Rilassamento Strutturale e Moto Cooperativo vicino alla Transizione Vetrosa Colloidale

Simone De Camillis

Avvicinandosi alla transizione vetrosa

- Il liquido aumenta la sua viscosità
- Rallenta la dinamica macroscopica
- Il sistema tende ad un arresto strutturale

⇒ Microscopicamente il vetro mantiene una struttura liquida

Il rilassamento strutturale

Rallentamento della dinamica ⟺ Confinamento delle particelle nella "gabbia" dei primi vicini

Il rilassamento strutturale è dovuto al riarrangiamento di queste gabbie.

⤷ Diffusione della particella nel campione

Sospensioni Colloidali

Sono un eccellente modello di sfere rigide

Variabile termodinamica: frazione in volume $\phi = nV_p$

Particelle di Polimetilmetacrilato con r = 1.18 μm

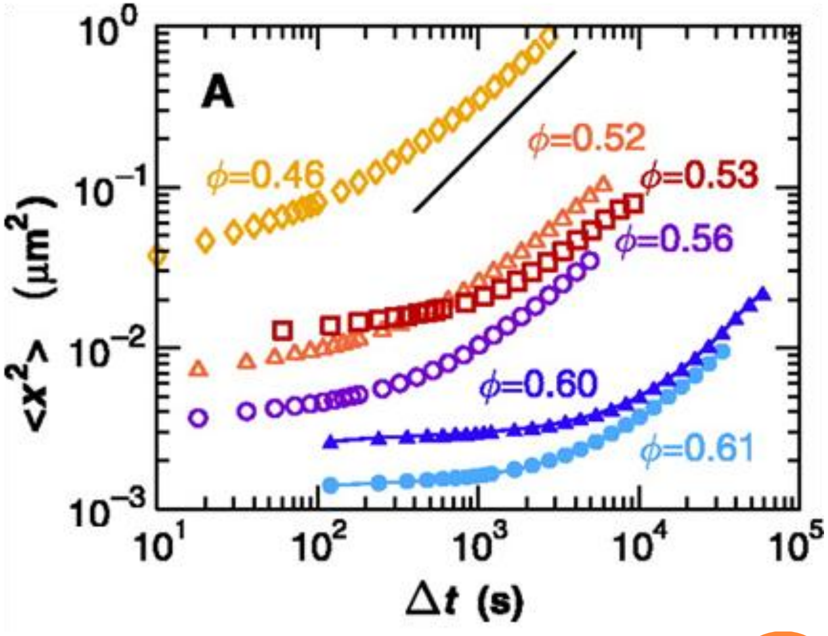
Aquisizione delle immagini con un microscopio confocale su un volume 69μm x 65μm x 14μm

Forma il vetro per $\phi > \phi_G \approx 0.58$

TEMPO DI RILASSAMENTO STRUTTURALE

Spostamento quadratico medio (MSD)

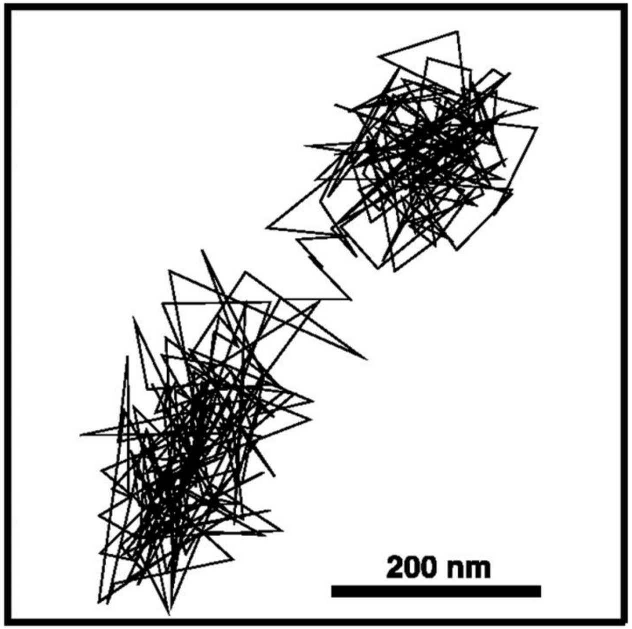
Grafico: Fonte [1]
La pendenza della retta è 1.



