



Universitat Politècnica de Catalunya  
Departament de Física i Enginyeria Nuclear

# Simulació per Dinàmica Molecular de Líquids Moleculars Sobrerefredats

Memòria presentada per  
Ricardo Palomar Polo  
per optar al Grau de Doctor en Ciències

Barcelona, Setembre de 2007



A Pablo y Julia  
A Esperanza



## AGRAÏMENTS

Voldria expressar el meu agraïment a totes aquelles persones que directament o indirectament han participat en l'elaboració d'aquesta tesi.

En particular a la Dra. Gemma Sesé Castel, qui malgrat les seves ocupacions i dificultats es va comprometre a dirigir aquest treball. La seva dedicació, calidesa, paciència i les seves suggerències han fet que aquesta tesi arribi al final.

Al Centre Europeu de Paral·lelisme de Barcelona (CEPBA) per facilitar els seus recursos de càlcul.



# Índex

<b>1</b>	<b>Introducció</b>	<b>1</b>
1.1	Fenomenologia de la transició vítria . . . . .	2
1.1.1	Termodinàmica i paradoxa de Kauzmann . . . . .	2
1.1.2	Dinàmica i comportament microscòpic . . . . .	7
1.2	Objectius i esquema de la tesi . . . . .	10
<b>2</b>	<b>Models teòrics</b>	<b>13</b>
2.1	Teoria del volum lliure . . . . .	13
2.2	Teoria <i>Mode Coupling</i> . . . . .	15
2.2.1	Formalisme Mori-Zwanzig . . . . .	15
2.2.2	Equacions MCT ideal . . . . .	17
2.2.3	Prediccions de les equacions MCT completes . . . . .	21
2.3	Teoria de la superfície d'energia potencial . . . . .	24
2.4	Teoria de la relaxació cooperativa . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>29</b>
3.1	Tècniques de simulació amb ordinador . . . . .	29
3.1.1	Algorisme DM . . . . .	30
3.1.2	Molècules rígides: algorisme SHAKE . . . . .	32
3.1.3	Forces de llarg abast: suma d'Ewald . . . . .	33
3.1.4	Càlcul de quantitats termodinàmiques . . . . .	34
3.1.5	Altres conjunts estadístics . . . . .	35
3.2	Càlcul de propietats . . . . .	36
3.2.1	Funcions de distribució espacials . . . . .	36
3.2.2	Funcions de correlació temporals . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Dinàmica molecular d'etanol sobrefredat</b>	<b>51</b>
4.1	Detalls de les simulacions . . . . .	51
4.2	Propietats termodinàmiques . . . . .	53
4.3	Propietats estructurals . . . . .	56
4.3.1	Funcions $g(r)$ i $n(r)$ . . . . .	56

## ÍNDEX

---

4.3.2	Factor d'estructura estàtic . . . . .	60
4.3.3	Orientació molecular . . . . .	62
4.3.4	Enllaç per pont d'hidrogen . . . . .	63
4.4	Configuracions moleculars . . . . .	66
4.5	Propietats dinàmiques . . . . .	68
4.5.1	Funció de correlació de velocitats i espectre . . . . .	68
4.5.2	Recorregut quadràtic mitjà i difusió . . . . .	70
4.5.3	Funció memòria de FAV. . . . .	73
4.5.4	Funció de dispersió incoherent . . . . .	75
4.5.5	Paràmetre $\alpha_2(t)$ i heterogeneïtats dinàmiques . . . . .	80
4.5.6	Dinàmica de reorientació . . . . .	86
4.5.7	Anàlisi de la relaxació $\beta$ . . . . .	89
4.6	Conclusions . . . . .	98
<b>5</b>	<b>Enllaç d'hidrogen en metanol sobrefredat</b>	<b>101</b>
5.1	Models i detalls de les simulacions . . . . .	101
5.2	Termodinàmica i estructura . . . . .	104
5.2.1	Propietats termodinàmiques . . . . .	104
5.2.2	Propietats estructurals . . . . .	104
5.2.3	Orientació molecular . . . . .	107
5.3	Dinàmica . . . . .	110
5.3.1	Funció de correlació de velocitats i espectre . . . . .	110
5.3.2	Recorregut quadràtic mitjà i coeficient de difusió . . . . .	113
5.3.3	Funció memòria de FAV . . . . .	115
5.3.4	Funció de dispersió incoherent . . . . .	121
5.3.5	Dinàmica de reorientació . . . . .	127
5.3.6	Heterogeneïtats dinàmiques . . . . .	131
5.4	Conclusions . . . . .	137
<b>6</b>	<b>Heterogeneïtat i anisotropia dinàmiques</b>	<b>139</b>
6.1	Detalls de les simulacions . . . . .	140
6.2	Formalisme matemàtic . . . . .	140
6.3	Heterogeneïtat en la translació . . . . .	144
6.3.1	Funció de regressió $\langle r_{mn}   r_{01} \rangle$ . . . . .	144
6.3.2	Covariància $c(\Delta t)$ . . . . .	146
6.3.3	Memòria dinàmica . . . . .	150
6.4	Anisotropia en la translació . . . . .	154
6.4.1	Funció de regressió $\langle r_{  ,mn}   r_{01} \rangle$ . . . . .	154
6.4.2	Funció de regressió $\langle r_{  ,12}   r_{01} \rangle$ i covariància . . . . .	156
6.4.3	Relació entre retrocés, $\langle r \rangle$ i $\langle r^2 \rangle$ . . . . .	161
6.5	Heterogeneïtat en la reorientació . . . . .	165



## ÍNDEX

---

6.6	Conclusions . . . . .	170
<b>7</b>	<b>Heterogeneïtats espacials</b>	<b>173</b>
7.1	Funció de distribució a parelles . . . . .	174
7.2	Morfologia de les agregacions . . . . .	179
7.2.1	Agrupacions genèriques $m$ . . . . .	181
7.2.2	Agrupacions ràpides $f$ . . . . .	182
7.2.3	Agrupacions lentes $s$ . . . . .	189
7.3	Distribució de mida $n_\alpha(s)$ . . . . .	192
7.3.1	Mida d'agrupacions genèriques . . . . .	192
7.3.2	Mida d'agrupacions ràpides . . . . .	194
7.3.3	Mida d'agrupacions lentes . . . . .	195
7.4	Teoria Adam-Gibbs i agrupacions ràpides . . . . .	196
7.5	Conclusions . . . . .	199



# Índex de figures

1.1	Superior: representació esquemàtica de la dependència del volum amb la temperatura per a un líquid que pot cristal·litzar o formar un vidre. Inferior: representació de la viscositat $\eta$ d'un líquid segons la classificació d'Angell. . . . .	3
1.2	Superior: representació del comportament de la capacitat calorífica $C_P$ en funció de la temperatura en una transició líquid-cristall i líquid-vidre. Inferior: diferència d'entropia entre les fases líquida i cristall a la regió sobrefredada com a funció de la temperatura. La línia discontinua correspon a un refredament molt lent. . . . .	6
1.3	Dependència temporal d'una funció de correlació típica $\Phi(t)$ . Les corbes corresponen a un líquid a alta temperatura i a un de sobrefredat. . . . .	8
2.1	Esquerra: Decaïment d'una funció de correlació $\Phi(t)$ en el cas ergòdic (líquid sobrefredat). Dreta: cas no ergòdic (fase vítria). . . . .	19
3.1	Superior: funció de distribució radial $g(r)$ per a un líquid simple de mida $\sigma$ . Inferior: factor d'estructura estàtic $S(k)$ corresponent. . . . .	38
3.2	Recorregut quadràtic mitjà $\langle r^2(t) \rangle$ per a un líquid sobrefredat. Les diferents regions temporals són (A), el règim balístic, (B) el règim subdifusiu o relaxació $\beta$ i (C), el règim difusiu o relaxació $\alpha$ . . . . .	41
4.1	Esquema de la molècula d'etanol en el model OPLS representada per quatre centres d'interacció. . . . .	52
4.2	Esquerra: volum específic de la mostra durant el procés de refredament. Dreta: entalpia del sistema. La línia contínua representa un ajust $H \propto T^{1.35}$ . . . . .	55
4.3	Funcions de distribució radial entre diferents centres d'interacció de la molècula d'etanol. . . . .	57
4.4	Nombre de coordinació definit segons l'equació (3.33) per a diferents temperatures. . . . .	58
4.5	Disposició dels àtoms O i H en l'enllaç d'hidrogen entre dues molècules. . . . .	59

## ÍNDIX DE FIGURES

---

4.6	Superior: factors d'estructura estàtics parcials O-O, O-H, Me <sub>O</sub> -Me <sub>C</sub> i COM per a una selecció de temperatures. Inferior: Comparació entre el factor d'estructura del COM calculat a partir de la seva definició (3.36) i amb l'equació (3.38). Aquest segon cas correspon a la línia contínua. . . . .	61
4.7	Funció de correlació d'orientació $G_1(r)$ per a una selecció de temperatures. . . . .	63
4.8	Fracció de molècules lliures. La línia contínua representa una llei d'Arrhenius amb una energia d'activació $E_A = 4.38$ kcal/mol. . . . .	65
4.9	Distribució de probabilitat de l'angle diedre $\phi$ a diferents temperatures. . . . .	66
4.10	Probabilitat d'un canvi angular $ \Delta\phi $ a l'angle de torsió $\phi$ durant un interval d' 1 ps (superior), 10 ps (centre) i 125 ps (inferior). Les temperatures representades es mostren a la llegenda de la gràfica superior. . . . .	67
4.11	Funció de correlació de velocitats (esquerra) i espectre (dreta) per al COM i els quatre centres d'interacció que componen la molècula d'etanol a tres temperatures diferents. El codi de color de les temperatures representades és comú a totes les gràfiques i es mostra a la primera d'elles. . . . .	69
4.12	Recorregut quadràtric mitjà del COM per a totes les temperatures analitzades d'etanol. . . . .	71
4.13	Recorregut quadràtric mitjà del COM enfront de $Dt$ per a totes les temperatures. Hom observa una superposició de corbes cap una mesura en el règim difusiu. . . . .	71
4.14	Dependència amb la temperatura del coeficient de difusió. La línia contínua representa un ajust a una llei Arrhenius (equació 1.1), la línia discontinua és una llei potencial MCT (equació (2.40)), mentre que la línia de punts representa un ajust a una funció tipus Vogel-Fulcher-Tammann (equació 1.2). . . . .	73
4.15	Superior: funció memòria $K(t)$ de $\psi_{com}(t)$ calculada per integració de l'equació de Volterra (3.59). Inferior: contribució <i>mode coupling</i> $K_{MC}(t) = K(t) - K_B(t)$ , essent $K_B(t)$ el terme que recull en la funció memòria les interaccions binàries modelat amb (3.64). . . . .	74
4.16	Dependència temporal de la funció de dispersió incoherent per a totes les temperatures investigades i per a diferents valors del vector d'ona $k$ : (a) $k = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ , (b) $k = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ i (c) $k = 2.1 \text{ \AA}^{-1}$ . . . . .	76

## ÍNDIX DE FIGURES

---

4.17 Representació logarítmica del temps de relaxació $\alpha$ de la funció $F_s(k, t)$ enfront de $T - T_c$ per als tres valors de $k$ analitzats: $1.2 \text{ \AA}^{-1}$ , $1.6 \text{ \AA}^{-1}$ i $2.1 \text{ \AA}^{-1}$ . Les línies contínues corresponen a l'ajust a una llei potencial crítica amb exponents $\gamma = 2.71$ , $2.75$ i $2.91$ respectivament. La temperatura crítica utilitzada és $T_c = 128 \text{ K}$ . . . . .	78
4.18 Dependència del temps de relaxació $\alpha$ de la funció de dispersió $F_s(k, t)$ amb el vector d'ona. En el rang de $k$ analitzades és correcta l'aproximació $\tau \propto k^{-n}$ que s'ha representat amb línies contínues. A temperatura ambient $n = 2.9$ , mentre que per a $T = 138 \text{ K}$ , $n = 1.6$ . A temperatures de $208 \text{ K}$ i $158 \text{ K}$ s'ha trobat $n = 3.2$ i $n = 2.6$ respectivament. . . . .	79
4.19 Funció de dispersió <i>self</i> enfront de $t^b$ per a $k = k_{max}$ (línia contínua). La temperatura analitzada és $138 \text{ K}$ . La línia discontinua representa l'aproximació de von Schweidler (equació (4.14)) amb un exponent $b = 0.51$ . . . . .	81
4.20 Esquerra: Paràmetre no gaussià $\alpha_2(t)$ (definit a l'equació (3.81)) com a funció del temps i per a totes les temperatures estudiades. Dreta: $\alpha_2(t)$ enfront de $t/t^*$ , on $t^*$ és l'instant que maximitza $\alpha_2(t)$ . . . . .	82
4.21 Dependència amb la temperatura de l'instant $t^*$ que maximitza el NGP. La línia contínua és una llei potencial $(T - T_c)^{-\gamma}$ amb $T_c = 128 \text{ K}$ i $\gamma = 1.57$ . . . . .	83
4.22 Comparació entre $F_s(k, t)$ (línia contínua) i les primeres aproximacions de la seva expansió per a $T = 138 \text{ K}$ . La línia discontinua representa $F_{s,o}(k, t)$ que és l'aproximació gaussiana de $F_s(k, t)$ (equació (3.85)), mentre que la línia de punts és $F_{s,2}(k, t)$ , la primera aproximació en la que apareix la correcció no gaussiana $\alpha_2(t)$ (equació (3.86)). . . . .	84
4.23 Funcions de correlació de reorientació $C_1(t)$ i $C_2(t)$ per a totes les temperatures investigades. . . . .	87
4.24 $G_s(r, t)$ del centre de massa per a diferents instants temporals i temperatures $298 \text{ K}$ , $208 \text{ K}$ i $138 \text{ K}$ . . . . .	91
4.25 Diverses funcions de van Hove $G_s(r, t)$ durant l'interval temporal $51 < t < 110 \text{ ps}$ i per a $T = 138 \text{ K}$ . S'observa una intersecció de corbes a la mateixa altura per a $r = 0.90 \text{ \AA}$ . . . . .	92
4.26 Superior: Amplitud crítica normalitzada $H_s(r)/H_s(r')$ definida a l'equació (4.25) per a $T = 138 \text{ K}$ , $r' = 0.64 \text{ \AA}$ , $t' = 150 \text{ ps}$ i en la finestra temporal $30 < t < 100 \text{ ps}$ . Inferior: Comparació entre $H_s(r)/H_s(r')$ obtinguda de simulació en condicions anteriors (línia contínua) i l'obtinguda considerant l'aproximació gaussiana per a $G_s(r, t)$ en (4.25) (línia discontinua) per a $t = 30 \text{ ps}$ . . . . .	93

## ÍNDIX DE FIGURES

---

4.27 Superior: Comparació entre l'amplitud normalitzada $h_s(k)/h_s(k_{max})$ aproximant la funció de dispersió <i>self</i> amb $F_{s,2}(k, t)$ (línia contínua) i amb $F_{s,o}(k, t)$ (línia discontinua). Inferior: Amplitud crítica normalitzada definida a l'equació (4.28) per a $T = 138$ K, $t' = 150$ ps i en la finestra temporal $30 < t < 100$ ps. . . . .	95
4.28 Paràmetre de Lamb-Mössbauer a la temperatura de 138 K obtingut amb l'equació (4.31) i l'aproximació $F_{s,2}(k, t)$ per a la funció de dispersió (línia contínua) en els instants $t = 30$ ps i $t' = 150$ ps. Per a comparació hem inclòs el paràmetre no ergòdic segons l'aproximació gaussiana $F_{s,o}(k, t)$ (línia discontinua). . . . .	96
4.29 Dependència temporal de la funció $\tilde{G}(t)$ definida a l'equació (4.32) utilitzant com funció de correlació $F_s(k, t)$ per a $k = 1.2, 1.6$ i $2.1 \text{ \AA}^{-1}$ (esquerra) i $C_l(t)$ per a $l = 1, 2$ (dreta). A la temperatura de 138 K (superior) s'ha considerat $t' = 30$ ps i $t'' = 100$ ps, mentre que per a $T = 158$ K (inferior), $t' = 30$ ps i $t'' = 60$ ps. . . . .	97
5.1 Funcions de distribució radial entre centres d'interacció per metanol i metil. El codi de color de les diferents temperatures i sistemes representats és comú a totes les gràfiques i es mostra a la primera d'elles corresponent a $g_{com}(r)$ . . . . .	106
5.2 Superior: representació esquemàtica de la disposició molecular del metanol a la temperatura de 298 K. En el conglomerat és visible l'estructura en cadena formada pels àtoms d'oxigen (en color vermell) i d'hidrogen (blanc). El color gris està reservat al grup metil. Inferior: esquema de la primera capa de coordinació de la molècula de metil, també a la temperatura de 298 K. En aquesta configuració la molècula central està voltada per onze molècules. . . . .	108
5.3 Factor d'estructura estàtic del centre de massa per a una selecció de temperatures. . . . .	109
5.4 Funció de correlació $G_1(r)$ definida a l'equació (4.10) per a metanol i metil. . . . .	109
5.5 Funció d'autocorrelació de velocitats del COM (superior), oxigen (central) i metil (inferior) per a MeOH i MeO a les temperatures de 298 K i 158 K. . . . .	111
5.6 Espectre de la funció d'autocorrelació de velocitats del COM, i dels centres d'interacció oxigen i metil per a MeOH i MeO a 298 K i 158 K. En el cas de l'espectre del COM de la molècula de MeO també es representa la temperatura més baixa simulada de 103 K. . . . .	112
5.7 Recorregut quadràtic mitjà de les molècules metanol i metil per a les temperatures més baixes simulades de cada sistema. . . . .	113

## ÍNDIX DE FIGURES

---

5.8	Funció $Q(t)$ definida per l'equació (5.5) per a la molècula de metil i a totes les temperatures simulades. . . . .	114
5.9	Dependència amb la temperatura del coeficient de difusió en els sistemes metanol i metil. La línia contínua representa un ajust a una funció tipus Arrhenius (equació (1.1)), mentre que la línia discontinua representa una dependència segons la llei VTF (1.2). La línia a punts és el millor ajust a un funcional crític tipus MCT (equació (2.40)). . . . .	116
5.10	Funció memòria de la FAV del COM per a la molècula de metanol (superior) i la de metil (inferior) obtinguda per inversió numèrica de l'equació de Volterra (3.59). . . . .	118
5.11	Variació amb la temperatura del quocient entre la freqüència d'Einstein del sistema ( $\Omega_o$ ) i la d'un sistema d'esferes dures ( $\Omega_{o,HS}$ ) segons l'expressió (5.6). . . . .	120
5.12	$F_s(k, t)$ per a $k = k_{max} = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ en ambdós sistemes i per a totes les temperatures analitzades. . . . .	122
5.13	Representació logarítmica dels temps de relaxació $\alpha$ de la funció $F_s(k, t)$ en front de $T - T_c$ per al vector d'ona $k = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ . Les línies contínues són l'ajust a una llei MCT. La temperatura crítica emprada és $T_c = 134 \text{ K}$ per a metanol i $94 \text{ K}$ en el cas del metil. . . . .	123
5.14	Dependència del temps de relaxació $\alpha$ de la funció de dispersió $F_s(k, t)$ amb el vector d'ona per a la molècula de metanol. En el rang de $k$ analitzades és correcta l'aproximació $\tau \propto k^{-n}$ que s'ha representat mitjançant una línia contínua. Per a $T = 298 \text{ K}$ $n = 2.9$ , mentre que a les altres temperatures representades $n = 2.0$ . . . . .	125
5.15	Comparació entre $F_s(k, t)$ de simulació (línia contínua) i les primeres aproximacions de la seva expansió per a $T = 158 \text{ K}$ . La línia discontinua representa l'aproximació gaussiana $F_{s,o}(k, t)$ (equació (3.85)), mentre que la línia de punts és $F_{s,2}(k, t)$ , la primera aproximació en la que apareix la correcció no gaussiana $\alpha_2(t)$ (equació (3.86)). . . . .	126
5.16	Paràmetre no gaussià normalitzat $\tilde{\alpha}_2(t)$ (equació (5.13)) enfront de $t/t^*$ per a metanol i metil a diverses temperatures. . . . .	128
5.17	Funció de correlació de reorientació $C_l(t)$ per ambdós sistemes i a totes les temperatures simulades. . . . .	129
5.18	Funció <i>self</i> de van Hove a les temperatures més baixes simulades ( $153 \text{ K}$ en metanol i $103 \text{ K}$ en la molècula de metil) per a diferents instants de temps. Per claredat, únicament algunes funcions són representades a l'interval $200 < t < 500$ . . . . .	132
5.19	Funció $\Delta_1(t)$ (línia contínua) i $\Delta_2(t)$ (línia a punts) definides per l'equació (5.14) per a MeO i a les dues temperatures extremes. . . . .	133

## ÍNDIX DE FIGURES

---

5.20	Temps de relaxació mitjà de les molècules seleccionades com a ràpides ( $\tau_f$ ) i lentes ( $\tau_s$ ) segons les definicions (5.21)-(5.22). Aquestes dues magnituds temporals són comparades amb la difusió ( $D$ ) i el temps de relaxació $\alpha$ de la funció de dispersió $F_s(k, t)$ quan $k = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ . La línia contínua representa la llei Arrhenius de la difusió. . . . .	136
6.1	Esquema de la dinàmica del COM d'una molècula de MeO. El desplaçament net durant l'interval $t_{01} = t_1 - t_0 = \Delta t$ és $\mathbf{r}_{01} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0$ . En aquesta representació, el temps $\Delta t$ se suposa és suficientment gran com per esborrar la component vibratòria del moviment. D'igual manera, a partir de $t_1$ , la trajectòria és també monitoritzada cada $\Delta t$ . . . . .	141
6.2	Funció de regressió $\langle r_{mn}   r_{01} \rangle$ (equació (6.13)) enfront $r_{01}$ . La magnitud $\langle r_{mn}   r_{01} \rangle$ representa la distància mitja recorreguda pel COM d'una molècula de MeO durant l'interval $t_{mn}$ condicionat al fet d'haver-se desplaçat una distància $r_{01}$ durant l'interval inicial. Per facilitar la comparació a diferents temperatures, les distàncies estan normalitzades respecte el recorregut mitjà $\langle r_{01} \rangle$ . . . . .	145
6.3	Covariància de la distribució $P_3(r_{12}, r_{01})$ (equació (6.6)). Les fletxes indiquen $t^*$ , el temps per al qual el paràmetre no gaussià $\alpha_2(t)$ és màxim. . . . .	148
6.4	Relació entre la covariància de la distribució $P_3(r_{12}, r_{01})$ (equació (6.6)) i el coeficient d'asimetria definit a l'equació (6.20). Situem per a les temperatures de 123 K i 103 K l'interval temporal més gran analitzat (veure taula 6.1). . . . .	149
6.5	Memòria de pertinença a un mateix domini dinàmic. Superior: $\Gamma_f$ representa la probabilitat que una molècula sigui ràpida durant l'interval $t_{12} = \Delta t$ condicionat al fet de ser també ràpida durant l'interval anterior $t_{01} = \Delta t$ . Inferior: el mateix significat però per a les molècules més lentes ( $\Gamma_s$ ). Les probabilitats $\Gamma_f$ i $\Gamma_s$ són calculades amb les equacions (6.28) i (6.29) respectivament. . . . .	153
6.6	Funcions de regressió $\langle r_{  ,mn}   r_{01} \rangle$ (equació (6.14)) enfront $r_{01}$ . La magnitud $\langle r_{  ,mn}   r_{01} \rangle$ representa la distància mitja recorreguda per una molècula durant l'interval $t_{mn}$ en la direcció del recorregut inicial $r_{01}$ . Per facilitar la comparació a diferents temperatures, les distàncies estan normalitzades respecte al recorregut mitjà $\langle r_{01} \rangle$ . . . . .	155
6.7	Funció de regressió $\langle r_{  ,12}   r_{01} \rangle$ enfront $r_{01}$ per a diferents intervals d'observació i per a les quatre temperatures simulades. La magnitud $\langle r_{  ,12}   r_{01} \rangle$ representa la distància mitja recorreguda pel centre de massa d'una molècula durant l'interval $t_{12}$ en la direcció del recorregut inicial $r_{01}$ . Per a facilitar la comparació, les distàncies estan normalitzades respecte el recorregut mitjà $\langle r_{01} \rangle$ . . . . .	157



## ÍNDIX DE FIGURES

---

6.8	Esquema del moviment del COM d'una molècula dintre de la <i>cage</i> , que està simbolitzada com una paret. . . . .	159
6.9	Dependència temporal del pendent de retrocés $q(\Delta t)$ extret d'ajustar $\langle r_{\parallel,12} \mid r_{01} \rangle$ a una llei del tipus (6.35), per a $r_{01} < D_c$ . . . . .	160
6.10	Covariància de la distribució $P_3(r_{\parallel,12}, r_{01})$ definida segons l'equació (6.12). . . . .	160
6.11	Error relatiu (en tant per cent) comés al calcular el recorregut mitjà de les molècules lentes amb l'aproximació (6.52). . . . .	165
6.12	Funció de distribució de reorientació $P_2(m_{01})$ per a diferents intervals temporals $\Delta t = t_{01}$ i temperatures. . . . .	167
6.13	Cosinus mitjà de l'angle girat per una molècula durant l'interval temporal $t_{01}$ en funció del seu recorregut normalitzat $r_{01} / \langle r_{01} \rangle$ . La funció $\langle m_{01} \mid r_{01} \rangle$ ha estat calculada amb l'expressió (6.18). . . . .	168
6.14	Probabilitat $\eta_f$ que una molècula sigui considerada ràpida en quant a la seva reorientació, condicionat al fet de ser també ràpida en el seu desplaçament durant el mateix interval temporal $\Delta t$ (equació (6.56)).	170
7.1	Funció de distribució a parelles de les molècules que per a diferents intervals temporals $\Delta t$ tenen un desplaçament total similar al mitjà del sistema $\langle r \rangle$ . . . . .	175
7.2	Funció de distribució a parelles entre molècules ràpides $g_f(r)$ (gràfiques de l'esquerra), i entre molècules lentes $g_s(r)$ (gràfiques de la dreta) per a diferents intervals de monitorització. . . . .	176
7.3	Excés de correlació entre molècules ràpides i entre molècules lentes definit per l'equació (7.4) i per a diferents intervals d'observació. . . . .	178
7.4	Excés de correlació total (equació (7.5)) entre molècules ràpides (gràfica de l'esquerra) i lentes (gràfica de la dreta). . . . .	179
7.5	Mida mitjana ( $\mathcal{S}_m$ ) i longitud d'escala de connexió mitjana ( $\xi_m$ ) de les molècules del sistema. . . . .	181
7.6	Grandària mitjana ( $\mathcal{S}_\alpha$ ) i longitud d'escala de connexió mitjana ( $\xi_\alpha$ ) de les agrupacions de molècules ràpides (gràfiques de l'esquerra) i de les agrupacions de molècules lentes (gràfiques de la dreta). . . . .	183
7.7	Paràmetre no gaussià normalitzat respecte al seu valor màxim en $t^*$ , $\alpha_2(t)/\alpha_2(t^*)$ , (línia contínua) i excés respecte a la mida mitjana de les agrupacions ràpides, $\mathcal{S}_{f,n}$ , definit a l'equació (7.14). . . . .	185
7.8	Dependència de la mida mitjana de les agrupacions ràpides a l'instant $\Delta t^*$ amb una llei MCT. La línia recta és un ajust $\mathcal{S}_f^* \propto (T - T_c)^{-\gamma}$ , amb $\gamma = 0.32$ . $T_c$ està fixada a 94 K. . . . .	186

## ÍNDIX DE FIGURES

---

7.9	Esquemes de les agrupacions formades per les $N' = 70$ molècules ràpides a totes les temperatures analitzades i un interval temporal $\Delta t^*$ . L'agrupació de mida més gran està colorejada fent servir el gris per al centre d'interacció metil i el vermell per a l'àtom d'oxigen. La resta de molècules es presenten en groc. El <i>cluster</i> més gran té una mida similar al reportat per a $s_{f,b}^*$ (veure taula 7.1) i s'ha ressaltat la tendència de les seves molècules constituents a posicionar-se de manera coplanària. . . . .	187
7.10	Relació entre el factor geomètric $\epsilon_f$ definit a l'equació (7.17) amb el valor absolut del pendent de retrocés màxim reportat a la taula 6.4. . . . .	189
7.11	Representació esquemàtica de $N' = 70$ molècules lentes per a les diferents temperatures analitzades i fent servir un interval d'observació $\Delta t^*$ . Les molècules que formen l'agrupació més gran trobada en cada configuració, la mida de la qual és similar al reportat per a $s_{s,b}^*$ (veure taula 7.2), estan colorejades en vermell (oxigen) i gris (metil). . . . .	191
7.12	Distribució $n_m(s)$ de la mida de les agrupacions de molècules representatives del sistema genèric per a un interval de monitorització d'1 ps. La línia contínua representa l'ajust a una distribució del tipus (7.19) per a $T = 103$ K. . . . .	192
7.13	Distribució de la mida de les agrupacions de molècules més ràpides ( $n_f(s)$ ) per a diferents intervals de monitorització $\Delta t$ i per a les quatre temperatures estudiades. Malgrat que $n_f(s)$ és una funció discreta de $s$ , per facilitar aquí la seva visualització la representem de manera contínua. Per a $T = 103$ K incloem també la distribució de $n_m(\Delta t^*)$ . . . . .	193
7.14	Comparativa entre la distribució de la mida $s$ dels <i>clusters</i> mòbils al final de $\Delta t^*$ i la proposada per la funció $n_f(s) \propto s^{-x_f} \exp(-s/\sigma_f)$ (línia contínua) per a les dues temperatures extremes analitzades. . . . .	194
7.15	Distribució de la mida de les agrupacions de molècules lentes ( $n_f(s)$ ) per a diferents intervals de monitorització i per a les quatre temperatures estudiades. Malgrat que $n_f(s)$ és una funció discreta de $s$ , per facilitar aquí la seva visualització la representem de manera contínua. Per a $T = 103$ K incloem també la distribució de $n_m(\Delta t^*)$ . . . . .	197
7.16	Comparació entre la distribució $n_s^*(s)$ i la proposada per la funció $n_s(s) \propto s^{-x_s} \exp(-s/\sigma_s)$ (línia contínua) a les temperatures extremes. . . . .	198
7.17	Esquerra: dependència de la mida mitjana de les agrupacions ràpides amb la difusió del sistema. Dreta: relació entre el paràmetre geomètric $\epsilon_f$ i $\log_{10} D$ . Les rectes corresponen a l'ajust lineal. . . . .	199

# Índex de taules

4.1	Paràmetres geomètrics per a la molècula d'etanol en el model OPLS.	54
4.2	Paràmetres energètics del potencial OPLS per a la molècula d'etanol.	54
4.3	Coefficients del potencial de torsió intramolecular en el model OPLS d'etanol.	54
4.4	Detall de les variables termodinàmiques obtingudes per l'etanol a diferents temperatures i pressió constant.	55
4.5	Angles d'enllaç en la molècula d'etanol. A la figura 4.5 es fa una representació de la definició dels angles $\beta$ i $\beta'$ .	60
4.6	Estadística de l'enllaç d'hidrogen. $f_n$ representa la fracció de molècules amb $n$ ponts d'hidrogen i $n_{HB}$ és la mitjana d'enllaços per molècula.	64
4.7	Percentatge de població de la configuració <i>trans</i> .	64
4.8	Coefficient de difusió $D$ per a les diferents temperatures estudiades. $\Omega_o$ és la freqüència d'Einstein, i $\tau_B$ és el temps d'escala característic de les interaccions binàries. $\tau_B$ ha estat calculat amb l'aproximació gaussiana de la funció memòria de la FAV (equació (3.64)), mentre que $\Omega_o$ s'ha obtingut partir de $K(0)$ . El paràmetre $D_B$ és el coeficient de difusió del sistema corresponent a les col·lisions binàries segons l'equació (3.66).	72
4.9	Temps de relaxació $\tau$ (en ps) obtingut al ajustar la funció $F_s(k, t)$ en la regió $\alpha$ a una funció KWW (equació (1.5)). Aquests temps han estat després ajustats a un funcional crític del tipus $\tau \propto (T - T_c)^{-\gamma}$ , i els paràmetres calculats es reporten al final de la taula.	77
4.10	Exponent crític ( $a$ ) i de von Schweidler ( $b$ ) obtinguts amb les equacions (2.37) i (2.41) per als diferents valors de $\gamma$ .	81
4.11	Temps $t^*$ que maximitza el NGP i valor màxim d'aquest. $f_f(t)$ és la fracció de molècules ràpides definides amb l'equació (4.20). S'observa una dependència lineal entre $f_f(t^*)$ i $\alpha_2(t^*)$ .	86

## ÍNDIX DE TAULES

---

4.12	Temps de relaxació $\tau_1$ i $\tau_2$ de les funcions de correlació de reorientació $C_1(t)$ i $C_2(t)$ respectivament, obtinguts a partir de l'ajust a un funcional tipus KWW (equació 1.5). Aquests temps han estat ajustats a una llei crítica $\tau_l \propto (T - T_c)^{-\gamma}$ , i els paràmetres MCT calculats es mostren al final de la taula. . . . .	89
5.1	Càrrega dels centres interactius per a la molècula de metanol i de metil. . . . .	103
5.2	Llargada de les simulacions de metanol i de metil. $t_e$ i $t_r$ són els temps d'equilibrat i de producció respectivament. . . . .	103
5.3	Detall de les variables termodinàmiques obtingudes en el refredament ( $N, P, T$ ) de metanol. . . . .	105
5.4	Variables termodinàmiques obtingudes en el refredament ( $N, P, T$ ) de la molècula de metil. Es mostren separatament la part Lennard-Jones i la part electrostàtica de l'energia potencial. Les unitats són les mateixes que les de la taula 5.3. . . . .	105
5.5	Freqüència d'Einstein $\Omega_o$ dels sistemes metanol i metil obtinguts a partir del valor $K(0)$ . El temps $\tau_B$ marca el temps característic de les interaccions binàries i ha estat computat a partir de l'ajust de la funció memòria a un funcional de tipus gaussià (equació (3.64)). . . . .	120
5.6	Coeficient de difusió $D'$ del COM de la molècula MeO calculat a partir de la descomposició (5.9). La contribució de les interaccions no correlacionades al coeficient de difusió, $D'_B$ , ha estat avaluada amb l'expressió (5.10). D'altra part, la contribució recol·lisional és la integral de Kubo de l'aproximació <i>mode coupling</i> (5.11). $D'_{sim}$ és el coeficient de difusió trobat de les simulacions. . . . .	121
5.7	Temps de relaxació $\tau$ (en ps) obtinguts per ajust de la funció $F_s(k, t)$ en la regió $\alpha$ a una funció del tipus KWW (equació (1.5)) per als dos sistemes, metil i metanol. Els temps de relaxació han estat després ajustats a un funcional crític del tipus $\tau \propto (T - T_c)^{-\gamma}$ , i els paràmetres $T_c$ i $\gamma$ calculats es reporten també a la taula. . . . .	124
5.8	Temps $t^*$ , expressat en ps, per al qual el paràmetre no gaussià $\alpha_2(t)$ és màxim i valor d'aquest. $f_f(t^*)$ representa la fracció de molècules ràpides definides segons l'equació (4.20). . . . .	130
5.9	Temps d'escala de la relaxació $\alpha$ per a les funcions de reorientació $C_l(t)$ . $\tau_l$ ha estat ajustat a una funció crítica MCT (equació (2.39)), reportant-se al final de la taula els paràmetres $T_c$ i $\gamma$ obtinguts. . . . .	131
5.10	Recorregut quadràtic mitjà (expressat en $\text{Å}^2$ ) per als subconjunts de molècules ràpides ( $\langle r_f^2 \rangle$ ) i lentes ( $\langle r_s^2 \rangle$ ), calculats amb les relacions (5.15) i (5.16) respectivament. . . . .	134

## ÍNDEX DE TAULES

---

6.1	Mida temporal $t_e$ de les simulacions encarregades d'equilibrar les mostres de metil. $t_r$ és el temps simulat per a la recollecció de dades. L'interval $\Delta t$ presentat aquí és el més gran dels emprats a cada $T$ (veure secció 6.2). . . . .	140
6.2	Recorregut mitjà ( $\langle r_{01} \rangle$ ) i quadràtic mitjà ( $\langle r_{01}^2 \rangle$ ) del COM de les molècules de MeO durant un període de $t_{01}$ ps. Totes les distàncies estan expressades en Å. . . . .	147
6.3	Desplaçament mitjà i recorregut quadràtic mitjà ( $\langle r_f \rangle$ i $\langle r_f^2 \rangle$ ) del 7% de les molècules més ràpides i del 7% de les més lentes ( $\langle r_s \rangle$ i $\langle r_s^2 \rangle$ ) calculats amb les equacions (6.24) i (6.25). Totes les distàncies estan expressades en Å. . . . .	151
6.4	Valors del pendent $q(\Delta t)$ obtingut a partir de l'ajust $\langle r_{  ,12}   r_{01} \rangle = qr_{01}$ per a $r_{01} < D_c$ , essent $D_c$ el diàmetre característic de la <i>cage</i> d'una molècula. . . . .	162
6.5	Cosinus mitjà $\langle m_{01} \rangle$ de l'angle girat per les molècules de MeO durant un període $\Delta t = t_{01}$ ps. . . . .	166
7.1	Morfologia de les agrupacions de molècules ràpides. La magnitud $\Delta t^*$ és l'interval de temps que fa màxim tant la mida mitjana de les agrupacions ràpides ( $\mathcal{S}_f^*$ ), com la seva escala de longitud ( $\xi_f^*$ ). $t^*$ és l'instant que maximitza $\alpha_2(t)$ . Les quantitats $s_{f,b}^*$ i $R_{f,b}^*$ són, respectivament, la mida i el radi de connexió dels <i>clusters</i> més grans trobats entre les $N' = 70$ molècules més ràpides durant l'interval $\Delta t^*$ . $L$ és el costat de la cel·la de simulació on estan ubicades les 1000 molècules de MeO. El paràmetre $\epsilon_f$ mesura la dispersió de les agrupacions ràpides en $\Delta t^*$ en relació a l'empaquetatge mitjà que té una agrupació genèrica del sistema (expressió (7.17)). . . . .	182
7.2	Morfologia de les agrupacions de molècules més lentes. Per facilitar la comparació amb les molècules mòbils (taula 7.1), les magnituds estan referenciades a l'interval $\Delta t^*$ que maximitza la grandària de les agrupacions ràpides (veure taula 7.1). . . . .	190
7.3	Paràmetres $x_\alpha$ i $\sigma_\alpha$ de l'equació (7.19) trobat per les distribucions de grandàries d'agrupacions $f, s, m$ al final de l'interval $\Delta t^*$ . . . . .	195



# Capítol 1

## Introducció

Els sòlids amorfos o no cristal·lins constitueixen una important categoria de materials dins dels estats d'agregació de la matèria. Una característica macroscòpica definidora i que els diferencia dels sòlids cristal·lins és que no tenen una estructura ordenada de llarg abast. Malgrat que són coneguts i emprats des de fa temps (els egipcis ja utilitzaven el vidre fa 5000 anys) i en la natura també estan presents (materials d'events volcànics, aigua amorfa en cometes), no ha estat fins recentment que s'han investigat amb profusió. El fet és promogut arran de les seves aplicacions tècniques actuals: a més del vidre comú  $\text{SiO}_2$ , arquetip entre els sòlids amorfos, estan fabricats també amb materials no cristal·lins les cèl·lules fotovoltaïques, els plàstics, els polímers, i també alguns aliatges metàl·lics i semiconductors [11, 13].

La interferència del llenguatge comú, per al qual un vidre és únicament una substància dura i trencadissa, transparent o translúcida feta d'elements naturals inorgànics, fa que la paraula *vidre* presenti certes ambigüitats. Seguirem a Elliot [54] en les definicions següents:

- Un sòlid és un material que en aplicar-li una petita força produeix una deformació no permanent. En la definició manca una quantificació del terme 'petita força', però Elliot considera com a sòlides aquelles substàncies amb una viscositat superior a  $10^{14.6}$  poise perquè produeixen deformacions que poden ser mesurades.
- Un líquid és un material que té un valor petit de la viscositat. La gran majoria de líquids tenen a temperatura ambient una viscositat de l'ordre de  $10^{-2}$  poise [54, 82].
- Un cristall és un sòlid en el qual els seus àtoms constituents formen una xarxa que es repeteix periòdicament.
- Un sòlid no cristal·lí o sòlid amorf és aquell que no presenta cap ordenació periòdica.

- Un vidre és un sòlid amorf que presenta transició vítria. Quan un líquid ordinari es refreda més enllà de la seva temperatura de fusió  $T_m$ , cristal·litza. La cristal·lització és una transició de fase de primer ordre i es caracteritza per un canvi discontinu a la temperatura  $T_m$  del volum (o de l'entropia) i de la seva derivada. La gràfica superior de 1.1 mostra com canvia a pressió constant el volum sota el refredament des de la fase líquida. Ara bé, pot succeir que el líquid sobrepassi la temperatura de fusió conservant les característiques de fluid, amb un increment de la viscositat a mesura que la temperatura disminueix. Al arribar a una temperatura  $T_g$  anomenada de transició vítria, el fluid obté una consistència similar a la d'un sòlid, però amb una estructura interna pròpia de líquid: diem que el material es troba en estat vitri (veure gràfica superior de la figura 1.1).

Un líquid sobrefredat és una substància que conserva les qualitats de l'estat líquid més enllà de  $T_m$ , essent una fase anterior a la transició vítria. En aquesta regió la dinàmica del sistema es ralentitza de tal manera que es produeix una ruptura de l'equilibri i els processos de relaxació es tornen inaccessibles per al temps d'escala de l'experiment. Una anàlisi senzilla posa de manifest aquest fet. Un líquid comú té a temperatura ambient un mòdul  $G_\infty \sim 10^{-11} \text{ Nm}^{-2}$  i una viscositat  $\eta \sim 10^{-2}$  poise [82]. El temps d'equilibri o de relaxació [117]  $\tau = \eta/G_\infty$  està aleshores al voltant de  $10^{-13}$  s. En canvi, en un líquid sobrefredat la viscositat pot arribar a  $10^{13}$  poise, la qual cosa origina un temps de relaxació  $\tau \approx 10^2$  s.

La manera més comuna d'obtenir un sòlid vitri és el ràpid refredament del líquid. Però també s'obté per bombardeig de partícules pesades, reaccions químiques, condensació de vapor, encara que no totes elles són econòmicament viables [13, 54]. Les diferents tècniques de preparació dels sòlids amorfs fan que no tinguin les mateixes propietats. Fins i tot, com a resultat del seu desordre intrínsec, una mateixa tècnica pot produir estats vitris diferents encara que macroscòpicament siguin semblants [13, 54].

## 1.1 Fenomenologia de la transició vítria

### 1.1.1 Termodinàmica i paradoxa de Kauzmann

La gràfica superior de la figura 1.1 il·lustra la dependència amb la temperatura d'una magnitud extensiva com el volum a pressió constant [54, 188]. Quan la temperatura disminueix més enllà de  $T_m$ , els moviments de les partícules es ralentitzen, i si el refredament és suficientment ràpid, la cristal·lització és evitada perquè les molècules no tenen prou temps per acomodar-se a les noves posicions. Aleshores l'estructura del líquid apareix com 'congelada' des del punt de vista temporal del laboratori. Aquesta situació de no equilibri succeeix quan el canvi de volum disminueix abruptament.



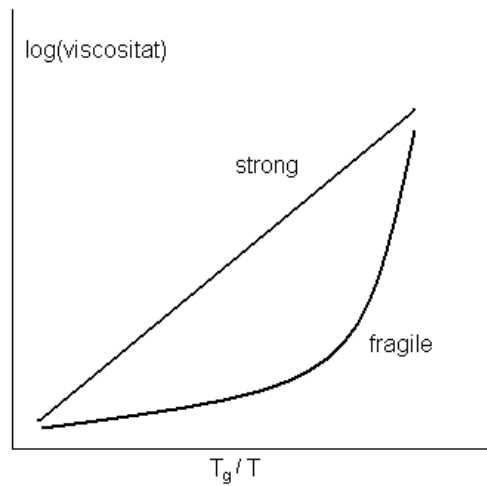
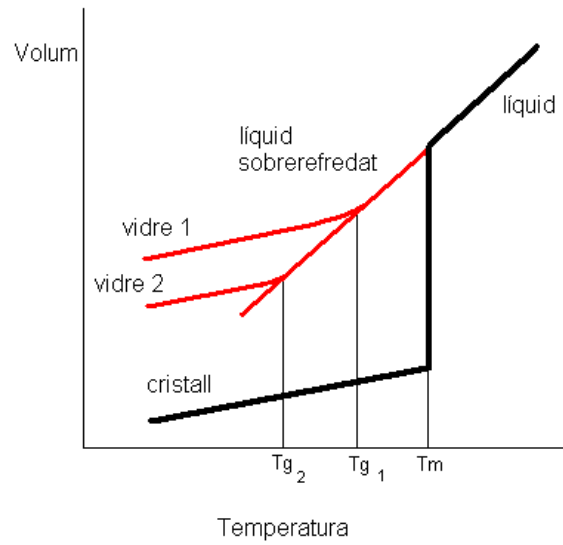


Figura 1.1: Superior: representació esquemàtica de la dependència del volum amb la temperatura per a un líquid que pot cristal·litzar o formar un vidre. Inferior: representació de la viscositat  $\eta$  d'un líquid segons la classificació d'Angell.

tament, però contínuament, fins arribar a valors comparables al de sòlid cristal·lí. Aquesta regió és la transició vítria. La temperatura de transició  $T_g$  no pot definir-se exactament seguint aquest esquema perquè depèn de la història tèrmica del líquid. En efecte, a mesura que el ritme emprat per refredar el líquid és més lent, més temps tenen les partícules per ajustar-se a la nova configuració de cada temperatura i el no equilibri apareix més tard. Per tant,  $T_g$  augmenta amb la velocitat del refredament. Per exemple, en la figura 1.1 el vidre 2 ha estat refredat més lentament que el vidre etiquetat amb 1.

Una altra possibilitat és definir la temperatura de transició  $T_g$  com aquella a la qual la viscositat  $\eta$  del líquid arriba a  $10^{13}$  poise [13, 54, 188]. Altres alternatives possibles per a la definició de  $T_g$  estan basades en mesures calorimètriques amb un ritme de refredament estàndard, o en la temperatura a la que cert temps de relaxació arriba a  $10^2$  s [13, 54]. En qualsevol cas totes elles són arbitràries i demostren que  $T_g$ , a diferència de  $T_m$ , no és una temperatura intrínseca del sistema. A la pràctica, la dependència entre  $T_g$  i el ritme de refredament és feble (3-5 °C per ordre de magnitud en el ritme), cosa que fa que el rang de transformació sigui relativament estret i es pugui dir que  $T_g$  és una temperatura característica important dels materials [53].

El fet que durant la transició les variables  $V$ ,  $S$  o  $H$  siguin contínues i les seves derivades discontinües, ens permetria catalogar la transició vítria com de segon ordre. Però la transició vítria no pot considerar-se com una genuïna transició de fase termodinàmica, ja que depèn de factors cinètics com la història tèrmica del sistema. A més, les quantitats estructurals no mostren grans variacions amb la temperatura, en contrast amb les transicions de fase de segon ordre que estan relacionades amb la presència d'escalles de longitud divergents [54].

Una qüestió important en la transició vítria és el comportament amb  $T$  de les magnituds de transport, com per exemple la viscositat  $\eta$ , que canvia al voltant de deu ordres de magnitud amb la consegüent ralentització dinàmica del sistema. Il·lustrem  $\eta(T)$  a la part inferior de la figura 1.1. Dos tipus de corbes apleguen el comportament típic dels diferents materials. Per a alguns líquids  $\eta$  s'expressa com una llei d'Arrhenius:

$$\eta = A \exp(E/k_B T), \quad (1.1)$$

on  $A$  és independent de  $T$ . L'energia d'activació  $E = k_B d \log(\eta)/d(1/T)$  és constant. En canvi, d'altres líquids mostren una dependència de la viscositat més pronunciada amb  $T$  sobre tot en la regió de transició vítria; en definitiva una energia d'activació que augmenta quan la temperatura disminueix. Per a ells,  $\eta(T)$  està representada per l'equació de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF):

$$\eta = A \exp(B/(T - T_o)) = A \exp(DT_o/(T - T_o)), \quad (1.2)$$

on  $A$  i  $B$  són constants independents de  $T$ . Quan  $T_o = 0$ , (1.2) resulta ser l'equació d'Arrhenius i  $B = E/k_B$ . Si  $T_o > 0$ , la viscositat es torna infinita a  $T_o$ . Angell [11]

introdueix els termes fort (*strong*) i fràgil (*fragile*) respectivament per referir-se a la fragilitat de cadascun dels dos tipus. Els líquids forts solen tenir una estructura en xarxa subjacent que mostra resistència davant dels canvis estructurals, essent el prototip el  $\text{SiO}_2$ . Els líquids fràgils (com per exemple l'orto-terfenil, OTP) solen presentar interaccions van der Waals o culombianes que permeten una major compactació i una fàcil reorganització de la seva estructura. La quantitat  $D = B/T_o$  determina la fragilitat del líquid [11]. En el cas dels més fràgils, com el carbonat de propilè o el  $\text{La}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $B/T_o$  pren el valor de 3.2. Per a un líquid fort com  $\text{As}_2\text{Be}_3$ ,  $B/T_o = 33$ , mentre que en el cas d'alcohols com l'etanol o el glicerol, que es consideren de fragilitat intermèdia,  $B/T_o = 13$  [11].

