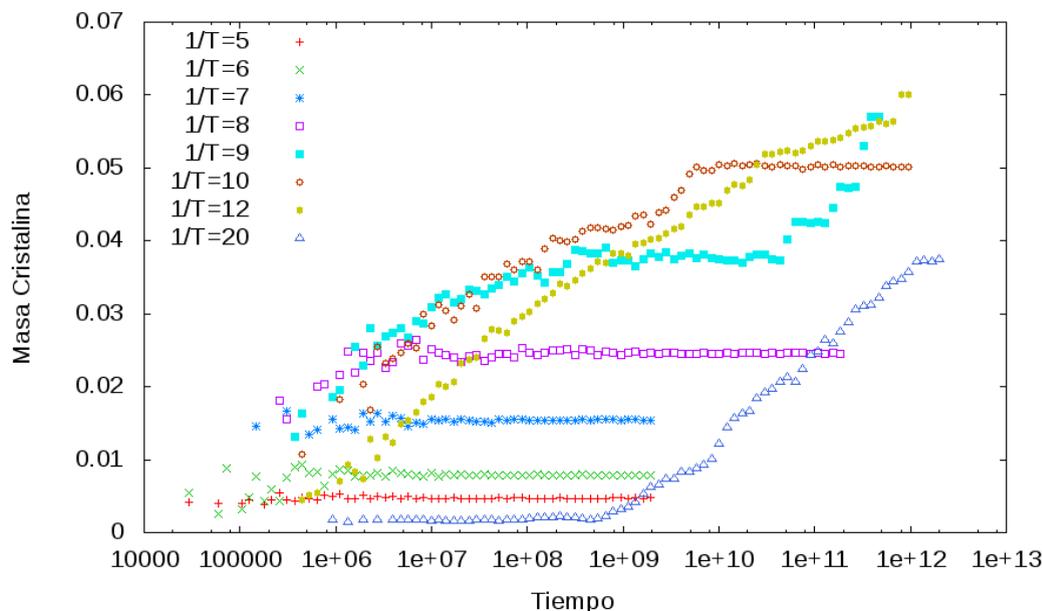


FIGURA 3.8: En este gráfico observamos la formación de sitios de cristal en el sistema a medida que avanza el tiempo, para distintos valores de  $1/T$ . Notese que luego de un incremento en la densidad, se da un aumento en la cantidad de sitios cristalinos, pero no necesariamente se produce simultáneamente.

es fija, la formación de sitios cristalinos puede variar. Esta variación puede verse socavada por el hecho de que al no haber desaparición de partículas que bloqueen el sistema, las jaulas duraran mas tiempo.

Podemos observar que las figuras 3.7 y 3.8 pueden dividir su comportamiento en 3 partes:

- Al comienzo, una zona de variación rapida en la que el sistema va hacia el equilibrio, mientras va llenando el reticulo.
- La meseta, que representa el liquido metaestable en que el sistema se encuentra equilibrado momentaneamente.
- Luego en algunos valores de  $1/T$  el sistema escapa de la meseta y continua incrementando su masa cristalina y densidad.

### 3.5.2. Cristalización luego de tiempos largos

Para la muestras de  $1/T = 9, 10, 12$  encontramos que luego de pasar un tiempo equilibrado, el sistema se sale del equilibrio y comienza a cristalizar, escapando efectivamente de la jaula en que se encuentra, formando cristales y aumentando así su densidad. Destacamos que debemos encontrarnos forzosamente en un ensamble gran canónico para observar un aumento en la densidad, dado que por mas que este admitido el acomodamiento de spines, si el numero de partículas esta fijo, es imposible observar una variación en la densidad. No así en la formación de cristales, donde se contabiliza la cantidad de sitios completamente rodeados de spines que apuntan a ellos.

En este fenómeno se observa que si bien la masa cristalina aumenta súbitamente, dando la idea de que se produce rápidamente la nucleación, el sistema vuelve a mantenerse aparentemente equilibrado. Esto indica que el crecimiento de los cristales, si lo hay, es tan lento que no se observa.

En las figuras 3.10 mostramos el aumento en densidad escalonado, debido a que cada semilla cristalizó en momentos distintos, para las distintas muestras de  $1/T = 9, 10, 12$ .

