

# Rottura di ergodicità alla transizione vetrosa

Jacopo Nespolo

28 marzo 2011

## Sommario

L'arresto strutturale tipico dei liquidi sovraraffreddati al di sotto della transizione vetrosa ha per effetto di rompere l'ergodicità di tali sistemi. In questo seminario, richiamerò alcuni aspetti fenomenologici, teorici e di modellizzazione dei vetri. Analizzerò poi la possibilità di utilizzare quantità statistiche e dinamiche quali l'entropia e il coefficiente di diffusione per indagare sulla rottura di ergodicità di questi sistemi.

## Introduzione

Fenomenologia e classificazione dei vetri

## Ergodicità nei vetri

Ergodicità

Diffusione ergodica

Modello per la diffusione anergodica

## Validazione del modello mediante simulazioni

## Conclusioni

## Bibliografia

## Introduzione

La *transizione vetrosa* è uno dei più grossi problemi irrisolti in fisica della materia.

### Cos'è un vetro

- ▶ Alcuni liquidi sfuggono alla cristallizzazione;
- ▶ A  $T < T_m$ : equilibrio metastabile, aumento della viscosità  $\eta$ ;
- ▶ A  $T = T_g$ :  $\eta = 10^{12} Pa \cdot s$ , transizione vetrosa.
- ▶ “Caratteristiche elastiche di un solido con la struttura di un liquido”.

La transizione vetrosa non è una transizione di fase: quantità termodinamiche non discontinue.

# Classificazione dei liquidi che formano vetri: Diagramma di Angell e fragilità

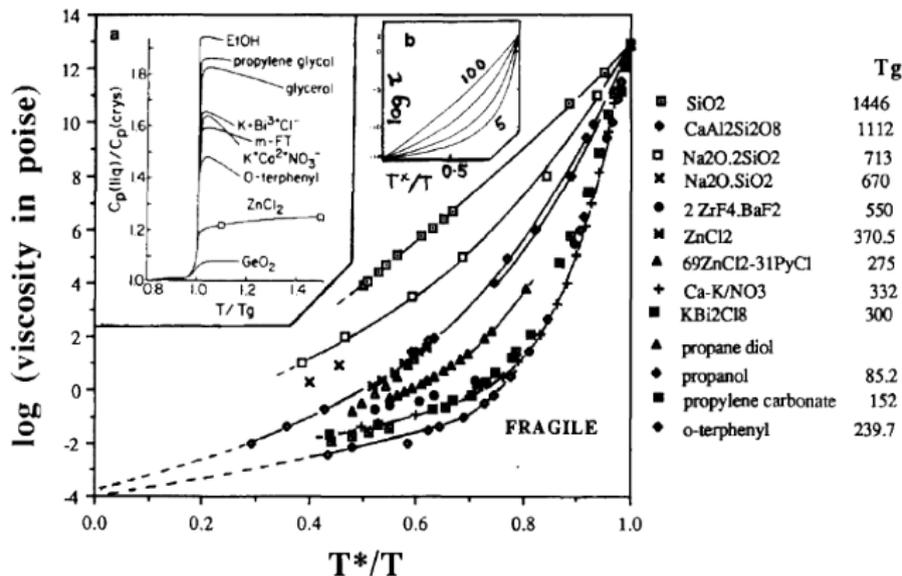


Figura: Da [2].

## Fenomenologia dei vetri da liquidi fragili[5, 6]

- ▶ A  $T < T_A$ : rilassamento strutturale più lento di quanto previsto per un processo di Arrhenius;
- ▶ Solidificazione apparente a  $T_g$ ;
- ▶ Rilassamento a esponenziale allungato delle funzioni di correlazione nel tempo;

$$\langle q(0)q(t) \rangle \sim e^{-(\frac{t}{\tau})^\beta}$$

- ▶ *Rottura dell'ergodicità.*

## Ergodicità

Ergodicità  $\iff$  medie temporali equivalgono a medie di *ensemble* [6].

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(t) dt = \int_{\Omega} F(\Gamma) d\mu(\Gamma).$$

Assume che il sistema esplori lo spazio delle fasi in maniera efficiente.