És d'esperar que l'entropia tingui un paper important en el fenomen de la transició vítria ja que es produeix en sistemes desordenats. La variació d'entropia entre dues temperatures en un líquid sobrefredat pot calcular-se amb la relació termodinàmica usual:

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dt. \quad (1.3)$$

Aquí  $C_P$  és la capacitat calorífica a pressió constant. Encara que el perfil concret de  $C_P(T)$  a la transició vítria depèn del material en qüestió [13, 54, 188], a la part superior de la figura 1.2 representem de manera esquemàtica una dependència genèrica al voltant de  $T_g$ . Inclouem també  $C_P$  per al sistema cristal·lí corresponent. La capacitat calorífica del líquid és més gran que la de cristall perquè el líquid pot fluir, i té graus de llibertat de configuració (aquells que permeten la relaxació en el sistema líquid) que no són presents al cristall. A temperatures suficientment baixes, quan el volum disponible per partícula disminueix considerablement, un líquid mostra una doble separació en els temps d'escala: per a curts intervals temporals les partícules vibren confinades entre les seves veïnes dins un espai reduït, que és abandonat en un temps molt més gran, cosa que fa fluir el líquid. D'igual manera, la calor específica  $C_P$  té dues contribucions. Una d'elles està relacionada amb els graus de llibertat vibracionals. Una segona part és la relacionada amb la dinàmica de relaxació, també anomenada de configuració. La primera és similar a la de la fase cristal·lina, i presenta una dependència amb  $T$  anàloga. La diferència entre la capacitat calorífica del líquid sobrefredat i la del cristall ( $\Delta C_P = C_{P,liq} - C_{P,cri}$ ) té llavors un origen purament configuracional. Els líquids de tipus *strong* mostren típicament petites variacions de  $C_P$  a la transició vítria ( $C_{P,liq}/C_{P,cri} \approx 1.1$ ), en contraposició als *fragile* que presenten canvis considerables ( $C_{P,liq}/C_{P,cri} \approx 1.6$ ). Un cas excepcional és el dels alcohols, que tot i que són considerats líquids de fragilitat intermèdia, mostren un gran canvi en la calor específica a  $T_g$ , fins i tot més gran que l'observat als líquids *fragile* [11].

La importància i la influència de l'entropia a la transició vítria va ser apuntada per Kauzmann [107], i és causada per la brusca disminució de  $C_P$  a  $T_g$ . La corba mostrada a la gràfica inferior de la figura 1.2 visualitza l'excés d'entropia respecte

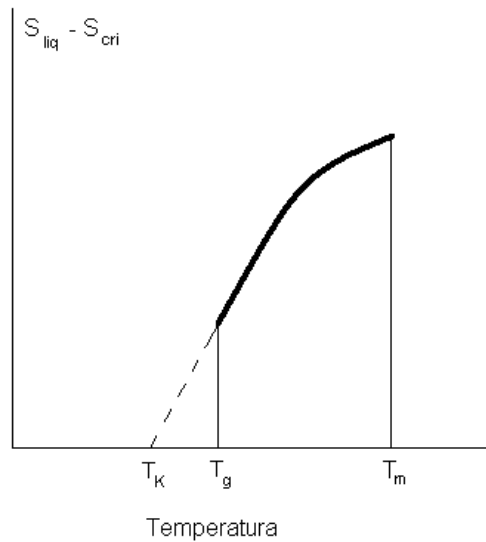
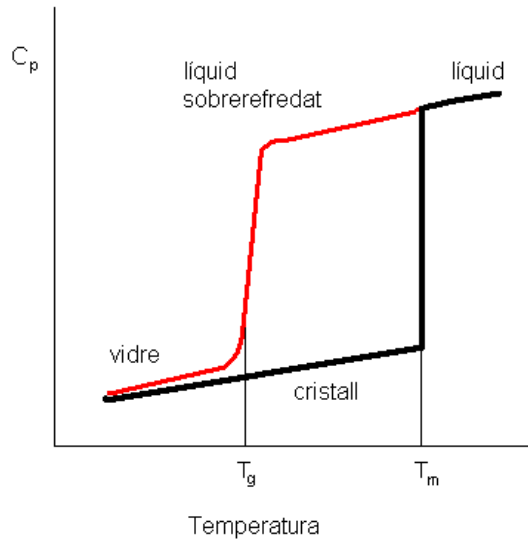


Figura 1.2: Superior: representació del comportament de la capacitat calorífica  $C_P$  en funció de la temperatura en una transició líquid-cristall i líquid-vidre. Inferior: diferència d'entropia entre les fases líquida i cristall a la regió sobrefredada com a funció de la temperatura. La línia discontinua correspon a un refredament molt lent.

a la fase cristal·lina,  $\Delta S = S_{c,liq} - S_{c,cri}$ , entre  $T_m$  i  $T_g$ , obtinguda mitjançant la integració de  $\Delta C_P$ :

$$\Delta S = \int \frac{\Delta C_P}{T} dT. \quad (1.4)$$

És possible disminuir  $T_g$  tot refredant el sistema a un ritme més lent. Així, fent una extrapolació de la corba de  $\Delta S$  a temperatures baixes, es podria arribar a una temperatura de transició  $T_K$  per a la qual  $\Delta S = 0$ . Això correspon a un ritme de refredament infinitament lent. La temperatura de transició vítria no pot decreixer més que  $T_K$  perquè l'entropia del líquid (sistema desordenat) seria més petita que la del cristall (sistema ordenat estable), amb la consegüent violació del tercer principi de la termodinàmica. La temperatura  $T_K$  és un paràmetre termodinàmic, mentre que  $T_g$  és cinètic per la seva relació amb el ritme de refredament.

La proposició de Kauzmann és més rellevant per als líquids *fragile* que per als *strong*. Efectivament, la gran diferència entre  $C_{p,liq}$  i  $C_{p,cri}$  en els primers produeix una forta pendent a l'entropia residual  $\Delta S$  i un valor de  $T_K$  relativament proper al de la temperatura de transició vítria. En canvi, en un líquid fort la variació  $\Delta S$  té poca pendent i l'extrapolació per a  $T < T_g$  comporta una temperatura de Kauzmann al voltant de  $T = 0$ . Aquesta anàlisi fa pensar en l'existència d'alguna relació entre  $T_K$  i la temperatura crítica  $T_o$  de la llei VTF, que per als líquids *strong* és nul·la. Experimentalment ha estat comprovat que  $T_K \approx T_o$  (veure referències internes de [11]). Una connexió teòrica entre les dues temperatures serà analitzada posteriorment.

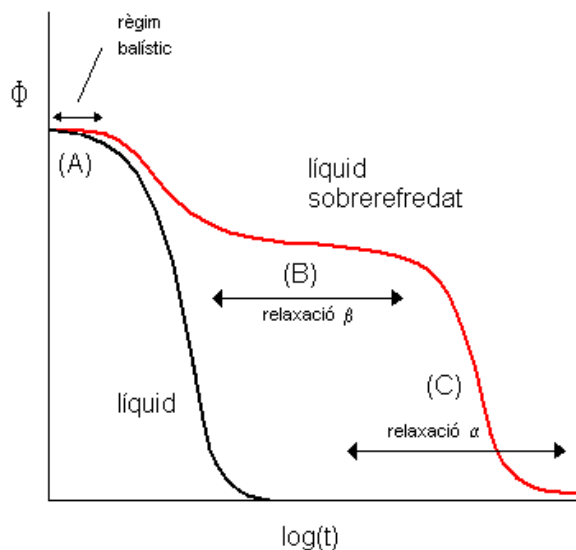
### 1.1.2 Dinàmica i comportament microscòpic

Hi ha experiments (dispersió de llum, dispersió inelàstica de neutrons, mesures dielèctriques) que permeten accedir a l'evolució temporal de funcions de correlació microscòpiques. La figura 1.3 mostra l'evolució temporal d'una funció de correlació  $\Phi(t)$  genèrica per a un líquid, tant a temperatura ambient com en la fase sobrefredada.

A altes temperatures, en el perfil de  $\Phi(t)$  s'observa un règim inicial dominat per una dependència en  $t^2$ , herència de la dinàmica vibracional; per aquesta raó el règim s'anomena balístic. Per a temps més grans la dependència de  $\Phi(t)$  segueix una exponencial en  $t$  o relaxació de Debye.

A la fase sobrefredada l'evolució de la funció de correlació és més complexa. Distingim tres regions temporals.

- Quan  $t \rightarrow 0$  ens trobem amb el règim balístic.
- Per a temps intermedis  $\Phi(t)$  no varia amb  $\log(t)$  i s'observa una regió plana (*plateau*) que s'anomena relaxació  $\beta$ .



**Figura 1.3:** Dependència temporal d'una funció de correlació típica  $\Phi(t)$ . Les corbes corresponen a un líquid a alta temperatura i a un de sobrefredat.

- La funció de correlació tendeix a zero. La finestra temporal en què això passa és la relaxació  $\alpha$ .

En contrast amb el cas de temperatura ambient, el decaïment fins arribar a zero de  $\Phi(t)$  durant la relaxació  $\alpha$  és regit temporalment per una funció del tipus

$$\Phi(t) = A \exp\left(-\left(t/\tau\right)^\beta\right), \quad (1.5)$$

anomenada de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) o exponencial *stretched*. Aquí  $A$  és una amplitud,  $\tau$  és un temps característic de la relaxació  $\alpha$  de  $\Phi(t)$  i l'exponent  $\beta$  és  $0 < \beta \leq 1$ . Els tres paràmetres són funció de la temperatura i de l'observable  $\Phi$ . Hom ha suggerit que la dependència temporal no exponencial de la relaxació a temperatures properes a  $T_g$  és resultat de processos cooperatius [182, 132]. L'exponent  $\beta$  està relacionat amb la fragilitat del líquid [132, 29].

La dependència temporal no exponencial en la relaxació de les funcions de correlació d'un líquid sobrefredat és un fenomen que acompanya a d'altres situacions dinàmiques anòmales en el sentit que no són presents en els líquids a altes temperatures. Podem citar:

- la ruptura de la relació Stokes-Einstein (SE) entre la viscositat i el coeficient de difusió  $D$ :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r_s \eta}, \quad (1.6)$$

essent  $r_s$  el diàmetre de la partícula.

- El desacoblament entre el coeficient de difusió translacional  $D$  i el rotacional ( $D_r$ ), o ruptura de l'equació de Stokes-Einstein-Debye (SED):

$$D = \frac{4}{3} r_s^2 D_r. \quad (1.7)$$

SE i SED són equacions derivades per a esferes dures dins d'un continu hidrodinàmic, i són emprades per descriure el moviment de molècules voltades d'altres de mida més petita. Les relacions (1.6) i (1.7) són també vàlides per a molècules de qualsevol forma i, en particular, resultats experimentals per a la translació i la rotació de molècules en líquids a  $T > T_m$  concorden amb la dependència de  $T$  predita per SE i SED [83].

Quan la viscositat és alta (temperatures al voltant de  $T_g$ ) el coeficient de difusió no segueix la dependència  $T/\eta$  i  $D/D_r$  deixa de ser constant. Van ser els treballs de Schmidt-Rohr i Spiess [158] i de Sillescu i col·laboradors [65] al començament de la dècada dels 90, els primers que van tenir evidència directa d'aquests fets anòmals fent servir resonància magnètica nuclear. Des de llavors moltes han estat les experiències que, amb diversos mètodes i molècules, han mostrat la ruptura SE i SED en els líquids sobrefredats. Poden obtenir-se múltiples referències a l'interior de les ressenyes [53, 166, 74, 52, 145].

Des d'un punt de vista purament fenomenològic, Richert [144] fa servir els termes *homogeni* i *heterogeni* per classificar els diferents modes d'aconseguir una relaxació no exponencial com la representada a la figura 1.3. En el cas homogeni, totes les partícules es relaxen de manera idèntica mitjançant un procés intrínsecament no exponencial. En contrapartida, segons l'escenari heterogeni, l'aparent *stretching* de les funcions de relaxació dels líquids sobrefredats, així com el desacoblament dels coeficients de transport, poden explicar-se per l'existència d'heterogeneïtats dinàmiques. Un sistema és dinàmicament heterogeni si és possible seleccionar dominis de partícules dinàmicament distingibles. Segons l'escenari heterogeni, cadascuna d'aquestes regions es relaxa localment de manera exponencial amb un temps característic propi, i obeint les equacions (1.6) i (1.7). És la superposició dels diferents ritmes de relaxació tipus Debye la que produeix en el sistema global una relaxació no exponencial [166].

La presència de regions amb una mobilitat o dinàmica similar en el règim sobrefredat d'un líquid suggereix l'existència d'heterogeneïtats espacials, és a dir, si és possible distingir subconjunts de molècules espacialment correlacionades segons la seva mobilitat. Efectivament, les experiències permeten seleccionar grups

de molècules que roten o es desplacen més ràpidament o més lentament que una molècula mitjana del sistema [74, 166]. Però la majoria dels experiments no permeten dilucidar la grandària d'aquestes regions i únicament proporcionen estimacions indirectes de la seva escala de longitud (veure referències interiors de [52, 145]). En aquest sentit, l'experiència de Weeks i col·laboradors amb un fluid col·loidal ha estat del tot clarificadora [181]. Mitjançant microscopia observen directament la dinàmica de les partícules del líquid sobrefredat, identificant partícules d'alta mobilitat que es mouen de manera cooperativa i espacialment correlacionades, exhibint grans agrupacions (anomenades *clusters*). En aquesta mateixa línia també hem de citar l'experiència de Reinsberg [143], a la qual determinen que per al glicerol l'escala de longitud de les heterogeneïtats dinàmiques al voltant de  $T_g$  és de l'ordre de 1 nm.

## 1.2 Objectius i esquema de la tesi

La confluència d'aspectes termodinàmics i cinètics en la transició vítria constitueix un dels majors problemes teòrics de la física de la matèria condensada per tal de desenvolupar una teoria que satisfactòriament aglutini tota la seva fenomenologia. A més, com la transició vítria es presenta gairebé en tots els líquids, la teoria completa ha d'explicar els diferents fenòmens observats en els diferents materials (pensem per exemple en la distinta dependència amb  $T$  dels coeficients de transport d'un líquid fràgil i d'un de fort). Al capítol 2 es farà un resum teòric d'alguns models que intenten explicar el comportament dels líquids sobrefredats i de la transició vítria.

En fluids, i especialment quan estan en fase sobrefredada, pot ser difícil preparar les experiències sota condicions termodinàmiques extremes, i a vegades, difícil determinar algunes quantitats. També pot succeir que el model teòric descansi en un càlcul analític, però amb un còmput tan feixuc, que és inviable si volem obtenir dades amb una precisió raonable. Tot això, afegit a l'increment en la potència de càlcul dels ordinadors ha motivat que en els darrers anys les simulacions numèriques de sistemes líquids hagin esdevingut un mètode complementari i en ocasions alternatiu a l'experimental, que ha servit per confirmar conceptes teòrics d'una manera rigorosa. Poden obtenir-se múltiples referències de simulacions de líquids en els treballs [19, 111, 114]. En el capítol 3 donem informació bàsica de les regles de la Dinàmica Molecular, que és la tècnica utilitzada en aquest treball per simular els sistemes líquids. L'objectiu fonamental d'aquesta tesi ha estat l'estudi, mitjançant el mètode de la Dinàmica Molecular, del comportament de diferents líquids moleculars a temperatures decreixents properes a la transició vítria.

Moltes de les característiques dels líquids moleculars, tant a nivell dinàmic com estructural, no són presents en els líquids simples. És raonable pensar que en algunes d'aquestes peculiaritats juga un paper important l'anisotropia de la interacció entre



les molècules. És el cas particular dels líquids amb enllaç d'hidrogen, entre els que hem de citar els alcohols monohídrics metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  i etanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Dues característiques importants té l'enllaç de pont d'hidrogen: i) una alta direccionalitat amb un posicionament  $\text{OH}\cdots\text{O}$  gairebé lineal, ii) ser particularment fort degut a l'atracció coulombiana. La primera és la causa per la qual els monòmers de metanol i etanol formen cadenes. La segona fa que les temperatures de fusió/ebullició siguin més altes que la dels alcans corresponents, i que la variació de la capacitat calorífica en la transició vítria sigui molt més gran de la que els hi pertoca per la seva fragilitat.

Metanol i etanol van ser destil·lats per primera vegada al voltant del segle XII, i fins ara, omnipresents en la indústria química, farmacèutica o energètica, han estat àmpliament estudiats i analitzats. Històricament aquests alcohols monohídrics han estat investigats en el nostre grup de recerca. En particular, s'han realitzat estudis estructurals i dinàmics a temperatura ambient de metanol [76] i d'etanol [152]. Ens hem proposat en primer lloc analitzar el comportament estructural i dinàmic de l'etanol sobrefredat [163]. Aquest treball es presenta al capítol 4.

En segon lloc hem volgut analitzar la influència dels ponts d'hidrogen en el procés de refredament cap a la transició vítria. Per això s'ha utilitzat un model microscòpic de metanol sense ponts d'hidrogen i s'ha comparat amb el comportament del metanol [137]. Els resultats es presenten en el capítol 5.

En tercer lloc s'ha investigat l'existència d'heterogeneïtats dinàmiques, tant en translació com en rotació. Aquesta anàlisi s'ha realitzat en el sistema corresponent a metanol sense ponts d'hidrogen [138]. Els resultats es mostren al capítol 6.

Finalment, al capítol 7 es monitoritza el desplaçament de les molècules que tenen una mobilitat similar per tal d'estudiar la correlació espacial entre elles i analitzar fins a quin punt les heterogeneïtats dinàmiques estan associades a heterogeneïtats espacials.



# Capítol 2

## Models teòrics

Hi ha tot un ventall de models teòrics per explicar la ralentització dinàmica dels líquids sobrefredats, i encara avui en dia hi ha controvèrsia sobre els mecanismes que condueixen a la transició vítria. L'apropament que fan al problema és radicalment diferent entre ells: en alguns, l'augment dels temps de relaxació s'entén des d'una perspectiva termodinàmica del sistema. En d'altres, s'interpreta a partir de la dinàmica microscòpica. No hi ha acord tampoc en les temperatures de la transició. Mentre que algunes teories assignen una transició per a  $T = T_g$ , d'altres ho fan per a temperatures més grans que  $T_g$ . Analitzarem a continuació algunes d'aquestes teories.

### 2.1 Teoria del volum lliure

La teoria del volum lliure va ser derivada per Cohen i Turnbull [43] per a un fluid d'esferes dures. Considera que el volum molar d'un líquid  $\bar{v}$  es troba dividit en una part  $v_o$ , ocupada per les esferes, i en una altra, que és el volum lliure  $v$  dins del qual les esferes es poden moure:

$$v = \bar{v} - v_o. \quad (2.1)$$

La importància del volum lliure en els fenòmens de transport dels líquids va ser apuntada per Hirschfelder i col·laboradors [90], Fox i Flory [61] i Doolittle [51]. Aquest últim, de manera empírica, va establir que la viscositat depèn de  $v$  segons l'expressió:

$$\eta = A \exp(Bv_o/v), \quad (2.2)$$

on  $A$  i  $B$  són constants.

El volum lliure es troba dividit en buits de posició i mida aleatoris per tot el líquid. Quan la temperatura del fluid disminueix, tant  $v_o$  com  $v$  es contrauen. El model de Cohen i Turnbull assumeix que els fenòmens de transport són possibles

únicament si  $v$  és més gran que un cert valor crític  $v^*$ . Si el volum disponible per a la dinàmica de translació disminueix per sota de  $v^*$  es produeix la vitrificació.

En aquest model es considera la difusió simplement com una translació de la partícula dins de la seva esfera buida, essent el resultat d'una redistribució del volum lliure. La contribució d'una molècula al coeficient de difusió és aproximat per

$$D(v) = ga(v)u, \quad (2.3)$$

on  $g$  és un factor geomètric,  $a$  és el diàmetre de l'esfera dins de la qual la partícula es mou i  $u$  la seva velocitat. Quan  $v$  és inferior al valor de tall  $v^*$ , el buit associat a una molècula no té el volum necessari per a que una altra de veïna pugui saltar i ocupar-lo de manera que  $D(v) = 0$ . Amb consideracions estadístiques es troba que la distribució de volum lliure  $p(v)$  s'expressa amb la relació

$$p(v) = \frac{\gamma}{v_f} \exp(-\gamma v/v_f), \quad (2.4)$$

on  $\gamma$  és un factor introduït a causa del recobriment del volum lliure i  $v_f$  el volum lliure mitjà. La integració de l'equació (2.3) tenint en compte (2.4), permet escriure el coeficient de difusió com:

$$D = \int_{v^*}^{\infty} D(v)p(v)dv = ga^*u \exp(-\gamma v^*/v_f). \quad (2.5)$$

Aquí  $a^*$  és aproximadament igual a la mida molecular. Si tenim en compte l'equació de Stokes-Einstein que relaciona difusió i viscositat (equació (1.6)), la relació (2.5) permet arribar a una equació similar a la de Doolittle. És factible introduir una dependència explícita del volum lliure amb la temperatura si se suposa que el volum lliure mitjà  $v_f$  és nul per a  $T < T_o$ , i que el seu increment amb  $T$  és degut a l'efecte de l'expansió tèrmica. Cohen i Turnbull obtenen per a  $T > T_o$  l'expressió aproximada

$$v_f = \alpha v_m (T - T_o), \quad (2.6)$$

on  $\alpha$  i  $v_m$  són el coeficient d'expansió tèrmica i el volum molecular mitjans entre  $T$  i  $T_o$ . Quan se substitueix aquesta relació a l'equació (2.5) s'obté la llei VTF per a la viscositat.

Malgrat que conceptualment la teoria del volum lliure és simple, presenta certes objeccions. La primera d'elles és que  $v_f$  s'hagi d'anul·lar a una temperatura  $T_o$  diferent de zero. Una segona és que el volum lliure no està ben definit. La teoria li dona un caràcter geomètric lligat amb l'escala atòmica o molecular. En el cas de molècules sense simetria, encara es fa més difícil la definició d'aquest espai lliure. A això hem d'afegir la dificultat de relacionar aquest volum lliure geomètric amb el calculat a partir de la densitat.

Una versió estesa d'aquest model va ser formulada per Cohen i Grest [42]. En ella, el sistema està format per un conjunt de partícules que tenen un volum lliure

comparable al d'un sòlid ( $v_f$  petit), i per un altre conjunt amb volum lliure similar al d'un líquid (gran  $v_f$ ). Fent servir conceptes de teoria de percolació demostren que les agrupacions líquides percolen a  $T_g$ .

## 2.2 Teoria *Mode Coupling*

El punt de partida de la teoria MCT és la hipòtesi, contrastada experimentalment, que les propietats estructurals d'un líquid sobrefredat són similars a les d'un líquid a temperatura ambient. Una segona característica definidora d'aquesta teoria és la de separar els temps d'escala, és a dir, aquells processos dinàmics amb un temps d'escala molt curt, com la vibració, dels que són ordres de magnitud més grans. Per obtenir les equacions del moviment, la teoria fa servir el formalisme de Mori-Zwanzig, que a continuació presentarem.

### 2.2.1 Formalisme Mori-Zwanzig

L'equació de Langevin va ser formulada de manera semiempírica per descriure el moviment de grans partícules brownianes (lentes) interactuant amb petites molècules (ràpides). S'escriu com:

$$m\dot{\mathbf{v}} = -m\zeta\mathbf{v} + \mathbf{R}(t), \quad (2.7)$$

on  $\mathbf{v}$  és la velocitat de la partícula browniana,  $-m\zeta\mathbf{v}$  és la força de fricció i  $\mathbf{R}(t)$  és una força de caràcter aleatori que correspon a les moltes col·lisions de les partícules lentes. La funció aleatòria té com a propietats:

$$\langle R(t) \rangle = 0 \quad (2.8)$$

$$\langle R(0)R(t) \rangle = 2\pi R_o\delta(t). \quad (2.9)$$

L'última equació implica que la força aleatòria no té memòria. Ja que s'ha de satisfer el teorema de fluctuació - dissipació, resulta que

$$\pi R_o = k_B T \zeta m. \quad (2.10)$$

L'esquema de Langevin s'ha fet servir per a descriure un gran nombre de situacions físiques en les que un grau de llibertat lent està acoblat a un medi homogeni format per molts i ràpids graus de llibertat. De tota manera, l'equació de (2.7) és únicament vàlida si s'ha produït un nombre prou gran de col·lisions de manera que els desplaçaments de la partícula abans i després no estan correlacionats. Amb la finalitat de descriure la dinàmica d'un medi homogeni per a temps petits, l'equació de Langevin és ampliada per a processos amb memòria. El formalisme de Mori-Zwanzig [83, 30] és una eina matemàtica que permet escriure de manera formalment exacta

una generalització de l'equació de Langevin a partir de les equacions microscòpiques del moviment. La idea és descriure el sistema de  $N$  cossos amb un nombre limitat de variables 'rellevants' caracteritzades per una dinàmica simple.

En un sistema de  $N$  partícules, un observable  $A$  és funció de la posició dins l'espai de les fases ( $A = A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ ) i la seva evolució està governada per l'operador  $\mathcal{L}$  de Liouville

$$\dot{A}(t) = i\mathcal{L}A = i\mathcal{L}e^{i\mathcal{L}t}A(0) = \{H, A\}, \quad (2.11)$$

on  $H$  és l'hamiltonià i  $\{\dots\}$  és l'operador de Poisson. Es defineix el producte escalar entre dos observables com

$$(A, B) = \langle A^*B \rangle, \quad (2.12)$$

on  $\langle \dots \rangle$  és l'usual mitjana canònica:

$$\langle A \rangle = \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N), \quad (2.13)$$

Per a qualsevol magnitud  $B$  es defineix l'operador  $\mathcal{P}$  projecció sobre  $A$  com

$$\mathcal{P}B = (A, B)(A, A)^{-1}A. \quad (2.14)$$

L'operador ortogonal  $\mathcal{Q}$  és definit com  $\mathcal{Q} = 1 - \mathcal{P}$ . Tractarem l'observable  $B$  de forma separada; la part afectada per l'operador  $\mathcal{P}$ ,  $\mathcal{P}B$ , recull les components de  $B$  correlacionades amb  $A$ , mentre que  $\mathcal{Q}B$ , ortogonal des del punt de vista del producte escalar, agrupa les components de  $B$  que es propaguen de manera diferent a  $A$ . La raó d'aquesta separació hem de buscar-la en l'interès d'aïllar variables o quantitats que en l'espai de les fases mostren una evolució similar (i particularment, una lenta evolució). El resultat final és una equació exacta per a l'evolució d' $A$ :

$$\dot{A}(t) - i\Omega A(t) + \int_0^t M(t-s)A(s)ds = R(t), \quad (2.15)$$

anomenada equació de Langevin generalitzada (ELG).  $\Omega$  representa una freqüència d'oscil·lació,  $M(t)$  és una funció memòria i  $R(t)$  una força estocàstica. Estan definides de la següent manera:

$$i\Omega = (A, i\mathcal{L}A)(A, A)^{-1} \quad (2.16)$$

$$M(t) = (R(0), R(t))(A, A)^{-1} \quad (2.17)$$

$$R(t) = e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}t}i\mathcal{Q}\mathcal{L}A. \quad (2.18)$$

Hem de fer notar que l'equació (2.18) indica que l'evolució temporal de la força  $R(t)$  està governada pel propagador ortogonal  $e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}t}$  en comptes de l'usual  $e^{i\mathcal{L}t}$  (com a l'equació (2.11)), cosa que fa que evolucioni en un subespai intrínsecament diferent d'aquell en el que ho fa la variable  $A$ .

Si definim la funció d'autocorrelació  $C_{AA}(t) = \langle A^*(0)A(t) \rangle$ , s'obté a partir de (2.15)

$$\dot{C}_{AA}(t) - i\Omega C_{AA}(t) + \int_0^t M(t-s)C_{AA}(s)ds = 0. \quad (2.19)$$

L'equació anterior és semblant a la d'un oscil·lador esmorteït. Tot allò que hem presentat per a la variable  $A$  pot generalitzar-se per a un conjunt d'observables  $A_1, \dots, A_n$  ampliant només la definició de  $\Omega$  i  $K$  a matrius d'ordre  $(n \times n)$ .

Analitzem la situació particular en que  $A$  correspon a una variable que té un temps d'escala lluny del microscòpic, és a dir, un observable 'lent'. És el cas per exemple de la fluctuació de densitat que en el límit hidrodinàmic és constant. En aquesta situació la funció  $M(t)$  serà de curt abast temporal ja que es correlaciona amb  $R(t)$  que, segons (2.18), és ortogonal amb les variables 'lentes'. El diferent temps d'escala entre  $M(t)$  i  $A(t)$  permet fer per a  $t \rightarrow \infty$

$$\int_0^t M(t-s)A(s)ds \rightarrow \left[ \int_0^\infty M(s)ds \right] A(t) = \zeta A(t), \quad (2.20)$$

i ELG es converteix en una del tipus Langevin (2.7) fent el canvi  $A(t) = m\mathbf{v}$  i  $\Omega = 0$ . S'obté d'aquesta manera una expressió microscòpica per al coeficient de fricció  $\zeta$ .

Si l'equació (2.19) és derivada respecte a  $t$ , s'arriba a una nova expressió per a la funció d'autocorrelació  $C_{AA}(t)$  [83, 30]:

$$\ddot{C}_{AA}(t) + \Omega^2 C_{AA}(t) + \int_0^t M(t-s)\dot{C}_{AA}(s)ds = 0. \quad (2.21)$$

### 2.2.2 Equacions MCT ideal

Segons (2.17) i (2.18), quan el conjunt d'observables  $A$  inclou totes les variables 'lentes', la funció memòria ha de ser una variable 'ràpida'. Aquest acoblament de variables (o modes), és el que comunament s'anomena *mode coupling*. Com el fenomen d'interès en els líquids sobrefredats és la seva ralentització dinàmica, sembla natural triar com variable 'lenta' les fluctuacions de densitat per a un vector d'ona  $\mathbf{k}$

$$\rho(\mathbf{k}, t) = \sum_j \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j). \quad (2.22)$$

Per a un líquid simple monoatòmic  $\mathbf{r}$  representa la posició d'un àtom del sistema. Les equacions *mode coupling* del moviment queden referides a la funció de dispersió intermèdia  $F(\mathbf{k}, t)$  definida com

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{k}, t)\rho(-\mathbf{k}, 0) \rangle \quad (2.23)$$

La substitució en l'equació (2.21) de la funció d'autocorrelació genèrica  $C_{AA}(t)$  per la particular  $\Phi(k, t) = F(k, t)/S(k)$ , on  $S(k) = F(k, 0)$  és el factor d'estructura

estàtic, proporciona la següent relació:

$$\ddot{\Phi}(k, t) + \Omega^2(k)\Phi(k, t) + \int_0^t [M^o(k, t-s) + \Omega^2 m(k, t-s)] \dot{\Phi}(k, s) ds = 0, \quad (2.24)$$

en la que la funció memòria  $M(t)$  de (2.21) queda ara separada en dos termes  $M^o(k, t)$  i  $m(k, t)$ . El valor de la freqüència  $\Omega^2(k)$  és calculat a partir del factor d'estructura estàtic

$$\Omega^2(k) = \frac{k^2 k_B T}{m S(k)}, \quad (2.25)$$

essent  $m$  la massa de la partícula. L'equació (2.24) és exacta perquè  $M^o(k, t)$  i  $m(k, t)$  no han estat especificats encara. La funció  $M^o(k, t)$  descriu la dinàmica a curts intervals de temps. La seva forma funcional exacta és desconeguda i sovint és modelada per una gaussiana [175] o per una funció delta,  $M^o(k, t) = \nu(k)\delta(t)$  [18].

El comportament de  $\Phi(k, t)$  per a temps suficientment llargs està dominat per la funció memòria  $m(k, t)$ . En l'aproximació ideal de MCT,  $m(k, t)$  és una funció quadràtica de  $\Phi(k, t)$ , per la qual cosa conté únicament acoblament entre fluctuacions de densitat:

$$m(k, t) = \frac{1}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} V^{(2)}(k, |\mathbf{k} - \mathbf{q}|, t) \Phi(q, t) \Phi(|\mathbf{k} - \mathbf{q}|, t), \quad (2.26)$$

i els vèrtex  $V^{(2)}$  s'expressen en relació al factor d'estructura estàtic

$$V^{(2)}(k, q, |\mathbf{k} - \mathbf{q}|) = \frac{\rho}{k^2} S(k) S(q) S(|\mathbf{k} - \mathbf{q}|) \left( \frac{\mathbf{k}}{k} [\mathbf{q}c(q) + (\mathbf{k} - \mathbf{q})c(|\mathbf{k} - \mathbf{q}|)] \right)^2. \quad (2.27)$$

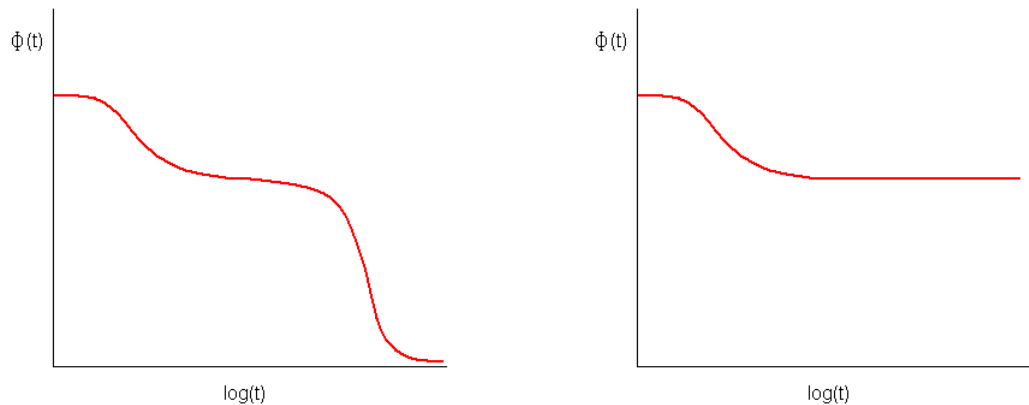
Aquí  $\rho = V/N$  és la densitat de partícules i  $c(k) = \rho(1 - 1/S(k))$  és la funció de correlació directa. Les relacions (2.24) - (2.27) són un conjunt tancat d'equacions que defineixen la dependència temporal de  $F(k, t)$ . La seva solució pot comparar-se amb dades experimentals o de simulacions numèriques. És interessant fer algunes puntualitzacions al voltant d'aquestes equacions i les seves solucions.

- Els únics paràmetres d'entrada que necessiten les equacions MCT són les quantitats estàtiques  $S(k)$ ,  $m$ ,  $\rho$  i  $T$ , a més de la funció memòria  $M^o(k, t)$  per a la dinàmica a temps microscòpics. Però com les particularitats de  $M^o(k, t)$  no afecten a la dependència a temps llargs de  $F(k, t)$ , podem concloure que la relaxació dinàmica present en les equacions MCT és independent de la dinàmica microscòpica.
- Les quantitats  $\Omega(k)$ ,  $M^o(k, t)$  i  $V^{(2)}(k, q)$  són feblement dependents de la temperatura, de manera que qualsevol comportament singular de les solucions no descansa en cap singularitat dels paràmetres d'entrada. Tanmateix, tal comportament està relacionat amb un efecte de retroalimentació no lineal de les



equacions en la seva dependència amb la temperatura a través de  $S(k)$ . Efectivament, davant una disminució de  $T$ , apareix una ordenació de l'entorn de les partícules fent que els pics del factor d'estructura  $S(k)$  siguin més prominents (almenys per a certes  $k$ ). Valors més grans de  $S(k)$  fan augmentar el temps d'escala de la memòria  $m(k, t)$  a partir de l'augment de les funcions vèrtex  $V^{(2)}$  (equacions (2.26) i (2.27)). Una funció d'esmoreïment  $m(k, t)$  amb un temps associat més gran fa que la relaxació sigui més lenta. A més,  $m(k, t)$  depèn estrictament de  $\Phi(k, t)$  (veure equació (2.26)), i una ralentització d'aquesta última variable dinàmica produeix una funció  $m(k, t)$  amb una escala temporal encara més gran. Hi ha una temperatura  $T_c$  per a la qual la funció de correlació  $\Phi(k, t)$  no presenta decaïment cap a zero, cosa que ha d'interpretar-se com una transició del sistema des d'un estat ergòdic fins a un de no ergòdic (veure figura 2.1). Aquesta transició dinàmica és identificada com transició vítria.

- Els vèrtex  $V^{(2)}$  proporcionats per (2.27) depenen únicament del factor d'estructura  $S(k)$ . Això no és estrictament cert perquè hi ha termes addicionals que depenen de funcions de correlació de tres partícules  $c_3(\mathbf{k}, \mathbf{q})$  [83]. Malgrat això, per a líquids simples hom ha trobat que la influència d'aquests termes en les prediccions de la teoria són febles [161].
- La complexitat del conjunt de relacions (2.24)-(2.27) fa que no se'n conegui cap solució analítica, i el sistema d'equacions és tractable únicament de forma numèrica. Una possibilitat de simplificar les equacions completes MCT va ser



**Figura 2.1:** Esquerra: Decaïment d'una funció de correlació  $\Phi(t)$  en el cas ergòdic (líquid sobrefredat). Dreta: cas no ergòdic (fase vítria).

proposada per Bengtzelius i col·laboradors [21], i independent per Leutheusser [118]. En ella consideren que la principal contribució a  $m(k, t)$  està al voltant del pic principal  $k_{max}$  de  $S(k)$ , de manera que desapareix l'acoblament entre vectors d'ona. Tenim en aquesta aproximació que

$$S(k) = 1 + A\delta(k - k_{max}), \quad (2.28)$$

on  $A$  denota l'àrea de  $S(k)$  sota el pic principal. Considerant que la funció memòria és una funció quadràtica de la funció de correlació,  $m(t) = \lambda_2\Phi^2(t)$ , i ignorant la funció memòria  $M^o(t)$ , l'equació formulada en (2.24) queda transformada en una de més simple:

$$\ddot{\Phi}(t) + \Omega^2\Phi(t) + \lambda_2\Omega^2 \int_0^t \Phi^2(t-s)\dot{\Phi}(t)ds = 0, \quad (2.29)$$

on  $\Phi(t) = F(k_{max}, t)/S(k_{max})$ . L'equació obtinguda d'aquesta manera s'anomena **model esquemàtic** de MCT. El seu interès és originat pel fet que amb una expressió matemàtica més senzilla, les solucions de (2.29) reproduïxen essencialment els fets principals i més rellevants de les equacions MCT completes. Particularment, quan els efectes no lineals proporcionats per  $\lambda_2\Phi^2(t)$  sobrepassen un valor crític, llavors la solució per a  $\Phi^2(t)$  no decau a zero.

- La transició d'un sistema ergòdic cap a un de no ergòdic és introduïda artificialment per les aproximacions de MCT ideal, perquè no és present en els sistemes reals. Concretament, en la dependència quadràtica de  $m(k, t)$  amb  $\Phi(k, t)$  (equació (2.26)) han estat negligits termes d'acoblament entre corrents que a baixes temperatures poden ser importants. Si es tenen en consideració fan desaparèixer la singularitat i el sistema es comporta sempre com ergòdic. Götze i Sjörgen [80] incorporen un terme correctiu  $\delta_c(t)$  a la funció memòria  $m(k, t)$

$$M(k, t)^{-1} = m(k, t)^{-1} + \delta_c(k, t) \quad (2.30)$$

que recull l'acoblament entre fluctuacions de corrents, i que té la forma

$$\delta_c(k, t) = \lambda_3\dot{\Phi}(k, t)C(k, t). \quad (2.31)$$

Aquí  $\lambda_3$  és un paràmetre d'acoblament i  $C(k, t)$  una funció finestra que elimina contribucions incloses en  $M^o(k, t)$ . La introducció del nou terme promou un procés d'activació generalitzat (*hopping*), però no afecta essencialment a d'altres propietats de MCT ideal. La inclusió de (2.31) dóna lloc al **model extended** de MCT.

### 2.2.3 Prediccions de les equacions MCT completes

La predicció de MCT ideal més important és l'existència d'una temperatura crítica  $T_c > T_g$  a partir de la qual el temps de relaxació del sistema divergeix. Totes les altres prediccions que a continuació es presentaran ho són sempre per a temperatures properes a  $T_c$ , quan el paràmetre  $\sigma = (T_c - T)/T_c$  és suficientment petit.

A més de l'existència d'una temperatura crítica  $T_c$ , una de les prediccions més importants de MCT ideal és la de l'existència de tres processos de relaxació diferents en l'evolució temporal d'una funció de correlació general  $\Phi_x(t)$  (figura 1.3). El primer és el balístic, per a temps d'escala microscòpics. La segona i tercera relaxacions són la  $\beta$  i  $\alpha$  abans esmentades. La relaxació  $\beta$  es manifesta per la presència d'un *plateau* en el perfil temporal de la funció de correlació. Per a instants temporals propers al *plateau* MCT explicita que

$$\Phi_x(t) = \Phi_x^c + H_x G(t), \quad (2.32)$$

on  $\Phi_x^c$  és l'altura del *plateau* i s'anomena paràmetre de no ergodicitat,  $H_x$  és una funció amplitud i  $G(t)$  una funció universal del sistema. La descomposició (2.32) s'anomena propietat de factorització, i indica que les correlacions espacials són independents de les temporals, contràriament a allò que passa amb els gasos, partícules brownianes o sòlids cristal·lins, i en general en qualsevol procés difusiu on les correlacions temporals depenen com  $k^{-2}$  [83]. La relació (2.32) és un fet característic dels líquids sobrefredats en la seva transició cap a sòlids amorfos. La funció  $G(t)$  té una dependència específica de la temperatura; resulta ser de la forma:

$$G(t) = \sqrt{|\sigma|} g_{\pm}(t/t_{\sigma}), \quad (2.33)$$

on  $g_+$  correspon a  $T < T_c$  i  $g_-$  és per a  $T > T_c$ . L'escala temporal  $t_{\sigma}$  marca la localització del *plateau*, i es demostra que té la forma

$$t_{\sigma} = t_o |\sigma|^{-1/2a}, \quad (2.34)$$

essent  $t_o$  un temps microscòpic i  $0 < a < 1/2$ . Les funcions  $g_{\pm}(t)$  tenen comportaments asimptòtics. Es demostra que en el rang temporal de la relaxació  $\beta$  per al qual la funció de correlació és propera al *plateau* (però sense arribar-hi),  $g_{\pm}(t)$  és una llei potencial:

$$g_{\pm}(t/t_{\sigma}) = (t/t_{\sigma})^{-a} \quad t/t_{\sigma} \ll 1. \quad (2.35)$$

Per a temps en la fase final de la relaxació  $\beta$  al voltant del *plateau*, però sobrepassat, la forma de  $g_-(t)$  està proporcionada per

$$g_-(t/t_{\sigma}) = -B(t/t_{\sigma})^b \quad t/t_{\sigma} \gg 1, \quad (2.36)$$

amb  $0 < b \leq 1$ . La relació anterior s'anomena llei de von Schweidler. Els exponents  $a$  i  $b$  estan relacionats per l'equació no lineal

$$\frac{[\Gamma(1-a)]^2}{\Gamma(1-2a)} = \frac{[\Gamma(1+b)]^2}{\Gamma(1+2b)} = \lambda, \quad (2.37)$$

on  $\lambda$  és l'anomenat paràmetre exponent i  $\Gamma$  és la funció d'Euler.

Pel que fa a la fase de relaxació  $\alpha$ , MCT ideal prediu la superposició temps-temperatura. Significa que a una temperatura  $T$ , la dependència de la funció de correlació  $\Phi_x(t, T)$  s'escriu com

$$\Phi_x(t, T) = \Psi_x(t/\tau_x(T)), \quad (2.38)$$

on  $\Psi_x$  és una funció mestra i  $\tau_x(T)$  és el temps d'escala de relaxació  $\alpha$  de la funció de correlació  $\Phi_x(t)$ . La resolució de les equacions MCT ha demostrat que en el règim  $\alpha$ , una funció de correlació pot ajustar-se a la funció fenomenològica KWW (1.5). Malgrat que KWW no és solució directa de cap equació MCT, aquesta particularitat permet concloure que MCT prediu el *stretching* temporal d'una funció de correlació. L'amplitud  $A$  i l'exponent  $\beta$  depenen de l'observable  $x$ , perquè a diferència de la situació del règim  $\beta$  on la dependència temporal de la funció  $\Phi_x(t)$  descansa en una funció universal  $G(t)$ , durant la relaxació  $\alpha$  MCT prediu un diferent comportament temporal per a cada funció de correlació.

El temps d'escala de la relaxació  $\alpha$ ,  $\tau_x(T)$ , divergeix a mesura que la temperatura s'apropa a  $T_c$ . A més, MCT enuncia la forma funcional d'aquesta divergència, que ha de ser del tipus

$$\tau_x(t) = C_x(T - T_c)^{-\gamma}. \quad (2.39)$$

$C_x$  és un factor multiplicatiu que depèn de  $x$  i és independent de  $T$ . L'exponent  $\gamma$  és constant i independent de la funció de correlació triada. Una conseqüència d'això és que el coeficient de difusió ha de ser com

$$D \propto (T - T_c)^\gamma, \quad (2.40)$$

perquè  $D$  pot expressar-se com el límit  $k \rightarrow 0$  de la funció de dispersió intermèdia [83]. La teoria prediu que l'exponent  $\gamma$  de (2.39) està relacionat amb els exponents  $a$  i  $b$  de les expressions (2.34) i (2.36) segons l'equació

$$\gamma = \frac{1}{2a} + \frac{1}{2b}. \quad (2.41)$$

El fet que MCT sigui una teoria no fenomenològica que permet explicar alguns dels processos presents en els líquids sobrefredats fent prediccions específiques per a les funcions de correlació temporals, ha provocat que moltes hagin estat les experiències i simulacions per ordinador encarregades de comprovar les seves prediccions

(veure les referències interiors de [79, 110]). S'han desenvolupat també extensions de la teoria per a molècules diatòmiques rígides [157] i molècules rígides de qualsevol forma [57]. Però sorprenentment, hom ha confirmat que MCT ideal és qualitativament correcta també per a líquids moleculars o polímers sobrefredats, diferents d'aquells per als quals va desenvolupar-se, i aconseguix explicar molts dels fets dinàmics presents en aquests sistemes. MCT explica els següents fets experimentals:

- Relaxació en dos règims ( $\alpha$  i  $\beta$ ) diferenciats.
- La ralentització dinàmica afecta de la mateixa manera a tots els observables acoblats amb les fluctuacions de densitat.

En simulacions ha estat possible confirmar, a més a més:

- El principi de factorització (equació (2.32)) en la relaxació  $\beta$ .
- La forma que MCT prediu per al paràmetre de no ergodicitat i per a la funció d'amplitud (veure equació 2.32)).
- Principi de superposició temps-temperatura (equació (2.38)) en el règim de relaxació  $\alpha$ .

D'altra banda, hi ha situacions en les quals MCT mostra limitacions; podem citar:

- L'existència d'una transició dinàmica a la temperatura  $T_c$ ,  $T_c > T_g$ . Això significa que MCT prediu una transició cap a una fase no ergòdica a temperatures per a les quals el sistema es troba en l'estat líquid i és plausible la hipòtesi ergòdica.
- La divergència dels temps de relaxació (o bé dels coeficients de transports) segons la funció potencial (2.39) és, a priori, únicament vàlida per a temperatures properes a  $T_c$ . No reproduïx MCT la llei empírica de Vogel (1.2), que és certa en un ampli rang de temperatures.
- Els paràmetres  $\beta, a, b, \dots$  que MCT conjectura com a constants, s'ha comprovat que no són completament independents de  $T$ .
- MCT no resulta adequada per explicar certs indicadors de relaxació col·lectiva i dinàmica heterogènia presents en sistemes líquids sobrefredats. Com ja ha estat introduït a la secció 1.1.2, la difusió i el temps de la relaxació  $\alpha$  presenten a molt baixes temperatures una diferent dependència amb  $T$ , amb el que es viola la predicció MCT segons la qual el producte  $D\tau$  és una constant.

## 2.3 Teoria de la superfície d'energia potencial

Més que un model físic estricte, el formalisme anomenat de superfície d'energia potencial (PES) és un convenient conjunt de regles estadístiques per descriure la dinàmica i la termodinàmica d'un líquid sobrefredat en el seu camí cap a la transició vítria. Està basat en la distribució dels mínims d'energia potencial del sistema. En aquest aspecte, l'innovador treball de Goldstein [75] va suggerir i justificar la importància de les barreres d'energia potencial en els líquids a baixes temperatures. En efecte, segons Goldstein hi ha una temperatura de tall  $T_x$  a partir de la qual, si el sistema continua el seu refredament, la relaxació passa a ser governada pels fenòmens d'activació entre nivells energètics separats per barreres. Amb diversos arguments, Goldstein conclou que un vidre a baixes temperatures està, com un cristall, proper a un mínim d'energia potencial. A més, la dependència tèrmica de la transformació vítria implica que, a diferència del que passa en un cristall, un vidre presenta un gran nombre de mínims possibles de diferents profunditats.