- regime sottodiffusivo: plateau a tempi brevi (gabbia) $\langle \Delta x^2 \rangle \approx t^\alpha$ con $\alpha < 1$
- aumentando la frazione in volume diminuisce lo $\langle \Delta x^2 \rangle$ del plateau e si incrementa l'effetto di gabbia
- a tempi più lunghi il moto diventa di tipo diffusivo, con costante D_∞

Tempo di Rilassamento Strutturale

Natura del moto



Traiettoria tipica per 100 min a una con centrazione di 0.56.
Immagine: Fonte [1]

Si alternano:

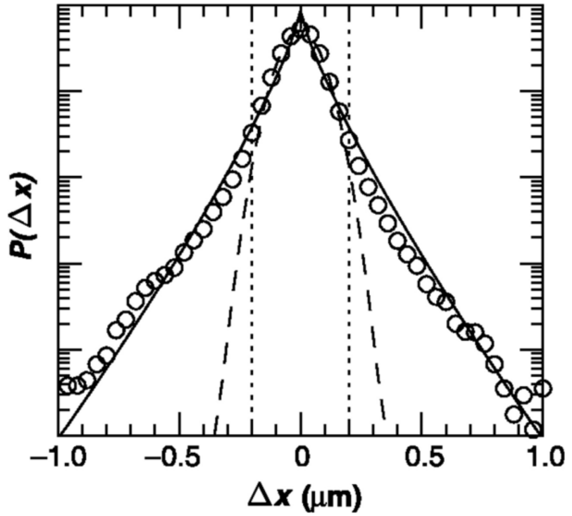
- periodo di **intrappolamento** della particella nella gabbia
- periodo di **fuga**: la particella torna a seguire una legge diffusiva

$$\langle \Delta x^2 \rangle \propto D \cdot t$$

Punto di incontro dei due andamenti: $\tau_\alpha \approx 500\ s$

Tempo di Riarrangiamento della gabbia

Per ϕ = 0.56, a Δt^*= 1000 s. Linea trattaggiata: fit gaussiano. Dentro linee a puntini il 95% delle più lente.

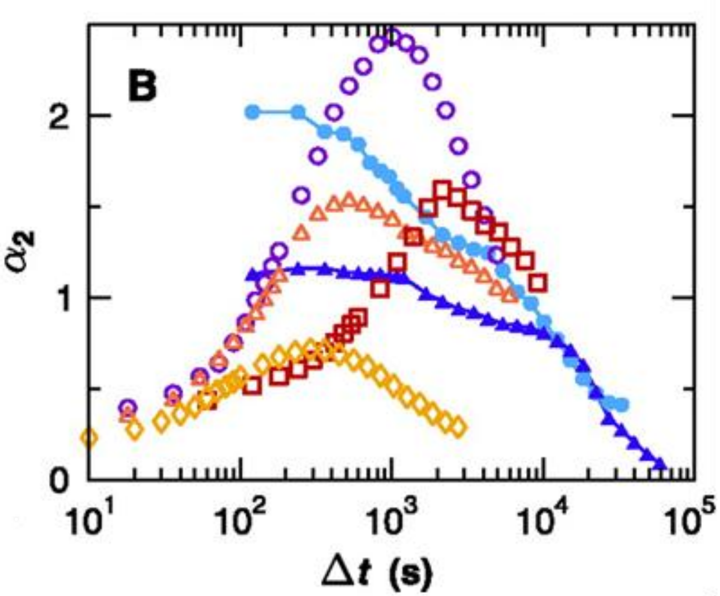


Distribuzione degli spostamenti

Avremmo distribuzione gaussiana per particelle con un moto diffusivo puro

Deviazioni dalla gaussiana quantificate da:

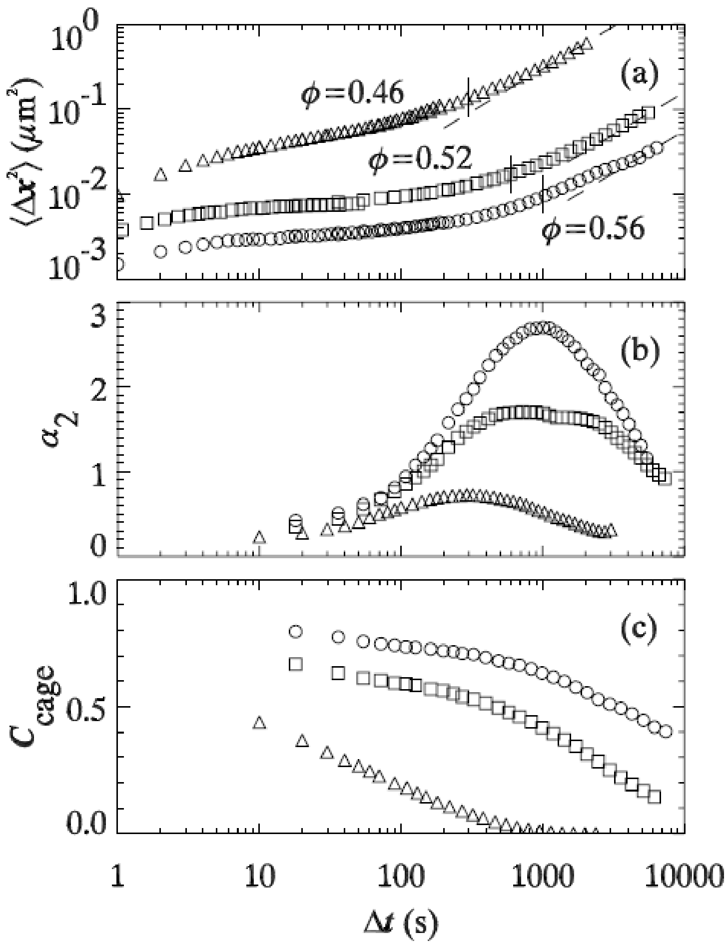
$$\alpha_2(\Delta t) = \frac{\langle \Delta x^4 \rangle}{3\langle \Delta x^2 \rangle^2} - 1$$