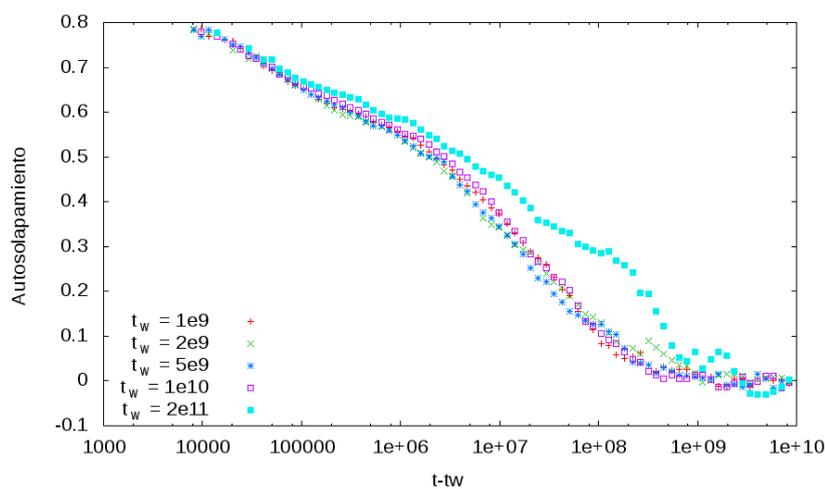


FIGURA 3.9: Autosolapamiento para una muestra con  $1/T = 9$ . Se observa que luego de un tiempo  $2 \times 10^{11}$  el autosolapamiento, que parecía estabilizado, ha cambiado, puesto que la muestra ha comenzado a cristalizar y ha aumentado su densidad.

Este fenómeno también se observa en el autosolapamiento, puesto que si medimos el autosolapamiento para tiempos anteriores a que el sistema se salga del equilibrio, el fenómeno de envejecimiento ya ha desaparecido, sin embargo, una vez el sistema comienza a cristalizar, se vuelve a observar un cambio en la curva de autosolapamiento.