La formulació termodinàmica de PES va ser proposada per Stillinger i Weber [173]; en ella es representa l'energia potencial de les  $N$  molècules del sistema  $V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ , on  $\mathbf{x}_i$  són les coordenades de posició i orientació de la molècula  $i$ . En matèria condensada les molècules experimenten interaccions simultànies i complicades amb les seves veïnes, cosa que fa que sigui natural considerar la funció completa  $V$  dels  $N$ -cossos. Cada configuració equilibrada és energèticament minimitzada de manera que al final del procés s'obté un mapa on consten els mínims d'energia potencial (estructures inherents segons la terminologia de Stillinger i Weber). Hi ha tot un conjunt de configuracions del sistema (*basins*) que es relacionen unívocament amb un mínim d'energia potencial. A baixa temperatura, el moviment del sistema per la PES admet una doble descomposició: una part que representa la vibració del sistema dins del pou d'energia i l'altra que simbolitza les infreqüents transicions entre *basins*. El moviment *intra-basin* està associat amb la dinàmica vibracional d'alta freqüència, mentre que l'exploració dels diferents *basins* és relacionada amb la relaxació  $\alpha$ . La separació entre els temps d'escala de les dues components *intra-basin* i *inter-basin* augmenta a mesura que el líquid es refreda.

Segons la divisió esmentada, la funció de partició canònica del líquid pot expressar-se com una suma sobre les estructures inherents; per exemple, per a un sistema unicomponent:

$$\begin{aligned} Z_N(T) &= \frac{\lambda^{3N}}{N!} \int d\mathbf{r}^N \exp(-V/k_B T) \\ &= \sum_{\alpha} \exp(-V_{\alpha}/k_B T) \lambda^{3N} \int_{V_{\alpha}} d\mathbf{r}^N \exp(-(V - V_{\alpha})/k_B T) \\ &= \sum_{\alpha} \Omega(V_{\alpha}) \exp(-(V_{\alpha} + F_v)/k_B T), \end{aligned} \quad (2.42)$$

on  $\alpha$  indexa per a totes les estructures inherents,  $V_{\alpha}$  és l'energia potencial del mínim,

$\lambda$  és la longitud d'ona de De Broglie i  $\Omega(V_\alpha)$  és la distribució d'estructures inherents amb energia  $V_\alpha$ .  $F_v$  és l'energia Helmholtz que recull la contribució vibracional i cinètica. Si definim l'entropia de configuració  $S_c$  com

$$S_c = k_B \ln \Omega(V_\alpha), \quad (2.43)$$

l'equació (2.42) es pot escriure de la forma

$$Z_N(T) = \sum_{\alpha} \exp(-(V_\alpha + F_v - TS_c)/k_B T). \quad (2.44)$$

Amb simulacions numèriques és factible el càlcul explícit de  $Z_N(T)$  des de consideracions termodinàmiques [153, 168, 32]. També és possible calcular  $F_v$  dins de l'aproximació harmònica, que s'espera sigui correcta per a temperatures suficientment baixes [172, 155, 32]. Tots aquests estudis han permès calcular explícitament  $S_c$  i establir lligams entre la ralentització de la dinàmica en la regió sobrefredada i la topografia de PES.

El formalisme PES ha servit per a determinar l'existència d'una temperatura de tall  $T_x$  que marca un canvi en les propietats geomètriques de la superfície d'energia potencial, resultat totalment congruent amb l'anàlisi teòric previ de Goldstein. Més específicament, es troba que per a  $T > T_x$  el sistema està localitzat principalment a la part superior del *basin*, mentre que per a  $T < T_x$  té tendència a explorar les regions més profundes. A aquestes temperatures, l'exploració *inter-basin* presenta moviments d'activació entre tot un conjunt de partícules localitzades (*hopping*) [116, 108, 156, 159]. En diferents estudis ha quedat demostrat que  $T_x$  coincideix numèricament amb la temperatura crítica  $T_c$  de MCT [159, 116]. Anàlisis acurades de la superfície d'energia potencial han revelat una connexió entre la fragilitat dinàmica d'un líquid obtinguda des del coeficient de difusió o viscositat (llei VTF) i el nombre de *basins* presents en PES [154, 10].

## 2.4 Teoria de la relaxació cooperativa

La teoria d'Adam i Gibbs (AG) [2] prediu que l'entropia de configuració determina el temps de relaxació del líquid. El model d'AG es basa en un treball inicial de Gibbs i Di Marzio [73], que, per resoldre la paradoxa de Kauzmann, demostren amb tècniques mecànic-estadístiques l'existència d'una transició de segon ordre a la temperatura  $T_2 < T_g$  per a la qual l'entropia de configuració és nul·la.

La hipòtesi bàsica de la teoria d'Adam i Gibbs és l'existència de regions que agrupen moltes molècules que es mouen de manera cooperativa (*cooperatively rearranging regions*, CRR). La teoria postula que el nombre de molècules d'una CRR augmenta a mesura que la temperatura del sistema disminueix, de manera que la ralentització en la relaxació és producte de la dificultat de moviments concertats

entre el gran nombre de partícules constituents de la CRR. La mida d'aquestes regions és definida com la més petita possible de manera que la transició cap a una nova configuració no modifiqui l'entorn. És a dir, les CRR són independents. Si  $z$  és el nombre de molècules que té una CRR, llavors el potencial de barrera  $E_a$  entre configuracions s'expressa com:

$$E_a = z\Delta\mu, \quad (2.45)$$

on  $\Delta\mu$  és la barrera d'energia potencial per molècula, independent de  $z$  i de  $T$ . La probabilitat de transició  $W(T)$  d'una CRR en funció de la seva mida  $z$  és calculada amb l'expressió

$$W(T) = A \exp(-z\Delta\mu/k_B T), \quad (2.46)$$

on  $A$  és una constant independent de  $T$  i  $z$ . La mitjana de la probabilitat de transició  $\bar{W}(T)$  és la suma sobre tots els valors de  $W(T)$  no nuls corresponents a les diferents mides possibles  $z$  de les agrupacions:

$$\bar{W}(T) = \sum_{z=z'} A \left( \exp\left(\frac{-\Delta\mu}{k_B T}\right) \right)^z. \quad (2.47)$$

$z'$  queda definit com la mida mínima que pot tenir una CRR. La suma de la progressió geomètrica anterior, de raó  $\exp(-\Delta\mu/k_B T)$ , resulta ser

$$\bar{W}(T) = \frac{A}{1 - \exp(-\Delta\mu/k_B T)} \exp\left(\frac{-z' \Delta\mu}{k_B T}\right). \quad (2.48)$$

Com  $\Delta\mu/k_B T \gg 1$ , el denominador de (2.48) no depèn de  $T$  i pot integrar-se dins de la constant  $A$  formant un nou factor  $\bar{A}$ :

$$\bar{W}(T) = \bar{A} \exp(-z' \Delta\mu/k_B T). \quad (2.49)$$

El resultat (2.49) implica que les transicions del sistema estan regides per la mida crítica  $z'$ .

Per tal d'avaluar  $z'$ , Adam i Gibbs tenen en consideració el fet que en un sistema format per subsistemes equivalents i independents l'entropia de configuració de cada subsistema augmenta monòtonament amb la mida de cada un d'ells. D'aquesta manera arriben a l'expressió

$$z' = \frac{N_A S'_c}{S_c}, \quad (2.50)$$

essent  $N_A$  el nombre d'Avogadro i  $S'_c$  l'entropia de configuració de la CRR formada per  $z'$  molècules. Llavors s'obté

$$\bar{W}(T) = \bar{A} \exp\left(-\frac{C}{T S_c}\right), \quad (2.51)$$



on  $C$  inclou el terme  $\Delta\mu$ . Si definim el temps de relaxació del sistema com  $\tau = 1/\bar{W}$ , tenim que

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{C}{TS_c}\right). \quad (2.52)$$

Al associar l'entropia de configuració a l'excés d'entropia entre les fases de líquid i de vidre, la relació termodinàmica (1.4) permet expressar  $S_c$  com

$$S_c = \int_{T_K}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT, \quad (2.53)$$

on  $\Delta C_p$  és l'excés de capacitat calorífica entre el líquid i el vidre. En el cas que  $\Delta C_p$  sigui molt petit (com passa en els líquids *strong*), aleshores  $S_c$  és gairebé independent de la temperatura, i llavors el temps de relaxació segueix una llei del tipus Arrhenius. En canvi, si la dependència de l'excés de la capacitat calorífica amb la temperatura té la forma  $\Delta C_p = K/T$ , que resulta ser correcta per a molts sistemes líquids [146, 91], llavors  $S_c = K(1/T_K - 1/T)$ . Aquesta relació permet escriure l'equació (2.52) com

$$\tau = \tau_o \exp(Q(\Delta\mu/K)T_o/(T - T_o)), \quad (2.54)$$

que és la llei VTF si es pren  $T_K = T_o$ . La quantitat  $Q$  agrupa diferents constants. D'altra banda, la comparació de (2.54) amb (1.2) dóna una interpretació del paràmetre  $D = B/T_o$  que determina la fragilitat del líquid:

$$B/T_o \propto K/\Delta\mu \quad (2.55)$$

La constant  $K$  pot considerar-se com una mesura del nombre de configuracions accessibles, ja que  $S_c \propto K$ . Si dos líquids tenen una mateixa constant  $K$ , la seva fragilitat queda definida per  $\Delta\mu$ . Pot observar-se un líquid amb una baixa fragilitat tot i tenir una variació considerable de  $\Delta C_p$  a la transició vítria, sempre que l'altura de la barrera de potencial sigui gran. Aquesta és, probablement, l'explicació de l'anomalia trobada en el valor del paràmetre  $B/T_o$  en els alcohols [11].

El model d'Adam i Gibbs va ser inicialment desenvolupat per a polímers, però ha estat extrapolat a d'altres tipus de líquids i sòlids amorfs [167, 56, 154, 69]. Presenta, no obstant, certs punts discutibles com són la falta d'una definició microscòpica precisa de les CRR, i l'absència d'acoblament entre elles. Per solventar aquestes deficiències, la teoria ha estat extesa i modificada per diversos autors [91, 133, 128]. Els conceptes del model d'AG han servit també per reformular expressions de la teoria del volum lliure [91].



# Capítol 3

## Metodologia

### 3.1 Tècniques de simulació amb ordinador

Les simulacions per ordinador en física de la matèria condensada permeten averiguar l'estructura i la dinàmica dels fluids a partir d'una correcta representació microscòpica del sistema. Hi ha sistemes físics que admeten una descripció contínua (cinètics, hidrodinàmics). En aquest cas la simulació consisteix en la resolució d'un conjunt d'equacions diferencials. Però també és possible un acostament als sistemes discrets formats per un conjunt limitat de partícules que interactuen entre elles. Conceptualment, el mètode més senzill és el de la Dinàmica Molecular (DM), on s'integren numèricament les equacions de Newton de les  $N$  partícules. Per a un conjunt de partícules governades per la mecànica clàssica, la resolució de les equacions del moviment proporciona la trajectòria  $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  a l'espai de les fases a partir de les posicions i moments inicials  $(\mathbf{r}_o^N, \mathbf{p}_o^N)$ . És doncs, un mètode determinista. En un conjunt microcanònic  $(N, V, E)$ , la mitjana temporal d'un observable o magnitud  $A$  es defineix com

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt, \quad (3.1)$$

i pot calcular-se fent servir la hipòtesi ergòdica de la mecànica estadística en una mitjana sobre la trajectòria:

$$\bar{A} = \langle A \rangle \equiv \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N), \quad (3.2)$$

on  $f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  és la densitat de probabilitat que el sistema es trobi en el punt  $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  de l'espai de les fases.

Una altra possibilitat dins de les simulacions de sistemes discrets és el mètode de Monte-Carlo (MC). En simulacions MC es generen trajectòries de manera estocàstica

segons una regla de mostreig. Les quantitats d'interès són avaluades al llarg de la trajectòria amb (3.2). Molts aspectes pràctics de les simulacions per ordinador, com els errors sistemàtics causats per la mida limitada del sistema, la longitud de la trajectòria (o el temps d'observació) són comuns tant en DM com en MC.

En els primers anys, les simulacions per ordinador estaven limitades a sistemes atòmics molt petits, constituïts per  $10^2$  partícules. L'increment en la capacitat de càlcul dels ordinadors, i molt especialment els ordinadors de procés en paral·lel, ha fet possible augmentar la mida de les mostres a simular, a més de considerar sistemes amb una major complexitat.

En el present treball emprarem el mètode de DM. En les seccions posteriors farem una breu descripció de la tècnica. Una de més detallada pot trobar-se a les referències [6, 85, 89].

### 3.1.1 Algorisme DM

La trajectòria d'una partícula dins l'espai de les fases s'obté amb la resolució de les equacions de Newton:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\nabla_i U = \mathbf{F}_i \quad (3.3)$$

$$\mathbf{v}_i = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}, \quad (3.4)$$

on  $\mathbf{r}_i$  i  $\mathbf{v}_i$  són la posició i la velocitat de l'àtom  $i$ ,  $\nabla_i$  és l'operador gradient respecte a  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{F}_i$  és la força total sobre l'àtom  $i$ , i  $m_i$  denota la seva massa. En absència d'un camp extern l'energia potencial  $U$  del sistema és dividida en termes que depenen de parelles, ternes, etc. d'àtoms:

$$U = \sum_i \sum_{j>i} u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (3.5)$$

A les densitats normals dels líquids, el potencial a parelles  $u_2$  i el de tres cossos  $u_3$  són els termes més importants del desenvolupament (3.5). La introducció del terme  $u_3$ , que no és menyspreable, implica un augment considerable del temps de càlcul. De tota manera, el potencial entre parelles proporciona una descripció correcta de les propietats dels líquids si una mitjana dels efectes entre els tres cossos s'inclou dins d'un potencial efectiu a parelles  $u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  [6]. Si a més,  $u$  depén exclusivament de la separació  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ , llavors tenim que

$$U = \sum_i \sum_{j>i} u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_i \sum_{j>i} u(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j u(r_{ij}). \quad (3.6)$$

La força  $\mathbf{F}_i$  sobre l'àtom  $i$  resulta ser:

$$\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij} = - \sum_{i \neq j} \frac{\partial u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (3.7)$$

Les equacions del moviment (3.3)-(3.4) no poden ser integrades exactament i és necessari discretitzar-les fent ús d'un algorisme en diferències finites. En el present treball farem servir el mètode *leap-frog* de Verlet [6], segons el qual la posició i velocitat de la partícula  $i$  són avaluades en diferents instants temporals segons les relacions

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \delta t/2)\delta t \\ \mathbf{v}_i(t + \delta t/2) &= \mathbf{v}_i(t - \delta t/2) + \mathbf{F}_i(t)/m_i\delta t. \end{aligned} \quad (3.8)$$

$\delta t$  és el pas temporal emprat per discretitzar les equacions.

L'energia cinètica per a un sistema de molècules rígides pot calcular-se amb la relació

$$K = \frac{1}{2} \sum_j M_j V_j^2 + \frac{1}{2} \sum_j M_j (\omega_j \times \mathbf{R}_j)^2, \quad (3.9)$$

on  $M_j$  és la massa de la molècula,  $\omega_j$  la velocitat angular, i  $R_j$  i  $V_j$  la posició i la velocitat respectivament del centre de massa. En (3.9) la suma és per a totes les molècules del sistema. El primer terme representa la part translacional de l'energia cinètica i el segon correspon a la part rotacional. Les equacions de Newton conserven l'energia total del sistema  $E = K + U$ .

Acabarem mencionant un aspecte lligat amb la mida finita del sistema simulat, com són els efectes produïts per la superfície de la cel·la de simulació. Per a líquids i sòlids amorfs, raons de simplicitat fan aquesta de forma cúbica,  $V = L^3$ , amb  $L$  la longitud del costat del cub. Per reduir els efectes de la superfície s'imposen condicions periòdiques de contorn: la cel·la bàsica està rodejada de cel·les imatges idèntiques a ella mateixa, formant un sistema quasi-infinit. Per a un observable  $A$  tenim

$$A(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r} + \mathbf{n}), \quad \mathbf{n} = (n_x L, n_y L, n_z L), \quad (3.10)$$

essent  $\mathbf{n}$  el vector posició d'una xarxa cúbica simple, i  $n_x, n_y, n_z$  nombres enters. Únicament es resolen les equacions (3.3)-(3.4) per a les partícules de la cel·la central. Com que el nombre de partícules ha de ser constant, quan una d'elles abandona la cel·la per una cara, una altra d'idèntica s'incorpora per l'oposada. A causa de les condicions periòdiques de contorn, el càlcul (3.6) de l'energia potencial es veu afectat perquè tenim

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \sum_i \sum_j \sum_{\mathbf{n}} u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|). \quad (3.11)$$

Amb la finalitat d'evitar la suma infinita sobre  $\mathbf{n}$  al segon terme, s'introdueix la convenció de la mínima imatge, de manera que una partícula de la cel·la bàsica interactua amb les  $N - 1$  partícules més properes, ja siguin de la cel·la central o de les imatges. S'estableix doncs, amb la condició  $r_c < L/2$ , una distància de tall (*cut-off*) en el potencial. La contrapartida és menysvalorar les partícules de fons, cosa que

fa que s'hagin d'introduir esquemes especials per al tractament de les contribucions energètiques de les forces de llarg abast.

### 3.1.2 Molècules rígides: algorisme SHAKE

En una simulació de DM tots el moviments, ja siguin vibracions, rotacions, reorientació interna o difusió, són integrats amb el mateix pas temporal  $\delta t$ . Fer servir un pas  $\delta t$  inferior al període d'una vibració molecular no és necessari si els processos que es volen analitzar tenen escales de temps més grans tals com les translacions o les rotacions. En aquestes condicions és habitual considerar en les molècules poliatòmiques la longitud dels enllaços, i a vegades els angles, de manera rígida, aprofitant el fet que les vibracions internes, irrellevants en aquesta aproximació, estan desacoblades dels moviments de translació i rotació a causa de la diferent escala dimensional entre amplitud de vibració i molècula.

Una tècnica desenvolupada per abastar la dinàmica d'un sistema molecular amb alguns graus de llibertat lligats és deguda a Ryckaert, Ciccotti i Berendsen [151]. El mètode fa servir multiplicadors de Lagrange per a representar les forces requerides que mantenen fixes les longituds dels enllaços. En una molècula amb  $l$  lligadures entre àtoms queden definides les funcions

$$\sigma_k = (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2 - d_{ij} = 0, \quad (3.12)$$

on  $k = 1 \dots l$  representa una etiqueta de l'enllaç entre els àtoms  $(ij)$ , la longitud del qual és  $d_{ij}$ . L'equació del moviment de l'àtom  $i$  queda determinada per l'equació

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i + \mathbf{G}_i = \mathbf{F}_i - \sum_k \lambda_k \nabla_i \sigma_k, \quad (3.13)$$

on  $\mathbf{G}_i$  és la força deguda a totes les lligadures, i  $\lambda_k$  són multiplicadors de Lagrange associats a  $\sigma_k$ . Ryckaert *et al.* fan servir l'algorisme de Verlet per escriure una aproximació de  $\mathbf{r}_i$ :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}'_i(t + \delta t) + \left(\delta t^2/m_i\right) \mathbf{G}_i(t). \quad (3.14)$$

Aquí  $\mathbf{r}'_i$  és la posició que hauria de tenir l'àtom  $i$  sense forces de lligadura. Com que la longitud de l'enllaç entre els àtoms  $(ij)$  és invariable en el temps, aleshores tenim que

$$|\mathbf{r}_{ij}(t + \delta t)|^2 = |\mathbf{r}_{ij}(t)|^2 = d_{ij}^2. \quad (3.15)$$

El sistema presenta per a cada molècula un sistema de  $l$  equacions com (3.15) amb incògnites  $\lambda_k$ . En el cas de molècules senzilles tal sistema pot resoldre's per inversió d'una matriu d'ordre  $(l \times l)$ , o per simple àlgebra [150]. Un procediment alternatiu

és l'anomenat SHAKE, pel qual els paràmetres  $\lambda_k$  es determinen de forma iterativa cada pas de temps, considerant les lligadures de forma seqüencial en cada iteració.

L'algorisme SHAKE també pot fer-se servir per fixar els angles d'enllaç de les molècules. Per fer-ho, s'estableixen lligadures de longitud suplementàries sobre els àtoms.

### 3.1.3 Forces de llarg abast: suma d'Ewald

La tècnica de *cut-off* que permet evitar la suma (3.11) sobre les infinites parelles no és vàlida per al cas d'interaccions de Coulomb que decauen com  $r^{-1}$ . Hi ha una varietat de mètodes per solucionar aquest problema, essent el d'Ewald el seleccionat en aquest treball [6]. Per tal de comptabilitzar totes les contribucions de llarg abast, l'energia potencial d'una càrrega està calculada per a totes les interaccions, tant de la mateixa cel·la de simulació com de les rèpliques periòdiques:

$$U_C = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \sum_{\mathbf{n}} ' \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_o |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}, \quad (3.16)$$

on  $q$  és el valor de les càrregues i  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ . La prima indica que la contribució  $i = j$  ha d'omitir-se quan  $\mathbf{n} = 0$ . La suma anterior convergeix molt lentament. La idea bàsica del mètode d'Ewald és separar (3.16) en dues sumes de convergència més ràpida. Així per a cada càrrega puntual  $q_i$  es crea una distribució de càrrega  $\rho_i(r)$  de la mateixa magnitud i de signe contrari. Usualment es tracta d'una gaussiana:

$$\rho_i(r) = q_i \alpha^3 \exp(-\alpha^2 r^2) / \pi^{3/2}. \quad (3.17)$$

El paràmetre  $\alpha$  determina l'amplada de la distribució. Per tal de no modificar la càrrega total del sistema, s'afegeix una distribució  $-\rho_i(r)$  del mateix signe que la càrrega original, però la seva contribució és avaluada a l'espai recíproc. El resultat final és

$$U_C = \frac{1}{8\pi\epsilon_o} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \left( \sum_{\mathbf{n}} \frac{\text{erfc}(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi^2}{k^2} \exp(-k^2 \alpha^2 / 4) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right), \quad (3.18)$$

on els vectors  $\mathbf{k}$  representen la periodicitat a l'espai recíproc

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi\mathbf{n}}{L}, \quad (3.19)$$

i  $\text{erfc}()$  és la funció complementària d'error.

El primer terme de (3.18) conté la suma a l'espai real, costosa en temps de càlcul perquè implica el coneixement de les distàncies interatòmiques  $r_{ij}$ . Al segon terme únicament apareixen les posicions de les partícules, cosa que facilita el seu còmput. L'amplada  $\alpha$  pren un valor que optimitza la convergència de les dues sumes presents en (3.18).

### 3.1.4 Càlcul de quantitats termodinàmiques

El teorema d'equipartició de l'energia permet definir la temperatura del sistema. Per a un sistema en equilibri de  $N$  molècules constituïdes per  $N_\alpha$  àtoms i  $l$  lligadures tenim que

$$T = \frac{2K}{k_B(3N_\alpha - l)N - 3}. \quad (3.20)$$

L'avaluació de la pressió necessita del teorema del virial, que relaciona la pressió instantània amb les forces externes (contribució de gas perfecte) i internes (interacció entre àtoms). Per a un sistema de molècules rígides amb centres d'interacció  $a$  i  $b$  dins d'un potencial a parelles resulta que [6]

$$P = \frac{1}{V} \left( Nk_B T - \frac{1}{3} \sum_{i,i<j} \sum_{a,b} \mathbf{F}_{ia,jb} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right). \quad (3.21)$$

Aquí  $V$  és el volum de la mostra,  $\mathbf{F}_{ia,jb}$  és la força entre els centres d'interacció  $a$  i  $b$  de les molècules  $i$  i  $j$  respectivament, i  $\mathbf{r}_{ij}$  és el radi vector entre els centres de massa. És possible obtenir una altra relació per a la pressió derivada des de relacions estadístiques i termodinàmiques amb l'energia lliure de Helmholtz i el volum. Es demostra que [93]:

$$P = \frac{1}{V} \left( Nk_B T - V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right). \quad (3.22)$$

L'expressió anterior proporciona un valor de la pressió idèntic al del virial sempre i quan  $U$  no tingui una dependència explícita del volum. Ara bé, la pressió termodinàmica (3.22) i la pressió mecànica (3.21) són diferents si el potencial depèn de  $V$ . Tal dependència apareix en simulacions numèriques de substàncies polars, en las quals les interaccions de llarg abast són calculades seguint el mètode d'Ewald amb el que s'obté  $U_C(V)$  (veure equació (3.18) en la que  $L^3 = V$ ). Hummer i col·laboradors [93] proposen un mètode de càlcul de la pressió que té en compte aquesta dependència. Consisteix en separar les forces (o les energies potencials) de curt abast ( $sr$ ) de les coulombianes ( $C$ ):

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^{sr} + \mathbf{F}_i^C \quad (3.23)$$

$$U = U_{sr} + U_C. \quad (3.24)$$

La pressió  $P^{sr}$  corresponent a les forces de curt abast s'expressa segons (3.21) com

$$P^{sr} = \frac{1}{V} \left( Nk_B T - \frac{1}{3} \sum_{i<j} \sum_{a,b} \mathbf{F}_{ia,jb}^{sr} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right). \quad (3.25)$$



Hummer *et al.* demostren que per a un sistema de molècules poliatòmiques rígides la pressió total s'expressa com:

$$P = P^{sr} + \frac{1}{3V} \left( U_C - \sum_i \sum_a \mathbf{F}_{ia}^C \cdot \mathbf{d}_{ia} \right). \quad (3.26)$$

Aquí  $\mathbf{d}_{ia}$  és el vector posició de l'àtom  $a$  des del centre de massa molecular. Estudis numèrics en aigua demostren que per a grans sistemes les pressions (3.21) i (3.26) prenen valors similars, però per sistemes petits, la pressió del virial presenta una forta dependència de la mida del sistema [93].

### 3.1.5 Altres conjunts estadístics

El conjunt estadístic microcanònic és el conjunt natural per a les simulacions de DM ja que asumeix que el sistema està lliure de qualsevol força externa de tal manera que l'energia es conserva. Encara que és simple, presenta l'inconvenient de no poder ser contrastat directament amb resultats experimentals que normalment es realitzen a temperatura i pressió constants. Per tant, és convenient modificar les equacions i fer possible reproduir sistemes a temperatura i/o pressió constants. La idea bàsica és acoblar el sistema simulat a un termostat i/o barostat.

En aquest treball farem servir simulacions a volum-temperatura constants (conjunt canònic  $(N, V, T)$ ) i pressió-temperatura constants (conjunt isotèrmic-isobàric  $(N, P, T)$ ). Són diversos els mètodes per aconseguir  $T$  i/o  $P$  constants (veure per exemple [186, 8, 134]). Emprarem l'algorisme de Berendsen i col·laboradors [24], que té com a principals avantatges (a) el feble acoblament entre sistema i bany, cosa que fa minimitzar la pertorbació del primer, i (b) l'estabilitat numèrica de l'algorisme.

Si  $(T_o, P_o)$  són la temperatura i pressió del bany tèrmic (i les desitjades per al sistema), aleshores les coordenades de les partícules han de ser reescalades cada pas de temps  $\delta t$  amb el factor

$$\lambda = \left( 1 + \frac{\delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_o}{T} - 1 \right) \right)^{1/2}, \quad (3.27)$$

on  $\tau_T$  és una constant d'acoblament i  $T$  és la temperatura cinètica (3.20). Aquest mètode obliga que el sistema arribi a la temperatura desitjada a un ritme determinat per  $\tau_T$ , pertorbant només lleugerament les forces sobre cada partícula.

Per a mantenir la pressió constant, les coordenades del centre de massa han de ser escalades amb el terme

$$\mu = \left( 1 - \frac{\delta t \beta}{\tau_P} (P_o - P) \right)^{1/3}, \quad (3.28)$$

on  $\beta$  és la compressibilitat isotèrmica,  $P$  la pressió instantànea (equació (3.21) o (3.26)) i  $\tau_P$  una constant d'acoblament. No és necessari un coneixement estricte

del coeficient  $\beta$  perquè pot incloure's amb  $\tau_P$  en una única constant. En simulacions d'aigua SPC  $\tau_P \sim 0.01$  ps i  $\tau_T \sim 0.1$  ps són acceptables [24]. El mètode no altera dràsticament les trajectòries dinàmiques tot i que no està identificat el conjunt estadístic amb el qual treballa. Malgrat això, Morishita [129] demostra que algunes magnituds termodinàmiques derivades a partir de les fluctuacions dins d'un termostat de Berendsen concorden amb les obtingudes en un conjunt estadístic microcanònic o canònic.

## 3.2 Càlcul de propietats

### 3.2.1 Funcions de distribució espacials

La integració numèrica de (3.3)-(3.4) proporciona les posicions  $\mathbf{r}_i$  de les  $N$  partícules, cosa que permet calcular la densitat local de partícules del sistema

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (3.29)$$

on  $\delta(\mathbf{r})$  és la funció delta de Dirac. En el conjunt canònic, la densitat de partícules  $\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  es defineix com la probabilitat de trobar la partícula número 1 del sistema amb coordenades entre  $\mathbf{r}_1$  i  $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$ , la segona entre  $\mathbf{r}_2$  i  $\mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2$ , i així successivament, siguin quins siguin els moments i les posicions de les altres  $N - n$  partícules. La funció delta de Dirac permet escriure:

$$\begin{aligned} \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) &= \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i) \right\rangle = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle \\ \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j) \right\rangle. \end{aligned}$$

Per a un sistema homogeni  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \rho$ , essent  $\rho = N/V$ . Per a la densitat de segon ordre es troba que [83]:

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\rho^2} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (3.30)$$

on  $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  és la funció de distribució de parelles de partícules de segon ordre. En un sistema isòtrop  $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  depèn únicament de  $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$  i ens referim llavors a la funció de distribució radial  $g(r)$ :

$$g(\mathbf{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j) \right\rangle. \quad (3.31)$$

Quan en el sistema hi ha més d'un component o bé és molecular, l'equació (3.31) pot ampliar-se, i tenim que per als àtoms  $\alpha$  i  $\beta$  la funció de distribució radial és:

$$g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{V}{N_\alpha N_\beta} \left\langle \sum_{i \in \alpha} \sum_{j \in \beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j) \right\rangle. \quad (3.32)$$

La funció  $g(r)$  mesura l'estructura del líquid. En el límit per a grans  $\mathbf{r}$  la posició de les parelles no està correlacionada i, com en un gas ideal, trobem  $g(r) \rightarrow 1$ . D'altra banda, com que les partícules no poden penetrar l'una dins de l'altra i tenir la mateixa posició espacial,  $g(r) \rightarrow 0$  quan  $r \rightarrow 0$ . Una representació qualitativa de  $g(r)$  es mostra a la figura 3.1. La integració de  $g(r)$  permet calcular el nombre de partícules fins a una distància  $r$ :

$$n(r) = \rho \int_0^r g(r) d\mathbf{r} \quad (3.33)$$

És de particular interès el càlcul del nombre de partícules presents en la primera capa de coordinació,  $n_1$ . Si anomenem  $r_1$  a la posició del primer mínim de la  $g(r)$ , l'equació anterior permet escriure:

$$n_1 = \rho \int_0^{r_1} g(r) d\mathbf{r} \quad (3.34)$$

La importància del càlcul de  $g(r)$  en simulacions de líquids descansa en el fet que permet calcular les propietats termodinàmiques del líquid, sempre que sigui conegut el potencial d'interacció entre parelles de partícules [83, 30]. A més, la seva transformada de Fourier (TF) és mesurable en experiències de dispersió (*scattering*).

La TF de la densitat local de partícules (3.29) resulta ser

$$\rho(\mathbf{k}) = \int \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_i \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i). \quad (3.35)$$

El factor d'estructura estàtic es defineix com

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{k}) \rho(-\mathbf{k}) \rangle = 1 + \frac{1}{N} \langle \sum_{i \neq j} \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \rangle - (2\pi)^3 \rho \delta(\mathbf{k}). \quad (3.36)$$

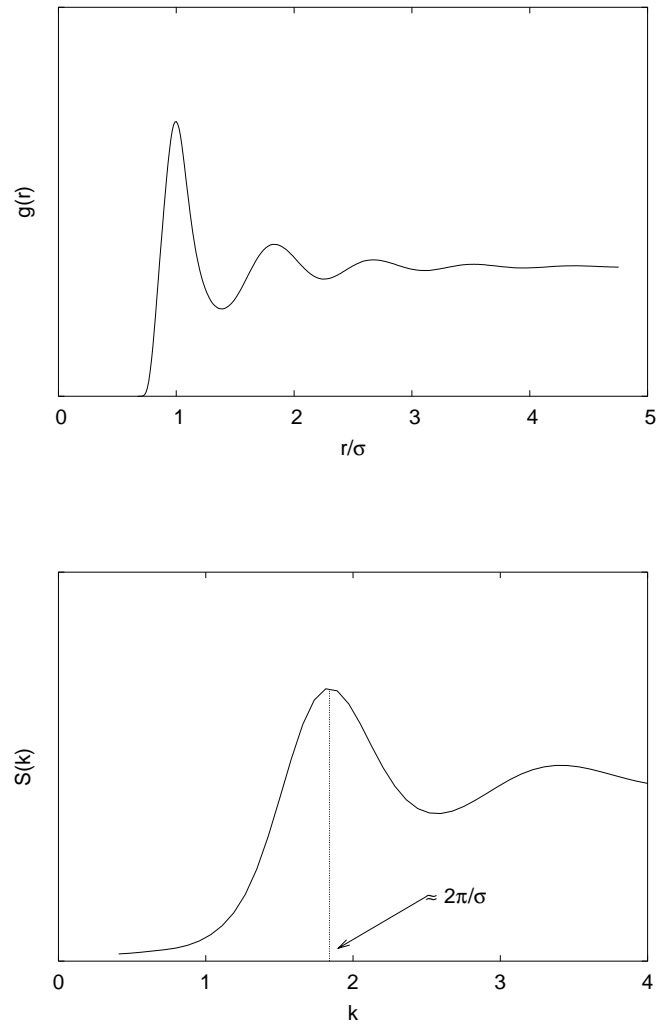
En fluids homogenis,  $S(\mathbf{k})$  s'escriu com la transformada de  $g(r)$ :

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \int \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) g(r) d\mathbf{r}, \quad (3.37)$$

i si a més a més el líquid és isòtrop,  $S(\mathbf{k})$  és funció únicament de  $k = |\mathbf{k}|$ , i es troba que

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int r^2 g(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr. \quad (3.38)$$

Per a vectors d'ona  $k$  molt grans (equivalents a distàncies molt curtes a l'espai real), el terme integral de (3.37) s'anula, i fa que  $S(k \rightarrow \infty) = 1$ . En el límit  $k = 0$ , la definició (3.36) pot avaluar-se, i es troba que  $S(k \rightarrow 0) = \frac{1}{N} N^2 - N = 0$ . El perfil del factor d'estructura estàtic d'un líquid simple es representa a la figura 3.1.



**Figura 3.1:** Superior: funció de distribució radial  $g(r)$  per a un líquid simple de mida  $\sigma$ . Inferior: factor d'estructura estàtic  $S(k)$  corresponent.

En el cas de sistemes poliatòmics, la generalització de (3.36) per als àtoms  $\alpha$  i  $\beta$  propociona com a factor d'estructura

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\alpha}(\mathbf{k})\rho_{\beta}(-\mathbf{k}) \rangle, \quad (3.39)$$

definició que per a un fluid homogeni i isòtrop pot desenvolupar-se en funció de les funcions de distribució radials  $g_{\alpha\beta}(r)$  anteriorment definides:

$$S_{\alpha\beta}(k) = 1 + 4\pi\rho \int r^2 g_{\alpha\beta}(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr. \quad (3.40)$$

### 3.2.2 Funcions de correlació temporals

#### Generalitats

Un gran nombre de mètodes experimentals són utilitzats per tal d'analitzar la dinàmica dels sistemes líquids. Podem citar, per exemple, experiències d'absorció infraroja, dispersió d'un feix lluminós o de neutrons, espectre Raman o relaxació dielèctrica. Tots tenen en comú fer servir un camp extern que s'acobla feblement al sistema de prova. Si no fos així, aquest camp enfosquiria els processos moleculars presents en el líquid. Les experiències s'emmarquen en dues categories segons si la prova és mecànica o tèrmica. La raó d'aquesta divisió radica en el fet que la resposta del sistema davant de les pertorbacions mecàniques és més fàcil de tractar que davant de les pertorbacions tèrmiques: normalment és descrita per una interacció en l'hamiltonià.

El problema teòric bàsic consisteix en descriure la resposta d'un sistema en equilibri quan se li aplica una força feble. La solució al problema és coneguda per la teoria de la resposta lineal segons la qual, quan dos sistemes estan feblement acoblats, únicament cal conèixer el comportament sense acoblament per tal de descriure com un sistema respon a les pertorbacions realitzades sobre l'altre. La resposta s'estableix en termes de funcions de correlació temporals de propietats dinàmiques [83, 30, 18].

Una funció de correlació temporal expressa de manera concisa el grau de correlació entre dues propietats dinàmiques durant un període de temps. Es defineix la funció de correlació  $C_{AB}(t)$  de les propietats  $A$  i  $B$  com la relació

$$C_{AB}(t) = \langle A^*(0)B(t) \rangle, \quad (3.41)$$

on  $\langle \dots \rangle$  és una mitjana sobre la col·lectivitat i el símbol estrella significa complex conjugat. Quan  $A$  i  $B$  són la mateixa magnitud parlem d'una funció d'autocorrelació  $C_{AA}(t)$ . Els coeficients macroscòpics de transport són definits usualment com una integral temporal de la funció de correlació:

$$\gamma = \int_0^{\infty} \langle \dot{A}^*(0)\dot{B}(t) \rangle dt. \quad (3.42)$$

Són molts els manuals o articles que fan un ampli estudi de les funcions de correlació (veure per exemple [83, 30, 18, 25, 126]). Presentarem aquí tan sols algunes de les seves propietats:

1. La definició de funció de correlació permet demostrar que no varia enfront de l'origen de temps considerat, és a dir,

$$\langle A^*(0)B(t) \rangle = \langle A^*(\tau)B(t + \tau) \rangle. \quad (3.43)$$

2. La desigualtat de Schwartz

$$| \operatorname{Re} \langle A^*(0)B(t) \rangle | \leq \sqrt{\langle A^*A \rangle \langle B^*B \rangle} \quad (3.44)$$

implica que una funció d'autocorrelació ha d'obeir la relació

$$| C_{AA}(t) | \leq C_{AA}(0) = \langle A^2 \rangle \quad (3.45)$$

3. Per a temps suficientment grans, les magnituds  $A$  i  $B$  no han d'estar correlacionades. Pot demostrar-se que en aquesta situació

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = \langle A \rangle \langle B \rangle \quad (3.46)$$

Si  $A = B$ , aleshores tenim que  $C_{AA}(t \rightarrow \infty) = \langle A \rangle^2$ . Aquesta relació, juntament amb (3.45) posa límits al rang de variabilitat d'una funció d'autocorrelació:

$$\langle A^2 \rangle \geq C_{AA}(t) \geq \langle A \rangle^2 \quad (3.47)$$

4. Si s'aplica el teorema de Wiener-Khintchine a la funció  $C_{AA}(t)$  es demostra que el seu espectre de freqüències

$$\tilde{C}_{AB}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{AA}(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (3.48)$$

és real i positiu,  $\tilde{C}_{AB}(\omega) \geq 0$ .

La dinàmica molecular ha obert un nou camí per a calcular funcions de correlació, essent possible també cercar d'altres que no es poden obtenir experimentalment. L'anàlisi d'aquestes funcions és prioritari en DM perquè

- proporciona una visió clara de la dinàmica del líquid.
- La integral temporal de  $C_{AA}(t)$  pot relacionar-se amb coeficients de transports macroscòpics.
- La transformada de Fourier de  $C_{AA}(t)$  és possible relacionar-la directament amb espectres experimentals.

Detallarem a continuació les funcions de distribució i de correlació temporal amb les que en el present treball analitzarem diferents líquids.

### Recorregut quadràtic mitjà i funció d'autocorrelació de velocitat

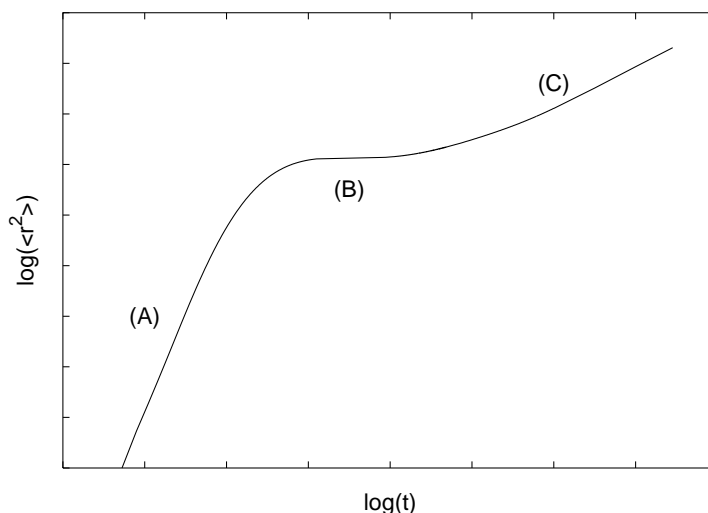
La quantitat macroscòpica que caracteritza tots els processos difusius d'un fluid és el coeficient de difusió. És una magnitud mesurable en laboratori, però com que és macroscòpica no dóna informació directa sobre el moviment individual de les partícules del líquid. Per analitzar el procés difusiu són necessàries d'altres quantitats lligades al moviment local i microscòpic de les partícules. És el cas del recorregut quadràtic mitjà  $\langle r^2(t) \rangle = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle$  o de la funció d'autocorrelació de velocitats (FAV)  $\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle$  que mesura la projecció de la velocitat d'una partícula al llarg de la direcció inicial. Per a líquids simples  $\mathbf{r}(t)$  i  $\mathbf{v}(t)$  representen la posició i velocitat d'un àtom. En el cas de líquids moleculars  $\mathbf{r}(t)$  i  $\mathbf{v}(t)$  poden ser la posició i velocitat de qualsevol àtom constituent de la molècula o també la del centre de masses.

Una relació entre  $\langle r^2(t) \rangle$  i la FAV és l'expressada per

$$\langle r^2(t) \rangle = 2 \int_0^t ds (t-s) \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(s) \rangle. \quad (3.49)$$

La FAV pot normalitzar-se respecte al seu valor inicial  $\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = 3v_o^2$ , on  $v_o^2 = k_B T/m$ . Aquesta operació proporciona la relació

$$\psi(t) = \frac{\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle}{\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle}. \quad (3.50)$$



**Figura 3.2:** Recorregut quadràtic mitjà  $\langle r^2(t) \rangle$  per a un líquid sobrefredat. Les diferents regions temporals són (A), el règim balístic, (B) el règim subdifusiu o relaxació  $\beta$  i (C), el règim difusiu o relaxació  $\alpha$ .

$\psi(t)$  permet una expansió per a temps curts  $t \rightarrow 0$

$$\psi(t) = 1 - \Omega_o^2(t^2/2!) + \dots, \quad (3.51)$$

que introduïda a (3.49) proporciona

$$\langle r^2(t) \rangle = 3v_o^2 t^2 - v_o^2 \Omega_o^2 (t^4/4). \quad (3.52)$$

El paràmetre  $\Omega_o$  és la freqüència d'Einstein, que està definida com

$$\Omega_o^2 = \frac{\langle \dot{\mathbf{v}}^2(0) \rangle}{\langle \mathbf{v}^2(0) \rangle} = \frac{1}{m^2} \frac{1}{3v_o^2} \left\langle \frac{\partial U(0)}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial U(0)}{\partial \mathbf{r}} \right\rangle. \quad (3.53)$$

$\Omega_o$  resulta ser una mesura de la força mitjana que actua sobre una partícula [30]. El desenvolupament (3.52) demostra que inicialment  $\langle r^2(t) \rangle$  augmenta com  $t^2$ , com si la partícula fos lliure. A la figura 3.2 aquest comportament es correspon amb la regió etiquetada amb (A). Després d'un temps  $\Omega_o^{-1}$ , la partícula experimenta col·lisions, cosa que fa que l'augment es faci a un ritme més lent. Quan considerem un temps tan gran que la velocitat  $\mathbf{v}(t)$  de la partícula no està correlacionada amb el seu valor inicial  $\mathbf{v}(0)$ , l'equació (3.49) pot aproximar-se per

$$\langle r^2(t) \rangle = 2 \int_0^t ds \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(s) \rangle, \quad (3.54)$$

que usualment s'escriu com

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle r^2(t) \rangle = 6Dt. \quad (3.55)$$

La relació anterior s'anomena relació d'Einstein, on el coeficient de difusió  $D$  s'expressa

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty ds \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(s) \rangle = v_o^2 \int_0^\infty \psi(s) ds. \quad (3.56)$$

La regió temporal d'aplicació de (3.55) és l'etiquetada amb (C) a la gràfica 3.2. Per a un líquid sobrefredat entre els dos règims esmentats apareix un tercer (regió (B) en figura 3.2) per al qual  $\langle r^2(t) \rangle$  mostra una zona plana (*plateau*) quan es representa en escala logarítmica.

La funció  $\psi(t)$  no és directament observable en experiments de dispersió i amb dificultat pot extreure's a partir de dades d'*scattering* de neutrons: el mètode tradicional per obtenir-la és la DM. El desenvolupament (3.51) demostra que quan  $t \approx 0$ ,  $\psi(t)$  està governada pel terme proporcional al quadrat de la força mitjana entre partícules. La funció  $\psi(t)$  mostra oscil·lacions per a temps intermedis i densitats suficientment elevades, arribant a valors negatius que indiquen un moviment de trontoll. Per a temps molt grans, la velocitat  $\mathbf{v}(t)$  no està correlacionada amb el seu valor inicial i  $\psi(t \rightarrow \infty) = 0$ .



Una altra forma d'obtenir informació de la dinàmica de les partícules d'un sistema és l'espectre de freqüències de la FAV [83, 30]:

$$\tilde{\psi}(\omega) = 2 \int_0^{\infty} \cos(\omega t) \psi(t) dt. \quad (3.57)$$

$\tilde{\psi}(\omega)$  s'obté indirectament a partir de mesures experimentals d'*scattering* de neutrons [18]. Les principals característiques de  $\tilde{\psi}(\omega)$  d'un líquid que la diferencien de l'espectre d'un cristall ideal harmònic és l'absència del tall d'alta freqüència i el fet que no s'anul·la per a  $\omega = 0$ . Mentre que el primer resultat ve motivat per la falta de periodicitat en l'estructura del líquid, el segon està relacionat amb la difusió, ja que si a la relació (3.56) tenim present la definició (3.57) s'arriba a l'expressió

$$D = \frac{v_o^2}{2} \lim_{\omega \rightarrow 0} \tilde{\psi}(\omega). \quad (3.58)$$

El formalisme de Mori-Zwanzig, (veure secció 2.2) permet escriure una equació bàsica en l'anàlisi del coeficient de difusió com és l'equació integro-diferencial que relaciona la funció de correlació de velocitat amb la seva funció memòria  $K(t)$ :

$$\frac{d\psi(t)}{dt} = - \int_0^t K(s) \psi(t-s) ds, \quad (3.59)$$

La relació (3.59) s'anomena equació de Volterra. Un coneixement exacte de  $K(t)$  permet descriure el moviment d'una partícula en qualsevol escala de temps o longitud. És interessant remarcar que la introducció de models analítics per a  $K(t)$  permet una descripció qualitativament correcta de la FAV [30]. De tota manera, els processos dinàmics subjacents a la FAV d'un líquid no proporcionen una funció memòria simplificada i únicament per a líquids simples com Ar o metalls líquids hi ha desenvolupats models, que combinant conceptes cinètics i teòrics com els de *mode coupling*, permeten una descripció correcta de  $K(t)$  [171, 33].

La connexió entre  $K(t)$  i algunes magnituds de transport experimentals es pot escriure a través de la integral de Green-Kubo (3.56), que és la transformada de Laplace de la FAV per a  $z = 0$ :

$$\tilde{\psi}(0) = \int_0^{\infty} \psi(t) e^{izt} dt \Big|_{z=0} = \int_0^{\infty} \psi(t) dt. \quad (3.60)$$

Al subespai de Laplace, l'equació de Volterra (3.59) s'escriu com:

$$\tilde{\psi}(z) = \frac{1}{z + \tilde{K}(z)}. \quad (3.61)$$

Combinant les equacions (3.56), (3.60) i (3.61), arribem a l'expressió:

$$D = \frac{k_B T / m}{\tilde{K}(0)} = \frac{k_B T / m}{\int_0^{\infty} K(t) dt}. \quad (3.62)$$

Aquesta relació és semblant a la d'Einstein per al moviment brownià que relaciona el coeficient de difusió amb el de fricció del líquid, excepte que aquí la integral de la funció memòria substitueix al coeficient de fricció.