- Il massimo di $\alpha_2(\Delta t^*)$ è in corrispondenza del rilassamento strutturale
- Avvicinandosi alla T.V. cresce il valore di picco
- Per il vetro (simboli pieni) il picco si abbassa e la distribuzione è più larga
- Identifichiamo tale cambiamento con la T.V. $\phi_G = 0.58 \pm 0.01$

Grafici Fonte [1]

RIARRANGIAMENTO DELLA GABBIA



Grafici: Fonte [2]

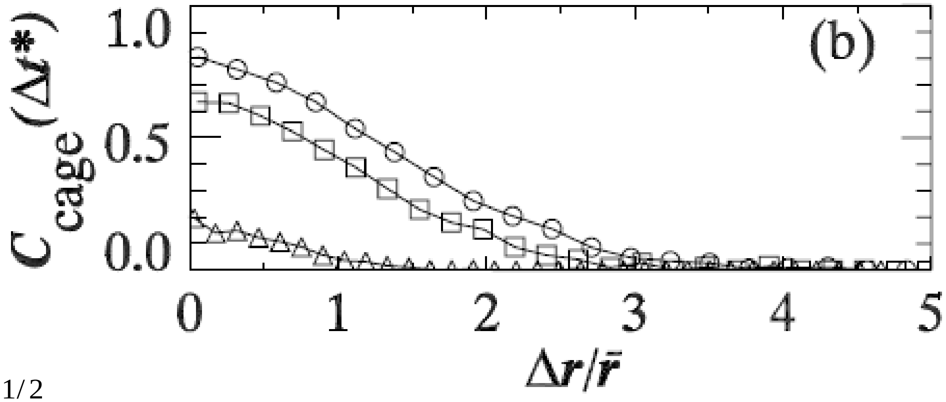
Riflette il rilassamento strutturale

$C_{cage}(\Delta t)$ frazione di particelle con gli stessi primi vicini nell'intervallo temporale [t, t + Δt] mediato su tutti i t

per ϕ = 0.46 sono debolmente ingabbiate avvicinandosi alla T.V. l'andamento di discesa è sempre meno accentuato

Riarrangiamento della gabbia

Quali particelle sono responsabili del cambiamento topologico?



$C_{cage}(\Delta t^*, \Delta r)$

funzione dello spostamento normalizzato, dove $\bar{r} = \langle \Delta x^2 \rangle^{1/2}$

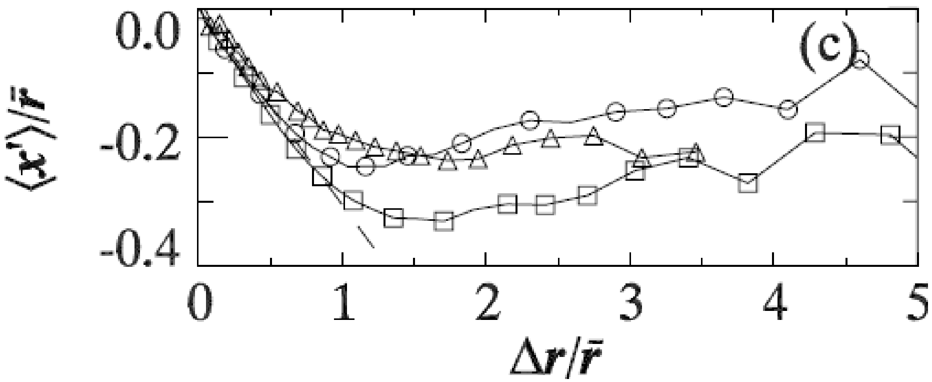
Grafico: Fonte [2]