In un sistema ergodico

$$\Omega_f(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{t} \int_0^t f_i(s) ds - \langle f_i \rangle \right]^2 \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0.$$

## Ergodicità (II)

Liquidi in regime dinamico di Arrhenius ( $T > T_A$ ):

$$\Omega_e(t) \sim t^{-1}.$$

Blocco strutturale alla transizione vetrosa ( $T \leq T_g \leq T_A$ ):

⇒ il sistema non riesce a esplorare lo spazio delle configurazioni;

⇒ rottura dell'ergodicità:

$$\Omega_e(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \text{costante} > 0.$$

## Interpretazione di Dzugutov dell'ergodicità

*L'ergodicità di un sistema dinamico deve essere interpretata come la connettività caotica globale delle regioni in cui si svolge il moto. [5]*

Nei liquidi sovraraffreddati:

- ▶ Spazio delle fasi diviso in regioni “debolmente connesse”;
- ▶ Regioni quasi indipendenti, separazione dei tempi di rilassamento;
- ▶ Rallentamento della dinamica.

## Legame tra diffusione e entropia

- ▶ Fenomeni di trasporto in sistemi di sfere dure dominati dalle collisioni binarie;
- ▶ Il diametro molecolare  $\sigma$  fornisce una scala naturale di lunghezza.
- ▶ Il rate di collisione [3]

$$\Gamma_{coll} = 4\sigma^2 \rho g(\sigma) \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}}$$

fornisce una scala naturale dei tempi.  $g(r)$  è la funzione di distribuzione radiale.

## Legame tra diffusione e entropia (II)

- ▶ In unità naturali, il coefficiente di diffusione adimensionale si scrive

$$D = A\Gamma_{coll}\sigma^2 e^{S_{ex}},$$

con  $S_{ex} = S - S_{pg}$  l'entropia in eccesso rispetto a un gas perfetto. Questa relazione appare essere universale, con  $A = 0.049$  per un'ampia gamma di sistemi [4].

- ▶ Nei liquidi reali possiamo assumere

$$\sigma \approx \text{coordinata del primo picco di } g(r).$$

## Legame tra diffusione e entropia (III)

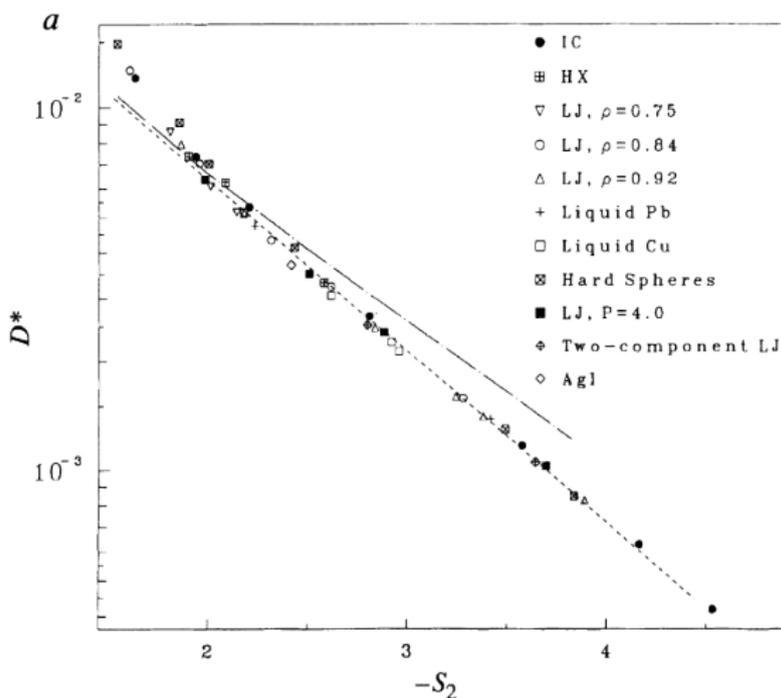


Figura: Da [4]

## Confronto con altre teorie che forniscono tempi scala

Dzugutov [5]

$$\tau = \Gamma_{coll}^{-1} = A \frac{\sigma^2 e^{S_{ex}}}{D};$$

Adam-Gibbs [1]

$$\tau = A \exp\left(\frac{C}{S_c T}\right);$$

Di Marzio-Yang [7]

$$\log \tau = B - A \frac{F_c}{k_B T}.$$

- ▶ Le teorie non sono equivalenti;
- ▶ Il modello di Dzugutov ha un solo parametro libero.