És convenient descompondre la magnitud  $K(t)$  en dues contibucions [171, 18]

$$K(t) = K_B(t) + K_{MC}(t), \quad (3.63)$$

que representen els dos règims dinàmics d'un líquid. El terme  $K_B(t)$  és de curt abast, s'anomena terme binari i està relacionat amb les col·lisions no correlacionades entre una molècula i una veïna del seu entorn. El segon terme  $K_{MC}(t)$  inclou el comportament dinàmic per a llargs intervals de temps i incorpora les contribucions de processos associats a col·lisions múltiples.

Del desenvolupament (3.51) obtenim com condicions per a la FAV en  $t = 0$  que  $\psi(0) = 1$  i  $\dot{\psi}(0) = \Omega_o^2$ . Aquestes dues relacions en l'equació de Volterra proporcionen  $K(0) = \Omega_o^2$ . Per a intervals temporals molt curts,  $K(t) \approx K_B(t)$ , i en particular  $K(0) = K_B(0)$ . Una expressió de caràcter fenomenològic molt emprada a la literatura és la gaussiana [171]:

$$K_B(t) = \Omega_o^2 \exp(t^2/\tau_B^2), \quad (3.64)$$

on  $\tau_B$  és el temps mitjà associat a les col·lisions binàries. En el cas de líquids monoatòmics, tant el paràmetre  $\Omega_o$  com  $\tau_B$  poden avaluar-se en funció de  $g(r)$ , del potencial interatòmic i del factor d'estructura  $S(k)$  [18].

La descomposició (3.63) juntament amb (3.62) permet escriure també per al coeficient de difusió del líquid una doble contribució de la forma

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_B} + \frac{1}{D_{MC}} \quad (3.65)$$

on la part binària  $D_B$  admet una expressió analítica senzilla en el cas que  $K_B(t)$  s'expressi per la gaussiana (3.64):

$$D_B = \frac{2k_B T}{\sqrt{\pi} m \tau_B \Omega_o^2}. \quad (3.66)$$

$D_{MC}$  és la part del coeficient de difusió corresponent a la contribució *mode coupling* que és calculada a partir de  $K_{MC}(t)$ :

$$D_{MC} = \frac{k_B T/m}{\int_0^\infty K_{MC}(t) dt}. \quad (3.67)$$

### Funció de van Hove

La funció de van Hove  $G(\mathbf{r}, t)$  es defineix com una correlació temporal de la densitat local de partícules [83]:

$$G(\mathbf{r}, t) = \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}, 0) \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum_i \sum_j \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \rangle. \quad (3.68)$$

Aquí  $\mathbf{r}$  representa la posició d'un àtom o, en el cas de líquids moleculars, també pot ser la del centre de masses. La suma sobre totes les parelles que apareix a (3.68) pot descompondre's en una part on els índex són iguals (*self*) i en una altra amb índex per a diferents partícules (*distinct*):

$$G(\mathbf{r}, t) = G_s(\mathbf{r}, t) + G_d(\mathbf{r}, t) \quad (3.69)$$

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_i(t)) \right\rangle \quad (3.70)$$

$$G_d(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_i(t)) \right\rangle. \quad (3.71)$$

La normalització de la funció delta proporciona la normalització de  $G_s(\mathbf{r}, t)$  i  $G_d(\mathbf{r}, t)$ :

$$\int G_s(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 1 \quad (3.72)$$

$$\int G_d(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = N - 1. \quad (3.73)$$

Per a fluids homogenis i isòtrops,  $G_s(\mathbf{r}, t)$  i  $G_d(\mathbf{r}, t)$  no depenen de l'orientació de les partícules [83]. Hi ha dues situacions ideals i extremes per a les quals la funció  $G_s(r, t)$  admet una expressió analítica senzilla. La primera correspon a  $t \rightarrow 0$  (règim balístic o de partícula lliure) per a la que s'obté [83]:

$$G_s(r, t) = (\pi v_o^2 t^2)^{-3/2} \exp(-r^2/v_o^2 t^2), \quad (3.74)$$

i la segona és l'adequada per a  $t \rightarrow \infty$  (règim difusiu o hidrodinàmic), per a la que es troba [83]

$$G_s(r, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp(-r^2/4Dt). \quad (3.75)$$

En tots dos casos la dependència de  $G_s(r, t)$  respecte a la distància recorreguda és una gaussiana. Per analitzar aquest punt amb més detall,  $G_{s,o}(r, t)$  designarà l'aproximació gaussiana de la funció de van Hove:

$$G_{s,o}(r, t) = \left( \frac{b(t)}{\pi} \right)^{3/2} \exp(-b(t)r^2). \quad (3.76)$$

El càlcul del recorregut quadràtic mitjà amb  $G_{s,o}(r, t)$  permet establir que

$$b(t) = \frac{3}{2 \langle r^2(t) \rangle}, \quad (3.77)$$

cosa que fa que la funció  $G_{s,o}(r, t)$  estigui completament determinada pel recorregut quadràtic mitjà segons la relació

$$G_{s,o}(r, t) = \left( \frac{3}{2\pi \langle r^2(t) \rangle} \right)^{3/2} \exp(-3r^2/2 \langle r^2(t) \rangle). \quad (3.78)$$

Els comportaments límits (3.74) i (3.75) s'obtenen des de (3.78) prenent per al recorregut quadràtic mitjà les aproximacions de primer ordre (3.52) i (3.55) respectivament. Per a temps intermedis,  $G_s(r, t)$  abandona la dependència gaussiana respecte a  $\langle r^2 \rangle$ . No obstant, és possible desenvolupar la funció de distribució  $G_s(r, t)$  en termes de  $G_{s,o}(r, t)$  emprant els polinomis ortogonals d'Hermite. Rahman [141] demostra que:

$$G_s(r, t) = G_{s,o}(r, t) (1 + b_6 He_6(\alpha r) + b_8 He_8(\alpha r) + \dots), \quad (3.79)$$

on  $\alpha^2 = 3/\langle r^2(t) \rangle^2$  i

$$\begin{aligned} 6b_6 &= 3\alpha_2(t)/4! \\ b_6 + 8b_8 &= 3 \cdot 5\alpha_3(t)/6! - 3\alpha_2(t)/2 \cdot 4!. \end{aligned}$$

$He_n(x)$  és el polinomi d'Hermite de grau  $n$  definit com

$$He_n(x) = (-1)^n e^{x^2/2} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x^2/2}). \quad (3.80)$$

Els coeficients  $b_n$  són nuls quan  $G_s(r, t)$  és gaussiana en  $\langle r^2 \rangle$ . Prenent en (3.79) fins a la correcció de primer ordre, es demostra que

$$\alpha_2(t) = \frac{3 \langle r^4(t) \rangle}{5 \langle r^2(t) \rangle^2} - 1. \quad (3.81)$$

El coeficient  $\alpha_2(t)$  rep el nom de paràmetre no gaussià (NGP) i mesura la desviació de la funció de distribució de van Hove respecte al patró gaussià  $G_{s,o}(r, t)$ .

### **Funció d'*scattering* intermedi**

La funció de dispersió  $F(\mathbf{k}, t)$  es defineix com la transformada de Fourier de la funció de van Hove (veure, per exemple, les referències [83] i [30]):

$$F(\mathbf{k}, t) = \int G(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.82)$$

De manera similar a la funció de correlació de van Hove,  $F(\mathbf{k}, t)$  es descompon en una part *self*,  $F_s(\mathbf{k}, t)$ , també anomenada incoherent i que és la TF de  $G_s(\mathbf{r}, t)$ . Les funcions  $F(\mathbf{k}, t)$  i  $F_s(\mathbf{k}, t)$  són importants en l'anàlisi dels líquids ja que poden ser determinades experimentalment per dispersió coherent i incoherent de neutrons respectivament. En la literatura poden trobar-se diversos models per a elles.

En el model de partícula lliure ( $t \rightarrow 0$ ), la funció de dispersió admet ser aproximada per l'expressió [83]

$$F_s(k, t) = \exp\left(-\frac{1}{2}(kv_0t)^2\right), \quad (3.83)$$

mentre que en el cas difusiu quan  $t \rightarrow \infty$ , pren la forma [83]:

$$F_s(k, t) = \exp(-Dk^2t). \quad (3.84)$$

En tot cas, aquestes expressions poden obtenir-se directament del desenvolupament de  $F_s(k, t)$  en funció de  $k^2$  [141]. El terme de primer ordre resulta ser:

$$F_{s,0}(k, t) = \exp\left(-\frac{1}{6}k^2 \langle r^2(t) \rangle\right), \quad (3.85)$$

on el subíndex 0 indica l'ordre de l'aproximació.  $F_{s,0}(k, t)$  és l'aproximació gaussiana, que amb els valors límits de  $\langle r^2(t) \rangle$ , (3.52) i (3.55), reproduïx tant (3.83) com (3.84). La primera correcció de (3.85) és la que recull el paràmetre no gaussià  $\alpha_2(t)$ :

$$F_{s,2}(k, t) = \exp\left(-\frac{1}{6}k^2 \langle r^2(t) \rangle\right) \cdot \left(1 + \frac{1}{2}\alpha_2(t) \left(\frac{1}{6}k^2 \langle r^2(t) \rangle\right)^2\right). \quad (3.86)$$

És possible realitzar una expansió de Taylor de  $F_s(k, t)$  vàlida per a curts intervals temporals:

$$F_s(k, t) = 1 - \langle \omega_{s,k}^2 \rangle \frac{t^2}{2} + \langle \omega_{s,k}^4 \rangle \frac{t^4}{4!} + \dots \quad (3.87)$$

Els moments  $\langle \omega_{s,k}^n \rangle$  estan relacionats amb les derivades de  $F_s(k, t)$  en  $t = 0$ . Concretament  $\langle \omega_{s,k}^2 \rangle$  i  $\langle \omega_{s,k}^4 \rangle$  tenen expressions analítiques precises en el cas d'un fluid homogeni i isòtrop [83]:

$$\langle \omega_{s,k}^2 \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum_i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_i)^2 \rangle = v_o^2 k^2 \quad (3.88)$$

i

$$\begin{aligned} \langle \omega_{s,k}^4 \rangle &= \frac{1}{N} \left( \langle \sum_i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_i)^4 \rangle + \langle \sum_i (\mathbf{k} \cdot \dot{\mathbf{v}}_i)^2 \rangle \right) \\ &= v_o^2 k^2 \left( 3 \langle \omega_{s,k}^2 \rangle + \Omega_o^2 \right), \end{aligned} \quad (3.89)$$

on apareix la freqüència d'Einstein definida anteriorment a l'equació (3.53).

En el cas de partícules no afectades per interaccions,  $\Omega_o = 0$  i la funció  $F_s(k, t)$  està regida pel terme  $\langle \omega_{s,k}^2 \rangle$ . Ara bé, el moment (3.89) també acaba essent el de partícula lliure si

$$3 \langle \omega_{s,k}^2 \rangle \gg \Omega_o^2, \quad k \gg \Omega_o (3v_o^2)^{-1/2}. \quad (3.90)$$

La condició anterior juntament amb la definició de la distància

$$l = \sqrt{3}v_o\Omega_o^{-1}, \quad (3.91)$$

s'escriu com  $kl \gg 1$ . La longitud  $l$  pot considerar-se com el recorregut lliure mitjà d'una partícula. Sempre que  $kl \gg 1$ , el terme  $3v_o^2 k^2$  domina sobre  $\Omega_o^2$  en el moment d'ordre quatre i la funció de dispersió resulta ser com la d'una partícula lliure. En el cas contrari,  $kl \ll 1$ , l'escala del vector d'ona és tan petita (escala de longitud molt gran en l'espai real) que la partícula ha col·lisionat en nombroses ocasions i s'ha difós. En particular, per a un interval temporal molt més gran que  $\Omega_o^{-1}$ , ens apropem a una descripció macroscòpica de la dinàmica quan el nombre de col·lisions és tan gran que el detall microscòpic de la dinàmica és irrellevant.

L'aproximació (3.85) implica l'existència d'un nexa entre el recorregut quadràtic mitjà i la funció d'*scattering self*: en primera aproximació, el perfil temporal de  $F_s(k, t)$  ha de guardar estreta relació amb el del recorregut quadràtic mitjà. Efectivament, a la gràfica 1.3 mostrem l'evolució temporal típica de  $F_s(k, t)$  per a un líquid sobrefredat, observant les tres regions ja esmentades per a  $\langle r^2(t) \rangle$ : (A) balística, (B) subdifusiva o relaxació  $\beta$  i (C) difusiva o relaxació  $\alpha$ . A baixes temperatures la regió difusiva de  $F_s(k, t)$  pot aproximar-se per una funció KWW (equació (1.5)).

### Funció de correlació de reorientació

Per tal d'analitzar la dinàmica de reorientació en els líquids moleculars, és necessari introduir funcions de correlació extres sense contrapartida en l'anàlisi dels líquids simples. Únicament introduïrem funcions que tracten les molècules individualment, sense entrar en detalls de moviments col·lectius de reorientació.

La reorientació molecular és descrita amb la família de funcions

$$C_l(t) = \langle \sum_i P_l(\mathbf{u}_i(0) \cdot \mathbf{u}_i(t)) \rangle \quad (3.92)$$

on  $P_l$  és el polinomi de Legendre d'ordre  $l$  i  $\mathbf{u}(t)$  és un vector unitari que fixa l'orientació molecular. Normalment,  $\mathbf{u}$  és una direcció particular d'un enllaç intramolecular, o en el cas de molècules polars, el vector moment dipolar. Experimentalment pot obtenir-se informació de  $C_l(t)$  per a  $l = 1$  i  $l = 2$  mitjançant absorció infraroja i dispersió Raman respectivament.

El perfil temporal típic d'una funció de correlació de reorientació és similiar al de  $F_s(k, t)$  (veure figura 1.3), trobant-nos amb la doble relaxació per a temperatures suficientment baixes. En aquesta situació, la regió difusiva de  $C_l(t)$  admet ser descrita per una funció KWW (1.5).

Quan la reorientació es produeix en petits salts no correlacionats (aproximació de Debye), pot demostrar-se que [83]:

$$\frac{\tau_l}{\tau_{l+1}} = \frac{l+2}{l}. \quad (3.93)$$

### CAPÍTOL 3. METODOLOGIA

---

Els temps de correlació de reorientació obtinguts, tant a partir de mesures infrarojes i Raman, com per simulació numèrica, proporcionen  $\tau_1/\tau_2 \approx 3$ , cosa que dóna validesa al model de Debye [83].





# Capítol 4

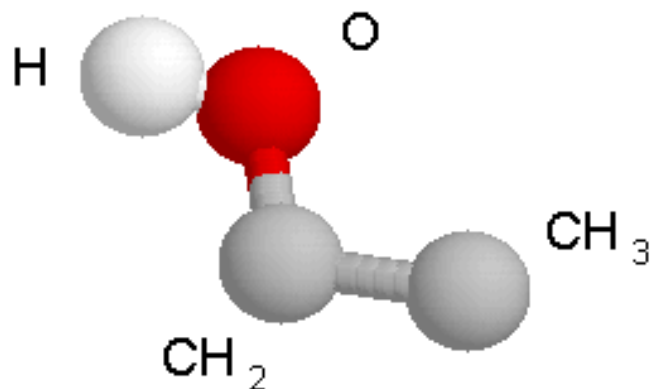
## Dinàmica molecular d'etanol sobrefredat

La finalitat d'aquest capítol és analitzar el comportament dinàmic d'etanol sobrefredat mitjançant simulacions DM. L'etanol, líquid molecular que presenta HB, ha estat simulat d'acord amb un model d'enllaços i angles d'enllaç rígids que inclou un grau intern de llibertat. Es calcularan propietats termodinàmiques, estructurals i de transport en el règim sobrefredat, analitzant el seu canvi amb la temperatura. Es farà especial èmfasi en l'anàlisi dels resultats obtinguts per al centre de massa molecular que seran contrastats amb les prediccions de la MCT. Aquesta teoria descriu exitosament la dinàmica de líquids atòmics a temperatures properes a  $T_c$  i, de forma qualitativa, el comportament d'alguns líquids moleculars.

### 4.1 Detalls de les simulacions

El model utilitzat per simular la molècula d'etanol és el del potencial OPLS (*Optimized Parameters for Liquid Simulations*) proposat per Jorgensen [98]. Proporciona excel·lents acords entre les dades experimentals i de simulació d'alcohols a temperatura ambient amb una senzilla parametrització del potencial. Segons aquest model, un monòmer d'etanol (EtOH) està format per quatre centres d'interacció o *sites* (figura 4.1): el grup hidroxil representat pels àtoms simples d'oxigen i hidrogen, i els grups  $\text{CH}_n$  que es prenen com a unitats centrades en els àtoms de carboni. Parlarem així del centre d'interacció  $\text{Me}_O$  per referir-nos al grup  $\text{CH}_2$  i de  $\text{Me}_C$  per al grup  $\text{CH}_3$ . La longitud i el angles entre els diferents centres d'interacció són constants, independents de la temperatura o de la pressió. Els paràmetres geomètrics emprats són els de la taula 4.1.

L'energia d'interacció entre dues molècules  $a$  i  $b$  és descrita mitjançant un terme Lennard-Jones (LJ) més un de coulombià per a cada parella de centres d'interacció



**Figura 4.1:** Esquema de la molècula d'etanol en el model OPLS representada per quatre centres d'interacció.

que les constitueixen:

$$U_{ab} = \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 \left( \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right). \quad (4.1)$$

Els termes  $A_{ij}$  i  $C_{ij}$ , on  $i$  i  $j$  identifiquen els centres d'interacció de les molècules  $a$  i  $b$  respectivament, s'obtenen amb les regles de combinació:

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{(1/2)} \quad C_{ij} = (C_i C_j)^{(1/2)}. \quad (4.2)$$

Els coeficients  $A_i$  i  $C_i$  s'expressen en funció de la profunditat del pou  $\epsilon_i$  i del diàmetre de col·lisió  $\sigma_i$ :

$$A_i = 4\epsilon_i \sigma_i^{12} \quad C_i = 4\epsilon_i \sigma_i^6. \quad (4.3)$$

A la taula 4.2 agrupem tots els paràmetres energètics necessaris per modelar EtOH amb OPLS: els valors són molt similars als paràmetres del potencial TIPS, també desenvolupat per a alcohols i aigua per Jorgensen [99, 100, 101], i als que OPLS rectifica per tal d'adequar la longitud i l'energia de l'enllaç d'hidrogen als valors experimentals.

En el cas que ens ocupa de l'alcohol etílic, el model OPLS inclou el moviment de torsió al voltant de l'enllaç CH<sub>2</sub>-O. El potencial de torsió per a l'angle diedre  $\phi$  s'expressa com:

$$V(\phi) = V_0 + 1/2V_1(1 + \cos(\phi)) + 1/2V_2(1 - \cos(2\phi)) + 1/2V_3(1 + \cos(3\phi)). \quad (4.4)$$

A la taula 4.3 es presenten els coeficients  $V_i$ .

Hem de comentar que el potencial utilitzat (4.1) té la simplificació de no presentar polarització. La introducció d'aquest terme en OPLS per a etanol no produeix canvis significatius en les propietats estàtiques i dinàmiques respecte a OPLS amb moment dipolar efectiu [78], i presenta l'avantatge de ser menys costós en temps de computació.

El sistema estudiat es compon de 216 molècules en una cel·la cúbica amb condicions periòdiques de contorn. Les interaccions de curt abast han estat calculades emprant una distància de tall igual a la meitat de la mida de la cel·la de simulació. Les interaccions coulombianes han estat computades amb el mètode d'Ewald, tal com hem explicat a la secció 3.1.3. La longitud dels enllaços és fixada fent servir el mètode SHAKE (veure secció 3.1.2).

Per a la integració de les equacions del moviment hem emprat l'algorisme *leap-frog* de Verlet (equacions (3.8)), amb un pas de temps  $\delta t = 2.5$  fs. Per determinar la pressió fem servir el mètode de Hummer (introduït a la secció 3.1.1) en un sistema equilibrat a la temperatura de 298 K i densitat de  $0.7893$  g/cm<sup>3</sup> dins del conjunt  $(N, V, T)$ . El valor trobat ha estat de  $P = 830$  atm.

El sistema s'estudia a diferents temperatures. Per això, és refredat de manera esglaonada una quantitat de  $\Delta T = -5$  K seguit d'un procés d'equilibrat de 25 ps, cosa que proporciona un ritme mitjà de refredament de 0.2 K/ps. El refredament es fa en un conjunt  $(N, P, T)$  emprant l'algorisme de Berendsen, tal com es detalla a la secció 3.1.5. Els paràmetres utilitzats han estat  $\tau_T = 10\delta t$  ps,  $\tau_P = 400\delta t$  ps i  $\beta = 1.3 \cdot 10^{-4}$  atm<sup>-1</sup>, tots tres independents de la temperatura.

Al llarg de tot aquest procés, nou temperatures han estat seleccionades, i després d'un equilibrat de 250 ps, s'han produït sèries de dades compreses entre els 100 ps per a la  $T$  més alta, fins els 8.5 ns en el cas de  $T = 138$  K, totes elles en un conjunt  $(N, V, T)$ .

## 4.2 Propietats termodinàmiques

A la taula 4.4 presentem els resultats obtinguts per al volum  $V$ , l'energia total  $E$ , l'energia potencial  $U$  i l'entalpia  $H$ , calculada amb la relació termodinàmica

$$H = E + PV, \quad (4.5)$$

El comportament de les magnituds termodinàmiques extensives en funció de  $T$  és el comú a la majoria dels líquids ràpidament refredats: un canvi de pendent en la dependència lineal amb la temperatura al voltant d'una temperatura  $T_f$ , anomenada temperatura de transició vítria de computació. Aquesta variació de pendent és interpretada com una prova de la 'congelació' estructural. Com més ràpid és el refredament, més alt és el valor que s'obté per a  $T_f$ . En el cas del volum, hem

**Taula 4.1:** Paràmetres geomètrics per a la molècula d'etanol en el model OPLS.

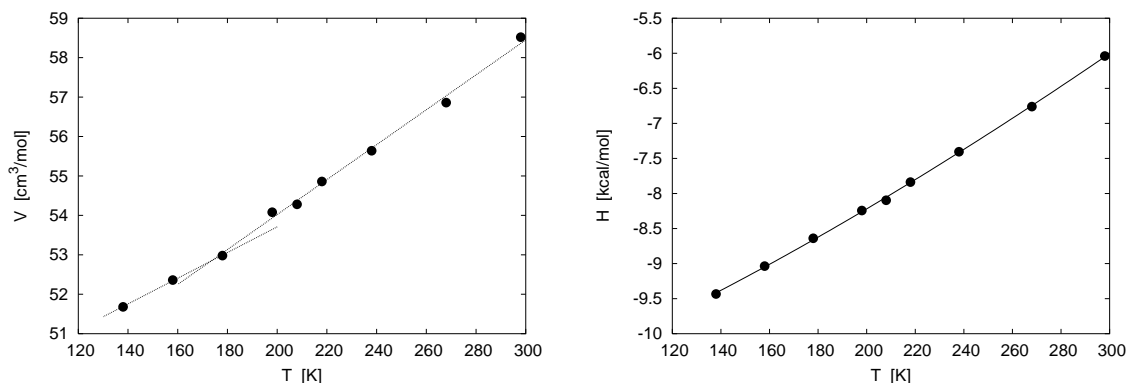
	$l_{\alpha\beta}$ longitud enllaç (Å)		angle enllaç (°)
O-H	0.945	COH	108.5
C-O	1.430	CCO	108.0
C-C	1.530		

**Taula 4.2:** Paràmetres energètics del potencial OPLS per a la molècula d'etanol.

àtom	q (e)	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (kcal/mol)
O	-0.700	3.07	0.17
H	0.435	0.0	0.0
Me <sub>O</sub>	0.265	3.905	0.118
Me <sub>C</sub>	0.0	3.775	0.207

**Taula 4.3:** Coeficients del potencial de torsió intramolecular en el model OPLS d'etanol.

$V_0$ (kcal/mol)	$V_1$ (kcal/mol)	$V_2$ (kcal/mol)	$V_3$ (kcal/mol)
0.0	0.834	-0.116	0.747



**Figura 4.2:** Esquerra: volum específic de la mostra durant el procés de refredament. Dreta: entalpia del sistema. La línia contínua representa un ajust  $H \propto T^{1.35}$ .

trobat  $T_f = 175$  K. González *et al.* [77], amb un ritme meitat del que aquí hem utilitzat, troben per a etanol  $T_f = 150$  K.

Pel que fa a l'energia potencial, la seva dependència amb  $T$  pot aproximar-se per una llei potencial del tipus  $U \propto T^{1.53}$ , mentre que la de l'entalpia és  $H \propto T^{1.35}$  (veure figura 4.2). La relació

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad (4.6)$$

permet calcular la capacitat calorífica. Per a  $T = 298$  K s'obté una capacitat

**Taula 4.4:** Detall de les variables termodinàmiques obtingudes per l'etanol a diferents temperatures i pressió constant.

$T$ (K)	$V$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$E$ (kcal/mol)	$U$ (kcal/mol)	$H$ (kcal/mol)
298	58.52	-7.214	-9.275	-6.039
268	56.86	-7.903	-9.754	-6.761
238	55.64	-8.522	-10.168	-7.404
218	54.86	-8.940	-10.447	-7.838
208	54.28	-9.187	-10.625	-8.097
198	54.08	-9.330	-10.700	-8.243
178	52.98	-9.704	-10.935	-8.639
158	52.36	-10.088	-11.180	-9.036
138	51.68	-10.472	-11.426	-9.434

calorífica de  $C_P = 2.14$  J/g K, d'acord amb el valor experimental de  $C_P = 2.44$  J/g K [82].

## 4.3 Propietats estructurals

### 4.3.1 Funcions $g(r)$ i $n(r)$

L'estructura del líquid ha estat analitzada amb les funcions de distribució radials  $g_{\alpha\beta}(r)$ , on  $\alpha$  i  $\beta$  representen centres d'interacció de la molècula (veure equació (3.32)). En total han estat vuit les funcions  $g_{\alpha\beta}(r)$  calculades, a més de la corresponent al centre de massa (COM)  $g_{com}(r)$ . Algunes d'elles són representades per a tres temperatures a la gràfica 4.3. La variació amb la temperatura de qualsevol d'aquestes funcions mostra les tendències ja observades en altres estudis [98, 152]. A mesura que decreix la temperatura, el primer pic es fa més acusat, augmentant el valor del màxim i disminuint el valor mínim que marca la primera capa de coordinació, però amb canvis molt lleugers en la posició de tots dos, cosa que fa que el líquid sigui més estructurat, és a dir, format per capes millor delimitades.

Les funcions  $g_{OO}(r)$  i  $g_{OH}(r)$  (figura 4.3) presenten uns màxims molt acusats i situats a temperatura ambient en  $d_{OO} = 2.74$  Å i  $d_{OH} = 1.82$  Å respectivament. El primer mínim d'ambdues funcions és gairebé nul a baixes  $T$ . El nombre de coordinació  $n_{OO}(r)$  definit a l'equació (3.33) és representat a la figura 4.4. El nombre de molècules presents en la primera capa és 2.0, la qual cosa és una mostra de la disposició lineal de les cadenes de molècules enllaçades per HB. S'observa una millor definició d'aquest valor a baixes temperatures que a temperatura ambient.

Pel que fa a  $g_{HH}(r)$ , arriba al màxim a una distància  $d_{HH} = 2.42$  Å a temperatura ambient. Aquest màxim té una alçada inferior que els respectius de  $g_{OO}(r)$  i  $g_{OH}(r)$ , però és lleugerament més ample degut a la major mobilitat dels hidrogens.

Les funcions corresponents als grups  $Me_O$  i  $Me_C$  (a la figura 4.3 representem  $g_{Me_O Me_C}(r)$  i  $g_{Me_C Me_C}(r)$ ), que no participen directament a l'enllaç per pont d'hidrogen, tenen una gran amplada que recull les contribucions inter i intra cadena. En les distribucions  $g_{Me_O Me_C}(r)$  i  $g_{Me_C Me_C}(r)$ , encara que més pronunciat a la segona, apareix un gep al voltant de 5 Å que és més acusat a baixes temperatures i indica una divisió en la primera capa de coordinació (veure figura 4.3). Aquest efecte recorda a l'esquerda (*split*) de les  $g(r)$  dels líquids simples [54, 188]. A més, les dues funcions  $g_{Me_O Me_C}(r)$  i  $g_{Me_C Me_C}(r)$  mostren algunes característiques de les  $g(r)$  dels líquids empaquetats [54, 188]. Per exemple, per a  $T = 298$  K hem trobat que:

- la raó entre el segon i el primer pic és 1.9 i 2.2 respectivament.
- La raó entre el primer mínim  $r_1$  i el primer màxim  $r_{max}$  és 1.4 i 1.7 respectivament.

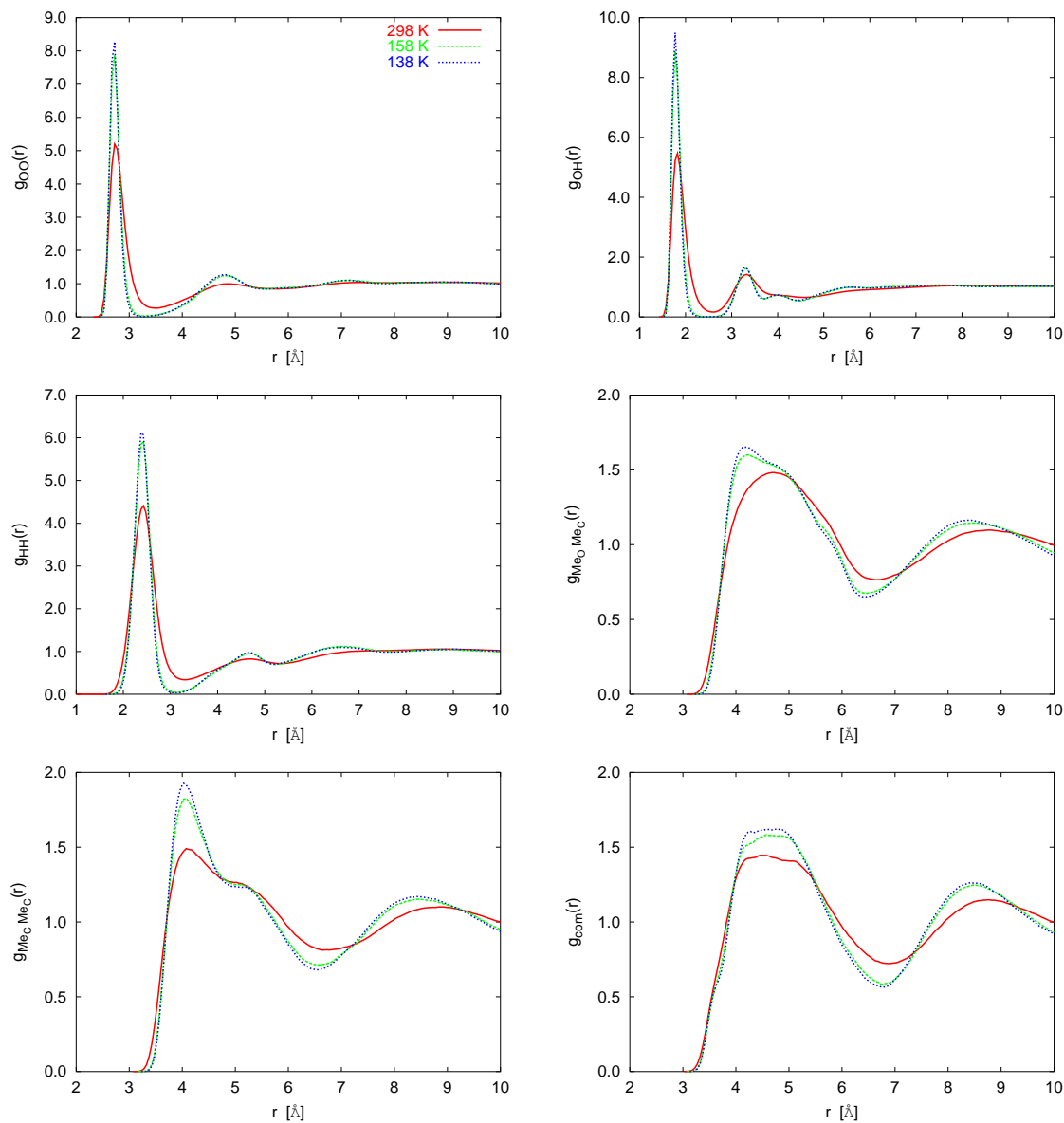


Figura 4.3: Funcions de distribuci3 radial entre diferents centres d'interacci3 de la mol3cula d'etanol.

- El nombre de coordinació és de 11.3 per a  $g_{Me_O Me_C}(r)$  i 12.1 per  $g_{Me_C Me_C}(r)$ .

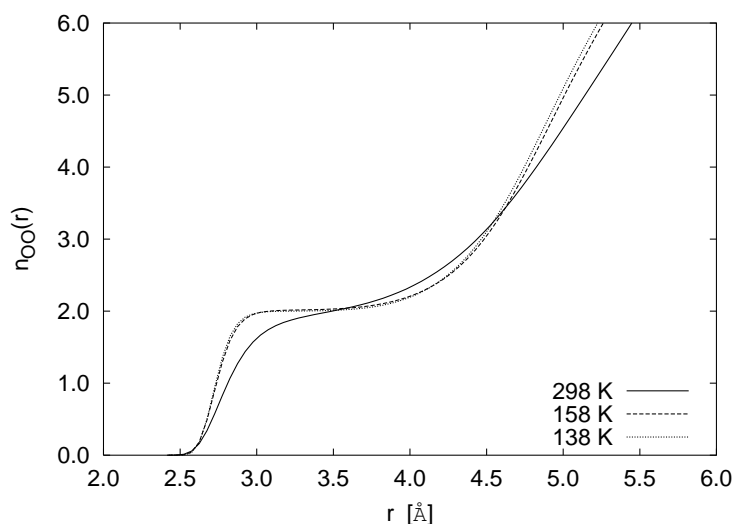
Un altre comportament similar de  $g_{Me_O Me_C}(r)$  i  $g_{Me_C Me_C}(r)$  respecte al que tenen les funcions de distribució a parelles dels líquids simples, és el de la funció

$$\mathcal{R} = \frac{g(r_1)}{g(r_{max})}, \quad (4.7)$$

on  $r_1$  és la distància a la qual apareix el primer mínim de  $g(r)$  (que defineix la primera capa de coordinació), i  $r_{max}$  és la distància que maximitza la funció de distribució en el primer pic. En el cas de  $Me_C - Me_C$  s'obté un patró ja vist en líquids simples sobrefredats [1], com és l'existència de dos pendents diferents que es tallen quan  $T \approx 200$  K, en un perfil similar al trobat per a les variables termodinàmiques extensives (veure gràfica 4.2).

La funció de distribució del centre de massa  $g_{com}(r)$  té com a principal característica la gran amplada de la primera capa de coordinació. Aquest efecte és produït perquè el COM és proper als *sites*  $Me_O$  i  $Me_C$ . Comparteix amb qualsevol  $g(r)$  d'aquests dos centres d'interacció una distància entre màxims similar, amb una escala de longitud de 4 Å. La posició del primer màxim  $r_{com}$ , que permet definir la mida molecular, es troba a 4.66 Å per a  $T = 298$  K.

Cal destacar també el fet que  $l_{OH} + d_{OH} \approx d_{OO}$ , cosa que hem d'interpretar com una disposició quasi lineal entre l'enllaç molecular OH i l'enllaç de pont d'hidrogen (els valors  $l_{\alpha\beta}$  són reportats a la taula 4.1). Si anomenem  $\beta$  a l'angle format per



**Figura 4.4:** Nombre de coordinació definit segons l'equació (3.33) per a diferents temperatures.



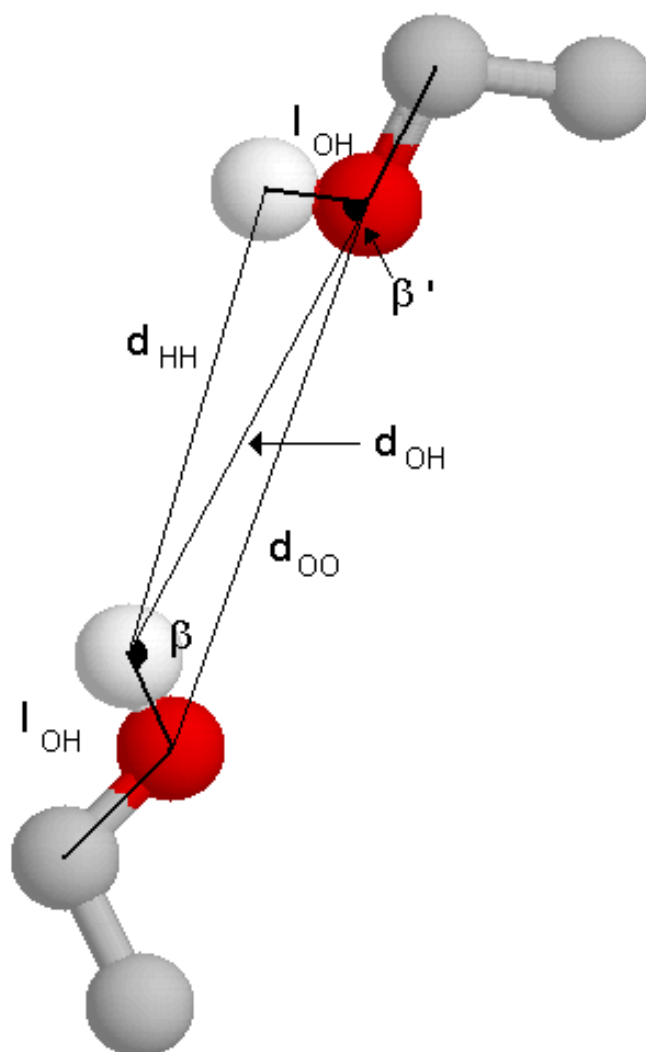


Figura 4.5: Disposició dels àtoms O i H en l'enllaç d'hidrogen entre dues molècules.

**Taula 4.5: Angles d'enllaç en la molècula d'etanol. A la figura 4.5 es fa una representació de la definició dels angles  $\beta$  i  $\beta'$ .**

	$T$ (K)								
	298	268	238	218	208	198	178	158	138
$\cos \beta$	-0.965	-0.969	-0.976	-0.977	-0.979	-0.981	-0.981	-0.984	-0.984
$\cos \beta'$	-0.480	-0.484	-0.491	-0.495	-0.506	-0.504	-0.498	-0.509	-0.505

la línia intermolecular  $l_{OH}$  i la d'enllaç  $d_{OH}$  (veure representació en figura 4.5), hem comprovat que aquest angle experimenta una molt petita variació amb  $T$  i es troba entre els  $165^\circ$  a temperatura ambient, i els  $170^\circ$  a la temperatura més baixa simulada (resultats en taula 4.5). De la mateixa manera, si diem  $\beta'$  a l'angle format per l'enllaç  $d_{OH}$  i la línia entre àtoms  $l_{OH}$  com s'indica a la mateixa gràfica 4.5, hem trobat  $\beta' \approx 120^\circ$ . Aquests resultats en els angles d'enllaç són similars als reportats per Jorgensen amb simulacions Montecarlo [101].

### 4.3.2 Factor d'estructura estàtic

Els factors d'estructura estàtics parcials  $S_{\alpha\beta}(k)$  i del centre de massa han estat calculats amb la transformada de Fourier de les funcions de distribució radial  $g_{\alpha\beta}(r)$  segons l'equació (3.40). Per evitar les oscil·lacions artificials i la pèrdua de resolució que produeix en la transformada de Fourier la grandària finita del sistema, hem aplicat en el càlcul una funció finestra gaussiana.

A la part superior de la figura 4.6 mostrem els factors d'estructura dels grups OO, OH i Me<sub>O</sub>Me<sub>C</sub>. A temperatura ambient els seus perfils són similars als reportats també per a etanol per altres autors [152].

Pel que fa al perfil de  $S_{com}(k)$  destaquem un acusat pic principal, que a la temperatura de 298 K es situa a  $k_{max} = 1.59 \text{ \AA}^{-1}$ . Aquest valor té el seu origen en la natura ondulatoria de  $g_{com}(r)$  i representa una periodicitat

$$R = \frac{2\pi}{k_{max}} \approx 4.0 \text{ \AA}, \quad (4.8)$$

que és de l'ordre de la posició del primer màxim i coincideix amb la distància entre màxims de  $g_{com}(r)$ .

A alta temperatura, el producte  $r_{max}k_{max}$  és de l'ordre de 7.4, no massa diferent del determinat per a un sistema empaquetat d'esferes dures que està avaluat en 7.7 [28]. La longitud de correlació  $R'$  sobre la que es mantenen les fluctuacions de densitat pot obtenir-se a partir de l'amplada meitat  $\Delta k_{max}$  del factor d'estructura;

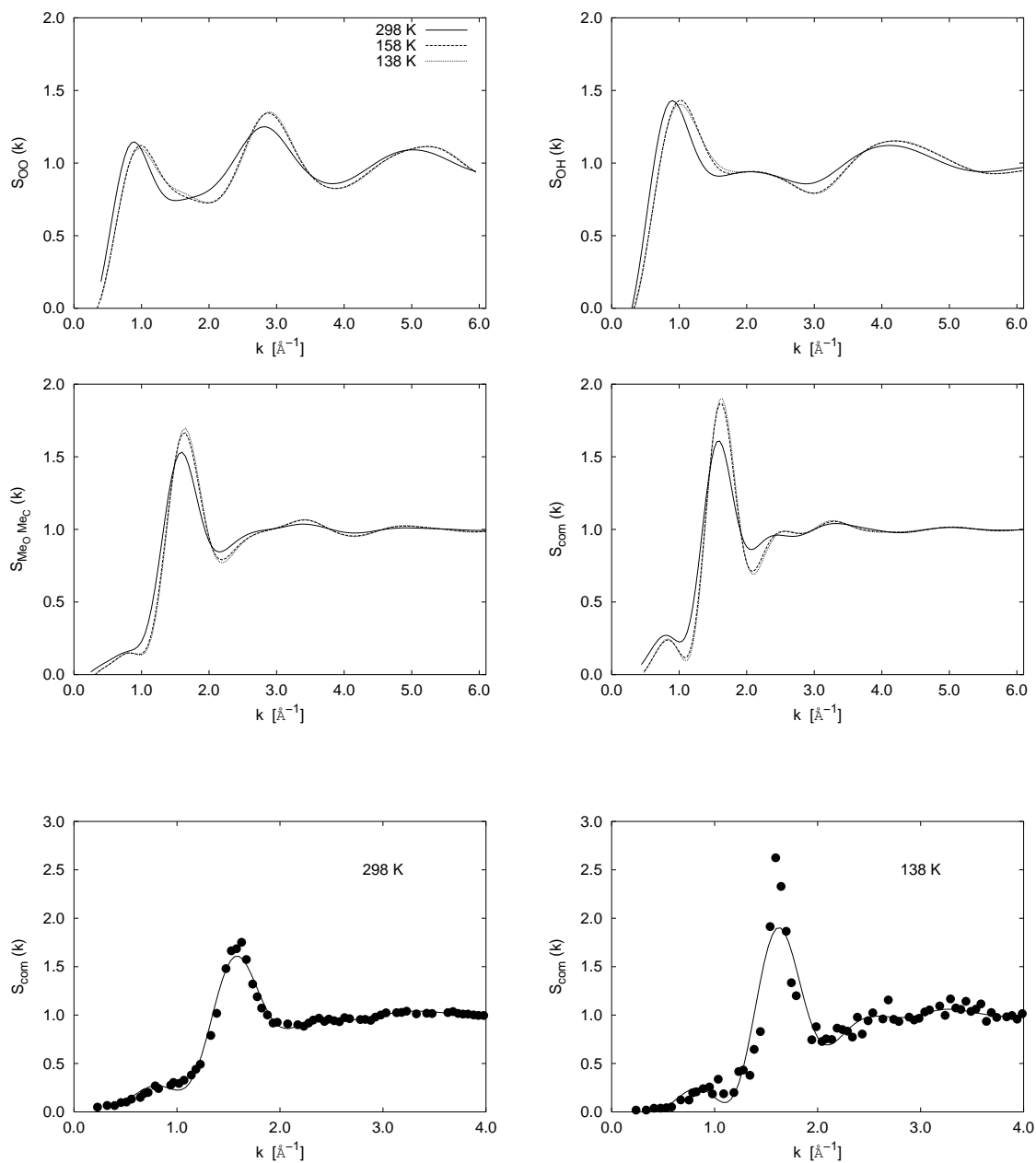


Figura 4.6: Superior: factors d'estructura estàtics parcials O-O, O-H, Me<sub>O</sub>-Me<sub>C</sub> i COM per a una selecció de temperatures. Inferior: Comparació entre el factor d'estructura del COM calculat a partir de la seva definició (3.36) i amb l'equació (3.38). Aquest segon cas correspon a la línia contínua.

per a  $T = 298$  K resulta ser:

$$R' = \frac{2\pi}{\Delta k_{max}} \approx 18 \text{ \AA}. \quad (4.9)$$

Tant la posició  $k_{max}$  del pic principal de  $S_{com}(k)$  com la seva amplada  $\Delta k_{max}$  són comparables amb els valors experimentals proporcionats per Fayos *et al.* [59] per al factor d'estructura total en EtOH líquid. Quan el líquid es refreda, la posició del pic principal sofreix un lleuger desplaçament a vectors d'ona més grans degut a l'augment de la densitat, cosa que interpretem com una variació, tot i que petita, de l'empaquetatge i de l'ordre molecular.

Un fet notable en  $S_{com}(k)$  és l'existència d'un pre-pic al voltant de  $k_p = 0.80 \text{ \AA}^{-1}$  (figura 4.6), en analogia al primer pic de difracció observat en la  $S(k)$  de vidres amb estructura en xarxa [55]. Un pic similar ha estat reportat també en el factor d'estructura estàtic d'altres líquids amb enllaç per pont d'hidrogen [160, 38, 39]. La seva posició apareix per a un vector d'ona coincident amb el del primer màxim de les  $S(k)$  parcials dels grups OO i OH (figura 4.6), que són els centres d'interacció participants en l'enllaç per pont d'hidrogen. Això reforça la investigació de Chelli i col·laboradors amb meta-toluè per la qual el pre-pic és absent en el factor  $S(k)$  de les molècules sense enllaç d'hidrogen.

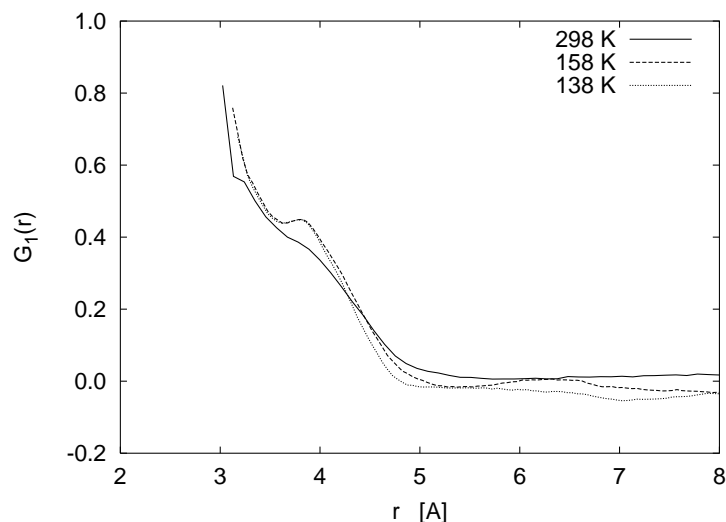
Hem calculat també  $S_{com}(k)$  a partir de la seva equació definitòria (3.36). Els resultats per a les temperatures de 298 K i 138 K es presenten a les gràfiques inferiors de 4.6. Hem de dir que a alta  $T$  no apareix el pre-pic observat en la  $S_{com}(k)$  calculada a partir de la transformada de Fourier de  $g_{com}(r)$ . En canvi per a  $T = 138$  K, el pre-pic és observat a vectors d'ona similars, però suavitzat respecte al trobat a partir de (3.38). Aquests resultats indiquen que la transformada de Fourier magnifica la presència del pre-pic, però aquest no és un artefacte numèric, especialment a baixes temperatures.

### 4.3.3 Orientació molecular

L'orientació molecular ha estat caracteritzada amb la funció

$$G_1(r) = \langle \cos(\theta(r)) \rangle, \quad (4.10)$$

on  $\theta(r)$  és l'angle format pels moments dipolars de dues molècules, els centres de massa de les quals estan separades una distància  $r$ . A la figura 4.7 es mostra la funció  $G_1(r)$  per a tres temperatures. Per a distàncies  $r < 5 \text{ \AA}$  hi ha una preferència en l'alineació paral·lela dels moments, i és a partir d'aquesta distància de tall quan l'orientació relativa de les molècules perd la correlació. No hi ha canvis amb la temperatura, excepte l'existència d'un gep (*shoulder*) per a  $r \approx 4 \text{ \AA}$  que es fa més important a temperatures baixes.