- Le particelle con spostamenti più ampi contribuiscono maggiormente al rilassamento strutturale

DIMENSIONE DELLA GABBIA

- Correlazione temporale delle singole particelle

Compariamo gli spostamenti consequenziali $\Delta\vec{x}, \Delta\vec{x}\,'$
di una particella, della durata temporale Δt^*



ci concentriamo sulla compomente $x' \parallel \Delta\vec{x}$

Grafico: Fonte [2]

- $\langle x' \rangle$ è negativo per ogni valore dello spostamento iniziale: in media, ogni particella si muove in direzione opposta rispetto a quella iniziale
- Per piccoli spostamenti iniziali, comportamento lineare $\langle x' \rangle = -c\,|\langle \Delta\vec{r} \rangle|$ moto fortemente anticorrelato (c = 0.43) [3]
- Per spostamenti maggiori, questo effetto si affievolisce

Dimensione della gabbia

- Correlazione temporale delle singole particelle

  Identifichiamo la fine del regime lineare con le dimensioni della gabbia: r_{cage}

- MSD al tempo del riarrangiamento della gabbia

  Lo spostamento quadratico medio delle particelle:

  $$r_{msd} = \langle \Delta r^2 (\Delta t^*) \rangle^{1/2}$$

- Soglia del 95% del campione più lento

  $$\Delta r^*(\Delta t^*)$$

  scelto in modo che il 5% delle particelle, al tempo di riarrangiamento della gabbia, abbiano percorso $\Delta r > \Delta r^*$

DIMENSIONE E TEMPO DI VITA DELLA GABBIA

	Cage size (μm)			Time scales (hr)		
ϕ	r_{cage}	r_{msd}	Δr^*	Δt^*	Δt^{**}	D_∞ ($\mu m^2/s$)
0.46	0.75	0.63	1.12	0.083	0.52	$15 \cdot 10^{-5}$
0.52	0.35	0.23	0.40	0.17	2.1	$0.80 \cdot 10^{-5}$
0.53	0.45	0.27	0.49	0.67	9.4	$0.30 \cdot 10^{-5}$
0.56	0.25	0.17	0.29	0.28	3.3	$0.26 \cdot 10^{-5}$

Fonte [2]

Random Walk

Utilizziamo le dimensioni della gabbia per modellizzare il moto della particella come un random walk, che alterna

- passi (riarrangiamento della gabbia)
- pause (intrappolamento)

In un random walk unidimensionale, il coefficiente di diffusione asintotico per il teorema del limite centrale è [2]:

$$D_\infty = \frac{(r_{cage})^2}{2\Delta t^{**}}$$

Δt** è il tempo medio tra due passi, ossia il tempo di vita medio della gabbia

Δt** > Δt*, la scala di tempo per una particella di muoversi durante un riarrangiamento della gabbia.

Poichè r_{cage} è finito vicino a ϕ_G, la discesa rapida di D_∞ dovuta principalmente dall'incremento di Δt**

DIMENSIONE E TEMPO DI VITA DELLA GABBIA

	Cage size (μm)			Time scales (hr)		
ϕ	r_{cage}	r_{msd}	Δr^*	Δt^*	Δt^{**}	D_∞ (μm^2/s)
0.46	0.75	0.63	1.12	0.083	0.52	$15 \cdot 10^{-5}$
0.52	0.35	0.23	0.40	0.17	2.1	$0.80 \cdot 10^{-5}$
0.53	0.45	0.27	0.49	0.67	9.4	$0.30 \cdot 10^{-5}$
0.56	0.25	0.17	0.29	0.28	3.3	$0.26 \cdot 10^{-5}$

Fonte [2]

Random walk unidimensionale?