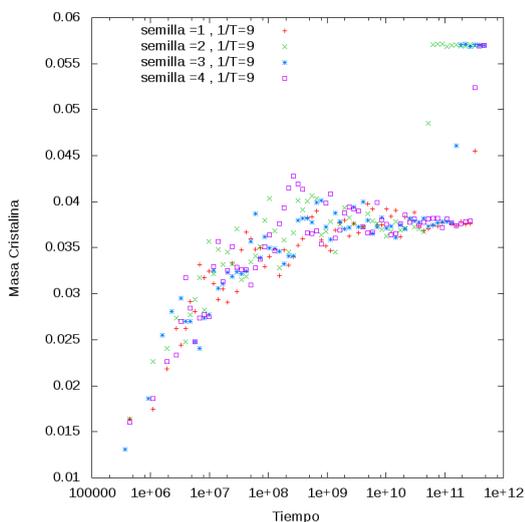
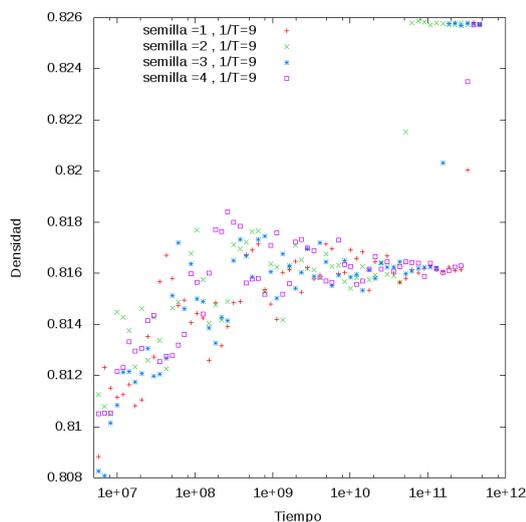
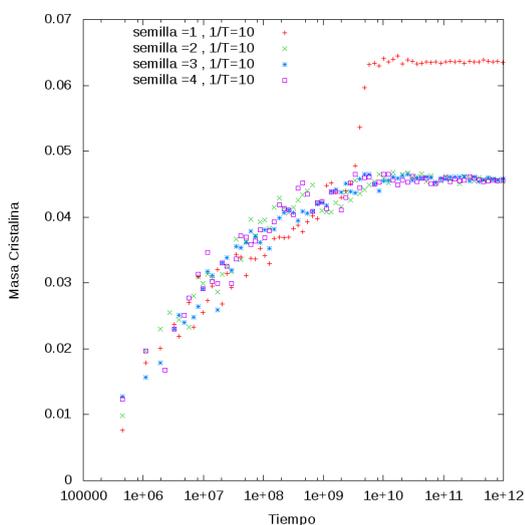
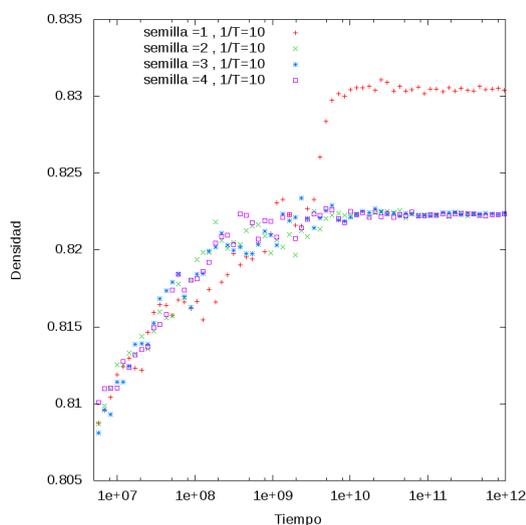
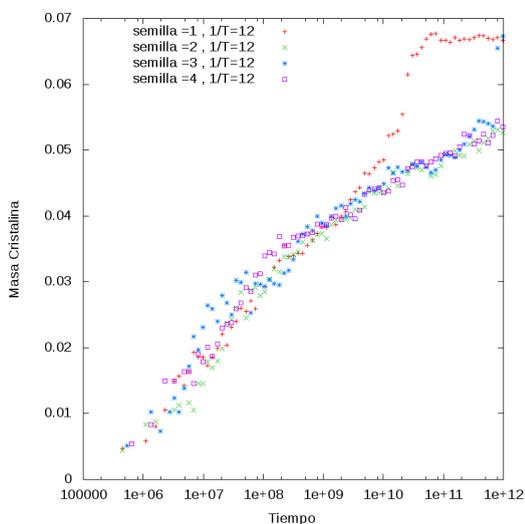
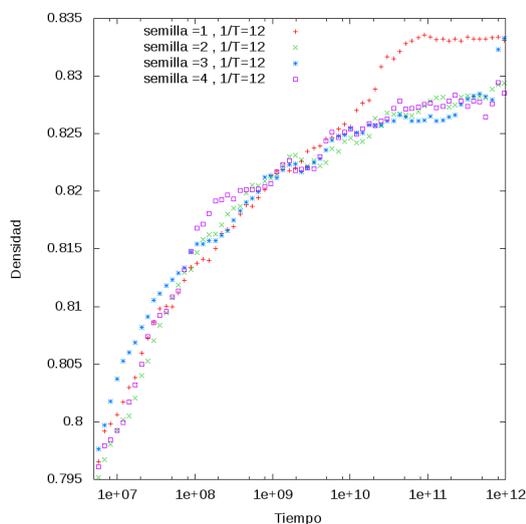
(a) Masa cristalina por semilla para  $1/T = 9$ .(b) Densidad por semilla para  $1/T = 9$ .(c) Masa cristalina por semilla para  $1/T = 10$ .(d) Densidad por semilla para  $1/T = 10$ .(e) Masa cristalina por semilla para  $1/T = 12$ .(f) Densidad por semilla para  $1/T = 12$ .

FIGURA 3.10: Observamos el aumento de densidad y masa cristalina discriminando cada semilla utilizada, observamos que en distintos momentos se producen las cristalizaciones. El hecho que se mantengan casi constantes luego de los saltos, nos indica que el crecimiento de los cristales nucleados es casi nulo.

# Capítulo 4

## Conclusiones

### 4.1. Conclusiones

Hemos realizado una comparación computacional entre la eficiencia del uso de algoritmos Monte Carlo y Monte Carlo Cinético, encontrando que para sistemas por debajo de la temperatura de fusión  $T_M$ , KMC resulta ser ordenes de magnitud mas eficiente en términos de tiempo de computo y nos permite ir mucho mas alla que [8] en termino de tiempos. Confirmamos la existencia de gran parte de la fenomenología de líquidos sobreenfriados en el modelo utilizado. Se observo la aparición de la relajación en 2 pasos, así como la existencia del liquido sobreenfriado. También se observa que el ajuste de la curva VFT es bueno, indicando la existencia de un tiempo de relajación que crece fuertemente para una temperatura finita  $T_0 \simeq T_K \simeq 0,04$  es decir  $1/T_K \simeq 25$ .