**Figura 4.7:** Funció de correlació d'orientació  $G_1(r)$  per a una selecció de temperatures.

#### 4.3.4 Enllaç per pont d'hidrogen

En dinàmica molecular, l'enllaç de pont d'hidrogen pot ser definit de diferents formes:

- Segons un criteri energètic: dues molècules estan unides mitjançant enllaç per pont d'hidrogen si l'energia de la seva interacció és menor que una certa energia de tall  $E_t$ . Aquest és l'esquema seguit per Jorgensen en les seves simulacions Montecarlo d'alcohols (per exemple a la referència [98]).
- Definició geomètrica segons la qual dues molècules estan unides si s'estableixen condicions en la distància entre àtoms i els angles d'enllaç. Aquesta possibilitat ha estat utilitzada àmpliament en les simulacions d'alcohols [84, 152, 77]).
- Un tercer escenari reservat a aquelles situacions en què els criteris energètics i geomètrics no són equivalents implica considerar una situació combinada [102].

Al sistema d'etanol, el criteri geomètric i l'energètic proporcionen els mateixos resultats [84, 77]. En aquest treball es considerarà el criteri seguit per Haughney *et al.* en la referència [84], pel qual dues molècules d'etanol es consideren enllaçades si  $d_{OH} \leq 2.6 \text{ \AA}$ ,  $d_{OO} \leq 3.5 \text{ \AA}$  i l'angle  $(HO \cdots O) \leq 30^\circ$ . Aquestes condicions són invariables amb la temperatura.

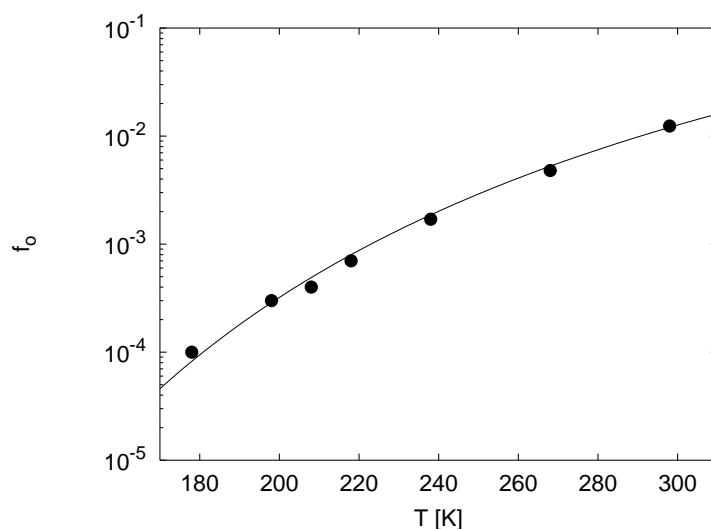
La distribució amb la temperatura de la fracció de molècules amb  $n$  enllaços d'hidrogen  $f_n$ , i el nombre mitjà d'enllaços per molècula ( $n_{HB}$ ) es mostren a la taula

**Taula 4.6:** Estadística de l'enllaç d'hidrogen.  $f_n$  representa la fracció de molècules amb  $n$  ponts d'hidrogen i  $n_{HB}$  és la mitjana d'enllaços per molècula.

$T(K)$	$f_0$	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$n_{HB}$
298	0.0124	0.1456	0.7883	0.0538	1.883
268	0.0048	0.0943	0.8505	0.0503	1.946
238	0.0017	0.0661	0.8865	0.0457	1.976
218	0.0007	0.0406	0.9282	0.0305	1.989
208	0.0004	0.0254	0.9548	0.0194	1.993
198	0.0003	0.0360	0.9330	0.0308	1.994
178	0.0001	0.0287	0.9448	0.0264	1.997
158	0.0000	0.0250	0.9506	0.0544	1.999
138	0.0000	0.0235	0.9531	0.0233	2.000

**Taula 4.7:** Percentatge de població de la configuració *trans*.

$T (K)$	298	268	238	218	208	198	178	158	138
%	51.0	52.6	52.8	55.7	56.9	57.8	57.3	59.9	64.6



**Figura 4.8:** Fracció de molècules lliures. La línia contínua representa una llei d'Arrhenius amb una energia d'activació  $E_A = 4.38$  kcal/mol.

4.6. Els resultats són consistents amb una estructura en cadena, on la major part de les molècules tenen dos enllaços per pont d'hidrogen.

La forta disminució amb el refredament de la fracció de molècules final de cadena  $f_1$  i l'augment del nombre de molècules entre cadena  $f_2$ , fa pensar que en disminuir la temperatura les cadenes tenen més monòmers. La fracció  $f_3$  representa certa ramificació, que si bé no és menyspreable a altes temperatures, sí tendeix a disminuir a mesura que el sistema es refreda. La fracció de molècules lliures  $f_o$  també esdevé més petita al llarg del refredament de la mostra, arribant a desaparèixer a les temperatures més baixes simulades. En un ampli interval de temperatures,  $f_o$  pot ser ajustada a una llei tipus Arrhenius (1.1) amb una energia d'activació  $E_A = 4.38$  kcal/mol (figura 4.8). Aquesta energia pot associar-se a l'enllaç de pont d'hidrogen, i és similar a la reportada en d'altres estudis d'etanol [77, 31] o de metanol [169].

Hem de destacar la discontinuïtat que apareix en  $f_1$  i  $f_3$  al voltant dels 200 K, degut a que a aquestes temperatures el temps de relaxació de l'enllaç de H és molt gran i supera el temps de simulació, cosa que fa que el sistema no es trobi en equilibri [169].

Menyspreant la possibilitat de molècules amb quatre enllaços, el quocient  $f_1/f_3$  permet fer una estimació del nombre de ramificacions d'una cadena. Quan  $T = 298$  K hem trobat un valor de 1.17. De la mateixa manera,  $f_1/f_2$  permet determinar el nombre mitjà de molècules d'una cadena; per a 298 K resulta ser de 22 monòmers.

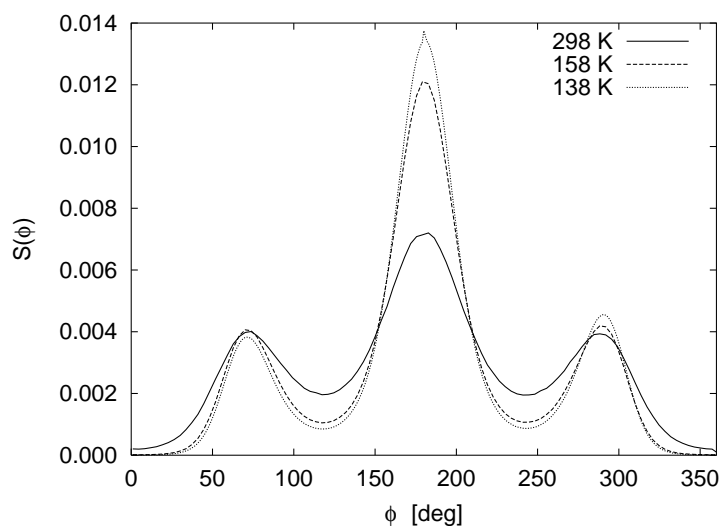


Figura 4.9: Distribució de probabilitat de l'angle diedre  $\phi$  a diferents temperatures.

## 4.4 Configuracions moleculars

La rotació al voltant de l'àtom  $\text{Me}_O$  és l'origen d'estructures internes diferents (*conformation*) de la molècula d'etanol. L'angle diedre  $\phi$  associat amb aquest moviment de torsió ha estat analitzat durant el procés de refredament mitjançant la funció de distribució  $S(\phi)$ . Per a qualsevol temperatura,  $S(\phi)$  mostra un pic central relacionat amb la disposició *trans*, i dos pics simètrics a aquest associats amb la configuració *gauche*, com es mostra a la figura 4.9. La intensitat del pic central augmenta quan la temperatura disminueix, a diferència dels altres dos pics, la variació dels quals és sensiblement menor.

La població total *trans* és avaluada per la integració de  $S(\phi)$  entre  $120^\circ$  i  $240^\circ$ . A la taula 4.7 es reporten els percentatges d'aquesta població segons la temperatura; per a una mateixa temperatura els valors són similars als obtinguts en d'altres simulacions d'etanol [77, 98, 152]. És important l'augment de la població *trans* al llarg del refredament.

La dinàmica de la torsió ha estat analitzada amb la funció  $P_\tau(|\Delta\phi|)$ , definida com la probabilitat que durant un interval temporal  $\tau$  es produeixi un canvi  $|\Delta\phi|$  a l'angle de torsió de  $\phi$ .  $P_\tau(|\Delta\phi|)$  està normalitzada a la unitat. La gràfica 4.10 mostra aquesta funció per a una selecció d'interval de temps i temperatures. Per a intervals de monitorització petits ( $\tau \leq 1$  ps), l'angle de torsió canvia seguint una distribució gaussiana amb una amplada que fa difícil la transició *trans* - *gauche* i viceversa. En el nostre sistema, la probabilitat de transició *trans-gauche* apareix a



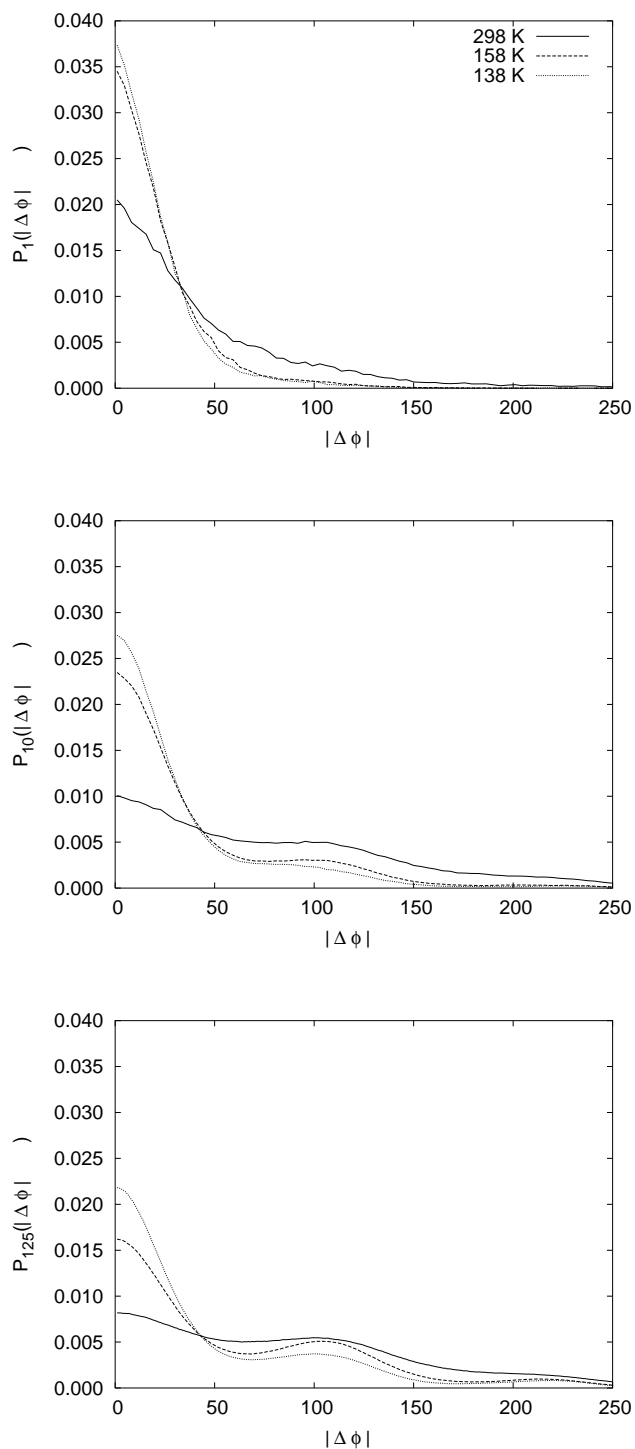


Figura 4.10: Probabilitat d'un canvi angular  $|\Delta\phi|$  a l'angle de torsió  $\phi$  durant un interval d' 1 ps (superior), 10 ps (centre) i 125 ps (inferior). Les temperatures representades es mostren a la llegenda de la gràfica superior.

partir de l'interval de monitorització  $\tau = 10$  ps, mentre que la transició *gauche - gauche* apareix únicament a grans escales temporals ( $\tau \approx 125$ ps).

La temperatura no modifica essencialment els perfils de  $P_\tau(|\Delta\phi|)$ . El refredament del sistema facilita la 'congelació' de l'angle diedre afavorint valors més grans de  $P_\tau(0)$  a mesura que la  $T$  és més baixa. D'altra banda, la disminució de temperatura dificulta lleugerament la transició *trans - gauche* com pot visualitzar-se a la gràfica inferior de 4.10. En canvi, la probabilitat de la transició *gauche - gauche* és molt petita per a qualsevol de les temperatures estudiades i no podem dir que es modifiqui dins del rang de variació de  $T$ .

## 4.5 Propietats dinàmiques

### 4.5.1 Funció de correlació de velocitats i espectre

A les simulacions de dinàmica molecular hem determinat les funcions de correlació de velocitat (FAV) del centre de massa i dels quatre centres d'interacció que formen la molècula. Malgrat la major complexitat de l'etanol respecte dels líquids monoatòmics, la FAV d'aquests i la del COM tenen característiques comunes.

A la figura 4.11 es representa la funció  $\psi_{com}(t)$  per a diverses temperatures. La principal diferència entre aquesta i la FAV d'un líquid monoatòmic és l'existència a baixes temperatures d'oscil·lacions en la zona negativa que són causades per l'efecte  *cage*. Les oscil·lacions són encara més perceptibles a  $\psi_O(t)$  (figura 4.11), on hi apareix un pic de curta alçada (*bump*) al voltant dels 0.15 ps que ha estat reportat també en d'altres simulacions d'etanol [152] i de líquids amb enllaç d'hidrogen com metanol [124], aigua [123, 15] o fluorur d'hidrogen [14]. També  $\psi_{MeO}(t)$  exhibeix aquesta oscil·lació que es fa més acusada al disminuir la temperatura. Pel que fa a  $\psi_{MeC}(t)$ , com que el grup  $Me_C$  és el més perifèric respecte a l'enllaç de pont d'hidrogen i el menys afectat per aquest, té un perfil molt semblant al d'un líquid atòmic dens. Hem de destacar també el moviment oscil·latori de l'àtom d'hidrogen que s'aprecia en  $\psi_H(t)$ . L'oscil·lació està associada al moviment de llibració de l'hidrogen, i té un període lleugerament dependent de la temperatura i comprés entre 0.05 i 0.06 ps.

L'espectre de freqüències de la FAV dels diferents centres d'interacció ( $\tilde{\psi}_\alpha(\omega)$ ) ha estat calculat segons (3.57). Per a algunes temperatures es representa a la figura 4.11.  $\tilde{\psi}_{com}(\omega)$  té un perfil dominat a baixa freqüència per un pic difusiu al voltant de  $\omega \approx 5$  ps<sup>-1</sup>. Apareix un colze o *shoulder* en  $\omega \approx 25$  ps<sup>-1</sup>. Simulacions de líquids amb HB han demostrat que aquest fet està relacionat amb el nombre d'enllaços d'hidrogen que té una molècula [76, 152, 123, 124]. Així, mentre que el colze no apareix per a molècules lliures, té una amplada màxima en el cas de molècules que participen en dos enllaços. El model del camp de velocitats microscòpic de Gaskell i Miller [66, 67] que dóna una correcta descripció de la FAV en funció de les densitats de corrent transversal i longitudinal, constata l'aparició d'aquest *shoulder*

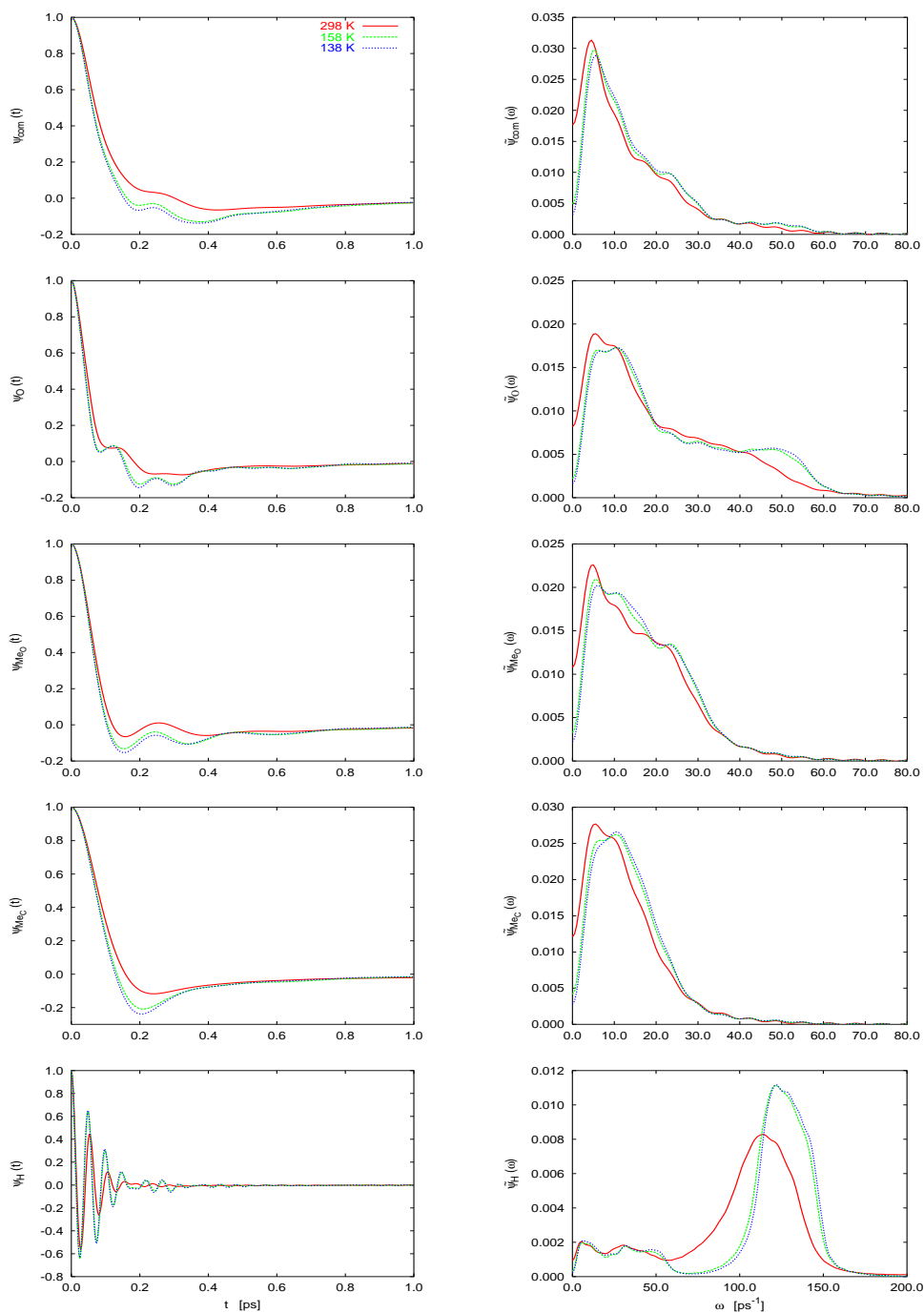


Figura 4.11: Funció de correlació de velocitats (esquerra) i espectre (dreta) per al COM i els quatre centres d'interacció que componen la molècula d'etanol a tres temperatures diferents. El codi de color de les temperatures representades és comú a totes les gràfiques i es mostra a la primera d'elles.

per un efecte d'acoblament entre les densitats de corrent. És llavors l'enllaç per pont d'hidrogen l'encarregat d'afavorir tal aacoblament entre densitats. Aquest efecte és visible també en els perfils de  $\tilde{\psi}_O(\omega)$  i  $\tilde{\psi}_{MeO}(\omega)$ , però no està present en  $\tilde{\psi}_{MeC}(\omega)$ , el centre d'interacció més allunyat de l'enllaç. Aquest comportament reforça la idea d'una relació entre l'enllaç i el *shoulder* en  $\omega \approx 25 \text{ ps}^{-1}$ .

Al disminuir la temperatura, s'obtenen valors més petits de  $\tilde{\psi}_{com}(0)$  degut a la menor difusió del sistema (recordem l'equació (3.58)) i un lleuger moviment del pic principal cap a freqüències més grans. En  $\tilde{\psi}_O(\omega)$  és visible a partir de  $40 \text{ ps}^{-1}$  i centrat sobre  $\omega \approx 50 \text{ ps}^{-1}$ , l'aparició d'un *bump* produït per les vibracions de la molècula entre les seves veïnes dins de la cadena.

Pel que fa a l'espectre de l'àtom d'hidrogen, s'ha de dir que està influenciat per un pic a alta freqüència corresponent a les oscil·lacions periòdiques observades a  $\psi_H(t)$ . Aquest pic es desplaça cap a freqüències més altes quan disminueix la temperatura.

#### 4.5.2 Recorregut quadràtic mitjà i difusió

A continuació mostrarem els resultats obtinguts per al recorregut quadràtic mitjà del COM,  $r^2(t) = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle$ , que es representa per a totes les temperatures analitzades en escala logarítmica a la figura 4.12. Totes les corbes mostren, per a escales de temps suficientment petites, una dependència del tipus  $r^2(t) \propto t^2$  degut al moviment lliure de les molècules: és el règim balístic. A altes temperatures aquest comportament és seguit pel règim difusiu en què  $r^2(t) \propto t$ .

Però per a temperatures suficientment baixes, entre aquests dos comportaments apareix un tercer que a la gràfica 4.12 és perceptible en forma de *plateau* o regió plana: és el règim subdifusiu. Durant aquest interval les molècules es mouen atrapades entre les veïnes, i es difonen principalment dintre de la *cage*. Per a la temperatura més baixa simulada aquesta regió s'extén més enllà de dues dècades temporals.

La relació d'Einstein (3.55) permet obtenir el coeficient de difusió a partir del recorregut quadràtic mitjà. A la taula 4.8 es presenten els resultats obtinguts. En el rang de temperatures en el que és possible la comparació, el coeficient de difusió obtingut és més gran que el reportat experimentalment per a una densitat similar [94, 106, 127]. Respecte la simulació de González *et al.* [77], els nostres resultats també són més grans (concretament un 35% a temperatura ambient), però les diferències poden ser atribuïdes a la menor densitat del nostre sistema líquid. Saiz i col·laboradors [152] reporten per a un sistema d'etanol de la mateixa densitat que el aquí presentat una difusió similar a temperatura ambient. A la temperatura  $T \approx 220 \text{ K}$ , el resultat de [152] resulta ser aproximadament el doble que el reportat a la taula 4.8. Hem de dir no obstant que el rang temporal que fan servir per a la relació d'Einstein és més estret que l'emprat en la nostra simulació.

Els resultats del coeficient de difusió poden ser ajustats en el rang d'altres tem-

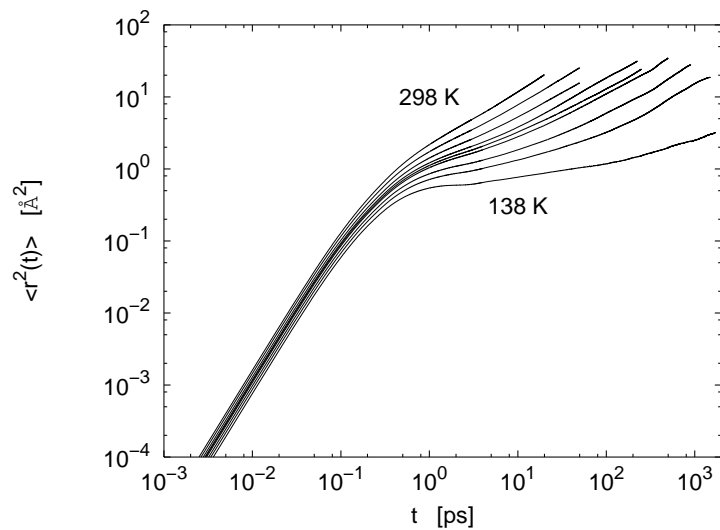


Figura 4.12: Recorregut quadràtic mitjà del COM per a totes les temperatures analitzades d'etanol.

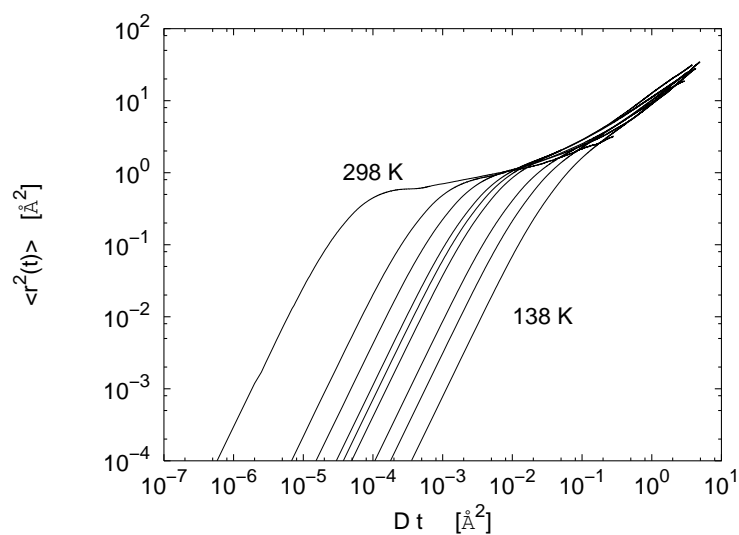


Figura 4.13: Recorregut quadràtic mitjà del COM enfront de  $Dt$  per a totes les temperatures. Hom observa una superposició de corbes cap a una mestra en el règim difusiu.

**Taula 4.8:** Coeficient de difusió  $D$  per a les diferents temperatures estudiades.  $\Omega_o$  és la freqüència d'Einstein, i  $\tau_B$  és el temps d'escala característic de les interaccions binàries.  $\tau_B$  ha estat calculat amb l'aproximació gaussiana de la funció memòria de la FAV (equació (3.64)), mentre que  $\Omega_o$  s'ha obtingut partir de  $K(0)$ . El paràmetre  $D_B$  és el coeficient de difusió del sistema corresponent a les col·lisions binàries segons l'equació (3.66).

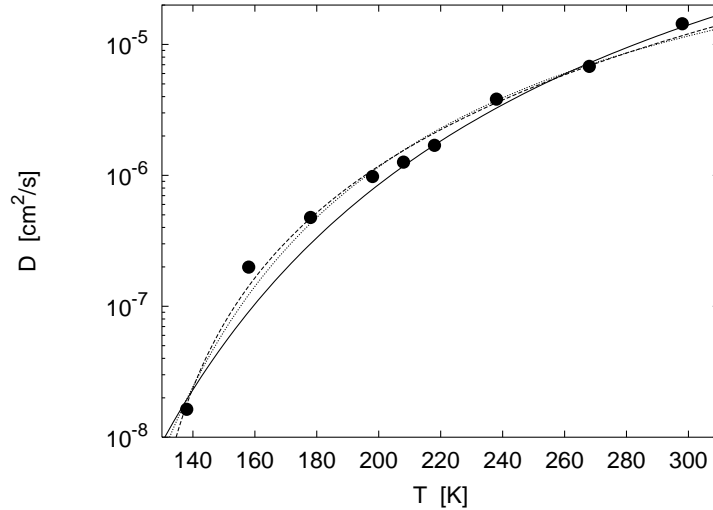
$T$ (K)	$D$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\Omega_o$ (ps <sup>-1</sup> )	$\tau_B$ (ps)	$D_B$ (cm <sup>2</sup> /s)
298	1.434 10 <sup>-5</sup>	18.99	0.0320	5.259 10 <sup>-5</sup>
268	6.803 10 <sup>-6</sup>	19.78	0.0306	4.559 10 <sup>-5</sup>
238	3.826 10 <sup>-6</sup>	20.22	0.0303	3.912 10 <sup>-5</sup>
218	1.698 10 <sup>-6</sup>	20.09	0.0329	3.343 10 <sup>-5</sup>
208	1.262 10 <sup>-6</sup>	20.22	0.0334	3.102 10 <sup>-5</sup>
198	9.800 10 <sup>-7</sup>	20.55	0.0312	3.060 10 <sup>-5</sup>
178	4.768 10 <sup>-7</sup>	20.69	0.0318	2.663 10 <sup>-5</sup>
158	1.992 10 <sup>-7</sup>	20.78	0.0319	2.336 10 <sup>-5</sup>
138	1.634 10 <sup>-8</sup>	20.90	0.0327	1.967 10 <sup>-5</sup>

peratures per una llei d'Arrhenius (1.1). S'obté una energia d'activació  $E_A = 4.84$  kcal/mol, valor similar a l'obtingut a partir de l'ajust sobre la fracció de molècules lliures  $f_o$ . Podríem afirmar que a altes  $T$  la difusió és bàsicament la de les molècules lliures. Però al voltant de  $T_A \approx 200$  K, la corba de la difusió abandona el comportament Arrhenius (figura 4.14), fet que ha estat senyalat com característic en líquids de baix pes molecular i polímers [60]. Brand *et al.* [31], a partir de mesures dielèctriques en etanol sobrefredat, han estimat  $T_A = 170$  K. Per a  $T < T_A$  és la llei empírica de Vogel-Tammann-Fulcher la que proporciona un ajust satisfactori

$$D = D'_o \exp(-B/(T - T_o)). \quad (4.11)$$

Hem trobat  $D'_o = 3.59 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s i  $T_o = 51$  K. Enlloc de fer servir  $B$ , és més avantatjós utilitzar el paràmetre  $B/T_o$  perquè no mostra dependència amb la pressió [106]. Així, de l'ajust a la llei VTF hem trobat  $B/T_o = 16.7$ , similar al valor de 17.2 trobat per Karger *et al.* [106] i que es troba dins del rang de valors que aquest paràmetre té en els alcohols [12].

La teoria *Mode Coupling* prediu que el coeficient de difusió ha de seguir una dependència potencial crítica (equació (2.40)) per a temperatures suficientment properes a  $T_c$ . Un ajust de  $D(T)$  a un funcional d'aquesta forma i amb tres paràmetres lliures confirma aquest fet (veure gràfica 4.14) fins i tot per a altes temperatures, tal com altres simulacions ja han demostrat en líquids amb enllaç d'hidrogen [160].



**Figura 4.14:** Dependència amb la temperatura del coeficient de difusió. La línia contínua representa un ajust a una llei Arrhenius (equació 1.1), la línia discontinua és una llei potencial MCT (equació (2.40)), mentre que la línia de punts representa un ajust a una funció tipus Vogel-Fulcher-Tammann (equació 1.2).

El valor trobat per a  $T_c$  és de 119 K i per a l'exponent difusiu és  $\gamma_D = 2.89$ .

Aprofitant el fet que el coeficient de difusió ens proporciona un temps d'escala, representem  $\langle r^2(t) \rangle$  enfront de  $Dt$ , tal com s'il·lustra a la gràfica 4.13. És visible l'existència d'una corba mestra sobre la que col·lapsen les corbes de les diferents temperatures per a temps que es troben en el règim difusiu. Podem concloure que el principi de superposició temps-temperatura que prediu MCT (introduït a la secció 2.2.3) es compleix per a aquesta funció.

### 4.5.3 Funció memòria de FAV.

La funció memòria  $K(t)$  de  $\psi_{com}(t)$  ha estat calculada a partir de l'equació de Volterra (3.59). Per resoldre-la hem fet servir un esquema d'aproximacions successives. A la gràfica superior de la figura 4.15 presentem els resultats de  $K(t)$  per a tres temperatures. És destacable el comportament oscil·latori, molt probablement relacionat amb l'efecte *cake* mencionat a l'anàlisi de  $\psi_{com}$  (veure secció 4.5.1). Les oscil·lacions augmenten d'amplitud quan el sistema es refreda.

La descomposició de la funció memòria segons les contribucions binària i *mode coupling*, tal com s'indica a la secció 3.2.2 (relació (3.63)), permet calcular el temps mitjà  $\tau_B$  associat a les col·lisions binàries a partir de l'ajust de  $K(t)$  a una funció

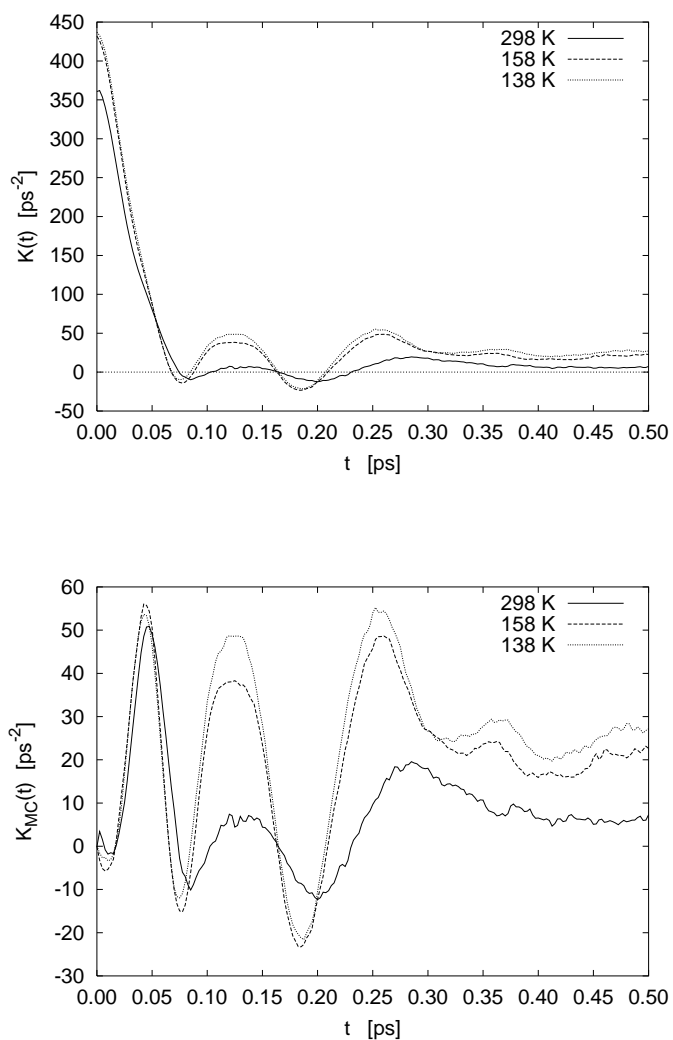


Figura 4.15: Superior: funció memòria  $K(t)$  de  $\psi_{com}(t)$  calculada per integració de l'equació de Volterra (3.59). Inferior: contribució *mode coupling*  $K_{MC}(t) = K(t) - K_B(t)$ , essent  $K_B(t)$  el terme que recull en la funció memòria les interaccions binàries modelat amb (3.64).



gausiana (3.64) quan  $t \rightarrow 0$ . Per a aquests intervals temporals tant petits la correcció *mode coupling* és menyspreable. La freqüència d'Einstein ha estat obtinguda a partir de  $K(0)$ . A la taula 4.8 donem els resultats per a totes les temperatures analitzades, tant de  $\tau_B$  com de  $\Omega_o$ . En refredar el sistema,  $\Omega_o$  augmenta lleugerament, però no  $\tau_B$ , el qual no mostra una clara tendència.

La diferència  $K_{MC}(t) = K(t) - K_B(t)$  filtra el ràpid decaïment inicial i ens informa de la contribució *mode coupling*. A la figura inferior de 4.15 mostrem per a algunes temperatures el terme  $K_{MC}(t)$ . Són visibles les marcades oscil·lacions centrades en tres pics que es fan més acusats a  $T$  baixes. Un perfil molt similar per la component *mode coupling* de la funció memòria de FAV ha estat reportada per a Li líquid a prop del punt crític [33]. Hem de destacar també el fet que la tendència a zero és més lenta quan la temperatura és més baixa per la menor difusió del sistema, segons es desprèn de l'equació (3.62).

A la taula 4.8 reportem els resultats obtinguts per a  $D_B$  segons l'expressió (3.66). S'obté per a  $T = 298$  K que  $D_B$  és quatre vegades més gran que el coeficient de difusió  $D$ . La diferència entre  $D$  i  $D_B$  és fa més gran a mesura que la temperatura del sistema és més baixa, fet indicatiu de que la part col·lectiva té un paper molt important en la dinàmica a baixes  $T$ .

#### 4.5.4 Funció de dispersió incoherent

Mostrarem a continuació els resultats obtinguts en la funció de *scattering* incoherent  $F_s(k, t)$  per al centre de massa, que ha estat definida a la secció 3.2.2. És la generalització de  $S(k)$  en el domini temporal; per tant, descriu les components a l'espai de Fourier de les fluctuacions de densitat. L'anàlisi ha estat efectuada per a tres vectors d'ona:  $k = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ , per al qual el factor d'estructura estàtic  $S_{com}(k)$  és màxim,  $k = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  i  $k = 2.1 \text{ \AA}^{-1}$ .

Per a qualsevol temperatura la funció de correlació decau a zero (veure figura 4.16), cosa que significa que les fluctuacions de densitat originals han desaparegut durant el temps de la simulació i el sistema pot considerar-se en equilibri.

Per a temps suficientment curts,  $F_s(k, t)$  mostra una dependència quadràtica en  $t$ , fet justificat per l'aproximació balística (3.83). Quan la temperatura és alta, aquest règim vibracional és seguit d'un decaïment de la funció fins a zero seguint una exponencial *stretched* que assenyala la relaxació  $\alpha$ . Però per a temperatures intermèdies aquest comportament desapareix, i entre les relaxacions vibracional i  $\alpha$  s'obre a la funció de *scattering* una inflexió que es fa més evident a mesura que la temperatura disminueix fins tornar-se un *plateau*: és la relaxació  $\beta$ . Així doncs, per a temperatures suficientment baixes, la funció d'*scattering* incoherent presenta les dues fases en la relaxació tal com MCT prediu. Els resultats per als diferents vectors d'ona són qualitativament similars. No obstant això, la altura del *plateau* disminueix quan  $k$  augmenta (gràfica 4.16).

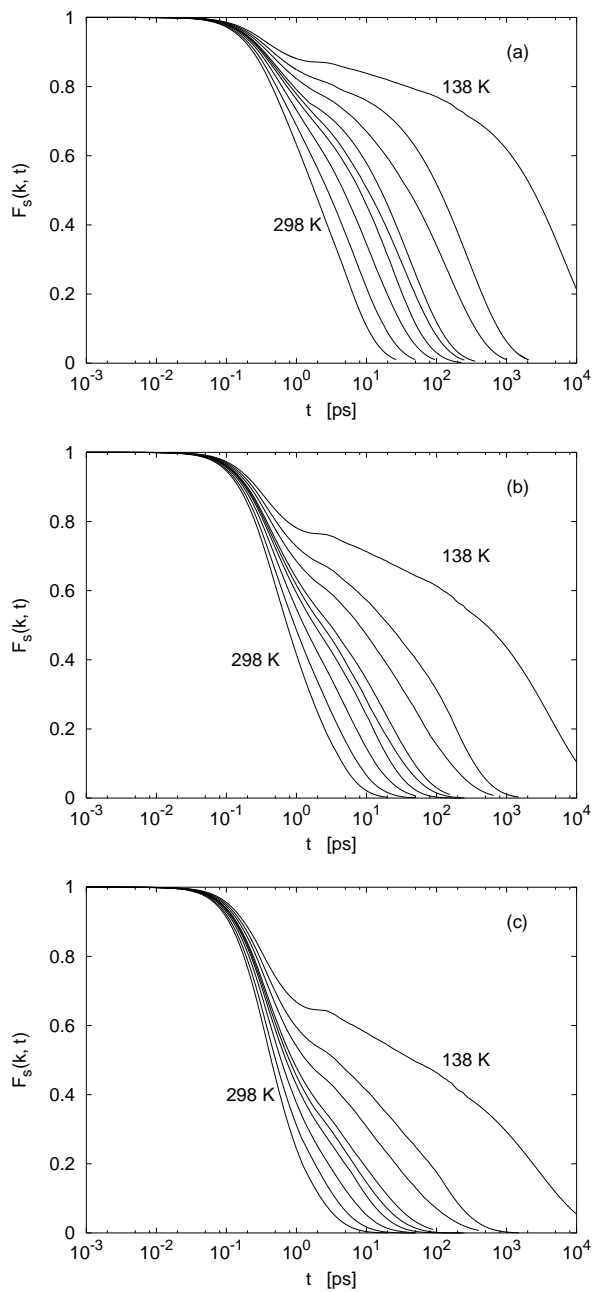


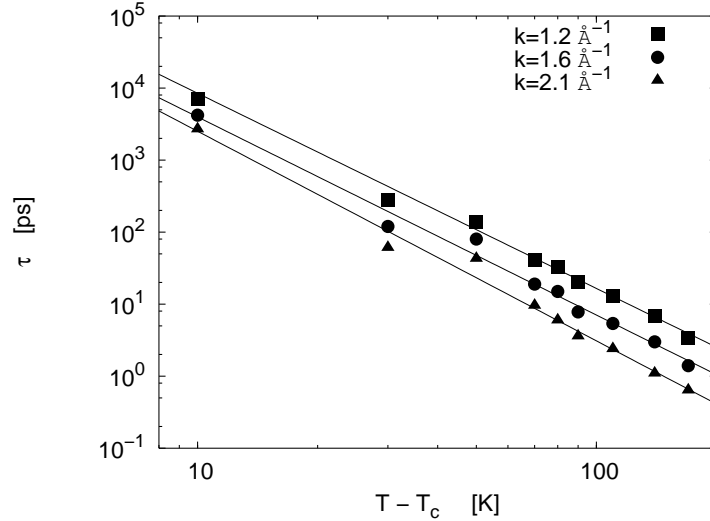
Figura 4.16: Dependència temporal de la funció de dispersió incoherent per a totes les temperatures investigades i per a diferents valors del vector d'ona  $k$ : (a)  $k = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ , (b)  $k = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$  i (c)  $k = 2.1 \text{ \AA}^{-1}$ .

En la regió de relaxació  $\alpha$  és possible ajustar  $F_s(k, t)$  a una exponencial KWW (1.5) amb tres paràmetres lliures. Aquest ajust origina tant pel temps d'escala  $\tau$  com per l'exponent  $\beta$  resultats estadísticament sorollosos i força depenents de l'interval temporal considerat. Per evitar-ho, hem emprat un procediment ja seguit per altres autors [185, 148] que consisteix en obtenir un exponent  $\beta$  mitjà per a cada vector d'ona i qualsevol temperatura. L'exponent  $\beta(k)$  obtingut, i reportat a la taula 4.9, serveix després per ajustar  $F_s(k, t)$  a una funció KWW amb dos paràmetres lliures.

Els valors obtinguts per a  $\tau$  i  $\beta$  es mostren a la taula 4.9. Els primers s'ajusten a una dependència amb la temperatura de tipus MCT (equació (2.39)). Els resultats de  $T_c$  i  $\gamma$  s'exposen a la mateixa taula 4.9. A la figura 4.17 representem  $\log(\tau)$  enfront de  $\log(T - T_c)$ . La linealitat trobada entre aquestes magnituds dóna validesa a MCT ideal i ens assegura la no existència de processos *hopping* en el rang de temperatures estudiat. La temperatura crítica  $T_c$  no presenta dependència amb el vector d'ona, en consonància amb les prediccions de MCT, i la petita diferència d'un grau pot ser deguda a errors estadístics. En canvi, l'exponent  $\gamma$  presenta un lleuger augment amb  $k$ , encara que és difícil afirmar que la causa d'aquest no sigui també purament estadística. De tota manera, altres simulacions de metanol [169] i d'alguns polímers [27, 4] han trobat també un exponent  $\gamma$  lleugerament creixent amb  $k$ , mentre que en  $T_c$  no hi ha una variació ressenyable. Aquest comportament seria contrari a l'esperit

**Taula 4.9:** Temps de relaxació  $\tau$  (en ps) obtingut al ajustar la funció  $F_s(k, t)$  en la regió  $\alpha$  a una funció KWW (equació (1.5)). Aquests temps han estat després ajustats a un funcional crític del tipus  $\tau \propto (T - T_c)^{-\gamma}$ , i els paràmetres calculats es reporten al final de la taula.

$T$ (K)	$F_s(k, t)$		
	$k = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$	$k = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$	$k = 2.1 \text{ \AA}^{-1}$
298	3.4	1.4	0.64
268	6.9	3.0	1.1
238	13	5.4	2.4
218	20	7.8	3.6
208	33	15	6.0
198	41	19	9.6
178	140	80	43
158	280	120	61
138	7000	4200	2700
$\beta$	0.74	0.68	0.62
$T_c$	127	128	128
$\gamma$	2.71	2.75	2.91



**Figura 4.17:** Representació logarítmica del temps de relaxació  $\alpha$  de la funció  $F_s(k, t)$  enfront de  $T - T_c$  per als tres valors de  $k$  analitzats:  $1.2 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $1.6 \text{ \AA}^{-1}$  i  $2.1 \text{ \AA}^{-1}$ . Les línies contínues corresponen a l'ajust a una llei potencial crítica amb exponents  $\gamma = 2.71$ ,  $2.75$  i  $2.91$  respectivament. La temperatura crítica utilitzada és  $T_c = 128 \text{ K}$ .

de MCT.

Analitzem ara la dependència amb  $k$  del temps d'escala de la relaxació  $\alpha$ , començant primer pel comportament a altes temperatures. En aquest cas, per a vectors d'ona  $k \ll 1 \text{ \AA}^{-1}$  és la difusió el principal mecanisme propagador de les fluctuacions de densitat (veure secció 3.2.2), i com en règim difusiu tenim que  $F_s(k, t) = \exp(-Dk^2t)$ , això fa que  $\tau \propto k^{-2}$  [83]. A la gràfica 4.18 representem  $\tau^{-1}$  enfront de  $k$ : una ràpida inspecció, encara que el nombre i rang de  $k$  disponibles és limitat, permet establir que la dependència amb el vector d'ona pot aproximar-se per  $\tau \propto k^{-n}$ . En el cas de  $T = 298 \text{ K}$  hem trobat  $n = 2.9$ . Aquest resultat ens indica que el comportament difusiu  $n = 2$  l'hem de trobar necessàriament per a  $k < 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ . En simulacions de dinàmica molecular de polímers [22, 4] i també experimentalment [147] s'ha trobat  $\tau \propto k^{-3}$ , resultat similar al nostre. En canvi, en el cas de l'aigua s'ha trobat una dependència difusiva  $k^{-2}$  a altes temperatures i en un rang de vectors d'ona al voltant de  $k_{max}$  [160].

Si en  $\tau$  separem la dependència de la temperatura i del vector d'ona de la forma:

$$\tau(T, k) = a(T)k^{-n}, \quad (4.12)$$

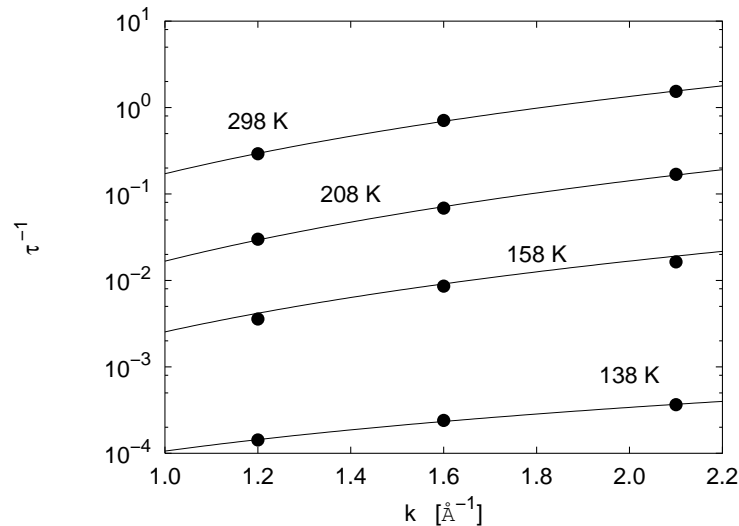
i incloem aquesta relació en l'equació (1.5), trobem que

$$F_s(k, t) \propto \exp\left(-(tk^n)^\beta\right) \quad (4.13)$$

Si suposem correcta l'aproximació gaussiana de la funció d'*scattering* (equació (3.85)), trobem per comparació amb la relació anterior que  $n\beta = 2$ . Aquesta relació proporciona per a  $n = 2.9$  un exponent  $\beta \approx 0.7$ , de manera que recuperem l'exponent de *KWW* en el rang de  $k$  estudiades (veure taula 4.9). S'han realitzat ajustos sobre mesures experimentals en polímers [44] i simulacions DM [185] en les que també s'obté  $\tau \propto k^{-2/\beta}$ . Quan la temperatura baixa, es suavitza la dependència amb el vector d'ona; per exemple per a  $T = 138$  K, trobem  $n = 1.6$ . En aquest cas no té validesa l'aproximació gaussiana  $\tau \propto k^{-2/\beta}$ .

Tot i que la dependència de l'exponent  $\beta$  amb  $k$  està sotmesa a l'aproximació abans comentada,  $\beta$  és decreixent amb l'augment de  $k$ . El resultat és consistent si pensem que per a  $k$  petites, és a dir, per a distàncies difusives a l'espai real, la funció d'*scattering* pot aproximar-se per  $F_s(k, t) = \exp(-Dk^2t)$ , que és una exponencial *KWW* amb  $\beta = 1$ .