$$D_\infty = \frac{(r_{cage})^2}{2\Delta t^{**}}$$

6

0.17

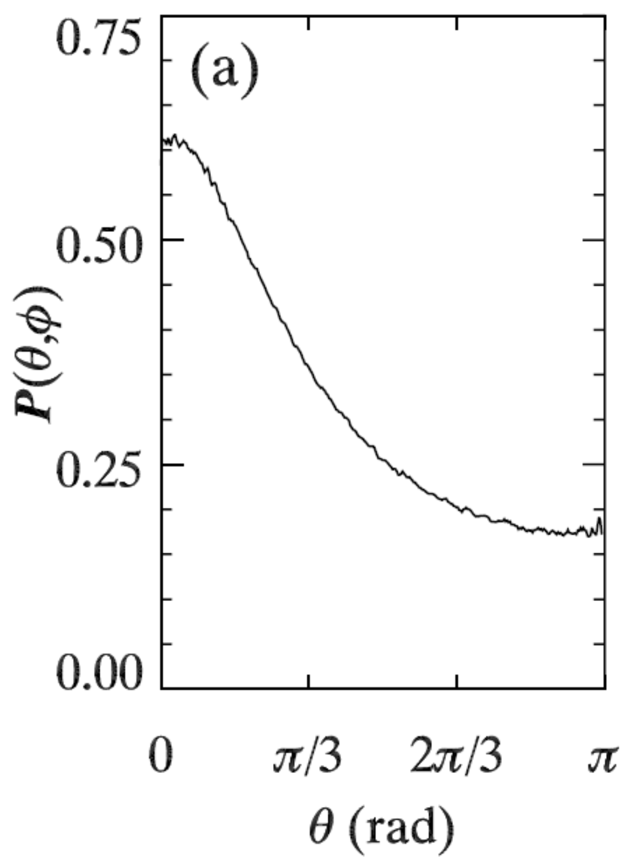
0.71

3.13

1.11

CORRELAZIONE DEI PRIMI VICINI

- moto in direzione parallela, strings-like
- meno probabili le "regioni di mixing", responsabili dei cambiamenti topologici

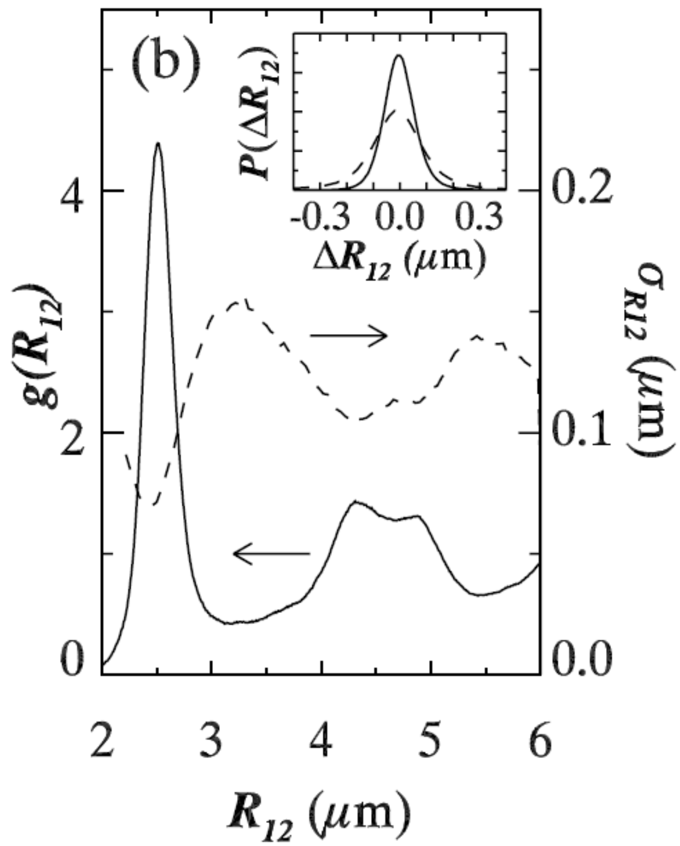


Distribuzione in probabilità dell'angolo tra i vettori di due primi vicini. Fonte [2]

CORRELAZIONE DEI PRIMI VICINI

Nel riquadro $P(\Delta R_{12} \,|\, R_{12}, \Delta t^*)$ per distanza iniziale pari al picco di g(r) (continua) e al minimo (tratteggiata)

Le particelle, la cui separazione corrisponde ai picchi della g(r), sono favorite a mantenere la stessa distanza (cluster)



Fonte [2]