Por otra parte, el calculo de los exponentes del escaleo de autosolapamiento se pudo realizar, pero los resultados hallados, son mas pequeños que los mencionados por a [10] [9] [12].

Hallamos un limite de metaestabilidad para  $1/T \simeq 12$ , es decir  $T \simeq 0,08$ , puesto que no observamos equilibración a partir de ese valor en los tiempos estudiados. En el modelo propuesto, ubicamos la existencia de la espinodal cinetica en  $T_{sp} \simeq 0,08 > T_K \simeq 0,04$ , de manera que queda completamente inhibida la transición al vidrio ideal.

#### 4.1.1. Perspectivas Futuras

Todavía resta continuar las simulaciones a tiempos mas largos. El hecho de utilizar un tiempo logarítmico, implica que cada paso en la escala es un orden de magnitud mayor al paso anterior, lo que implica que tardaremos mucho tiempo en aprender un poco mas del sistema.

- Observamos que para los valores de  $1/T = 12, 20$  el sistema no llega a equilibrar, lo que nos lleva a preguntarnos si seguirá incrementando su densidad hasta llegar al estado cristalino o si equilibrara en algún momento anterior.

- Realizar enfriamientos a ritmos mas lentos, de manera de seguir estudiando el limite de metaestabilidad para el modelo.
- Estudiar la longitud de correlación del sistema. Para ellos es necesario encontrar una función de correlación adecuada, fácil de simular y que podamos incorporar al modelo computacional utilizado.
- Realizar un análisis de las simulaciones de sistemas equilibrados en el conjunto canónico, así como agrandando el tamaño del retículo.

# Apéndice A

## Apéndice

### A.1. De la computación

Las corridas del Monte Carlo Estándar fueron realizadas sobre una PC de escritorio de 3 núcleos AMD Athlon II x3 445 @3.1Ghz, con 4GB RAM. El compilador utilizado fue el *gcc* de GNU, escribiendo la totalidad del programa en lenguaje *C* de manera procedimental. El generador de números al azar utilizado fue *Mersenne Twister* extraído de la *Gnu Scientific Library*.

Para la sección de Monte Carlo Cinético, se utilizó un programa realizado por Tomas S. Grigera en el marco de *GLSIM* [11]. Se escribieron subrutinas dentro del marco de *GLSIM* para calcular los observables deseados. El hardware utilizado fue el cluster de computadoras del Instituto de Investigaciones Físico Químicas y Aplicadas, utilizando el sistema de colas *CONDOR* contando con 46 núcleos X86 64/LINUX (AMD) y 20 núcleos INTEL/LINUX (INTEL).

Típicamente se realizaron todas las corridas por cuadruplicado, utilizando una semilla distinta en cada caso. Luego se promedian los 4 conjuntos de observables hallados y esos son los valores que se utilizan para reportar u analizar.

### A.2. Tiempos Típicos para alcanzar el equilibrio

Para cada valor  $\alpha$  utilizado, se puede asociar una cierta densidad. Esta se logra permitiendo evolucionar al sistema en una dinámica gran canónica hasta que se alcanza un valor estable de densidad. Esta no necesariamente es la densidad final del sistema, pues en los tiempos simulados, solo se observa una cristalización para algunos valores del  $\alpha = 9, 10, 12$  luego de un tiempo del orden de  $t \simeq 10^{10}, 10^{11}$ , mientras que para otros valores, la densidad se mantiene casi constante, oscilando ligeramente aun para tiempos  $t \simeq 10^{13}$ .

A modo de estimación empírica, presentamos la siguiente figura en la que se representa el tiempo que demora el sistema en alcanzar un estado de equilibrio para cada valor de  $\alpha$  en una dinámica gran canónica.

Notese que el tiempo que demora en estabilizarse la formación de cristales es a lo sumo igual y en general mayor al que demora en estabilizar la densidad.