Analitzem seguidament amb més cura el perfil de la funció de dispersió en el règim subdifusiu. Per això, recordem que d'acord amb la teoria MCT, l'equació de von Schweidler (2.36) permet desenvolupar per a temperatures properes a  $T_c$  i en el règim de relaxació  $\beta$  qualsevol funció de correlació en sèries de potències de  $t$ .



**Figura 4.18:** Dependència del temps de relaxació  $\alpha$  de la funció de dispersió  $F_s(k, t)$  amb el vector d'ona. En el rang de  $k$  analitzades és correcta l'aproximació  $\tau \propto k^{-n}$  que s'ha representat amb línies contínues. A temperatura ambient  $n = 2.9$ , mentre que per a  $T = 138$  K,  $n = 1.6$ . A temperatures de 208 K i 158 K s'ha trobat  $n = 3.2$  i  $n = 2.6$  respectivament.

Concretament, per a la funció de dispersió *self* la llei de von Schweidler s'escriu com:

$$F_s(k, t) = f_s^c(k) - h_s(k)t^b, \quad (4.14)$$

on  $f_s^c(k)$  és el paràmetre no ergòdic i es correspon amb l'altura del *plateau* de la funció de correlació durant la relaxació  $\beta$ ,  $h_s(k)$  és l'amplitud crítica, i  $b$  l'exponent de von Schweidler, relacionat amb  $\gamma$  i  $\lambda$  mitjançant les equacions (2.37) i (2.41). A la taula 4.10 donem els diferents valors de  $b$  per als tres exponents  $\gamma$  de  $F_s(k, t)$ : malgrat haver trobat diferents  $\gamma$  segons  $k$ , les diferències entre elles són petites i  $b$  no presenta una dependència clara amb  $k$ .

Per aquesta raó treballarem únicament amb el valor  $b = 0.51$  corresponent a  $k_{max}$ . Si representem  $F_s(k, t)$  respecte a  $t^b$ , la part lineal de la funció permetrà delimitar l'interval de validesa de la llei de von Schweidler. Observem (figura 4.19) que és el cas per a  $t^b$  entre 7 i 25, corresponent amb un interval temporal entre els 45 ps i 550 ps aproximadament. Un ajust de  $F_s(k, t)$  a la llei (4.14) dins d'aquesta zona lineal permet fer una estimació del paràmetre no ergòdic, per al que hem trobat  $f_s^c = 0.72$  (per a  $k = k_{max} = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ ).

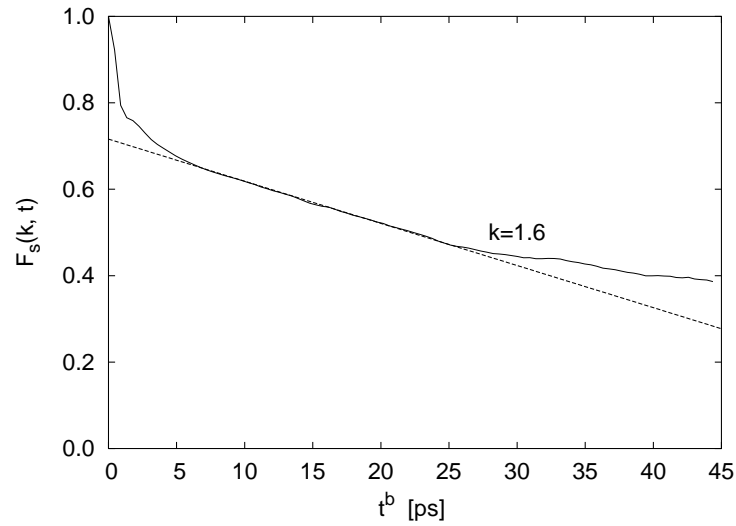
#### 4.5.5 Paràmetre $\alpha_2(t)$ i heterogeneïtats dinàmiques

Hem comentat a la secció anterior que el comportament  $\tau \propto k^{-2/\beta}$  a temperatures altes implica que és correcta una aproximació gaussiana per a  $F_s(k, t)$ . Aquest comportament és vàlid en casos molt particulars, com el de gas ideal o el de sistemes amb dinàmica regida per l'equació de Langevin (2.7). Amb la finalitat de quantificar la desviació del sistema respecte del patró gaussià, hem computat l'anometat paràmetre no gaussià (NGP), definit a l'equació (3.81). A la part esquerra de la figura 4.20 mostrem els resultats de NGP per a totes les temperatures analitzades. Quan  $t \rightarrow 0$ , interval en què la dinàmica és de molècula lliure, llavors  $\alpha_2(t) \rightarrow 0$ . També per a temps suficientment llargs, corresponents al règim difusiu,  $\alpha_2(t) \rightarrow 0$ . A temperatures intermèdies  $\alpha_2(t)$  augmenta i és substancialment diferent de zero en la regió subdifusiva, de la mateixa manera com s'ha trobat en altres simulacions de líquids [160, 34].

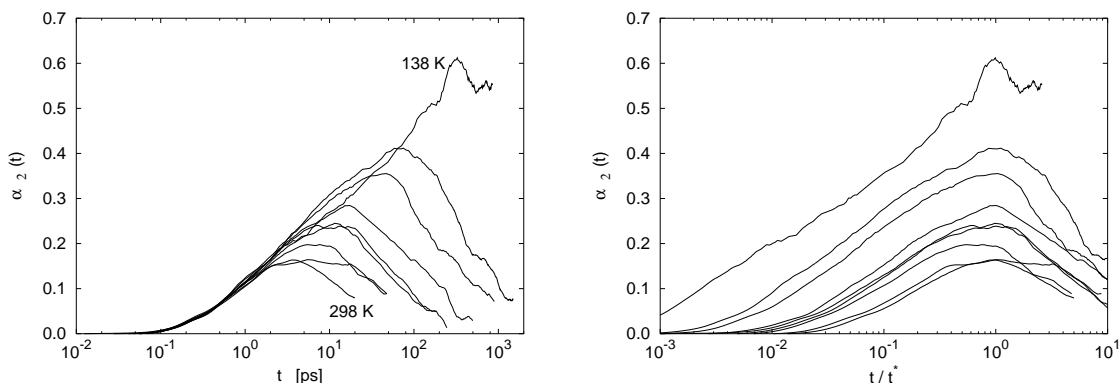
L'instant  $t^*$  per al que  $\alpha_2(t)$  arriba al seu màxim es dona a la taula 4.11. Si situem l'instant de temps  $t^*$  a la corba del recorregut quadràtic mitjà (gràfica 4.12) veiem que cau sobre el final de la relaxació  $\beta$  i el començament de la regió  $\alpha$ . Per aquesta raó  $t^*$  es fa servir com a temps d'escala de la relaxació  $\beta$ . El comportament de  $t^*$  amb la temperatura segueix una llei potencial divergent (2.39), amb  $T_c = 121 \text{ K}$  i exponent  $\gamma = 1.88$ . La diferència d'aquest exponent amb l'obtingut per al coeficient de difusió o per qualsevol de les funcions d'*scattering* és notable (de l'ordre del 35%); en canvi la temperatura crítica no mostra aquesta desviació respecte a la de la difusió i la diferència és explicable per errors estadístics. Si imposem a  $t^*(T)$  la temperatura crítica del temps de relaxació  $\alpha$  ( $T_c = 128 \text{ K}$ ), i fem l'ajust considerant  $\gamma$  paràmetre

**Taula 4.10:** Exponent crític ( $a$ ) i de von Schweidler ( $b$ ) obtinguts amb les equacions (2.37) i (2.41) per als diferents valors de  $\gamma$ .

	$k = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$	$k = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$	$k = 2.1 \text{ \AA}^{-1}$
$\gamma$	2.71	2.75	2.91
$a$	0.29	0.29	0.27
$b$	0.50	0.51	0.46



**Figura 4.19:** Funció de dispersió *self* enfront de  $t^b$  per a  $k = k_{max}$  (línia contínua). La temperatura analitzada és 138 K. La línia discontinua representa l'aproximació de von Schweidler (equació (4.14)) amb un exponent  $b = 0.51$ .



**Figura 4.20:** Esquerra: Paràmetre no gaussià  $\alpha_2(t)$  (definit a l'equació (3.81)) com a funció del temps i per a totes les temperatures estudiades. Dreta:  $\alpha_2(t)$  enfront de  $t/t^*$ , on  $t^*$  és l'instant que maximitza  $\alpha_2(t)$ .

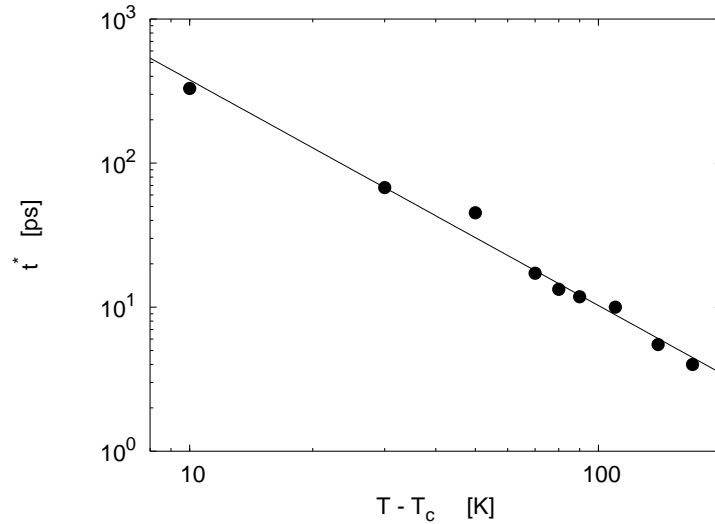
lliure, el valor d'aquest segueix sent molt diferent de l'obtingut a partir del coeficient de difusió i de la funció d'*scattering* (gràfica 4.21), la qual cosa contradiu la tesi de la teoria MCT.

Apareix entre  $t \approx 0.1$  ps i  $t^*$  una corba mestra sobre la que es superposen corbes  $\alpha_2(t)$  de les diferents temperatures. Hem de destacar que aquest fet no té el mateix origen que d'altres superposicions temps-temperatura de funcions de correlació introduïdes com una predicció de MCT, ja que en la gràfica (4.20) no es representa enfront d'un eix temporal escalat mitjançant un temps de relaxació (equació d'escalat 2.38). Quan representem  $\alpha_2(t)$  en funció de  $t/t^*$ , tal com s'il·lustra a la figura dreta de 4.20, totes les corbes presenten un mateix pendent  $\alpha_2(t) \propto t^{0.3}$  per a qualsevol temperatura. Aquesta és una dependència temporal per al NGP menor que la reportada en aigua, on el comportament és del tipus  $t^{0.4}$  [160], o en  $\text{SiO}_2$  per al que s'ha trobat  $t^{0.5}$  [34]. En aquest treball, Caprion i col·laboradors especulen amb la idea que la dependència  $\alpha_2(t) \propto t^{0.5}$  és universal; les nostres dades d'etanol no corroboren aquesta hipòtesi. Per a la regió  $t > t^*$ , hem trobat  $\alpha_2(t) \propto t^{-0.6}$ .

Continuem l'anàlisi del NGP en EtOH estudiant el seu paper en la funció de correlació  $F_s(k, t)$ . Recordem per això les aproximacions  $F_{s,o}(k, t)$  i  $F_{s,2}(k, t)$  de l'expansió de  $F_s(k, t)$  (equacions (3.85) i (3.86)). A la figura 4.22 comparem les dues aproximacions amb les dades tretes de la simulació per als tres vectors d'ona a  $T = 138$  K. S'observa que  $F_{s,o}$  és una aproximació vàlida per a  $k = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ , i que empitjora quan augmenta el vector d'ona, però en tot cas sempre per a temps curts. La següent aproximació  $F_{s,2}$  és correcta per a les tres  $k$  analitzades, almenys en el règim temporal de la relaxació  $\beta$ .

Existeixen varies explicacions sobre l'origen no gaussià de les distribucions de desplaçaments en els líquids. Rahman *et al.* [142] proposen un desenvolupament en

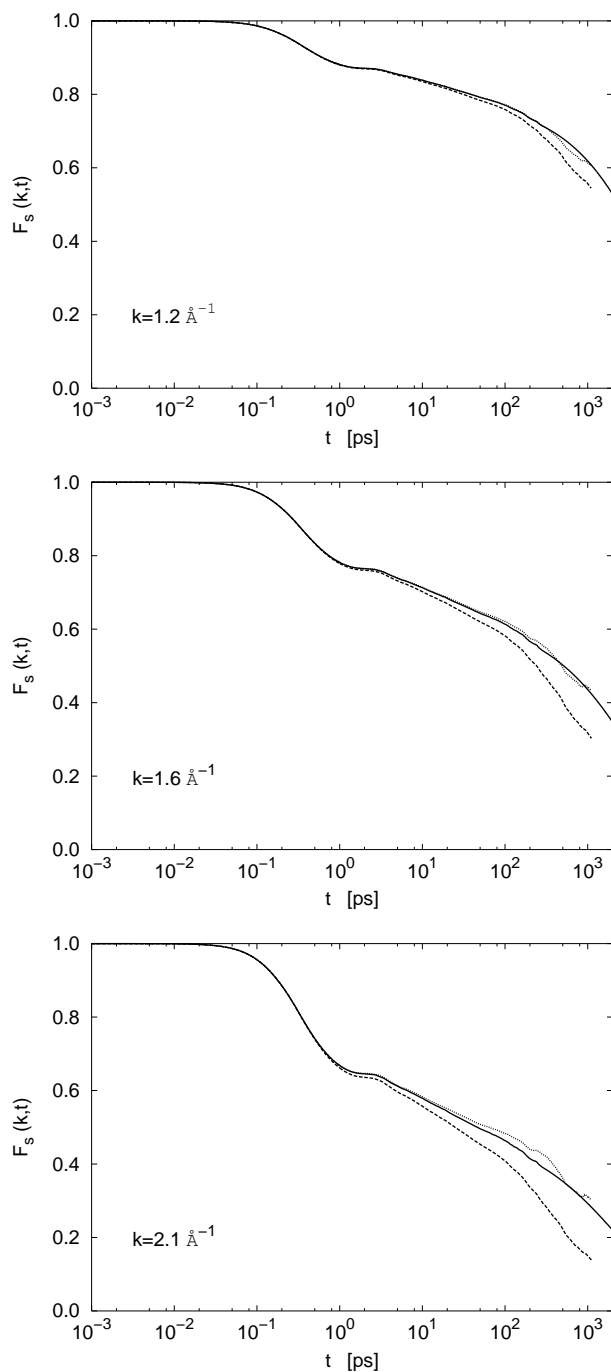




**Figura 4.21:** Dependència amb la temperatura de l'instant  $t^*$  que maximitza el NGP. La línia contínua és una llei potencial  $(T - T_c)^{-\gamma}$  amb  $T_c = 128$  K i  $\gamma = 1.57$ .

sèrie de la funció d'autocorrelació de velocitats de les partícules per a demostrar que termes no harmònics són els causants de les desviacions respecte al comportament gaussià. De tota manera, la FAV té un temps d'escala massa petit com per explicar l'existència de diferències respecte al patró gaussià durant temps d'escala de l'ordre de  $t^*$  en els que  $\alpha_2(t)$  aconsegueix el seu màxim. Odagaki i Hiwatari [135, 136] desenvolupen un model estocàstic amb el que la transició vítria està governada per un paràmetre fenomenològic que permet entendre tal transició com un canvi en la dinàmica des del comportament gaussià cap al no gaussià. Aquest fet permet que  $\alpha_2(t)$  sigui un indicador de la transició vítria. El model permet explicar l'existència d'un pic en NGP a més d'una lenta tendència a zero quan  $t \rightarrow \infty$ . Hurley i Harrowell [96] proposen un model sobre un líquid 2D en el qual el moviment de les molècules és a l'atzar, però amb un coeficient de difusió local que pot fluctuar amb el temps. El model, anomenat model de mobilitats fluctuants, permet explicar tant un màxim en NGP, com una tendència a zero amb un perfil  $\alpha_2(t) \propto t^{-1}$ . L'aportació més clara del model de Hurley i Harrowell és que fa una connexió entre la desviació del comportament gaussià del líquid i l'existència de heterogeneïtats dinàmiques.

Seguint l'anàlisi de Hurley i Harrowell, mostrarem una connexió entre  $\alpha_2(t)$  i l'heterogeneïtat dinàmica del sistema. Per fer-ho farem servir el model dels dos estats [9, 40], que divideix el sistema total en dos subsistemes de diferent mobilitat per als quals és vàlid tant SE com SED (equacions (1.6) i (1.7) respectivament). El subsistema ràpid conté una fracció  $f_f$  de les molècules del sistema total, una difusió



**Figura 4.22:** Comparació entre  $F_s(k, t)$  (línia contínua) i les primeres aproximacions de la seva expansió per a  $T = 138$  K. La línia discontinua representa  $F_{s,o}(k, t)$  que és l'aproximació gaussiana de  $F_s(k, t)$  (equació (3.85)), mentre que la línia de punts és  $F_{s,2}(k, t)$ , la primera aproximació en la que apareix la correcció no gaussiana  $\alpha_2(t)$  (equació (3.86)).

$D_f$  i un temps de relaxació  $\tau_f$ . La fracció  $1 - f_f$  de subsistema lent està caracteritzada per tenir una difusió  $D_s$  i una escala temporal de relaxació  $\tau_s$ . Evidentment  $D_f \gg D_s$  i  $\tau_f \ll \tau_s$ . El coeficient de difusió  $D$  del sistema total resulta ser:

$$D = f_f D_f + (1 - f_f) D_s \quad (4.15)$$

$$D \approx f_f D_f. \quad (4.16)$$

Pel que fa al temps de relaxació del sistema  $\tau$ , tenim que

$$\tau = f_f \tau_f + (1 - f_f) \tau_s \quad (4.17)$$

$$\tau \approx (1 - f_f) \tau_s. \quad (4.18)$$

Si  $f_f = 1/2$ , aleshores  $D \approx D_f/2$  i  $\tau \approx \tau_s/2$ . Una diferent dependència amb la temperatura de  $(D_f, \tau_f)$  i  $(D_s, \tau_s)$  explica tant la ruptura de SE com de SED per al sistema global. Així, mentre que el subsistema de molècules més lentes governa els temps de relaxació del sistema, els mecanismes de transport, com la difusió, són dominats per les molècules de gran mobilitat.

Com el que volem és relacionar heterogeneïtat dinàmica i desviament del comportament gaussià, farem servir  $t^*$  per definir l'interval de monitorització de mobilitat. Etiquetarem una molècula com a ràpida quan el seu desplaçament durant l'interval  $[0, t^*]$  sigui superior a una distància de tall  $d^*$  definida com

$$d^* = (\langle r^2(t^*) \rangle)^{1/2}. \quad (4.19)$$

La fracció de molècules ràpides en  $t^*$ ,  $f_f(t^*)$ , pot calcular-se integrant la funció *self* de van Hove en  $t^*$ :

$$f_f(t^*) = \int_{d^*}^{\infty} 4\pi r^2 G_s(r, t^*) dr. \quad (4.20)$$

Anem a calcular-la utilitzant l'aproximació gaussiana de la funció de van Hove (equació (3.78)). Fent una integració per parts s'obté

$$\begin{aligned} f_{f,o}(t^*) &= \int_{d^*}^{\infty} 4\pi r^2 G_{s,o}(r, t^*) dr \\ &= 4\pi \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \left[ \frac{e^{-3/2}}{3} + \frac{\sqrt{6\pi}}{18} \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{6}}{2}\right) \right] \approx 0.392 \end{aligned} \quad (4.21)$$

on  $\operatorname{erfc}()$  és la funció complementària d'error. Llavors, qualsevol separació de  $f_f(t^*)$  respecte d'aquest nombre  $f_{f,o}(t^*)$  ens indica una desviació del comportament gaussià. A la taula 4.11 mostrem el resultat obtingut mitjançant (4.20) per a les diverses temperatures analitzades de la fracció de molècules. A temperatura ambient s'observa una desviació de la fracció de molècules ràpides de l'ordre del 12% respecte al valor gaussià. Aquesta diferència augmenta quan la temperatura disminueix i arriba

a ser un 30% més petita que  $f_{f,o}(t^*)$  quan  $T = 138$  K. Per a un mateix coeficient de difusió  $D$  i tenint present la relació (4.16) per a un sistema dual, una menor fracció de molècules ràpides implica una més gran constant de difusió  $D_f$ , i per tant, una major dispersió de velocitats i un sistema més heterogeni.

A continuació trobarem una relació analítica entre  $\alpha_2(t^*)$  i  $f_f(t^*)$  a partir del desenvolupament de Rahman de la funció *self* de van Hove (veure la secció 3.2.2). En efecte, si a la relació (3.79) prenem només els dos primers termes, i calculem amb aquesta expressió de  $G_s(r, t^*)$  la fracció de molècules més ràpides segons (4.20), arribem a

$$f_f(t^*) = f_{f,o}(t^*) + \frac{\pi\alpha_2(t^*)}{12} \int_{d^*}^{\infty} r^2 G_{s,o}(r, t^*) He_6\left(\frac{\sqrt{3}r}{d^*}\right) dr. \quad (4.22)$$

Les diferents integrals que apareixen a la relació anterior quan desenvolupem el polinomi  $He_6(x)$  són totes elles integrables per parts, obtenint-se

$$f_f(t^*) = f_{f,o}(t^*) - 0.193\alpha_2(t^*), \quad (4.23)$$

que representa una dependència lineal entre el paràmetre  $\alpha_2(t^*)$  i la fracció de molècules ràpides. Un ajust lineal dels valors  $(\alpha_2(t^*), f_f(t^*))$  obtinguts de la simulació (taula 4.11) proporciona un pendent de -0.15.

### 4.5.6 Dinàmica de reorientació

Amb la finalitat d'analitzar la dinàmica de reorientació de les molècules d'etanol hem avaluat les funcions de correlació  $C_1(t)$  i  $C_2(t)$  definides amb l'equació (3.92).

**Taula 4.11:** Temps  $t^*$  que maximitza el NGP i valor màxim d'aquest.  $f_f(t)$  és la fracció de molècules ràpides definides amb l'equació (4.20). S'observa una dependència lineal entre  $f_f(t^*)$  i  $\alpha_2(t^*)$ .

$T$ (K)	$t^*$ (ps)	$\alpha_2(t^*)$	$f_f(t^*)$
298	3.99	0.163	0.346
268	5.45	0.164	0.339
238	10.05	0.195	0.337
218	11.75	0.245	0.327
208	13.30	0.239	0.329
198	17.20	0.285	0.313
178	45.18	0.357	0.310
158	67.60	0.414	0.304
138	330.0	0.612	0.275

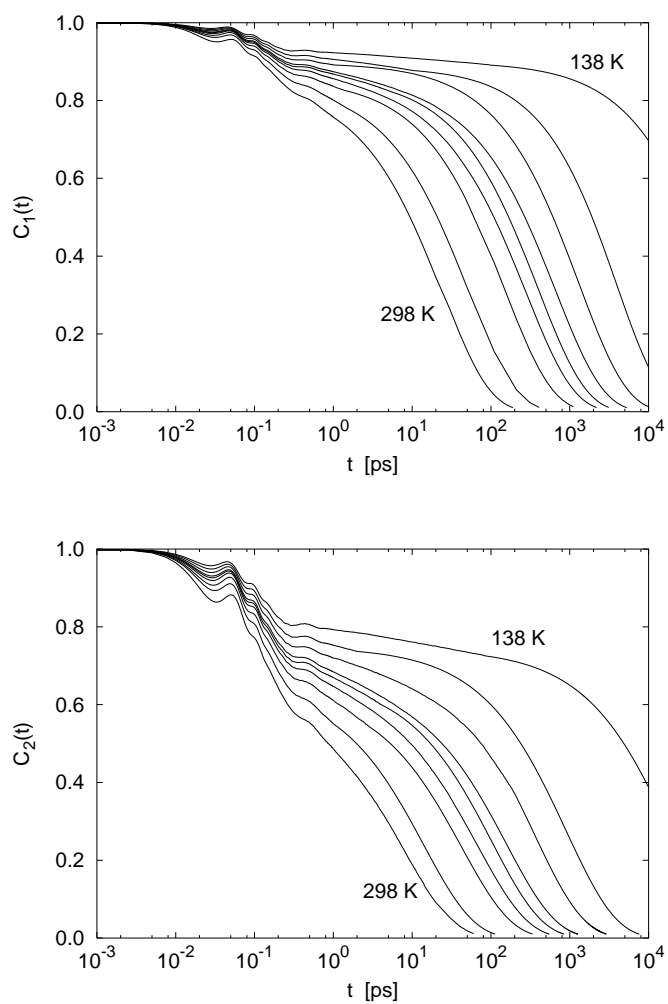


Figura 4.23: Funcions de correlació de reorientació  $C_1(t)$  i  $C_2(t)$  per a totes les temperatures investigades.

L'elecció del vector orientació no és crítica, i bé el vector moment dipolar, bé el vector O–H o el C–O, encara que proporcionen temps de relaxació una mica diferents, presenten una dependència similar amb la temperatura, tal com s'ha observat en estudis de metanol [169, 120] i etanol [152, 77]. En el nostre treball analitzarem la reorientació molecular utilitzant el vector moment dipolar molecular. Les funcions obtingudes són representades a la figura 4.23. L'evolució temporal i la dependència amb la temperatura de totes dues funcions és similar: per a un temps d'escala molt curt,  $C_l(t)$  té un decaïment que acaba abans que el de la funció de correlació de translació  $F_s(k, t)$ . En aquest interval és visible un comportament oscil·latori que ha estat obtingut en d'altres líquids associats, i que es relaciona amb el moviment de libració de molècules individuals dintre de la cadena de molècules [160]. El període d'aquestes oscil·lacions no està gaire influenciat per la temperatura i es troba al voltant dels 0.06 ps, valor aquest igual al període de l'oscil·lació de la funció d'autocorrelació de velocitats de l'àtom d'hidrogen.

Per a escales de temps intermèdies i llargues,  $C_l(t)$  mostra un perfil amb una relaxació en dues etapes com l'obtingut per a  $F_s(k, t)$ . Des del punt de vista MCT ideal el resultat no és trivial, ja que aquesta teoria està desenvolupada per a líquids simples sense rotació i les seves prediccions estan fetes per a funcions de correlació acoblades a les fluctuacions de densitat. Això ens indica un acoblament entre la dinàmica de translació, representada per  $F_s(k, t)$ , i la dinàmica de rotació, a la qual s'associa la funció  $C_l(t)$ . La connexió rotació – translació és raonable si pensem en l'alta direccionalitat de l'enllaç per pont d'hidrogen. Si la base de la ralentització dinàmica és l'existència de *cages* (relaxació  $\beta$ ), la posterior ruptura i formació de noves estructures (relaxació  $\alpha$ ) implica la ruptura de l'enllaç i un canvi d'orientació de les molècules.

La regió temporal corresponent a la relaxació  $\alpha$  de les funcions  $C_l(t)$ , pot ajustar-se a una llei KWW. Hem fet servir el mateix procediment que amb  $F_s(k, t)$  per disminuir el soroll estadístic en l'ajust de  $C_l(t)$  a corbes KWW (veure secció 4.5.4), tot considerant un exponent  $\beta(l)$  independent de  $T$ . Els valors de  $\beta$  es reporten a la taula 4.12.

Pel que fa al temps de relaxació de reorientació, aquest és major que el de la dinàmica de translació del COM per a distàncies de l'ordre de  $2\pi/k_{max}$  Å, fenomen que també ha estat observat en d'altres líquids associats com aigua [160], metanol [169] o OTP [119]. Els valors de  $\tau_l$  són similars als referenciats en la simulació de Saiz *et al.* [152], però més petits que els proporcionats en la simulació de González i col·laboradors en [77]. Dades experimentals disponibles per al temps de correlació del vector orientació O–H (que a temperatura ambient són un 10% més grans que els corresponents al vector moment dipolar [152]) són més grans que els obtinguts en la nostra simulació: per a  $T = 298$  K hi ha una diferència d'un 30% en  $\tau_1$  i d'un 56% per a  $\tau_2$  [121].

Els temps de relaxació del moviment de reorientació  $\tau_l$  han estat ajustats a la llei

**Taula 4.12:** Temps de relaxació  $\tau_1$  i  $\tau_2$  de les funcions de correlació de reorientació  $C_1(t)$  i  $C_2(t)$  respectivament, obtinguts a partir de l'ajust a un funcional tipus KWW (equació 1.5). Aquests temps han estat ajustats a una llei crítica  $\tau_i \propto (T - T_c)^{-\gamma}$ , i els paràmetres MCT calculats es mostren al final de la taula.

$T$ (K)	$\tau_1$ (ps)	$\tau_2$ (ps)
298	23	7.9
268	52	14
238	150	42
218	280	69
208	390	100
198	660	160
178	1300	350
158	3900	900
138	68000	19000
$\beta$	0.71	0.69
$T_c$	116	122
$\gamma$	3.60	3.14

crítica proposada per MCT; els resultats per a  $T_c$  i  $\gamma$  es presenten a la taula 4.12. La màxima discrepància entre les  $T_c$  obtingudes per a les diferents funcions de correlació no arriba al 10%, i, tenint en compte els errors estadístics, podem concloure que la independència de  $T_c$  respecte a la funció de correlació, tal com prediu MCT, és consistent amb els nostres resultats. L'existència d'una única temperatura crítica és una prova més de la connexió entre les dinàmiques de translació i de reorientació en el règim difusiu. D'altra part veiem que  $\tau_1/\tau_2 \approx 3$  per a qualsevol temperatura, fet que a la secció 3.2.2 va ser interpretat com característic d'una reorientació difusiva.

#### 4.5.7 Anàlisi de la relaxació $\beta$

Hem calculat la funció *self* de van Hove  $G_s(r, t)$  per al centre de massa, definida a la secció 3.2.2, i de la que presentem resultats a la figura 4.24 per a diverses temperatures. A la gràfica es representa multiplicada pel factor  $4\pi r^2$  introduït per la isotropia del sistema. En el cas d'alta  $T$  i temps curts, la funció de van Hove presenta la distribució gaussiana característica del règim balístic (3.74). Per a intervals temporals molt més grans que el temps d'escala del règim de molècula lliure  $G_s(r, t)$  és també una gaussiana que respon a una equació del tipus de (3.75) perquè la dinàmica és difusiva. Per a temperatures intermèdies és visible la ralentització del

sistema. Aquest efecte és més notori a la temperatura de 138 K, per a la que hem representat diverses funcions de van Hove dins de l'interval  $51 < t < 110$  ps. Durant aquest període no hi ha desplaçament del màxim de  $G_s(r, t)$ . El rang temporal en el que succeeix la superposició de corbes pot ampliar-se, i per exemple s'observa una petita diferència entre les funcions per a  $t = 29$  ps i  $t = 51$  ps. Aquesta superposició és un signe de la relaxació  $\beta$  de les molècules. Durant aquest interval de temps el desplaçament molecular està restringit a distàncies curtes.

A la figura 4.25 fem un 'zoom' de la finestra temporal  $51 < t < 110$  ps per a  $T = 138$  K, i observem que les diferents funcions de van Hove prenen un mateix valor per a  $r = 0.90$  Å. Aquesta distància pot ser associada a l'amplada de la *cage* i el seu valor coincideix amb l'altura del *plateau* que presenta el recorregut quadràtic mitjà  $\langle r^2(t) \rangle$  (veure gràfica 4.12).

L'existència d'aquest punt comú per a diverses corbes temporals està relacionat amb el principi de factorització comentat a la secció 2.2.3. Si a l'equació (2.32) fem  $\Phi_x(t) = 4\pi r^2 G_s(r, t)$ , llavors:

$$4\pi r^2 G_s(r, t) = F_s(r) + H_s(r)G(t), \quad (4.24)$$

on  $F_s(r)$  i  $H_s(r)$  són el paràmetre no ergòdic i l'amplitud crítica respectivament. Si existeix un valor de  $r$  per al qual  $H_s(r) = 0$ , llavors  $G_s(r, t)$  no depèn de  $t$  per a aquest  $r$ . Això és el que succeeix quan  $r = 0.90$  Å.

No s'observa a cap temperatura l'existència d'un segon pic en  $G_s(r, t)$  com el que es reporta en simulacions de líquids atòmics [113, 20, 180]. La presència d'aquest pic en líquids simples sobrefredats és un signe dels moviments de 'salt' col·lectius de partícules (*hopping*). En el cas d'etanol, sistema format per molècules associades amb un fort enllaç, sembla raonable la poca importància d'aquest procés, cosa que justifica la bona correspondència de resultats amb les prediccions de la versió idealitzada de MCT.

Amb la finalitat de fer un test del teorema de factorització en la funció de van Hove (4.24) seguirem el mateix procediment que a la referència [165]. És suficient prendre dos instants temporals  $t$  i  $t'$  en la finestra de la relaxació  $\beta$  i una distància  $r'$  arbitrària, de manera que amb (4.24) s'arriba a:

$$\frac{H_s(r)}{H_s(r')} = \frac{4\pi r^2 G_s(r, t) - 4\pi r^2 G_s(r, t')}{4\pi r'^2 G_s(r', t) - 4\pi r'^2 G_s(r', t')}. \quad (4.25)$$

Si es satisfà la factorització (4.24), llavors diferents  $H_s(r)/H_s(r')$  obtingudes amb (4.25) han de ser independents de  $t$ . Això és el que s'il·lustra a la figura 4.26 per a una temperatura de 138 K,  $r' = 0.64$  Å,  $t' = 150$  ps i  $30 < t < 100$  ps. L'elecció dels paràmetres  $r'$  i  $t'$  no és crítica, i diferents valors produeixen corbes anàlogues. El comportament de  $H_s(r)/H_s(r')$  en etanol és similar al trobat en polímers [3], barreja Lennard-Jones [113] o esferes dures [62]. La variació espacial de  $H_s(r)/H_s(r')$



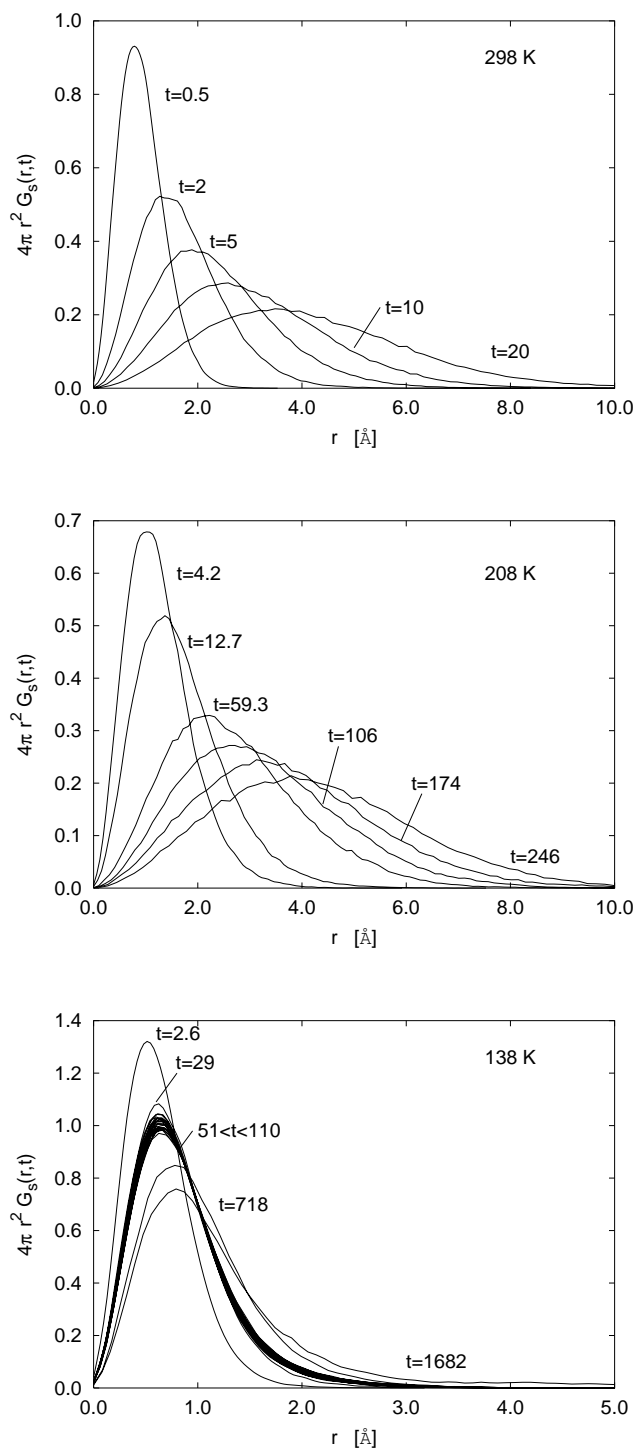
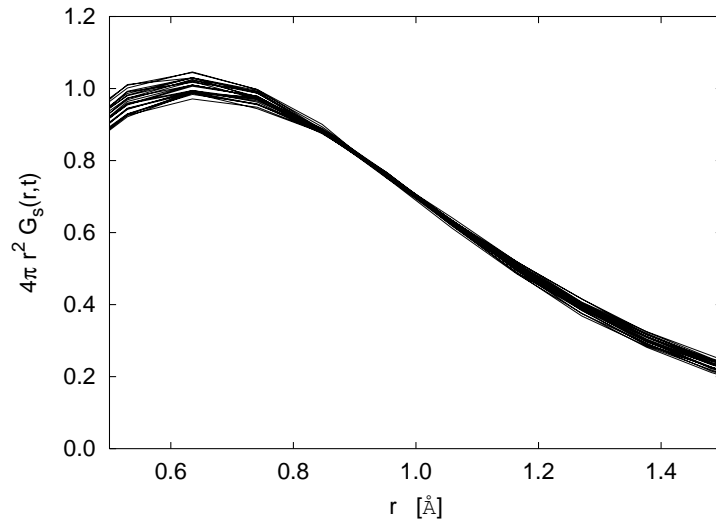


Figura 4.24:  $G_s(r, t)$  del centre de massa per a diferents instants temporals i temperatures 298 K, 208 K i 138 K.

proporciona informació sobre l'escala de longitud de la relaxació  $\beta$ . En aquest sentit, la funció amplitud crítica decau ràpidament, de manera que al voltant dels 4 Å, aproximadament el radi molecular, la funció és nul·la. És interessant fer notar que  $H_s(r)$  es fa zero a  $r_c = 0.95$  Å: aquesta és la distància abans referenciada com amplitud de la *cage* en la que es tallen diferents  $G_s(r, t)$ . Aquest radi de localització fa que  $r_c \approx 0.24r_1$ , amb  $r_1$  el radi molecular, més del doble del criteri de Lindemann per a cristalls segons el qual una molècula es mou de la seva posició d'equilibri un 10% del seu radi. Raons per a la diferència són que a la temperatura analitzada el sistema es troba en fase líquida i encara té mobilitat, a més que la disposició en cadena de l'etanol permet que les molècules vibrin amb certa amplitud.

Una aproximació raonable per avaluar la funció amplitud crítica és considerar un comportament gaussià com el descrit en (3.78) per a la funció de van Hove dins l'equació (4.25). La justificació la podem trobar en el fet que la dinàmica gaussiana és una aproximació vàlida per a distàncies  $r \leq \frac{2\pi}{k_{max}} \approx 4.0$  Å (veure secció 4.5.5), que correspon al rang de valors per als quals  $H_s(r)/H_s(r')$  és diferent de zero. Procedint d'aquesta manera,  $H_{s,o}(r)/H_{s,o}(r')$  proporciona una descripció correcta de la funció amplitud. El seu perfil és qualitativament similar al de  $H_s(r)/H_s(r')$ , tal com mostrem a la figura 4.26 per a un únic instant temporal  $t = 30$  ps.

El teorema de factorització també pot aplicar-se a la funció de dispersió incohe-



**Figura 4.25:** Diverses funcions de van Hove  $G_s(r, t)$  durant l'interval temporal  $51 < t < 110$  ps i per a  $T = 138$  K. S'observa una intersecció de corbes a la mateixa altura per a  $r = 0.90$  Å.

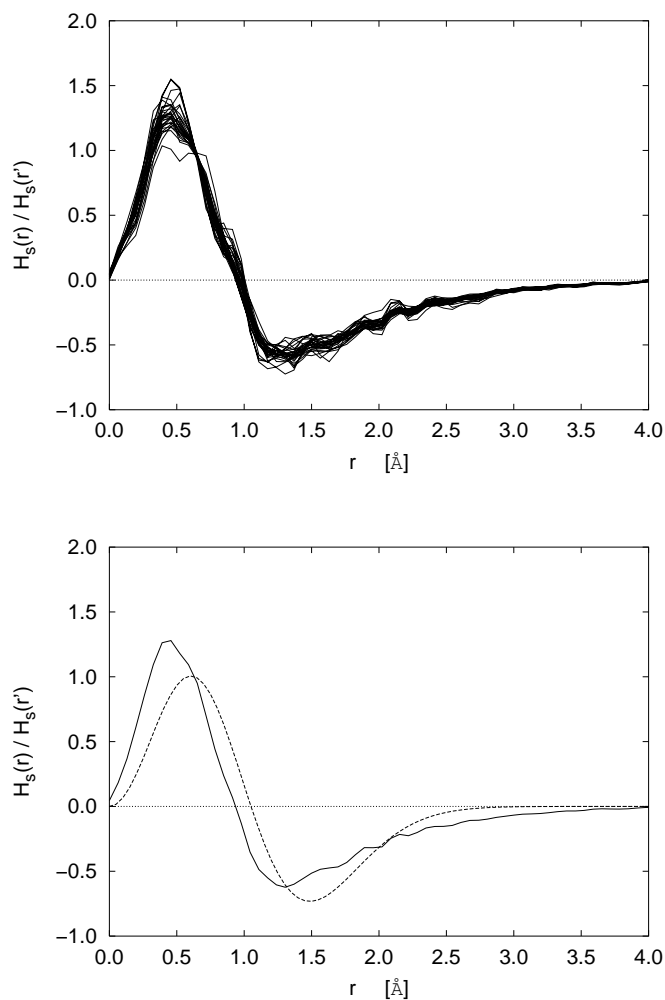


Figura 4.26: Superior: Amplitud crítica normalitzada  $H_s(r)/H_s(r')$  definida a l'equació (4.25) per a  $T = 138$  K,  $r' = 0.64$  Å,  $t' = 150$  ps i en la finestra temporal  $30 < t < 100$  ps. Inferior: Comparació entre  $H_s(r)/H_s(r')$  obtinguda de simulació en condicions anteriors (línia contínua) i l'obtinguda considerant l'aproximació gaussiana per a  $G_s(r, t)$  en (4.25) (línia discontinua) per a  $t = 30$  ps.

rent  $F_s(k, t)$ . En aquest cas  $\Phi_x(t) = F_s(k, t)$ , i trobem que

$$F_s(k, t) = f_s^c(k) + h_s(k)G(t), \quad (4.26)$$

on ara, el paràmetre no ergòdic  $f_s^c$  és l'altura del *plateau* de la funció de dispersió i s'anomena de Lamb-Mössbauer. Procedint de la mateixa manera que a (4.25) s'arriba a l'expressió:

$$\frac{h_s(k)}{h_s(k')} = \frac{F_s(k, t) - F_s(k, t')}{F_s(k', t) - F_s(k', t')}. \quad (4.27)$$

El problema que es planteja és que amb les dades de les simulacions el quocient  $h_s(k)/h_s(k')$  només pot calcular-se per a tres vectors d'ona. Ara bé, dels resultats d'altres autors [22, 3] i del fet que l'aproximació gaussiana de  $F_s(k, t)$  és vàlida per a  $k \leq k_{max}$ , és legítim pensar que l'aproximació  $F_{s,o}(k, t)$  ha de reproduir resultats raonables almenys fins a  $k_{max}$ . De tota manera, disposem d'una aproximació d'ordre superior per a la funció de dispersió, concretament  $F_{s,2}(k, t)$  (equació (3.86)), que per a la temperatura de 138 K i  $k \leq 2.1 \text{ \AA}^{-1}$  ens assegura una convergència cap a  $F_s(k, t)$  en el règim subdifusiu, tal com hem comprovat a la secció 4.5.5. D'aquesta manera, amb  $k' = k_{max}$  i per aquestes condicions, l'equació (4.27) es transforma en:

$$\frac{h_s(k)}{h_s(k_{max})} = \frac{F_{s,2}(k, t) - F_{s,2}(k, t')}{F_{s,2}(k_{max}, t) - F_{s,2}(k_{max}, t')}. \quad (4.28)$$

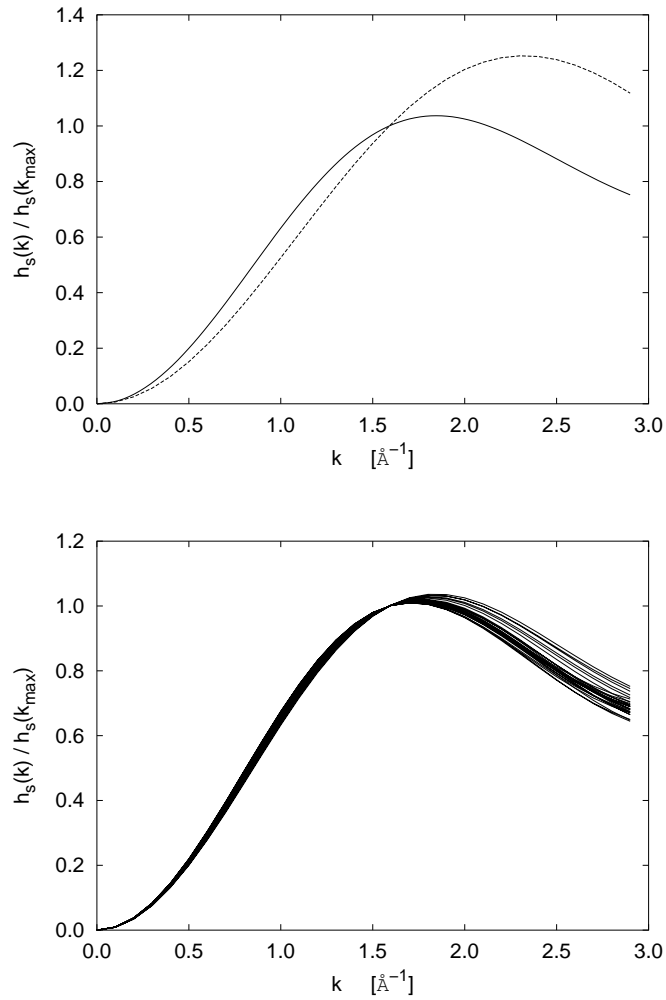
En la part superior de la figura 4.27 comparem per a l'instant temporal  $t = 30$  ps l'amplitud normalitzada obtinguda amb la substitució de la funció de dispersió *self* segons les aproximacions  $F_{s,o}(k, t)$  i  $F_{s,2}(k, t)$ . Fins a  $k_{max}$  les dues aproximacions reproduïxen un resultat similar.

En la part inferior de la figura 4.27 il·lustrem els resultats de l'aproximació (4.28) en el rang temporal  $30 < t < 100$  ps i  $t' = 150$  ps, de manera que sigui visible la superposició de corbes. Els perfils de les funcions no es veuen alterats amb l'elecció de diferents  $t'$  o  $k'$ . Des d'un punt vista qualitatiu i per al rang de vectors d'ona estudiats, l'amplitud crítica normalitzada en EtOH sobrefredat presenta un patró similar al d'estudis teòrics d'esferes dures [64], o simulacions de dinàmica molecular tant per a esferes dures com per a líquid LJ, molècules diatòmiques o polímers [63, 113, 104, 22]. És de destacar la presència d'un màxim per a un vector d'ona major que el corresponent al màxim de  $S_{com}(k)$ , fet aquest ja observat també en d'altres anàlisis.

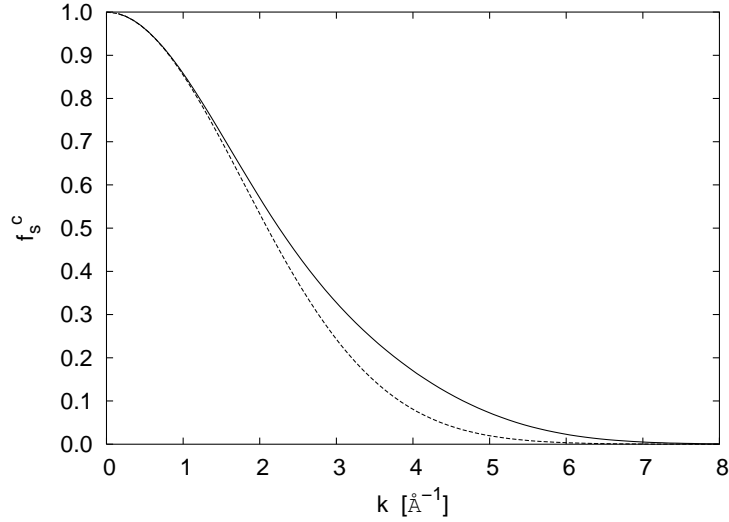
Ja hem comprovat doncs que el teorema de factorització espai-temps és aplicable en el rang temporal determinat per la relaxació  $\beta$ . Seleccionem dos vectors d'ona  $k' < k$ ,  $k' \neq 0$ , i escrivim per al vector d'ona  $k'$  a l'instant  $t$  la factorització de la següent manera:

$$F_s(k', t) - f_s^c(k') = h_s(k')G(t). \quad (4.29)$$

Fent el mateix amb  $k$  i calculant el quocient d'ambdues expressions s'arriba a



**Figura 4.27:** Superior: Comparació entre l'amplitud normalitzada  $h_s(k)/h_s(k_{max})$  aproximant la funció de dispersió *self* amb  $F_{s,2}(k,t)$  (línia contínua) i amb  $F_{s,o}(k,t)$  (línia discontinua). Inferior: Amplitud crítica normalitzada definida a l'equació (4.28) per a  $T = 138$  K,  $t' = 150$  ps i en la finestra temporal  $30 < t < 100$  ps.