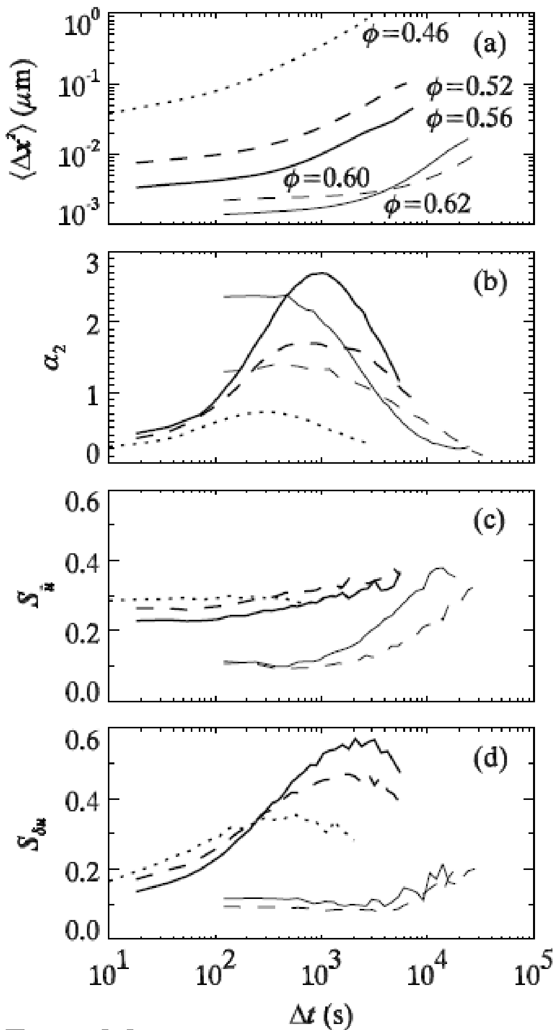
Moto correlato a corto e lungo range

Due possibilità:

1) le particelle coinvolte nel riarrangiamento della gabbia si muovano in direzioni parallele
2) la *mobilità* delle particelle sia correlata su lunghe distanze

il modulo dello spostamento $u = |\vec{u}|$
al quale spesso viene sottatta la media $\delta u \equiv u - \langle u \rangle$

CORRELAZIONE TEMPORALE



Fonte [4]

$$S_{\vec{u}}(\Delta r, \Delta t) = \frac{\langle \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j \rangle}{\langle u^2 \rangle}$$

$$S_{\delta u}(\Delta r, \Delta t) = \frac{\langle \delta u_i \; \delta u_j \rangle}{\langle (\delta u)^2 \rangle}$$

Δr al 1° max di g(r)

- le particelle veloci (fuori gaussiana) sono responsabili dell'incremento di correlazione nella mobilità
- a tempi brevi $S_{\vec{u}} < S_{\delta u}$ mentre per tempi dell'ordine di Δt* vale il contrario

I riarrangiamenti di gabbia riflettono regioni di ristrutturazione interna piuttosto che traslazioni cooperative, su larghe scale temporali

CORRELAZIONE SPAZIALE

Δt che massimizza $S_{\delta u}$

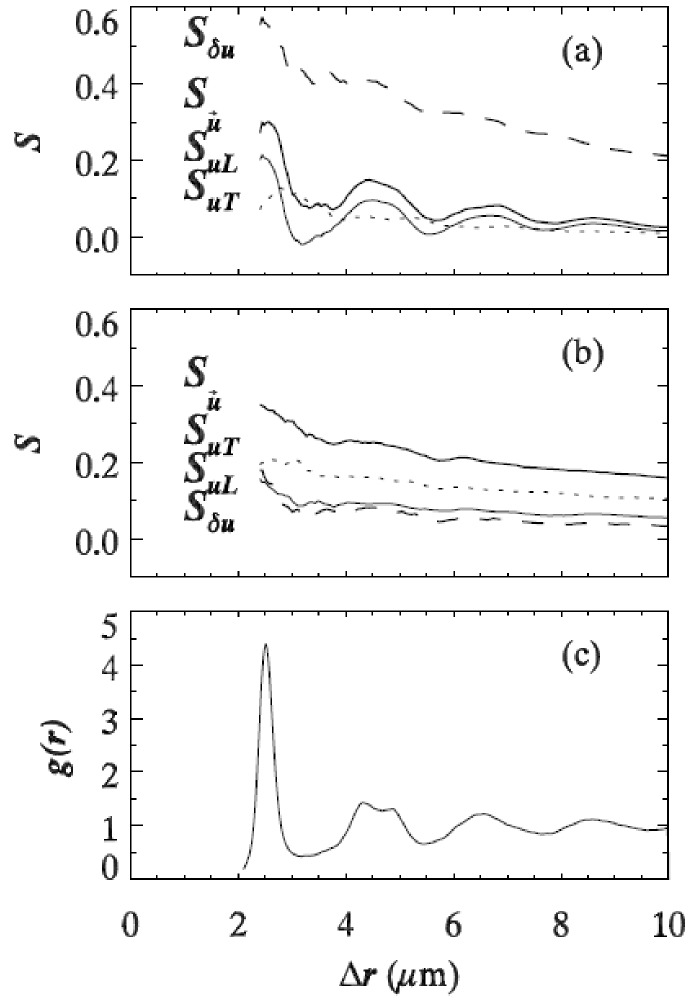
- correlazione con la g(r): mobilità meno sensibile della direzionalità