Esto tiene sentido, pues aun con densidad constante, el sistema siempre se esta reacomodando y puede admitir mas cristales.

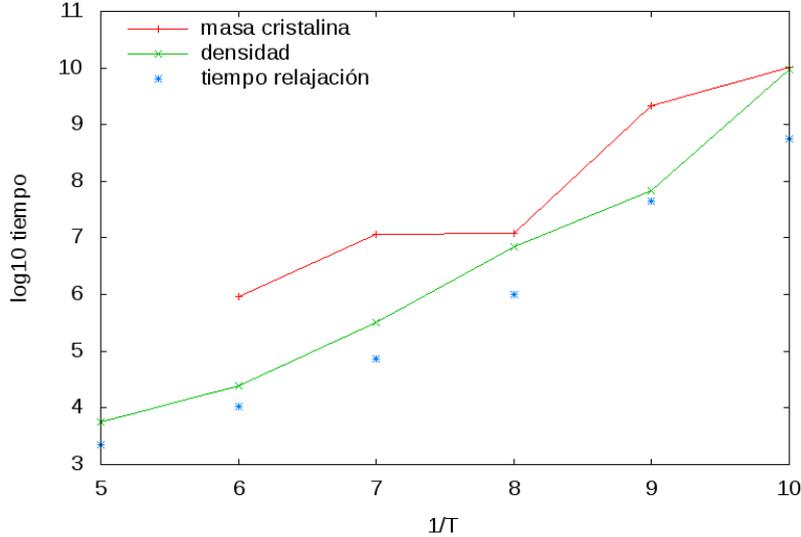


FIGURA A.1: Tiempo típico que demora en equilibrar la formación de cristales y densidad para un dado  $\alpha$ .

### A.3. Consideración elásticas de la cristalización

A temperaturas bajas, los líquidos poseen una respuesta elástica no nula, en las escalas de tiempo relevantes para la nucleación. Para temperaturas superiores a  $T_m$  la nucleación es lenta y la relajación rápida, de manera que  $\tau_N \gg \tau_R$  y no hay contribución elástica. Sin embargo, para temperaturas bajas, se da que  $\tau_N \simeq \tau_R$  y la respuesta de los líquidos es no nula. En estos casos, cuando se forma el núcleo, el líquido de fondo, sufre un esfuerzo elástico debido a la falta de encaje con el cristal formado y debe ser pagado un precio energético proporcional al volumen.

De esta manera, líquidos sobreenfriados cuya respuesta elástica es muy alta, pueden mantenerse en su fase metaestable, aun para tiempos de relajación muy altos, debido a que la espinodal cinética esta suprimida por los efectos elásticos. Esto no significa que el sistema no pueda cristalizar, pero implica que hay sistemas cuya fase metaestable esta bien definida sin importar cuan baja es la temperatura.

Si bien lo mencionamos, en el presente modelo en el retículo que estudiamos, no hay efectos elásticos presentes.

## A.4. Probabilidades para KMC

Si  $K_{tot}$  representa la probabilidad total de escapar de un cierto estado  $i = 0$  a cualquier otro estado disponible  $i$ -esimo.

$$K_{tot} = \sum_{i \neq 0} k_i \quad (\text{A.1})$$

### A.4.1. Continuo

La probabilidad de quedarse es  $P_q(t) = e^{-K_{tot}t}$ . La probabilidad de escapar desde  $t = 0$  hasta un cierto tiempo  $t = t'$ , esta dada por la integral de la densidad de probabilidad de escape  $P_e(t)$ , desconocida.

$$P_{acum}(t') = \int_0^{t'} P_e(t) dt \quad (\text{A.2})$$

Pero la probabilidad acumulada de escapar en el tiempo  $t'$  debería ser igual al complemento de quedarse hasta tiempo  $t'$ , osea:

$$P_{acum}(t') = \int_0^{t'} P_e(t) dt = 1 - P_q(t') = 1 - e^{-K_{tot}t'} \quad (\text{A.3})$$

Entonces derivando podemos despejar

$$P_e(t) = K_{tot} e^{-K_{tot}t} \quad (\text{A.4})$$

Luego para ver el tiempo de escape medio, le sacamos el valor medio haciendo:

$$\tau = \int_0^{\infty} t P_e(t) dt = \int_0^{\infty} t K_{tot} e^{-K_{tot}t} dt \quad (\text{A.5})$$

Integrando por partes haciendo  $u = t$  y  $dv = e^{-K_{tot}t} dt$ , queda:

$$\tau = K_{tot} \left[ t \frac{e^{-K_{tot}t}}{-K_{tot}} \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{e^{-K_{tot}t}}{-K_{tot}} dt \right] = \frac{1}{K_{tot}} \quad (\text{A.6})$$

La parte de regla de barrow se anula y el resultado de la otra integral resulta ser  $\frac{1}{K_{tot}}$ .