**Figura 4.28:** Paràmetre de Lamb-Mössbauer a la temperatura de 138 K obtingut amb l'equació (4.31) i l'aproximació  $F_{s,2}(k, t)$  per a la funció de dispersió (línia contínua) en els instants  $t = 30$  ps i  $t' = 150$  ps. Per a comparació hem inclòs el paràmetre no ergòdic segons l'aproximació gaussiana  $F_{s,o}(k, t)$  (línia discontinua).

$$\frac{F_s(k', t) - f_s^c(k')}{F_s(k, t) - f_s^c(k)} = \frac{h_s(k')}{h_s(k)}, \quad (4.30)$$

i aïllant el factor de Lamb-Mössbauer en  $k'$ , obtenim

$$f_s^c(k') = F_s(k', t) - \frac{F_s(k, t) - f_s^c(k)}{h_s(k)/h_s(k')}. \quad (4.31)$$

Si com valor inicial del paràmetre no ergòdic prenem la seva definició  $f_s^c(k=0) = 1$ , aleshores (4.31) permet el càlcul iteratiu de  $f_s^c(k')$  per a diferents  $k' = k + \Delta k$ , tenint present (4.27).

Si a l'equació (4.31) fem servir la segona aproximació  $F_{s,2}(k, t)$  per al càlcul de la funció de dispersió obtindrem una millor aproximació per a  $f_s^c$  que si utilitzem  $F_{s,o}(k, t)$ . No obstant, hom ha demostrat tant en estudis teòrics com en simulacions, que l'aproximació gaussiana és una descripció raonable per al factor de Lamb-Mössbauer  $f_s^c$  en una finestra de  $k$  molt més ampla que en el cas de l'amplitud crítica, i que arriba fins a valors de  $k$  per als quals  $f_s^c \approx 0$  [63, 64, 22, 114]. En el nostre cas vol dir que  $f_s^c(k)$  no ha de ser excessivament dependent de l'aproximació escollida per a  $F_s(k, t)$ . Això és el que hem representat en la gràfica 4.28 per a la temperatura de 138 K i instants temporals  $t = 30$  ps i  $t' = 150$  ps, on efectivament, el perfil obtingut

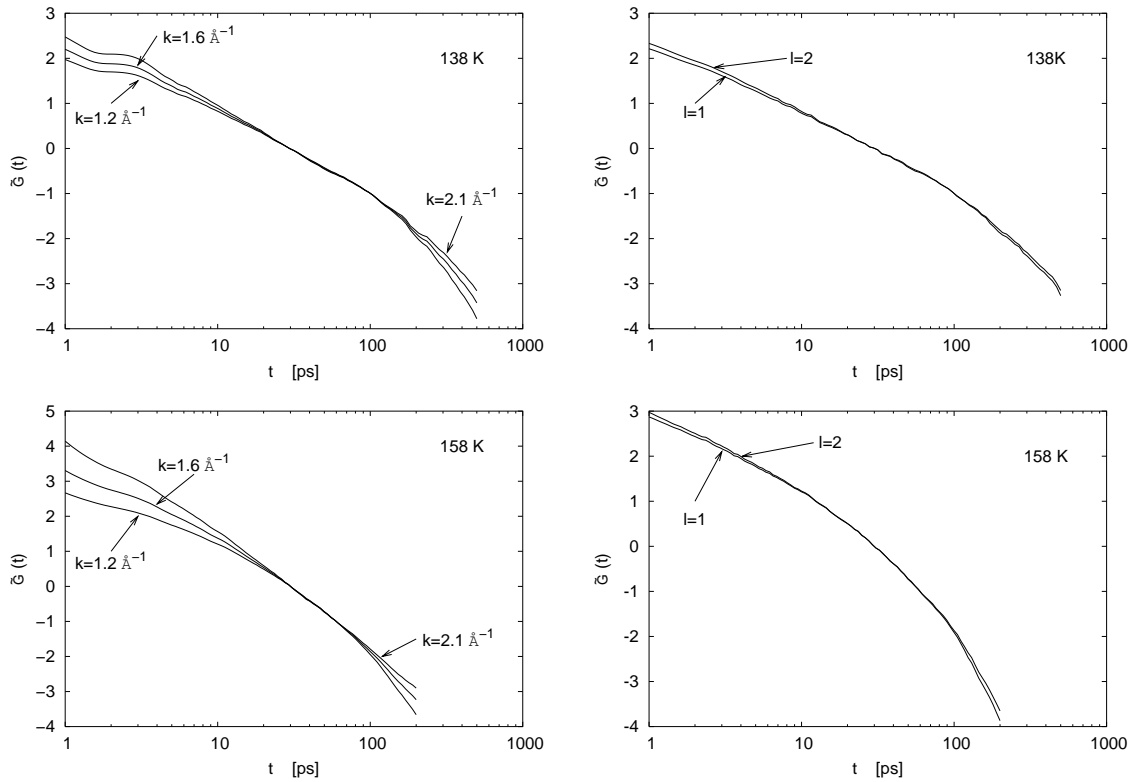


Figura 4.29: Dependència temporal de la funció  $\tilde{G}(t)$  definida a l'equació (4.32) utilitzant com funció de correlació  $F_s(k, t)$  per a  $k = 1.2, 1.6$  i  $2.1 \text{ \AA}^{-1}$  (esquerra) i  $C_l(t)$  per a  $l = 1, 2$  (dreta). A la temperatura de 138 K (superior) s'ha considerat  $t' = 30 \text{ ps}$  i  $t'' = 100 \text{ ps}$ , mentre que per a  $T = 158 \text{ K}$  (inferior),  $t' = 30 \text{ ps}$  i  $t'' = 60 \text{ ps}$ .

per al paràmetre no ergòdic és similar en les dues aproximacions. Per al vector d'ona  $k_{max}$  trobem  $f_s^c(k_{max}) = 0.69$ , molt proper al valor de 0.72 aconseguit directament de  $F_s(k_{max}, t)$  a partir de l'ajust d'aquesta funció a la llei von Schweidler (equació (4.14)).

Ara analitzarem la funció  $G(t)$ , que a la finestra temporal de la relaxació  $\beta$  recull, segons el teorema de factorització de MCT, la dependència temporal de qualsevol funció de correlació  $\Phi_x(t)$ . Si seleccionem tres instants temporals arbitraris  $t$ ,  $t'$  i  $t''$  en el règim de relaxació  $\beta$ , la funció

$$\tilde{G}(t) = \frac{\Phi_x(t) - \Phi_x(t')}{\Phi_x(t'') - \Phi_x(t')} \quad (4.32)$$

és independent de l'observable  $x$  sempre que la factorització sigui vàlida. Això és el que hem comprovat a la figura 4.29 per a la temperatura de 138 K,  $t' = 30$  ps i  $t'' = 100$  ps, prenent com a funció de correlació  $\phi_x(t)$  la funció *self* de dispersió  $F_s(k, t)$  ( $k = 1.2, 1.6$  i  $2.1 \text{ \AA}^{-1}$ ) i la de reorientació  $C_l(t)$  ( $l = 1, 2$ ). Les funcions es superposen formant una única corba aparent en cada cas durant el règim subdifusiu. És remarcable el fet que quan la temperatura s'allunya de la crítica, la superposició de corbes també és visible, però durant una finestra temporal més estreta. Com exemple, a la mateixa figura 4.29 representem per a  $T = 158$  K les funcions de correlació que a  $T = 138$  K, i el rang temporal d'aplicació de l'equació (4.32) s'ha reduït aproximadament a la meitat respecte a la temperatura més baixa. Hem de fer notar que (4.32) no fixa cap dependència temporal explícita per a  $\tilde{G}(t)$ , és a dir, per a  $\Phi_x(t)$ .

## 4.6 Conclusions

Hem analitzat el comportament d'etanol sobrefredat mitjançant simulacions de dinàmica molecular. S'han calculat propietats estructurals com les funcions de distribució radial  $g_{\alpha\beta}(r)$  o els factors d'estructura  $S_{\alpha\beta}(k)$ . Tots ells mostren una feble dependència amb la temperatura. La rellevància del pic principal augmenta amb la disminució de la temperatura sense variar significativament la seva posició. En relació a la dinàmica intramolecular, hem analitzat les probabilitats de transició entre els angles de torsió. La probabilitat de transició *trans-gauche* disminueix amb  $T$  per a un temps intermedi, però és inalterable per a grans intervals temporals. La probabilitat de transició *gauche-gauche* és molt petita per a qualsevol temperatura.

El moviment d'una molècula ha estat analitzat amb la funció d'autocorrelació de velocitat del COM i dels quatre *sites* constituents, així com el seu espectre de freqüències, exhibint un comportament similar al d'altres líquids amb enllaç d'hidrogen.

El recorregut quadràtic mitjà del COM de les molècules d'etanol presenta propietats comunes amb la majoria de líquids: a alta temperatura una regió inicial en la



que canvia com  $t^2$ , i una altra per a temps suficientment grans en què  $\langle r^2(t) \rangle \propto t$ . A temperatures baixes, entre ambdues regions, apareix la zona subdifusiva. Les corbes de  $\langle r^2(t) \rangle$  col·lapsen cap a una corba mestra quan es representen enfront  $tD(T)$ , essent  $D$  el coeficient de difusió. El rang temporal d'aquest efecte pot identificat-se com relaxació  $\alpha$ , i és una de les prediccions de MCT.

El coeficient de difusió del centre de massa és més gran que l'obtingut experimentalment, i respon a una llei crítica en tot el rang de temperatures analitzat. L'ajust amb un funcional Vogel-Tammann-Fulcher permet qualificar l'etanol com a líquid fràgil.

La dinàmica de translació del centre de massa ha estat estudiada també amb la funció de dispersió incoherent  $F_s(k, t)$  per a tres vectors d'ona. La relaxació observada és semblant a l'obtinguda amb el recorregut quadràtic mitjà. Una primera és d'origen vibracional per a totes les temperatures, i per a temperatures suficientment baixes la relaxació es produeix en dues fases, tal com prediu MCT: per a temps intermedis és la relaxació  $\beta$ , i per a temps grans és la relaxació  $\alpha$ . El temps d'escala d'aquesta última augmenta quan disminueix la temperatura seguint una llei crítica, tal com prediu la versió idealitzada de MCT. El comportament a altes temperatures del temps d'escala de la relaxació  $\alpha$  amb  $k$  és del tipus  $k^{-2/\beta}$ , expressió que pot deduir-se si considerem per a  $F_s(k, t)$  una aproximació gaussiana. La desviació respecte a aquest patró gaussià ha estat analitzada amb la funció  $\alpha_2(t)$ , trobant que els efectes no gaussians són importants a baixes temperatures. També hem trobat un lligam entre el paràmetre no gaussià i l'existència d'heterogeneïtats dinàmiques en el sistema.

La dinàmica de reorientació ha estat també estudiada. Els corresponents temps de relaxació han estat ajustats a una llei crítica. Les diferències entre les temperatures crítiques obtingudes a partir de diferents funcions de correlació és menor que un 5%. Llavors, el resultat que  $T_c$  és independent de la funció de correlació és consistent amb els nostres resultats. No és aquest el cas dels exponents  $\gamma$ , per als que hem obtingut tot un ventall de valors.

El règim de relaxació  $\beta$  ha estat també identificat per mitjà de la funció *self* de van Hove. Aquesta no presenta pics secundaris, el que vol dir que són menyspreables els efectes de *hopping* i per això la comparació de resultats amb les prediccions de MCT ideal estan justificats. Hem confrontat algunes prediccions de MCT en aquest règim, com la factorització espai-temps, trobant una raonable harmonia amb els resultats de les simulacions.



# Capítol 5

## Enllaç d'hidrogen en metanol sobrefredat

El propòsit del present capítol és analitzar la influència dels HB en el comportament del metanol, tant a temperatura ambient com en el règim sobrefredat. Els resultats es compararan amb els obtinguts per a una molècula amb la mateixa polaritat que el metanol, però amb l'absència de l'àtom d'hidrogen. Aquesta molècula, que anomenarem simplement metil (MeO), difereix essencialment del metanol en l'enllaç d'hidrogen [76]. Propietats termodinàmiques, estructurals i dinàmiques seran analitzades conjuntament per tal d'investigar la influència de l'enllaç de pont d'hidrogen. En particular, es calcularan funcions de correlació amb variables dinàmiques avaluades des de la DM per a temps suficientment llargs, de manera que permetran observar la ralentització dinàmica dels líquids sobrefredats. Compararem aquests resultats amb les prediccions de la teoria MCT per a líquids simples (resumides a la secció 2.2), per analitzar fins a quin punt aquesta teoria pot aplicar-se en els líquids moleculars metanol i metil.

### 5.1 Models i detalls de les simulacions

La molècula de MeOH consisteix en tres centres interactius units per enllaços rígids que representen al grup metil (Me), a l'àtom d'oxigen (O) i al d'hidrogen (H). Les interaccions moleculars han estat avaluades fent servir el potencial OPLS de Jorgensen [98], que consisteix en un terme Lennard-Jones de curt abast i un altre de tipus electrostàtic, tal com ja hem exposat en el cas de l'etanol amb el potencial (4.1). Les propietats estructurals i termodinàmiques que es deriven d'aquest potencial concorden amb dades experimentals tal com han demostrat simulacions numèriques [100, 169, 7]. Els paràmetres geomètrics i energètics que es fan servir en el model es reporten a les taules 4.1 i 4.2. D'altra part tenim el líquid fictici format per molècules que tenen el mateix moment dipolar que el metanol i no presenten àtom d'hidrogen

(i per tant enllaç HB). Aquestes molècules tenen dos *sites* interactius centrats en el grup Me i en l'àtom d'oxigen. La massa molecular del MeO és un 3% més petita que la del metanol. Les càrregues associades als *sites* han estat seleccionades de manera que el moment dipolar sigui el mateix que el de l'alcohol (veure taula 5.1). Respecte al potencial intermolecular de curt abast emprat en el sistema MeO, és el mateix que en el sistema metanol.

Per als dos sistemes, la longitud dels enllaços és fixada fent servir l'algorisme SHAKE introduït a la secció 3.1.2. Les mostres analitzades es troben en cel·les cúbiques amb condicions periòdiques de contorn. La part Lennard-Jones del potencial ha estat truncada a la meitat de la mida de la cel·la de simulació. Per al càlcul de la part coulombiana hem fet servir el procés sumatiu d'Ewald (secció 3.1.3). Per la integració de les equacions del moviment hem emprat l'algorisme *leap-frog* de Verlet (secció 3.1.1) amb un pas temporal de 2.5 fs en metanol i 5 fs en metil.

El sistema metanol està format per 216 molècules. Per la simplicitat del model molecular de metil, és possible considerar un major nombre de molècules en les simulacions de MeO, la qual cosa redueix les fluctuacions estadístiques. Així, les mostres de MeO consten de 1000 molècules. Els sistemes han estat inicialment equilibrats en el conjunt  $(N, V, T)$  a una temperatura de 298 K i una densitat de 0.787 g/cm<sup>3</sup> amb la finalitat de determinar la pressió, que ha estat calculada seguint el procediment de Hummer i col·laboradors (veure secció 3.1.1). Hem trobat uns valors de 1940 atm i 430 atm per a MeO i MeOH respectivament. Després, cada sistema es refreda d'una manera esglaonada amb decrements de temperatura  $\Delta T = -5$  K, seguits de períodes d'equilibrat de 30 ps. Aquest refredament es realitza en el conjunt  $(N, P, T)$  segons l'algorisme proposat per Berendsen *et al.* (veure secció 3.1.5). Els valors dels paràmetres  $\tau_T$ ,  $\tau_p$  i  $\beta$  necessaris per a l'algorisme de Berendsen, són els mateixos que els emprats per a l'etanol i detallats a la secció 4.1. Al llarg d'aquest procés hem seleccionat algunes temperatures per a les quals s'ha realitzat un equilibrat addicional de llargada  $t_e$  ps. A la taula 5.2 indiquem el valor d'aquest temps per a totes les temperatures seleccionades. A la mateixa taula reportem la longitud temporal  $t_r$  de les simulacions dedicades a la recollecció de dades, que es fan a  $(N, V, T)$  i que supera els 3 ns a la temperatura més baixa simulada en cada sistema.

Les magnituds identificades amb el superíndex (') corresponen sempre a les obtingudes en el sistema sense ponts d'hidrogen.

**Taula 5.1:** Càrrega dels centres interactius per a la molècula de metanol i de metil.

àtom	Metanol	Metil
	$q$ (e)	$q$ (e)
O	-0.700	-0.323
H	0.435	-
Me	0.265	0.323

**Taula 5.2:** Llargada de les simulacions de metanol i de metil.  $t_e$  i  $t_r$  són els temps d'equilibrat i de producció respectivament.

$T$ (K)	Metanol		Metil	
	$t_e$ (ps)	$t_r$ (ps)	$t'_e$ (ps)	$t'_r$ (ps)
298	500	275	250	250
268	500	275	250	535
238	500	284	250	535
218	500	284	250	335
208	500	500	250	535
198	500	600	250	225
178	500	1403	250	260
158	1100	3250	250	255
138	-	-	500	1000
123	-	-	1050	3200
103	-	-	1750	3750

## 5.2 Termodinàmica i estructura

### 5.2.1 Propietats termodinàmiques

L'energia potencial  $U$  es compon de dos termes segons

$$U = U_{LJ} + U_C, \quad (5.1)$$

essent  $U_{LJ}$  i  $U_C$  la part Lennard-Jones i coulombiana respectivament de l'energia potencial. L'energia interna  $E$ , l'entalpia  $H$  (equació (4.5)) i la capacitat calorífica  $C_P$  (equació (4.6)) estan detallades a les taules 5.3 i 5.4 per a metanol i metil respectivament. Per a qualsevol temperatura trobem que  $U \approx 2U'$ . L'excés energètic del metanol el podem associar a l'enllaç intermolecular d'hidrogen, el qual ha estat suprimit en el cas de MeO: a la temperatura de 298 K resulta ser de 4.60 kcal/mol, valor molt similar als 4.5 kcal/mol reportats per Jorgensen en [100].

Com pot comprovar-se a la taula 5.4, la principal contribució a  $U'$  prové de les interaccions Lennard-Jones, amb una part electrostàtica  $U'_C \approx 0.01U'$ . Això és consistent amb resultats previs que han demostrat l'absència de diferències estructurals i dinàmiques substancials quan es menyspreen a la molècula de MeO les càrregues dels centres d'interacció [76]. Llavors, des d'un punt de vista termodinàmic, el sistema metil es comporta com un conjunt de molècules diatòmiques Lennard-Jones.

Analitzem ara la dependència de l'energia potencial amb la temperatura. Per a MeO hem trobat que  $U' \propto T^n$  amb  $n = 0.58$ , proper al valor  $n = 0.6$  que per a un líquid Lennard-Jones hom ha obtingut tant en estudis teòrics [149] com en simulacions numèriques [162]. Tanmateix, obtenim  $n = 0.6$  quan ajustem únicament el terme  $U'_{LJ}$ . En canvi, per a metanol és  $U \propto T^{1.65}$ . Per a la temperatura de 298 K, la capacitat calorífica obtinguda per a metanol és de  $C_P = 2.0$  J/gK, valor molt semblant a l'obtingut amb un mateix mètode per a etanol a la secció 4.2, i proper al valor experimental xifrat en 2.53 J/gK [82]. També en la fase sobrefredada  $C_P$  de metanol pren valors semblants als obtinguts experimentalment per Sigisaki i col·laboradors [164].

### 5.2.2 Propietats estructurals

Les funcions de distribució radial  $g_{\alpha\beta}(r)$  per als diferents *sites* i del COM han estat calculades en ambdós sistemes seguint la defició (3.32). A temperatura ambient, l'absència de l'enllaç d'hidrogen produeix canvis a l'estructura a distàncies curtes [76]. Aquestes diferències són més notòries en  $g_{com}(r)$  y  $g_{OO}(r)$ , tal com mostrem a la figura 5.1.

En metanol, el pic principal d'aquestes funcions té lloc a distàncies més petites i és més punxegut que en el cas del metil. El primer màxim de MeO engloba gairebé els dos primers màxims de MeOH (és a dir, les dues primeres capes de coordinació).

**Taula 5.3:** Detall de les variables termodinàmiques obtingudes en el refredament ( $N, P, T$ ) de metanol.

$T$ (K)	$V$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$U$ (kcal/mol)	$H$ (kcal/mol)	$C_P$ (kcal/mol K)
298	40.74	-8.524	-6.333	0.0204
268	39.62	-8.936	-6.934	0.0197
238	38.45	-9.326	-7.516	0.0201
218	37.53	-9.609	-7.927	0.0187
208	37.06	-9.723	-8.104	0.0172
198	36.85	-9.828	-8.271	0.0164
178	36.28	-10.022	-8.589	0.0168
158	35.48	-10.251	-8.944	0.0187

**Taula 5.4:** Variables termodinàmiques obtingudes en el refredament ( $N, P, T$ ) de la molècula de metil. Es mostren separadament la part Lennard-Jones i la part electrostàtica de l'energia potencial. Les unitats són les mateixes que les de la taula 5.3.

$T$	$V'$	$U'$	$U'_{LJ}$	$U'_C$	$H$	$C_P$
298	40.74	-3.928	-3.885	-0.043	-0.538	0.0128
268	39.61	-4.100	-4.056	-0.044	-0.909	0.0131
238	38.40	-4.294	-4.247	-0.047	-1.309	0.0134
218	37.62	-4.431	-4.383	-0.048	-1.589	0.0136
208	37.24	-4.499	-4.450	-0.049	-1.719	0.0138
198	36.85	-4.576	-4.526	-0.050	-1.863	0.0139
178	36.11	-4.722	-4.671	-0.051	-2.144	0.0142
158	35.37	-4.878	-4.825	-0.053	-2.432	0.0145
138	34.65	-5.035	-4.981	-0.054	-2.724	0.0149
123	34.13	-5.162	-5.107	-0.055	-2.949	0.0153
103	33.49	-5.341	-5.284	-0.057	-3.285	0.0158

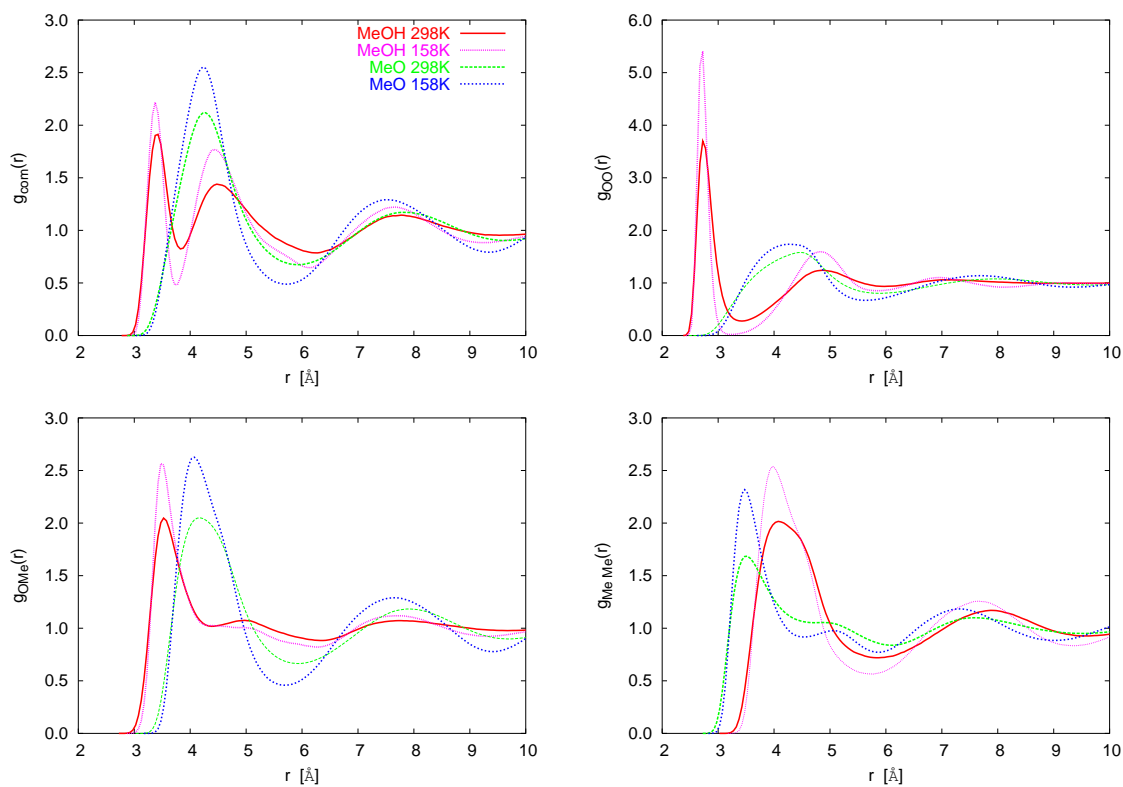


Figura 5.1: Funcions de distribució radial entre centres d'interacció per metanol i metil. El codi de color de les diferents temperatures i sistemes representats és comú a totes les gràfiques i es mostra a la primera d'elles corresponent a  $g_{com}(r)$ .



A més, el primer mínim a  $g_{OO}(r)$  és més proper a zero en metanol que en metil, cosa que indica que la primera capa de coordinació està més delimitada en el sistema amb HB. No obstant, el comportament de les funcions  $g(r)$  per a grans distàncies no depèn excessivament de l'existència de l'enllaç d'hidrogen. Per exemple, és visible en  $g_{com}(r)$  (veure gràfica 5.1) que els màxims i els mínims dels dos sistemes apareixen aproximadament a les mateixes posicions per a distàncies superiors a 4.5 Å. La disminució de la temperatura produeix màxims i mínims més acusats, la qual cosa prova que les capes de coordinació es fan més definides. La posició dels primers màxims no depèn de la temperatura, però les posicions dels altres màxims i mínims tenen un lleuger desplaçament cap a distàncies més petites en refredar el sistema.

El nombre de coordinació  $n_1$  ha estat avaluat per a  $g_{com}(r)$  amb l'equació (3.34).  $n_1$  té una dèbil dependència amb  $T$  en els dos sistemes. En MeOH hem obtingut  $n_1 = 2.1$ , cosa que s'interpreta com una ramificació de les cadenes amb una petita proporció de molècules amb més de dos HB, en concordància amb [169]. En el sistema MeO obtenim un valor  $n_1 = 12$  per a 298 K i  $n_1 = 13$  quan  $T = 103$  K, resultats que són consistents amb una estructura d'icosaedre en la primera capa de coordinació. Aquesta disposició d'empaquetatge molecular és comú en sistemes Lennard-Jones. A la figura 5.2 fem una representació esquemàtica d'una configuració formada per una molècula central de metil envoltada d'11 molècules veïnes.

El factor d'estructura estàtic  $S_{com}(k)$  del COM ha estat calculat amb la transformada de Fourier de la funció de distribució  $g_{com}(r)$  (equació (3.38)) emprant una funció finestra gaussiana. En la figura 5.3 queda representat per ambdós sistemes. El primer pic es situa a  $k = k_{max} = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  tant en metanol com en metil. Això implica l'existència de semblances estructurals entre ells. La longitud  $2\pi/k_{max} \approx 3.5 \text{ \AA}$  associada a aquest nombre d'ona es correspon amb la distància entre el segon i tercer màxim de  $g_{com}(r)$  de MeOH, i amb la distància entre el primer i segon màxim de la mateixa funció en la molècula de metil, tal com es mostra a la gràfica 5.1. Llavors, la distància més probable entre COM a partir de la primera capa de solvatació en MeO i de la segona en MeOH és la mateixa en els dos sistemes.

### 5.2.3 Orientació molecular

L'orientació molecular ha estat analitzada mitjançant la funció definida a (4.10) prenent com a vector referència per l'orientació molecular el moment dipolar molecular. Els resultats es representen a la figura 5.4 per als dos sistemes. Per a qualsevol temperatura estudiada,  $G_1(r)$  de metanol pren un valor positiu per a distàncies curtes, cosa que implica una orientació paral·lela dels moments dipolars. En canvi, per a les molècules més properes de metil,  $G_1(r)$  és negativa, indicatiu d'una orientació antiparal·lela. Malgrat això,  $G_1(r)$  en MeO pren també valors positius per a distàncies més grans però encara dins de la primera capa de coordinació: l'orientació entre moments dipolars de molècules veïnes és menys restrictiva en el sistema

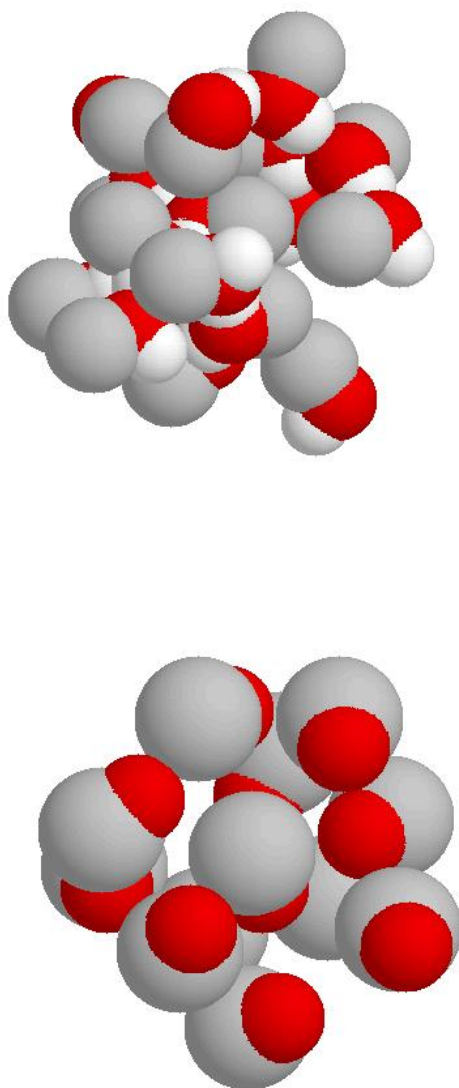


Figura 5.2: Superior: representació esquemàtica de la disposició molecular del metanol a la temperatura de 298 K. En el conglomerat és visible l'estructura en cadena formada pels àtoms d'oxigen (en color vermell) i d'hidrogen (blanc). El color gris està reservat al grup metil. Inferior: esquema de la primera capa de coordinació de la molècula de metil, també a la temperatura de 298 K. En aquesta configuració la molècula central està voltada per onze molècules.

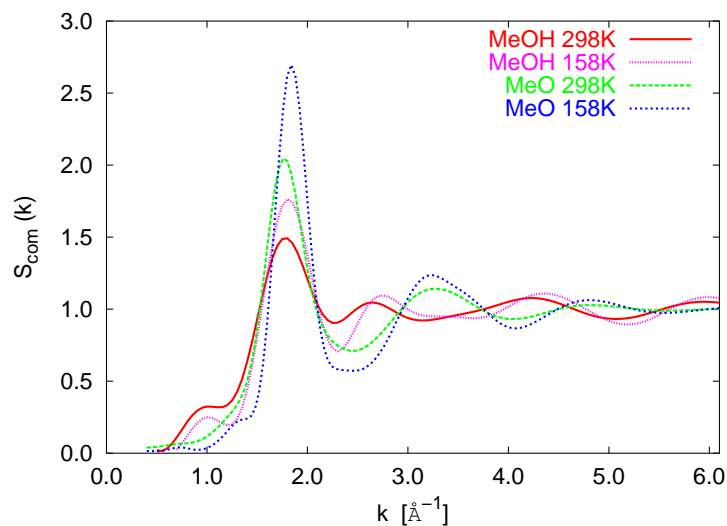


Figura 5.3: Factor d'estructura estàtic del centre de massa per a una selecció de temperatures.

sense HB, és a dir, trobem molècules amb moment dipolar paral·lel i d'altres amb moment dipolar antiparal·lel. Els resultats també mostren que la correlació en l'orientació decreix ràpidament amb la distància. Amb el refredament dels sistemes, no

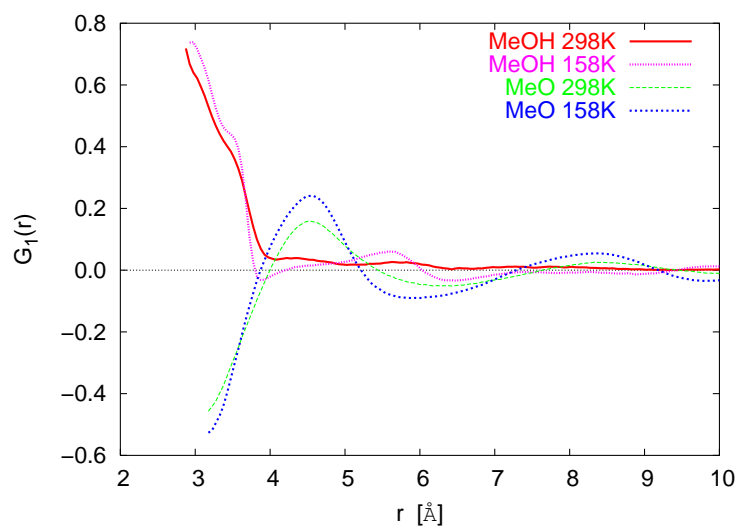


Figura 5.4: Funció de correlació  $G_1(r)$  definida a l'equació (4.10) per a metanol i metil.

s'observen canvis especials a l'orientació a curtes distàncies, excepte l'aparició d'un *shoulder* en MeOH al voltant de 3.4 Å que també hem reportat en etanol.

## 5.3 Dinàmica

### 5.3.1 Funció de correlació de velocitats i espectre

Les funcions d'autocorrelació  $\psi(t)$  han estat avaluades per a tots els centres d'interacció moleculars, a més del COM, i els resultats són reproduïts a la figura 5.5. En  $\psi_{com}(t)$  és aparent que l'absència de l'enllaç d'hidrogen ralentitza el decaïment inicial, que, segons l'expressió (3.51), informa d'una major freqüència d'Einstein en MeOH que en MeO. A més, per a una mateixa temperatura, la tendència a zero per a  $t \rightarrow \infty$  és més ràpida en la molècula de metil que en la de metanol, cosa que ens indica, segons la relació de Kubo (3.56), un coeficient de difusió més gran en el sistema sense ponts d'hidrogen. Però el fet més destacable és la supressió del *shoulder* que apareix al voltant de 0.20 ps, també visible a  $\psi_O(t)$  per a temps inferiors. Aquest colze, que també apareix en etanol i altres sistemes amb HB tal com hem comentat al capítol anterior, s'ha associat amb l'enllaç d'hidrogen fent un estudi diferenciat de les FAV segons el nombre de ponts d'hidrogen en els quals participa una molècula [123, 124]. Pel que fa a  $\psi_{Me}(t)$ , s'observa un perfil semblant al d'un líquid dens, tant en metanol, per al qual el centre interactiu Me és el menys afectat per HB, com en el cas de la molècula de MeO.

Les transformades de Fourier de les FAV proporcionen l'espectre de freqüències dels diferents *sites* (que mostrem en la figura 5.6).  $\tilde{\psi}_{com}(\omega)$  té un màxim a baixes freqüències, que juntament amb el fet de no anul·lar-se a l'origen indica que el moviment molecular pot ser considerat com una superposició d'un moviment de vibració de la molècula dins la *cage* formada per les seves veïnes més un moviment translacional difusiu. Amb el refredament dels sistemes, aquest pic principal es mou cap a freqüències més grans, essent aquest fet més destacable en MeO.

A temperatura ambient apareix un *shoulder* a l'espectre del COM de MeOH situat sobre freqüències intermèdies ( $\omega \approx 20 \text{ ps}^{-1}$ ), que no apareix en MeO. Quan el sistema es refreda, aquest *shoulder* es converteix clarament en un petit pic, centrat sobre  $\omega \approx 25 \text{ ps}^{-1}$ . Clàssicament aquest pic està relacionat amb el comportament oscilatori de  $\psi_{com}(t)$ , i és considerat, tal com ja hem comentat al capítol anterior, un signe dels líquids amb enllaç de pont d'hidrogen [152, 123, 15, 124]. La freqüència d'aquest pic secundari és, com veurem més endavant, similar a la d'Einstein del sistema reportada a la taula 5.5. Per al sistema MeO, i a molt baixes temperatures (veure gràfica 5.6) també apareix una inflexió sobre la mateixa freqüència ( $\omega \approx 25 \text{ ps}^{-1}$ ). En el model de Gaskell i Miller per a líquids simples [66], l'aparició d'aquesta inflexió a freqüències intermèdies és una conseqüència de l'acoblament entre les

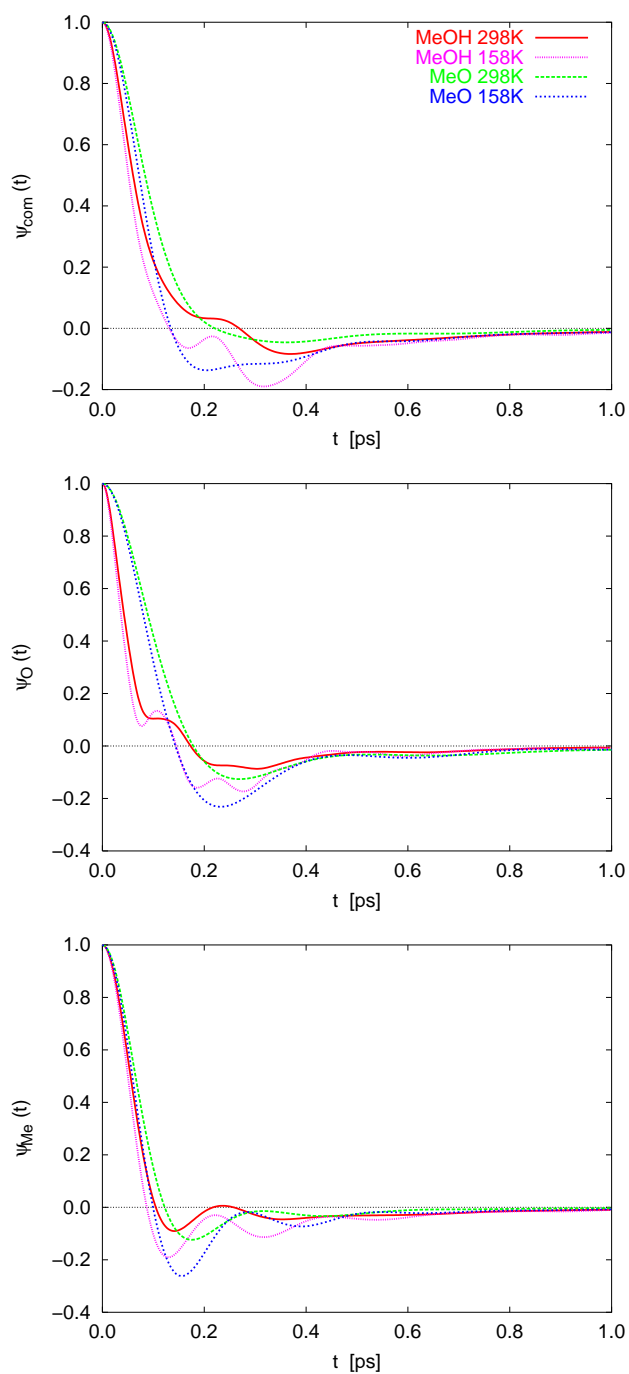


Figura 5.5: Funció d'autocorrelació de velocitats del COM (superior), oxigen (central) i metil (inferior) per a MeOH i MeO a les temperatures de 298 K i 158 K.

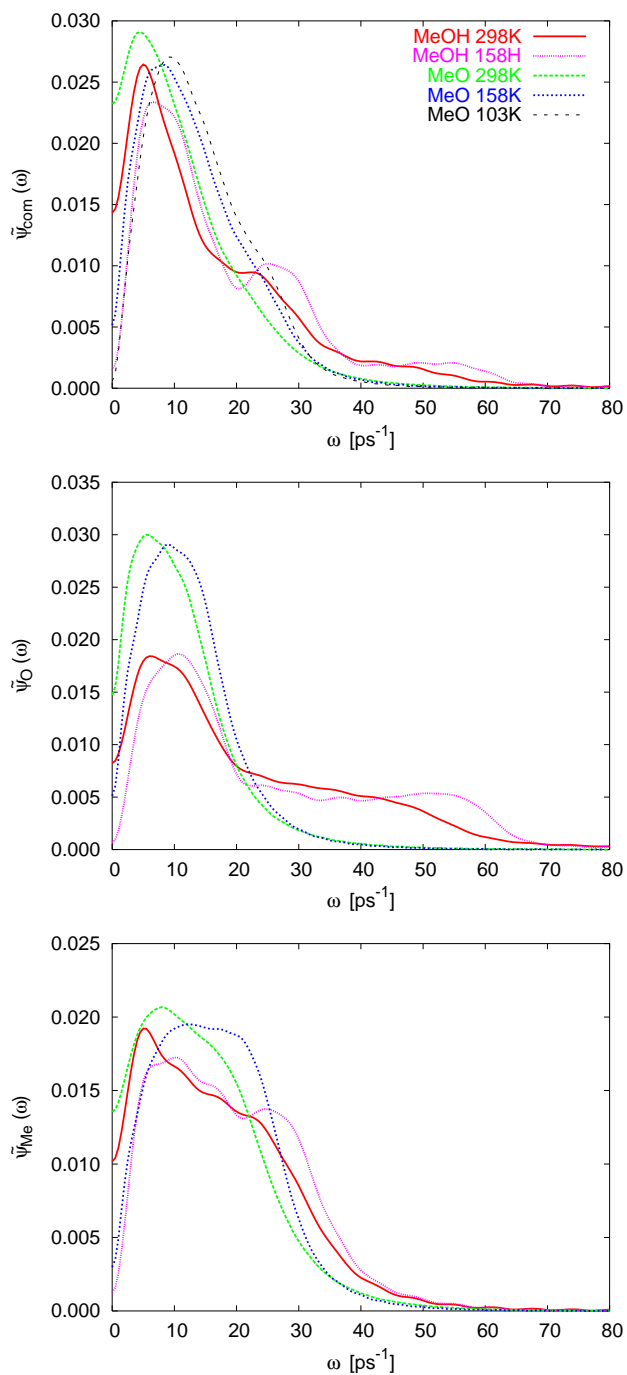
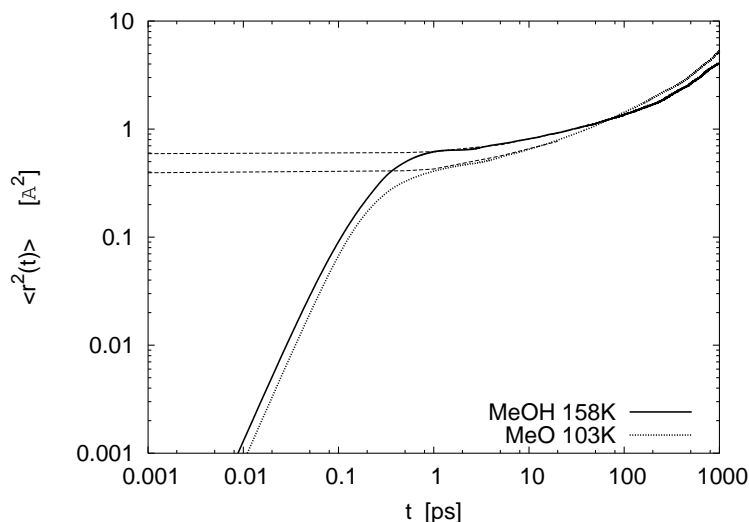


Figura 5.6: Espectre de la funció d'autocorrelació de velocitats del COM, i dels centres d'interacció oxigen i metil per a MeOH i MeO a 298 K i 158 K. En el cas de l'espectre del COM de la molècula de MeO també es representa la temperatura més baixa simulada de 103 K.



**Figura 5.7:** Recorregut quadràtic mitjà de les molècules metanol i metil per a les temperatures més baixes simulades de cada sistema.

densitats de corrent longitudinal i transversal. La comparació del comportament dels dos sistemes suggereix pensar que l'enllaç HB facilita aquest acoblament. També hem de comentar l'aparició al  $\tilde{\psi}_{com}(\omega)$  de metanol d'una banda centrada al voltant de  $50 \text{ ps}^{-1}$  i relacionada amb el moviment de vibració de la molècula de metanol dins la cadena de molècules enllaçades per ponts d'hidrogen.

### 5.3.2 Recorregut quadràtic mitjà i coeficient de difusió

A la figura 5.7 representem per a les temperatures més baixes de cada sistema el recorregut quadràtic mitjà de les dues molècules en anàlisi. Hom observa les tres regions temporals presents en un líquid sobrefredat: balística per a temps curts, subdifusiva per a temps intermedis i difusiva per a intervals temporals molt grans (comparar per exemple amb la gràfica 3.2). El valor de la funció a la regió subdifusiva permet determinar aproximadament el radi de la *cage* ( $r_c$ ) en la qual la molècula està constreta durant aquest règim (relaxació  $\beta$ ). Per a  $T = 158 \text{ K}$  hem trobat  $r_c = 0.77 \text{ Å}$  en el cas de la molècula de metanol i  $r'_c = 0.75 \text{ Å}$  en el del metil. Quan la temperatura és de  $103 \text{ K}$ , el radi de la *cage* en MeO és de  $0.63 \text{ Å}$  (veure figura 5.7).

Per tal d'obtenir informació suplementària sobre l'anisotropia del moviment molecular en MeO, hem analitzat el comportament de les components paral·lela i perpendicular respecte al moment dipolar. Per això, en un temps  $t_0$  arbitrari de referència hem definit la terna de direccions  $(\hat{l}, \hat{t}_1, \hat{t}_2)$ .  $\hat{l}$  és un vector unitari en la

direcció del moment dipolar molecular, i  $\hat{t}_1$  i  $\hat{t}_2$  són ortonormals a  $\hat{l}$ . En un temps  $t$ , el desplaçament del vector posició del COM pot escriure's com

$$\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t_0) = r_l \hat{l} + r_{t_1} \hat{t}_1 + r_{t_2} \hat{t}_2, \quad (5.2)$$

essent  $r_l$  la projecció del vector desplaçament sobre la direcció  $\hat{l}$ . De la mateixa manera  $r_{t_1}$  i  $r_{t_2}$  són les projeccions sobre les direccions  $\hat{t}_1$  i  $\hat{t}_2$  respectivament. La norma del vector desplaçament segons (5.2) és:

$$|\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t_0)|^2 = r_l^2 + r_{t_1}^2 + r_{t_2}^2 = r_l^2 + r_t^2. \quad (5.3)$$

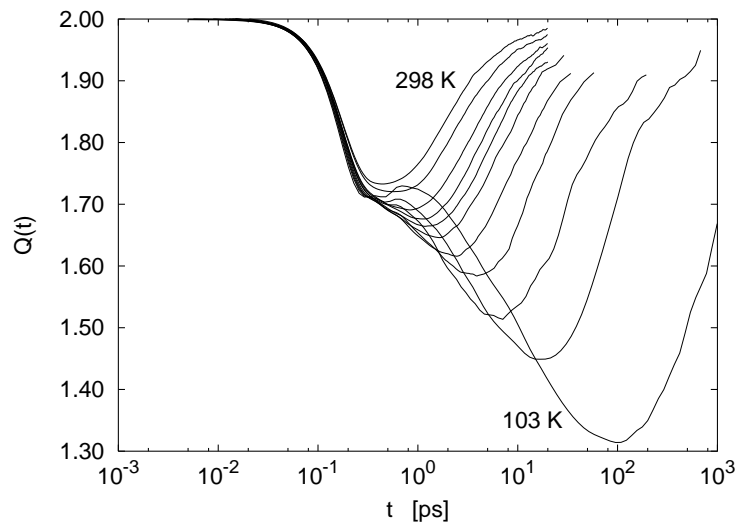
Després de fer la mitjana sobre totes les molècules i diferents orígens  $t_0$ , és possible obtenir el recorregut quadràtic mitjà en la direcció del moment dipolar ( $\langle r_l^2(t) \rangle$ ) i en un pla perpendicular a aquesta direcció ( $\langle r_t^2(t) \rangle$ ) que satisfan

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t_0)|^2 \rangle = \langle r_l^2(t) \rangle + \langle r_t^2(t) \rangle. \quad (5.4)$$

Amb la finalitat d'analitzar la relevància d'aquests dos termes, definim la funció  $Q(t)$  com

$$Q(t) = \frac{\langle r_l^2(t) \rangle}{\langle r_t^2(t) \rangle}. \quad (5.5)$$

La funció  $Q(t)$  es mostra a la figura 5.8. Per a qualsevol temperatura decreix inicialment, assolint un mínim en  $t'_Q$ . El valor de  $t'_Q$  augmenta a mida que el sistema



**Figura 5.8:** Funció  $Q(t)$  definida per l'equació (5.5) per a la molècula de metil i a totes les temperatures simulades.



es refreda. El decaïment inicial fins a 0.2 ps no depèn de la temperatura. Durant el període  $[0, t'_Q]$  la molècula tendeix a moure's en la direcció del moment dipolar. Aquest efecte desapareix en el règim hidrodinàmic, és a dir per a  $t \rightarrow \infty$ , quan la dinàmica és completament isòtropa, i per tant,  $Q = 2$  ( $\langle r_t^2 \rangle = 2 \langle r_l^2(t) \rangle$ ). Aquest règim s'aconsegueix relativament aviat a altes temperatures. A temperatures baixes apareix un règim diferenciat entre  $0.2 < t < t_m$ , amb  $1 < t_m < 100$  ps, que es torna més ample a mesura que la temperatura decreix. Durant aquest interval de temps el decaïment de  $Q(t)$  mostra una clara dinàmica anisòtropa, és a dir, s'acosta a valors més propers a 1 que a 2. La relaxació  $\beta$  té lloc durant aquest interval temporal.