  ⇨ Riarrangiamenti coinvolgono regioni con alta mobilità, sebbene all'interno di queste le direzioni delle particele siano influenzate dalla g(r)

- le oscillazioni della $S_{\vec{u}}$ sono quasi interamente dovute al contributo longitudinale

  ⇨ Moti "string-like" dei primi vicini

- il contributo longitudinale mostra un'anticorrelazione a $\Delta r \approx 3.2\ \mu m$: moto antiparallelo



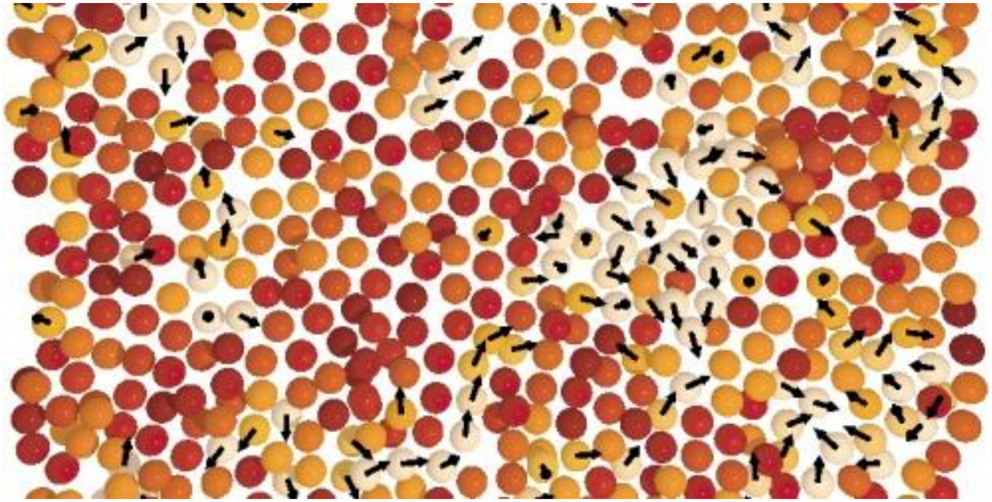
F. di correlazione per ϕ=0.56 e per ϕ=0.62
Fonte [4]