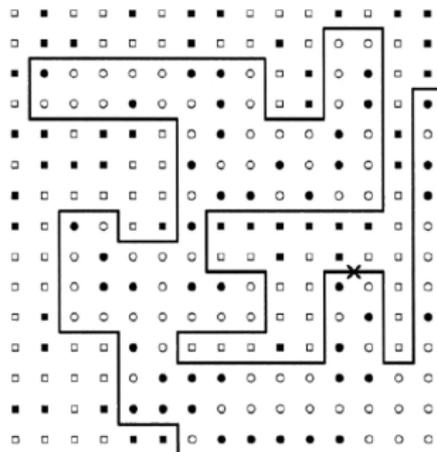
## Paesaggio energetico alla transizione vetrosa

### Liquidi stabili

Paesaggio energetico uniforme. Probabilità di transire a un altro minimo del paesaggio energetico  $\langle w_{ij} \rangle = \langle w_j \rangle \propto e^S$ , i.e. stati equiprobabili.

### Liquidi sovraraffreddati

Minimi di potenziale sul fondo di valli profonde debolmente connesse.  
 $\langle w_{ij} \rangle = \langle w_v \rangle \langle w_j \rangle < e^S$ .



**Figure 1.** A simple model demonstrating the impact of the valley structure of the phase-space on the relaxation dynamics. Energy barriers separating the valleys are depicted by solid lines. Squares and circles denote configurations belonging to different valleys. The crossover point between the valleys is marked by the cross.

# Indicazione della rottura di ergodicità alla transizione vetrosa

## Cosa cerchiamo?

- ▶ Cerchiamo evidenza di una deviazione dalla proporzionalità tra  $D$  e  $e^{S_{ex}}$ .
- ▶ Per quanto discusso, in regime non ergodico, la costante di proporzionalità deve diminuire.

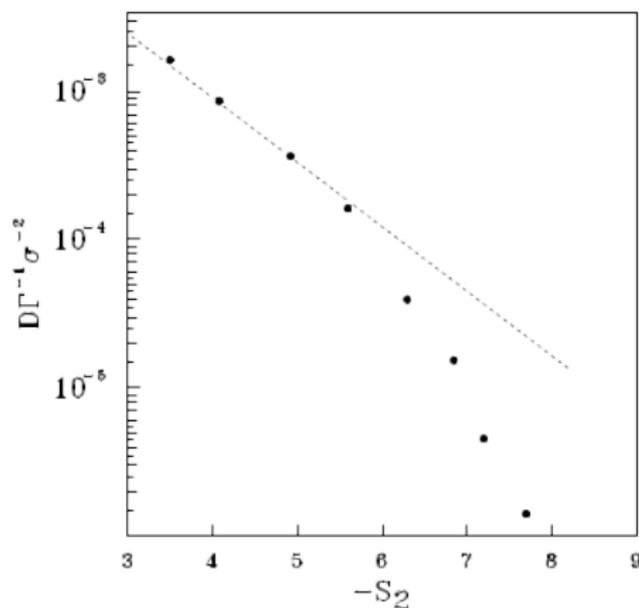
## Tecnica di simulazione [5]

- ▶ Simulazione della dinamica di un liquido di sfere rigide a due componenti. ( $\eta$  = rapporto di compattamento)

$$\frac{\sigma_A}{\sigma_B} = 1.69, \quad \frac{\rho_A}{\rho_B} = 0.076, \quad \eta_c = 0.5.$$

- ▶ Cristallizzazione in forma  $AB_{13}$  con celle di 112 atomi.