### A.4.2. Discreto

Dado que en nuestros programas, el tiempo es considerado como una variable discreta, podemos hacer un tratamiento análogo al anterior, pero discretamente.

Consideremos que al menos debe haber 1 intento, de manera que la variable discreta  $n$  comenzara en 1.

La probabilidad de quedarse en un estado, luego de  $n$  eventos esta dada por:

$$P_q(n) = (1 - K_{tot})^n \quad (\text{A.7})$$

La probabilidad de haberse quedado  $n - 1$  eventos y escapar en el ultimo, esta dada por:

$$P_e(n) = P_q(n - 1)K_{tot} = (1 - K_{tot})^{n-1}K_{tot} \quad (\text{A.8})$$

El valor medio de numero de pasos para escapar esta dado por:

$$\langle n \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} n(1 - K_{tot})^{n-1}K_{tot} = \sum_{n=0}^{\infty} n(1 - K_{tot})^{n-1}K_{tot} \quad (\text{A.9})$$

Puesto que  $n$  aparece multiplicando, da igual considerar el caso que la serie comience en  $n = 0$  o  $n = 1$ .

Además, se puede pensar a  $\langle n \rangle$  como  $\langle n \rangle = -\frac{dX}{dK_{tot}}K_{tot}$  con  $X^1$ :

$$X = \sum_{n=0}^{\infty} (1 - K_{tot})^n = \frac{1}{1 - (1 - K_{tot})} = \frac{1}{K_{tot}} \quad (\text{A.10})$$

De manera que :  $-\frac{dX}{dK_{tot}} = \frac{1}{K_{tot}^2}$

Así  $\langle n \rangle$  resulta:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{K_{tot}} \quad (\text{A.11})$$

---

<sup>1</sup>Pues  $|1 - K_{tot}| < 1$  vale usar la serie geométrica.

# Bibliografía

- [1] Cavagna A., Giardina I., and Grigera T.S. Glass and polycrystal states in a lattice spin model. *Journal Chem. Phys.*, 118:6974–6988, 2003.
- [2] Kauzmann A.W. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. *Chem. Rev.*, 43:219, 1948.
- [3] Barrat, J.L., Hansen J.P. *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*. Cambridge University Press, 2003.
- [4] Binder, K., Kob W. *Glassy Materials and Disordered Solids*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005.
- [5] A. Cavagna. Supercooled liquids for pedestrians. *Physical Reports*, 476:51–124, 2009.
- [6] Warren M. and Rottle J. Quench, Equilibration, and Subaging in Structural Glasses. *Phys. Rev. Letters*, 110:025501, 2013.
- [7] Newman, M.E.J., Barkema G.T. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Oxford University Press, 1999.
- [8] M. Pica Ciamarra, M. Tarzia, A. de Candia, and A. Coniglio. A lattice glass model with no tendency to crystallize. *Phys. Rev. E*, 67:057105, 2003.
- [9] L. C. E. Struik. Physical ageing in plastics and other glassy materials. *Pol. Eng. Sci.*, 17:165–173, 1977.
- [10] L. C. E. Struik. *Physical ageing in amorphous polymers and other materials*. Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [11] Grigera T.S. gsim: A general library for numerical simulation. *Computer Phys. Comm.*, 182:2122–2131, 2011.
- [12] Grigera T.S., Martín-Mayor V., Parisi G., and Verrocchio P. Asymptotic aging in structural glasses. *Phys. Rev. B*, 70:014202, 2004.
- [13] Arthur F. Voter. Introduction to the kinetic Monte Carlo method. In K. E. Sickafus, E. A. Kotomin, and B. P. Uberuaga, editors, *Radiation Effects in Solids*, chapter 1, pages 1–23. Springer, 2007.