Moto Cooperativo

Per fluidi sottoraffreddati…

le particelle veloci sono
spazialmente correlate

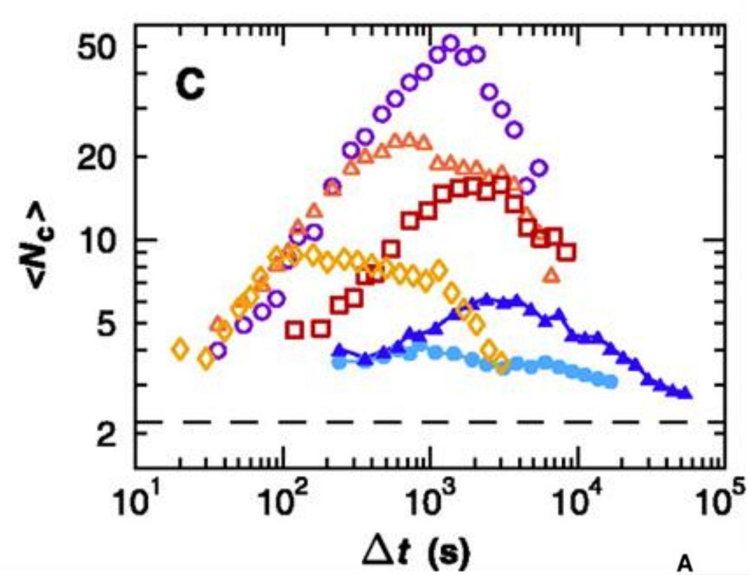
formazione di
cluster estesi



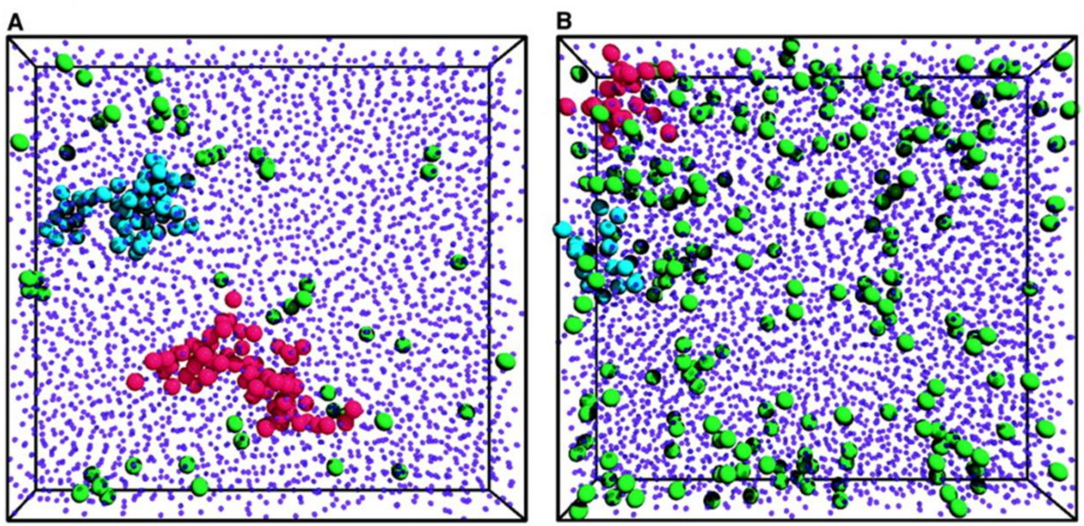
Fonte [2]

Il rilassamento strutturale in fluidi colloidali avviene per mezzo del moto cooperativo delle particelle

Dimensioni dei claster



- Il numero massimo di particelle si ha al tempo di rilassamento strutturale
- La dimensione dei cluster cresce all'aumentare della frazione in volume, consistentemente con l'ipotesi di Adam e Gibbs



In alto: numero medio di particelle che compongono un cluster.
Di lato: disposizione delle particelle più veloci per ϕ=0.56 e per ϕ=0.61
Fonte [1]

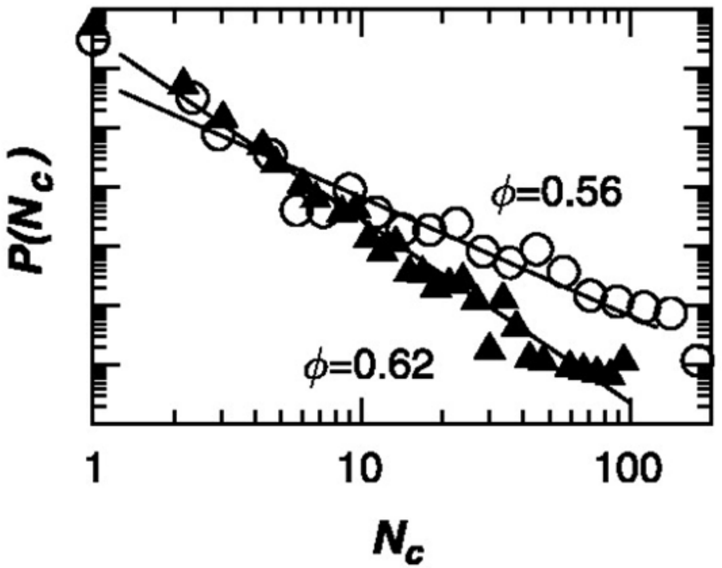
DIMENSIONI DEI CLASTER

Distribuzione delle dimensioni dei cluster

$$P(n_c) \approx n_c^{-\mu}$$

per i liquidi sottoraffreddati (pallini): $\mu = 2.2 \pm 0.2$

- Esponente minore di 3 implica che le quantità dipendenti da $\langle n_c^2 \rangle$ saranno dominate dai claster più grandi.
- Il rilassamento strutturale avviene per mezzo di un piccolo numero di claster estesi formati da particelle veloci di moto cooperativo.



Distribuzione in probabilità delle dimensioni dei cluster, per liquido sottoraffreddato (cerchi) e per il vetro (triangoli). Fonte [1]

Bibliografia

[1] E. R. Weeks, J. C. Crocker, A. C. Levitt, A. Schofield, D. A. Weitz, Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition, *Science* **287**, 627 (2000)

[2] E. R. Weeks, D. A. Weitz, Properties of cage rearrangements observed near the colloidal glass transition, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 095704 (2002)

[3] B Doliwa and A. Heuer, Cage effect, local anisotropies and dynamic heterogeneities at the glass transition: a computer study of hard spheres, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4915 (1998)

[4] E. R. Weeks, J. C. Crocker, D. A. Weitz, Short- and long-range correlated motion observed in colloidal glasses and liquids, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 205131 (2007)

[5] www.physics.emory.edu/~weeks/idl/gofr.html, What is the pair correlation function g(r)?