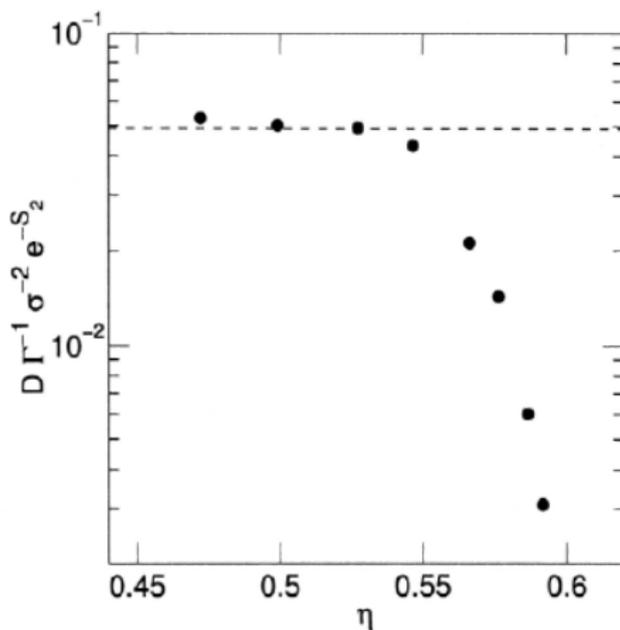
## Risultati



**Figure 2.** The reduced diffusion coefficient in the binary mixture of hard spheres as a function of the excess entropy, in the pair approximation (equation (6)). The dashed line corresponds to the universal scaling law (6) with  $A = 0.049$ .

Figura: Da [5].

## Risultati (II)



**Figure 2.** Reduced diffusion coefficient in the binary mixture of hard spheres as a function of packing fraction  $\eta$  (dots). Dashed line corresponds to the universal scaling law (6) relating the diffusion coefficient to the excess entropy, in the pair approximation,  $S_2$ , with  $A = 0.049$ .

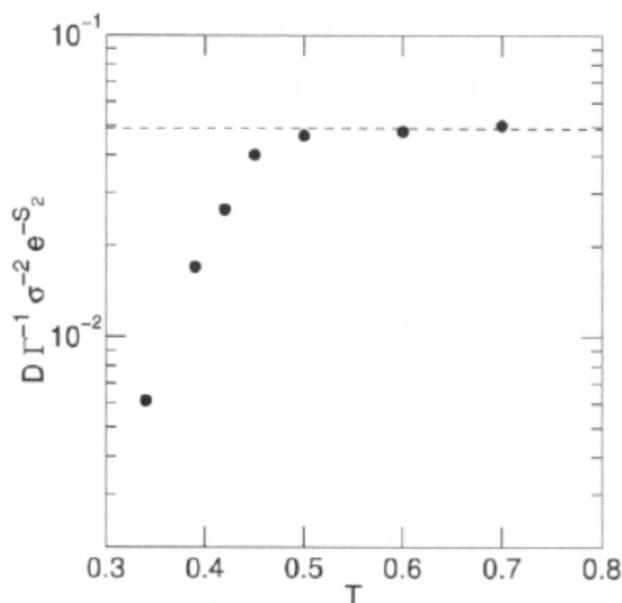
Figura: Da [6].

## Risultati (III)

Altri risultati da un liquido di molecole di una sola specie, che forma cristalli di struttura icosaedrica e che può essere sovraraffreddato.

- ▶ Evidenza di ammassi icosaedrici con tempi di vita maggiori dei tempi scala della dinamica locale veloce.
- ▶ Dimensione degli ammassi aumenta velocemente per  $T < T_A$ .
- ▶ In regime di anergodicità, non è corretto spiegare questi ammassi in termini della teoria di Adam-Gibbs [6]. Dinamica cooperativa disaccoppiata dall'entropia configurazionale (statica).

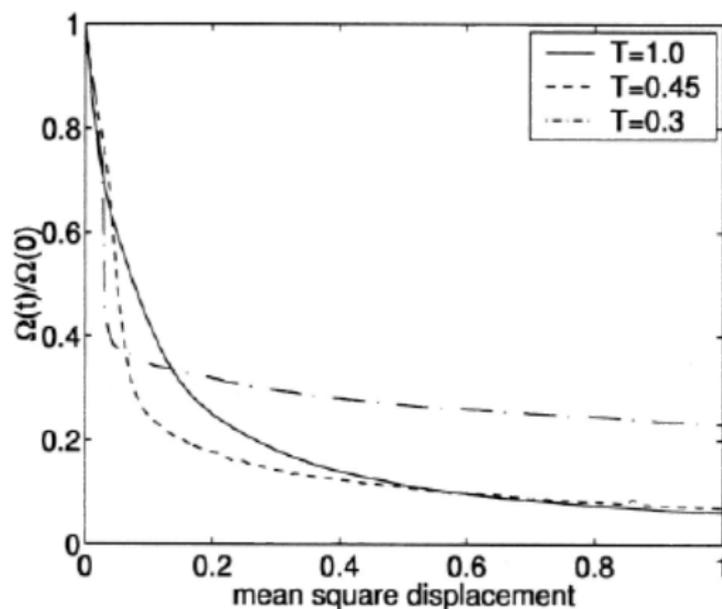
## Risultati (IV)



**Figure 3.** Reduced diffusion coefficient in a simple monatomic glass-forming liquid [32] as a function of temperature. Dashed line corresponds to the universal scaling law (6) relating the diffusion coefficient to the excess entropy, in the pair approximation,  $S_2$ , with  $A = 0.049$ . In this liquid  $T_A = 0.6$

Figura: Da [6].

## Risultati (V)



**Figure 4.** Time evolution of energy-based measure of ergodicity as defined by Eq. (2) calculated for the glass-forming liquid [32] shown in Fig. 3 for three temperatures indicated in the inset.

Figura: Da [6].

## Conclusioni

- ▶ Precisazione del concetto di ergodicità nell'ambito della transizione vetrosa.
- ▶ Legame proporzionale tra diffusione e esponenziale dell'entropia.
- ▶ Ipotesi di regioni dello spazio delle fasi debolmente connesse come causa della rottura dell'ergodicità.
- ▶ Conseguente deviazione della proporzionalità tra  $D$  e  $e^S$ .
- ▶ Verifica delle ipotesi e delle loro conseguenze in simulazioni di dinamica molecolare.



G. Adam and J.H. Gibbs.

On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids.  
*The journal of chemical physics*, 43:139, 1965.



CA Angell.

Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals—strong/fragile patterns and problems.  
*Journal of Non-Crystalline Solids*, 131:13–31, 1991.



S. Chapman and T.G. Cowling.

*The mathematical theory of non-uniform gases: an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction and diffusion in gases.*  
Cambridge Univ Pr, 1990.



M. Dzugutov.

A universal scaling law for atomic diffusion in condensed matter.  
*Nature*, 381:137, 1996.



M. Dzugutov.

Dynamical diagnostics of ergodicity breaking in supercooled liquids.  
*Journal of Physics: Condensed Matter*, 11:A253, 1999.



M. Dzugutov, S. Simdyankin, and F. Zetterling.

Non-Ergodic Dynamics in Supercooled Liquids.  
*Phase Transitions and Self-Organization in Electronic and Molecular Networks*, page 111–122,  
2002.



E.A. Di Marzio and A.J.M. Yang.

Configurational entropy approach to kinetics of glasses.  
*Journ. of res. of the Nat. Inst. of Stand. and Techn.*, (102):135–157.



Copyright © 2011 Jacopo Nespolo <j.nespolo\_AT\_gmail.com>  
*Rottura di ergodicità alla transizione vetrosa*  
di Jacopo Nespolo

è rilasciato sotto i termini della licenza  
Creative Commons - Attribution - Share Alike 3.0 Unported.  
Il testo della licenza è reperibile al seguente indirizzo Internet:  
<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>

I diritti sulle immagini incluse in questa presentazione appartengono  
ai rispettivi autori e/o editori, di volta in volta citati nella  
bibliografia.