El valor  $t'_Q$  augmenta a mesura que el sistema es refreda i s'ajusta raonablement bé a una llei  $t'_Q \propto (T - T_c)^{-\gamma}$ , amb  $T_c = 90$  K i  $\gamma = 1.97$ .

Els coeficients de difusió  $D$  han estat avaluats amb el pendent del recorregut quadràtic mitjà segons la relació d'Einstein (3.55). Per a  $T > T_A$ ,  $D(T)$  segueix una llei tipus Arrhenius (equació (1.1)). Amb la finalitat de millorar l'apreciació, a la figura 5.9 representem  $D$  enfront de  $1000/T$  per als dos sistemes. S'hi pot comprovar que fins a  $T_A \approx 210$ K i  $T'_A \approx 140$ K, el comportament de  $D(T)$  és Arrhenius. L'energia d'activació és més gran en metanol: hem trobat  $E' = 1.595$  kcal/mol i  $E \approx 2E'$ . La llei d'Arrhenius sobreestima la difusió per a  $T < T_A$ , rang de temperatures per al qual  $D$  està millor reproduïda per una funció Vogel-Tammann-Fulcher (equació (1.2)). Els paràmetres obtinguts de l'ajust a (1.2) són  $T'_o = 50$  K i  $(B/T'_o)' = 8.9$  per a MeO. Per a metanol  $T_o = 72$  K i  $(B/T_o) = 12.5$ . Aquest últim és molt semblant al valor obtingut mitjançant ajustos fets amb mesures del coeficient de difusió [106] i experiments de relaxació dielèctrica [12] en els quals s'ha trobat  $(B/T_o) \approx 13$ . Pel que fa al valor  $T_o$  de metanol, hem de dir que és més petit que el reportat a la referència [169], però proper al proporcionat experimentalment [12, 106].

La dependència amb la temperatura de  $D$  és consistent també amb les prediccions de MCT ideal per ambdós sistemes. Un ajust  $D \propto (T - T_c)^\gamma$  proporciona  $T'_c = 94$  K i  $\gamma' = 2.18$  per a MeO, i  $T_c = 133$  K i  $\gamma = 3.14$  per a MeOH. Aquest darrer resultat està d'acord amb dades experimentals, ja que una temperatura crítica de 135 K ha estat obtinguda per l'ajust sobre viscositats de metanol [174].

### 5.3.3 Funció memòria de FAV

L'equació de Volterra (3.59) ens ha permès calcular la funció memòria  $K(t)$  de  $\psi_{com}(t)$  per als dos sistemes. Per a tres temperatures es representa a la gràfica 5.10.  $K(t)$  té en metanol un clar comportament oscil·latori. Per a  $T = 208$  K, el seu perfil és com el reportat en d'altres estudis a temperatura similar [7]. En el cas de la molècula de metil hem de fer notar l'absència a  $K(t)$  de les oscil·lacions que es reporten a metanol. El seu perfil és semblant a la funció memòria d'un líquid monoatòmic [18, 16, 109] caracteritzat per una ràpida caiguda inicial seguida d'un

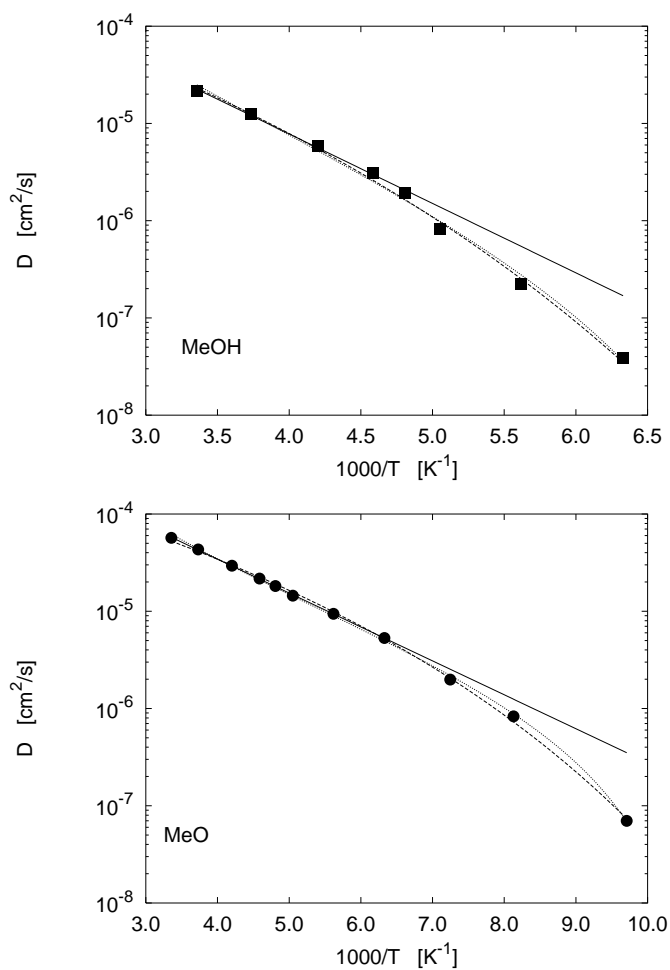


Figura 5.9: Dependència amb la temperatura del coeficient de difusió en els sistemes metanol i metil. La línia contínua representa un ajust a una funció tipus Arrhenius (equació (1.1)), mentre que la línia discontinua representa una dependència segons la llei VTF (1.2). La línia a punts és el millor ajust a un funcional crític tipus MCT (equació (2.40)).

petit pic centrat en  $t = 0.25$  ps. Per a les dues molècules, l'àrea abastada per  $K(t)$  és més gran a mesura que les mostres es refreden, d'acord amb la consegüent disminució del coeficient de difusió segons indica la relació (3.62).

El valor a l'origen de temps  $t = 0$  proporciona la freqüència d'Einstein, la qual detallem a la taula 5.5. Es compleix que  $\Omega_o^2 \approx 2\Omega'_o{}^2$ . Si recordem l'expressió (3.53) que relaciona la freqüència d'Einstein amb la força quadràtica mitjana sobre una partícula deguda a les seves veïnes, el resultat ens està indicant forces més grans en el sistema amb pont d'hidrogen. A més, aquest resultat és compatible amb el fet que les energies potencials dels dos sistemes escalen com  $U \approx 2U'$  (veure secció 5.2.1). En efecte, si aproximem el moviment vibracional per un del tipus harmònic simple amb pulsació igual a la freqüència d'Einstein, l'energia potencial té l'expressió  $E_p = 1/2m\Omega_o^2\Delta r^2$ , essent  $\Delta r$  l'amplitud del moviment oscil·latori. Si considerem que el valor de  $\Delta r$  és aquí representat pel radi de la *cafe*, que tal com hem vist a la secció 5.3.2 no presenta variacions apreciables entre metanol i metil per a una mateixa  $T$ , retrobem la relació entre energies  $U/U' \approx 2$ .

Estudiarem amb més cura la variació de  $\Omega_o$  amb les variables termodinàmiques. Per això analitzarem el comportament dels líquids tenint en compte el d'un sistema ideal com el d'esferes dures, per al qual el valor de la freqüència d'Einstein és [83]:

$$\Omega_{o,HS} = \frac{8\rho d^3}{3} \left( \frac{\pi k_B T}{m} \right)^{1/2}, \quad (5.6)$$

on  $\rho$  és la densitat numèrica i  $d$  expressa el diàmetre associat a l'esfera dura. La relació d'escalat  $\Omega_o \propto \rho T^{1/2}$  també és correcta per a líquids LJ [30]. Prendrem com a diàmetre molecular la posició del primer màxim de  $g_{com}(r)$ . El quocient  $\Omega_o/\Omega_{o,HS}$  serà constant per a qualsevol temperatura sempre que  $\Omega_o \propto \rho d^3 T^{1/2}$ . A la figura 5.11 reportem aquest coeficient, comprovant que en la molècula de metil  $\Omega_o$  pot aproximar-se per  $\Omega_{o,HS}$  a altes temperatures. Aquest resultat està relacionat amb el fet que són les interaccions entre molècules veïnes properes les que regeixen el comportament d'aquest líquid que, tot i ser molecular, el seu COM es comporta a grans trets com un líquid LJ. No és el cas del metanol, que mostra una dependència amb  $T$  diferent de la proposada per  $\Omega_{o,HS}$ . Quan els sistemes es refreden la separació respecte el valor ideal que representa  $\Omega_{o,HS}$  augmenta.

Com ja va ser introduït a la secció 3.2.2, per a temps curts la contribució a la funció memòria és deguda principalment a les interaccions moleculars localitzades i ràpides (binàries): per aquests instants  $K(t) \approx K_B(t)$ . Si a la gràfica 5.10 posem atenció en la regió temporal corresponent al decaïment inicial ( $t < 0.07$  ps en el cas de MeOH i  $t < 0.15$  ps en MeO), veiem que en aquesta zona l'amplada de  $K(t)$  és dependent de la temperatura en metil, però no en metanol. És possible quantificar aquest efecte si fem servir l'aproximació (3.64) per a  $K_B(t)$ . A la taula 5.5 reportem els temps d'escala associats a les interaccions binàries de metanol ( $\tau_B$ ) i de metil ( $\tau'_B$ ) obtinguts amb l'ajust de  $K(t)$  per a temps petits. Com en el cas de l'alcohol

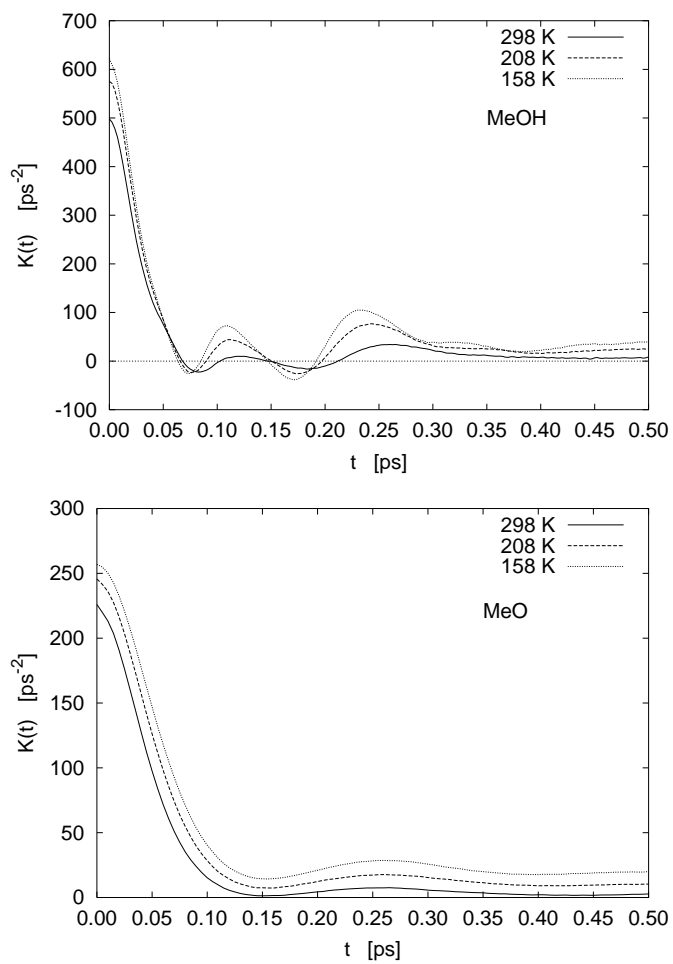


Figura 5.10: Funció memòria de la FAV del COM per a la molècula de metanol (superior) i la de metil (inferior) obtinguda per inversió numèrica de l'equació de Volterra (3.59).

etílic,  $\tau_B$  és independent de  $T$  (veure secció 4.5.3), mentre que  $\tau'_B$  és decreixent amb  $T$  en MeO.

El que la FAV del COM de la molècula de metil tingui un comportament similar al d'un líquid LJ, unit al fet que el perfil de  $K(t)$  recordi al d'un líquid simple, ens fa pensar si podem estendre a aquest líquid fictici el terme recol·lisional  $K_{MC}(t)$  dels líquids simples. El càlcul d'aquest terme no és trivial. Sjögren i Sjölander [171] van derivar una expressió per  $K_{MC}(t)$  que és descrit com un acoblament no lineal entre variables dinàmiques del sistema amb variables col·lectives que evolucionen lentament. El resultat és un conjunt d'equacions integro-diferencials no lineals de les quals és difícil extreure una solució numèrica. En molts casos és possible realitzar simplificacions que permeten avaluar propietats dinàmiques de líquids simples. La més usual és considerar que la contribució dominant a  $K_{MC}(t)$  és la corresponent al terme d'acoblament densitat-densitat, essent menyspreables els acoblaments densitat-corrent transversal i densitat-corrent longitudinal. Anàlisis acurades dels termes de corrent han demostrat que o bé són petits, o es cancel·len [18, 170, 33]. Segons això, pot considerar-se l'expressió per al terme recol·lisional com [18]:

$$K_{MC}(t) = \frac{nk_B T}{24\pi^3 m} \int k^2 c^2(k) [F_s(k, t) - F_o(k, t)] F(k, t) d\mathbf{k}, \quad (5.7)$$

on  $c(k) = \rho(1 - 1/S_{com}(k))$  és la funció de correlació directa relativa al COM [83],  $F(k, t)$  és la funció de dispersió coherent,  $F_s(k, t)$  la funció de dispersió incoherent i  $F_o(k, t)$  la seva aproximació de partícula lliure (equació (3.83)).

Per a la funció de dispersió  $F_s(k, t)$  del COM hem fet servir l'aproximació de segon ordre  $F_{s,2}(k, t)$  (equació (3.86)), que com veurem en la secció posterior proporciona resultats correctes en el rang de vectors d'ona per als quals  $c(k) \neq 0$ . Per a la funció  $F(k, t)$  hem fet servir l'aproximació de de Gennes [71]:

$$F(k, t) = S_{com}(k) F_s(k/\sqrt{S_{com}(k)}, t). \quad (5.8)$$

Si prenem la descomposició (3.63) de la funció memòria i com difusió binària la proporcionada per l'aproximació gaussiana de  $K_B(t)$  (equació (3.64)), la relació (3.65) permet avaluar el coeficient de difusió del COM de la molècula de metil a partir de  $K_B(t)$  i  $K_{MC}(t)$ :

$$D^{-1} = D_B^{-1} + D_{MC}^{-1} \quad (5.9)$$

$$D_B = \frac{2k_B T}{\sqrt{\pi} m \tau_B \Omega_o^2} \quad (5.10)$$

$$D_{MC} = \frac{k_B T/m}{\int_0^\infty K_{MC}(t) dt}. \quad (5.11)$$

A la taula 5.6 presentem els resultats de  $D$  amb les aproximacions comentades. A altes temperatures són força acceptables si pensem en les simplificacions fetes; en canvi, quan la temperatura disminueix les diferències entre el coeficient de difusió (5.9) i l'obtingut de simulació pot arribar al 30%.

Taula 5.5: Freqüència d'Einstein  $\Omega_o$  dels sistemes metanol i metil obtinguts a partir del valor  $K(0)$ . El temps  $\tau_B$  marca el temps característic de les interaccions binàries i ha estat computat a partir de l'ajust de la funció memòria a un funcional de tipus gaussià (equació (3.64)).

$T$	$\Omega_o$ (ps $^{-1}$ )	$\tau_B$ (ps)	$\Omega'_o$ (ps $^{-1}$ )	$\tau'_B$ (ps)
298	22.32	0.028	15.03	0.052
268	23.00	0.029	15.15	0.054
238	23.56	0.029	15.40	0.057
218	23.82	0.029	15.62	0.057
208	23.99	0.029	15.68	0.059
198	24.21	0.029	15.65	0.062
178	24.58	0.029	15.81	0.064
158	29.94	0.029	16.03	0.065
138	-	-	16.20	0.068
123	-	-	16.35	0.070
103	-	-	16.41	0.075

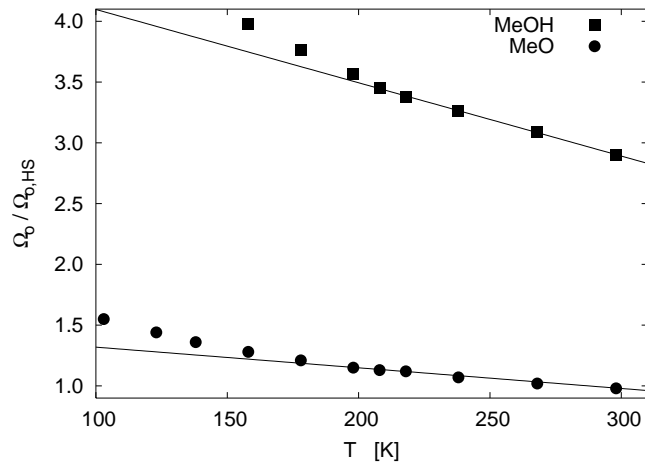


Figura 5.11: Variació amb la temperatura del quocient entre la freqüència d'Einstein del sistema ( $\Omega_o$ ) i la d'un sistema d'esferes dures ( $\Omega_{o,HS}$ ) segons l'expressió (5.6).

**Taula 5.6:** Coeficient de difusió  $D'$  del COM de la molècula MeO calculat a partir de la descomposició (5.9). La contribució de les interaccions no correlacionades al coeficient de difusió,  $D'_B$ , ha estat avaluada amb l'expressió (5.10). D'altra part, la contribució recollisonal és la integral de Kubo de l'aproximació *mode coupling* (5.11).  $D'_{sim}$  és el coeficient de difusió trobat de les simulacions.

$T$ (K)	$D'_B$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D'_{MC}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D'$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D'_{sim}$ (cm <sup>2</sup> /s)
298	$7.67 \cdot 10^{-5}$	$2.12 \cdot 10^{-4}$	$5.63 \cdot 10^{-5}$	$5.69 \cdot 10^{-5}$
268	$6.54 \cdot 10^{-5}$	$1.40 \cdot 10^{-4}$	$4.45 \cdot 10^{-5}$	$4.32 \cdot 10^{-5}$
238	$5.32 \cdot 10^{-5}$	$8.31 \cdot 10^{-5}$	$3.24 \cdot 10^{-5}$	$2.94 \cdot 10^{-5}$
218	$4.74 \cdot 10^{-5}$	$5.55 \cdot 10^{-5}$	$2.56 \cdot 10^{-5}$	$2.17 \cdot 10^{-5}$
208	$5.34 \cdot 10^{-5}$	$4.43 \cdot 10^{-5}$	$2.19 \cdot 10^{-5}$	$1.82 \cdot 10^{-5}$
198	$3.94 \cdot 10^{-5}$	$3.47 \cdot 10^{-5}$	$1.85 \cdot 10^{-5}$	$1.45 \cdot 10^{-5}$
178	$3.36 \cdot 10^{-5}$	$1.91 \cdot 10^{-5}$	$1.22 \cdot 10^{-5}$	$9.42 \cdot 10^{-6}$
158	$2.86 \cdot 10^{-5}$	$9.28 \cdot 10^{-6}$	$7.00 \cdot 10^{-6}$	$5.31 \cdot 10^{-6}$
138	$2.34 \cdot 10^{-5}$	$3.38 \cdot 10^{-6}$	$2.95 \cdot 10^{-6}$	$1.98 \cdot 10^{-6}$
123	$1.99 \cdot 10^{-5}$	$9.78 \cdot 10^{-7}$	$9.32 \cdot 10^{-7}$	$8.30 \cdot 10^{-7}$
103	$1.54 \cdot 10^{-5}$	$8.05 \cdot 10^{-8}$	$8.01 \cdot 10^{-8}$	$6.99 \cdot 10^{-8}$

### 5.3.4 Funció de dispersió incoherent

Mostrarem a continuació els resultats obtinguts en la funció de *scattering* incoherent  $F_s(k, t)$  per al centre de massa. L'anàlisi ha estat efectuada en el cas de metanol per a tres vectors d'ona:  $k = k_{max} = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  (quan és màxim el factor d'estructura estàtic  $S_{com}(k)$ ),  $k = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  i  $k = 2.3 \text{ \AA}^{-1}$ . En el cas de la molècula de metil, la funció  $F_s(k, t)$  ha estat calculada únicament per al valor màxim de  $S_{com}(k)$ ,  $k = k_{max} = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ .  $F_s(k, t)$  està representada a la figura 5.12 per al vector d'ona comú  $k_{max}$ . A qualsevol temperatura  $F_s(k, t)$  presenta un decaïment inicial que es correspon amb el règim balístic i una lenta tendència a zero per a grans temps que és el règim de la relaxació  $\alpha$ . Quan la temperatura disminueix, entre aquest dos apareix un *shoulder*, que es converteix en un *quasi-plateau* a molt baixes temperatures. Aquesta regió és la relaxació  $\beta$ . Hem de fer notar que la part primerenca de la relaxació  $\alpha$  està superposada i és coincident amb l'última part de la relaxació  $\beta$ . En contrast amb això, l'estudi de metanol sobrefredat de Sindzingre i Klein [169] no identifica diferents règims de relaxació  $\alpha$  i  $\beta$  en els seus resultats. També obtenen diferents energies potencials i temperatures crítiques. Hem de dir, no obstant, que fan servir paràmetres de potencial diferents als emprats en aquest treball, a més de diferents ritmes de refredament que poden contribuir també a aquestes discrepàncies [178].

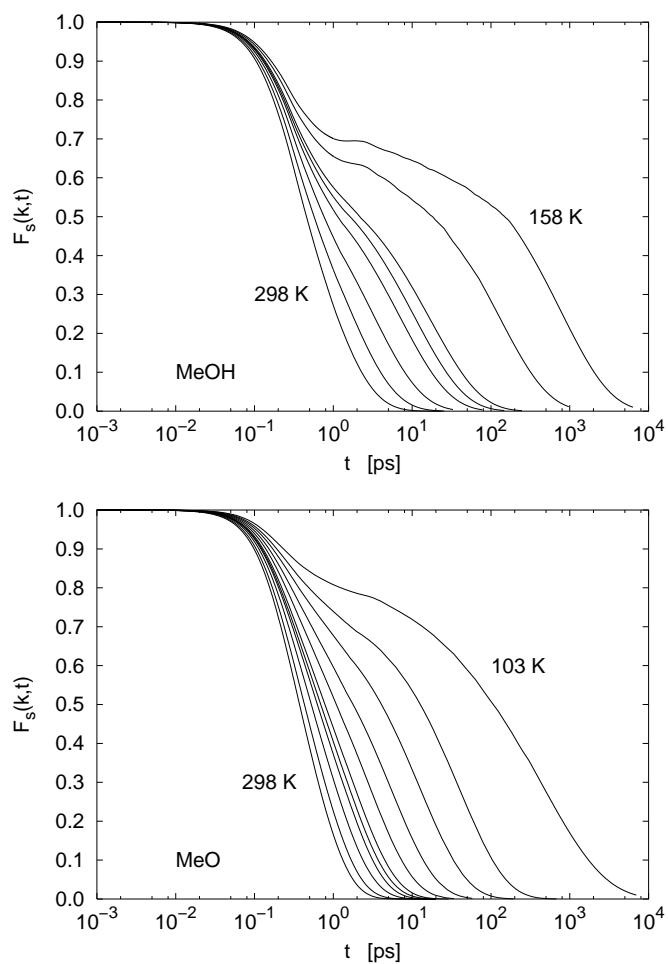
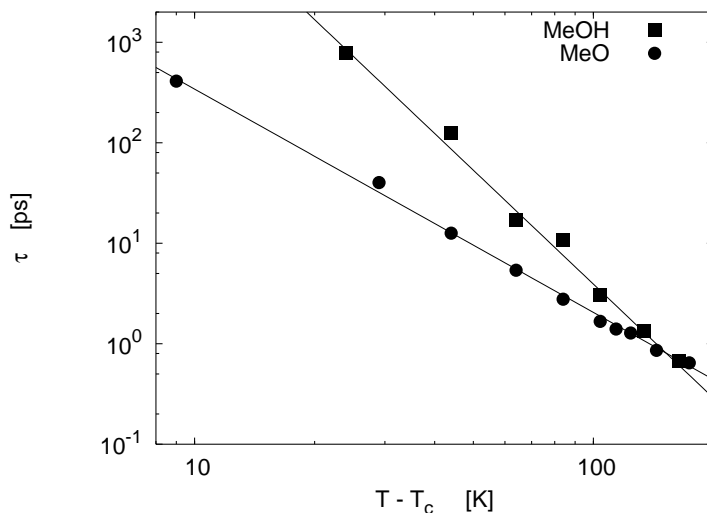


Figura 5.12:  $F_s(k, t)$  per a  $k = k_{max} = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  en ambdós sistemes i per a totes les temperatures analitzades.





**Figura 5.13:** Representació logarítmica dels temps de relaxació  $\alpha$  de la funció  $F_s(k, t)$  en front de  $T - T_c$  per al vector d'ona  $k = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ . Les línies contínues són l'ajust a una llei MCT. La temperatura crítica emprada és  $T_c = 134 \text{ K}$  per a metanol i  $94 \text{ K}$  en el cas del metil.

En la regió  $\alpha$ ,  $F_s(k, t)$  pot ser ajustada a una funció KWW (equació (1.5)). En el cas del metanol, i seguint el mateix procediment emprat en etanol per minimitzar els efectes del soroll estadístic en l'ajust, hem utilitzat un exponent  $\beta$  comú per a totes les temperatures, de forma que  $\beta$  és una funció únicament del vector d'ona. Els resultats per a les tres  $k$  analitzades es troben a la taula 5.7. En el cas del líquid sense HB, no apareixen problemes estadístics en l'ajust de les dades a KWW, i aquest es fa amb tres paràmetres lliures. Els valors del temps característic de relaxació  $\tau$  per a metil, així com els tres corresponents a metanol per a cada número d'ona es reporten a la taula 5.7.

Per al vector d'ona màxim trobem uns temps de relaxació estructural més grans en MeOH que en MeO. Quan  $\tau$  és ajustat a una llei crítica predita per MCT, en metanol hem trobat  $T_c = 134 \text{ K}$  i  $\gamma = 3.77$  quan  $k = k_{max}$ . No hem observat dependència (únicament diferències de l'ordre del 2%) en la temperatura crítica per a diferents vectors d'ona  $k$  (veure taula 5.7). En contraposició, la dissensió apareix a l'exponent  $\gamma$ , i observem, de la mateixa manera que succeïa en etanol, una lleugera disminució d'aquest exponent amb  $k$ . Per a metil  $T'_c = 94 \text{ K}$  i  $\gamma' = 2.22$ .

A la figura 5.13 representem  $\tau$  enfront de  $T - T_c$  per als dos sistemes, comprovant la bondat de l'ajust MCT. Estudiem a continuació la dependència del temps d'escala de la relaxació  $\alpha$  de l'alcohol MeOH amb el vector d'ona quan es troba al voltant de  $k_{max}$ . Per a tres temperatures l'hem representat a la figura 5.14. Si, com allò fet per

**Taula 5.7:** Temps de relaxació  $\tau$  (en ps) obtinguts per ajust de la funció  $F_s(k, t)$  en la regió  $\alpha$  a una funció del tipus KWW (equació (1.5)) per als dos sistemes, metil i metanol. Els temps de relaxació han estat després ajustats a un funcional crític del tipus  $\tau \propto (T - T_c)^{-\gamma}$ , i els paràmetres  $T_c$  i  $\gamma$  calculats es reporten també a la taula.

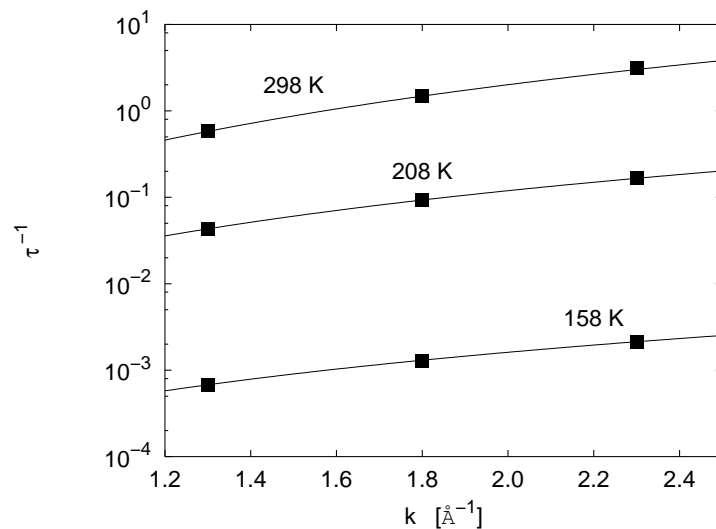
$T(K)$	Metil		Metanol	
	$k = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$	$k = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$	$k = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$	$k = 2.3 \text{ \AA}^{-1}$
298	0.493	0.681	1.617	0.441
268	0.645	1.348	3.122	0.766
238	0.860	3.055	7.470	1.678
218	1.278	6.944	17.16	4.360
208	1.400	10.77	21.26	6.674
198	1.669	17.17	45.24	14.92
178	2.774	125.2	222.1	78.88
158	5.392	774.4	1476.	446.0
138	12.59	-	-	-
123	14.14	-	-	-
103	410.6	-	-	-
$\beta$	-	0.685	0.753	0.636
$T_c$	94	134	133	136
$\gamma$	2.22	3.77	4.00	3.47

a etanol a la secció 4.5.4, establim que  $\tau \propto k^{-n}$ , trobem per a la temperatura més alta  $n = 2.9$ , valor semblant al trobat per a l'etanol també en un rang de  $k$  al voltant de  $k_{max}$ . A la temperatura més baixa  $T = 158$  K,  $\tau \propto k^{-2.0}$ , el que ens assegura que a aquesta  $T$  les distàncies al voltant de  $k_{max}^{-1}$  presenten dinàmica difusiva. Si recordem l'expressió que relaciona  $n$  amb l'exponent  $\beta$  de KWW quan la dinàmica és gaussiana

$$\beta = \frac{2}{n}, \quad (5.12)$$

comprovem que a temperatura ambient, amb  $n = 2.9$ , recuperem el valor  $\beta = 0.69$ , que és igual a l'obtingut a partir de l'ajust KWW de les corbes de  $F_s(k, t)$ . Aquest comportament és doncs similar al de l'etanol i estableix que a altes temperatures  $F_s(k, t)$  pot aproximar-se per una gaussiana.

La desviació de  $F_s(k, t)$  respecte al comportament gaussià ha estat calculada amb el paràmetre  $\alpha_2(t)$ , definit a l'equació (3.81). Hem trobat que aquesta funció tendeix a zero tant si  $t \rightarrow 0$  com si  $t \rightarrow \infty$ , quan el comportament gaussià està assegurat per la dinàmica balística i hidrodinàmica respectivament, arribant a un màxim  $t^*$ . Els valors de  $t^*$  es donen a la taula 5.8 per als dos sistemes en estudi. A temperatura ambient,  $t^*$  de metanol és gairebé el doble que el corresponent de metil. Quan els sistemes es refreden,  $t^*$  augmenta en els dos. És interessant comparar la



**Figura 5.14:** Dependència del temps de relaxació  $\alpha$  de la funció de dispersió  $F_s(k, t)$  amb el vector d'ona per a la molècula de metanol. En el rang de  $k$  analitzades és correcta l'aproximació  $\tau \propto k^{-n}$  que s'ha representat mitjançant una línia contínua. Per a  $T = 298$  K  $n = 2.9$ , mentre que a les altres temperatures representades  $n = 2.0$ .

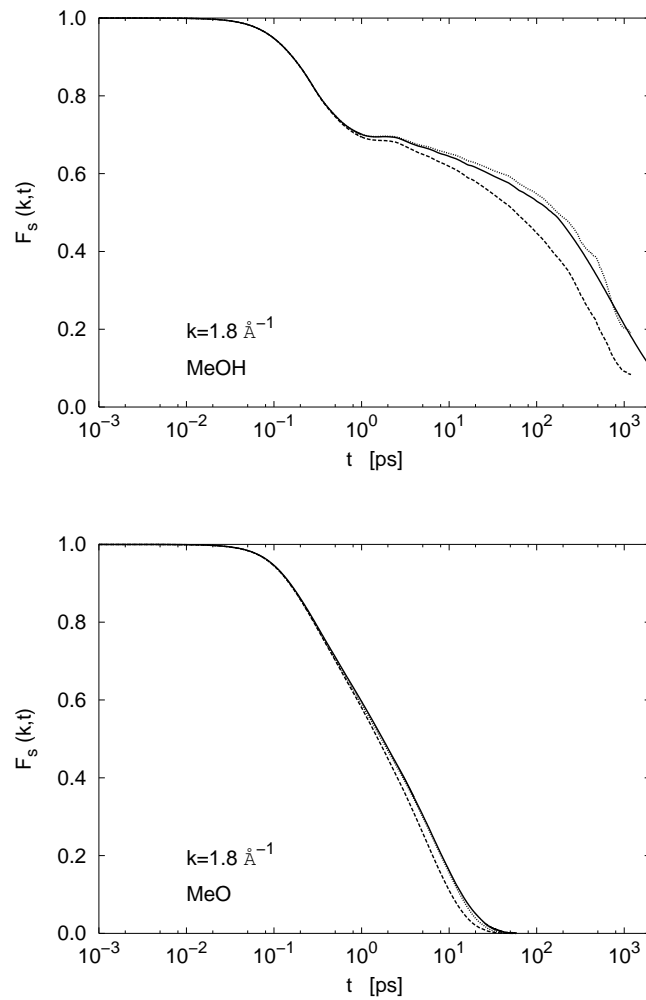


Figura 5.15: Comparació entre  $F_s(k, t)$  de simulació (línia contínua) i les primeres aproximacions de la seva expansió per a  $T = 158$  K. La línia discontinua representa l'aproximació gaussiana  $F_{s,0}(k, t)$  (equació (3.85)), mentre que la línia de punts és  $F_{s,2}(k, t)$ , la primera aproximació en la que apareix la correcció no gaussiana  $\alpha_2(t)$  (equació (3.86)).

relació entre  $t^*$  i  $\tau$  (aquests últims exposats a la taula 5.7). A altes temperatures  $\tau < t^*$ , mentre que  $\tau > t^*$  a les més baixes. És al voltant de  $T_A$ , la temperatura de ruptura del comportament Arrhenius de la difusió, quan  $\tau \approx t^*$ .

El paràmetre  $\alpha_2(t)$  pren valors més grans en MeOH que en MeO a qualsevol temperatura, cosa que hem d'interpretar com una disminució dels efectes no gaussianos en la dinàmica quan suprimim HB. Això fa que l'aproximació  $F_{s,2}(k, t)$  de la funció de dispersió incoherent sigui de millor qualitat en metil que en metanol per a un mateix vector d'ona i temperatura. Efectivament, a la gràfica 5.15 representem per a  $T = 158$  K i  $k = k_{max}$  la funció  $F_s(k, t)$  obtinguda per simulació juntament amb les aproximacions  $F_{s,o}(k, t)$  (equació (3.85)) i  $F_{s,2}(k, t)$  (equació (3.86)). Comprovem que l'aproximació gaussiana és de millor qualitat en MeO i que  $F_{s,2}(k, t)$  és una aproximació força acceptable de la funció de dispersió al voltant de  $k_{max}$  en metanol, però molt més en metil ja que per a aquest no són discernibles visualment les diferències entre les corbes  $F_s(k, t)$  i  $F_{s,2}(k, t)$ .

El NGP ha estat normalitzat segons la relació

$$\tilde{\alpha}_2(t) = \frac{\alpha_2(t/t^*)}{\alpha_2(t^*)}. \quad (5.13)$$

$\tilde{\alpha}_2(t)$  està representat a la figura 5.16 per als dos sistemes. Durant el règim de relaxació  $\alpha$  (per a  $t > t^*$ ), les corbes cauen cap a una corba mestra independent del sistema, encara que el soroll estadístic en metanol a la temperatura de 158 K pot amagar aquest fet. Llavors, el comportament per a  $t \rightarrow \infty$  d'aquesta funció no depèn de l'existència de l'enllaç d'hidrogen.

### 5.3.5 Dinàmica de reorientació

La reorientació ha estat analitzada amb la funció  $C_l(t)$ , introduïda ja anteriorment amb l'equació (3.92). Les funcions  $C_l(t)$  es representen a la gràfica 5.17 per a totes les temperatures. Descobrim una ràpida caiguda seguida d'una cua que decau més lentament que una exponencial. A molt baixes temperatures i molt més visible en metanol que en metil, un *plateau* precedeix la relaxació per a temps grans. En metanol les funcions  $C_l(t)$  mostren un comportament oscil·latori per a temps balístics, oscil·lacions que han estat observades en etanol (veure secció 4.5.6) i en d'altres líquids moleculars associats [58] i que estan relacionades amb moviments libracionals de les molècules dins de la cadena. La darrera part de  $C_l(t)$  pot ser ajustada a una funció tipus KWW (equació (1.5)); els corresponents temps d'escala  $\tau_1$  i  $\tau_2$  per a  $C_1(t)$  i  $C_2(t)$  respectivament estan reportats a la taula 5.9. Aquests temps augmenten a mesura que la temperatura decreix i segueixen una dependència crítica MCT. Els paràmetres  $T_c$  i  $\gamma$  es mostren a la mateixa taula 5.9.

El metanol a temperatura ambient té un temps característic de reorientació ( $\tau_1$ ) molt més gran que el de translació (concretament  $\tau_1 = 14.7\tau$ ), mentre que en el

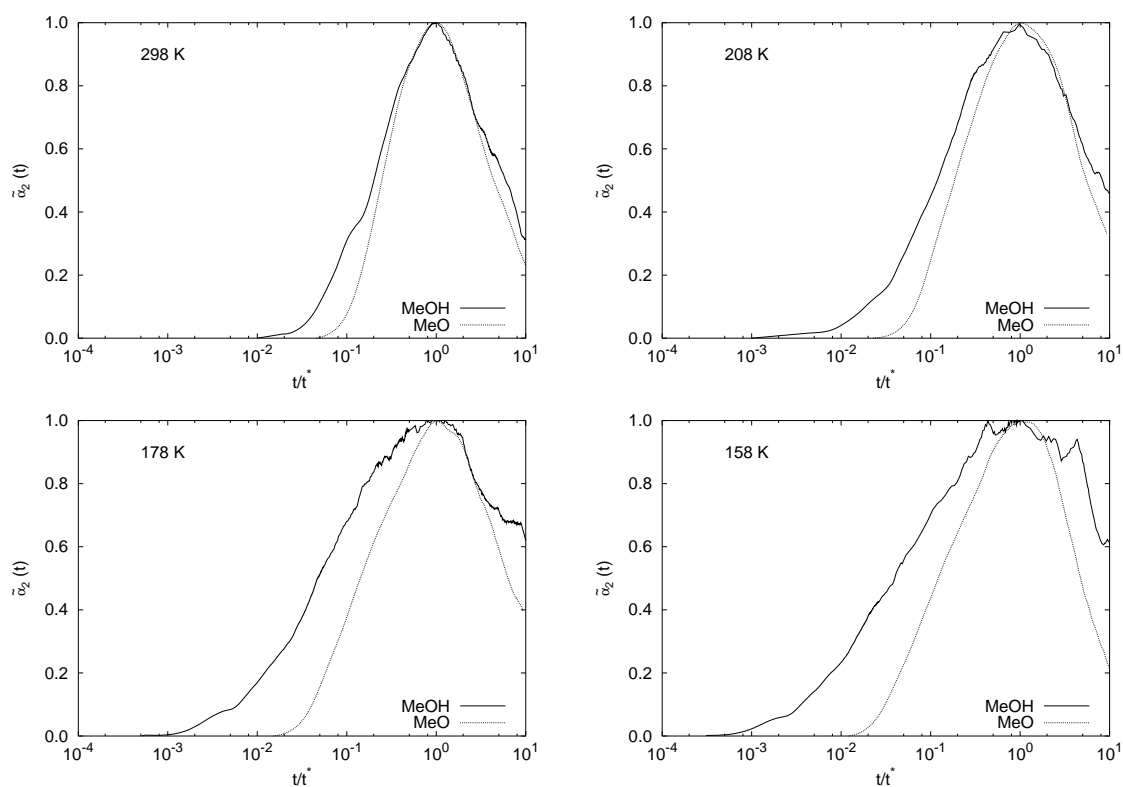


Figura 5.16: Paràmetre no gaussià normalitzat  $\tilde{\alpha}_2(t)$  (equació (5.13)) enfront de  $t/t^*$  per a metanol i metil a diverses temperatures.

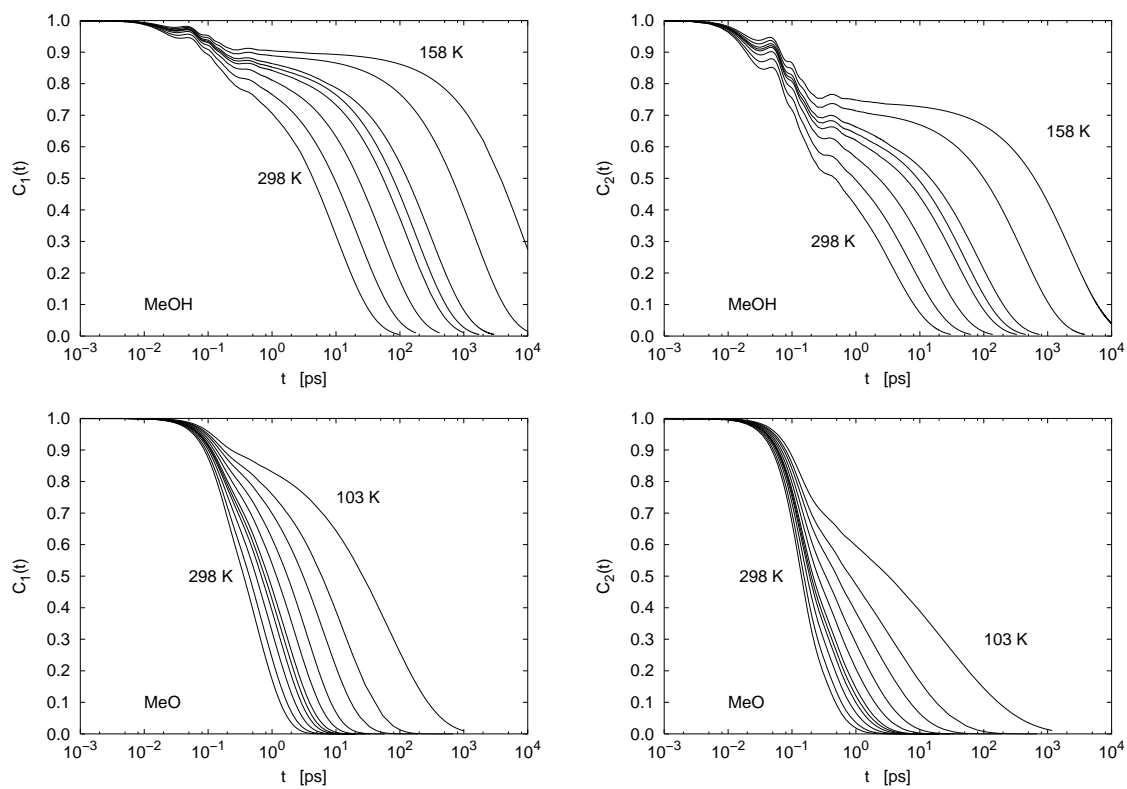


Figura 5.17: Funció de correlació de reorientació  $C_i(t)$  per ambdós sistemes i a totes les temperatures simulades.

**Taula 5.8:** Temps  $t^*$ , expressat en ps, per al qual el paràmetre no gaussià  $\alpha_2(t)$  és màxim i valor d'aquest.  $f_f(t^*)$  representa la fracció de molècules ràpides definides segons l'equació (4.20).

$T(\text{K})$	Metanol				Metil	
	$t^*$ (ps)	$\alpha_2(t^*)$	$f_f(t^*)$	$t^{*'} (ps)$	$\alpha_2'(t^{*'})$	$f_f(t^{*'})$
298	2.19	0.137	0.347	1.15	0.080	0.342
268	2.72	0.162	0.342	1.33	0.088	0.340
238	4.20	0.202	0.336	1.91	0.100	0.339
218	4.80	0.279	0.325	2.40	0.112	0.337
208	9.15	0.313	0.321	2.15	0.113	0.333
198	11.3	0.344	0.317	2.92	0.124	0.334
178	54.0	0.559	0.287	3.96	0.149	0.329
158	117.0	0.702	0.262	5.80	0.176	0.323
138	-	-	-	9.80	0.227	0.315
123	-	-	-	38.4	0.318	0.306
103	-	-	-	350.0	0.393	0.292

cas del metil són del mateix ordre de magnitud ( $\tau_1' = 1.15\tau_1'$ ). Amb el refredament de les mostres, el temps de relaxació translacional augmenta a un ritme més gran que el de reorientació, especialment en el cas de MeO. Així, a la temperatura més baixa simulada  $\tau_1 = 9.76\tau_1$  en metanol i  $\tau_1' = 0.16\tau_1'$  en metil. La conclusió és que els moviments de rotació estan quasi congelats en metanol sobrefredat, però conserven certa importància en la dinàmica de metil. La restricció dinàmica imposada per la direccionalitat de l'enllaç intermolecular en metanol està probablement en la base d'aquest comportament.

També hem trobat diferències en els dos sistemes pel que fa a la dependència amb  $T$  del coeficient de difusió translacional i els temps de relaxació rotacional. La quantitat  $D\tau_1$  té un petit, encara que no nul, lligam amb la temperatura. Quan disminueix la temperatura, decreix en MeO, mentre que augmenta lleugerament en MeOH. A partir de mesures experimentals, Cicerone i Ediger [40] han trobat dependències molt més fortes amb  $T$ , és a dir, que  $D\tau_1$  creix molt quan  $T$  disminueix, ja que la difusió s'intensifica o sobrevalora sobre la rotació per a temperatures properes a la de la transició vítria ( $T \approx 1.2T_g$ ). Cal remarcar, però, que les temperatures de les nostres simulacions són superiors a aquest rang.



**Taula 5.9:** Temps d'escala de la relaxació  $\alpha$  per a les funcions de reorientació  $C_l(t)$ .  $\tau_l$  ha estat ajustat a una funció crítica MCT (equació (2.39)), reportant-se al final de la taula els paràmetres  $T_c$  i  $\gamma$  obtinguts.

$T(\text{K})$	Metanol		Metil	
	$\tau_1$ (ps)	$\tau_2$ (ps)	$\tau_1'$ (ps)	$\tau_2'$ (ps)
298	9.974	3.475	0.568	0.158
268	22.48	7.145	0.709	0.190
238	52.73	15.42	1.008	0.299
218	127.5	36.44	1.249	0.318
208	178.5	50.14	1.478	0.326
198	305.6	82.42	2.282	0.566
178	1410.	411.6	2.282	0.566
158	7557.	2257.	3.486	0.823
138	-	-	6.401	1.810
123	-	-	13.19	3.756
103	-	-	65.57	23.65
$T_c$	125	130	92	95
$\gamma$	4.06	3.67	1.63	1.57

### 5.3.6 Heterogeneïtats dinàmiques

Les funcions *self* i *distinct* de van Hove estan definides per les equacions (3.70) i (3.71). A la figura 5.18 presentem els resultats de la primera d'elles,  $G_s(r, t)$ , per als dos sistemes moleculars i a les temperatures més baixes simulades. Per a escales de temps molt curtes o molt grans,  $G_s(r, t)$  segueix una distribució gaussiana [83]. És remarcable que per a temps intermedis (per exemple en el rang  $200 < t < 500$  ps), la funció *self* de van Hove té una dèbil dependència temporal, que es tradueix en un petit desplaçament del màxim de la distribució. Aquest fet és més acusat en metil que en metanol, ja que la temperatura representada es troba més propera a la crítica.

La funció  $G_d(\mathbf{r}, t)$  també ha estat calculada per al centre de massa de la molècula MeO a diferents intervals temporals, mostrant una forta dependència amb la temperatura. Al comportament asimptòtic per a grans  $t$  s'arriba després de 20 ps a temperatura ambient, mentre que es necessiten més de 1000 ps quan  $T = 103$  K. Amb la finalitat d'analitzar amb més precisió aquest fet, hem calculat les funcions  $\Delta_l(t)$ , amb  $l = 1, 2$ , definides com

$$\Delta_l(t) = \frac{g_{com}(r_l) - G_d(r_l, t)/n}{g_{com}(r_l) - 1}, \quad (5.14)$$

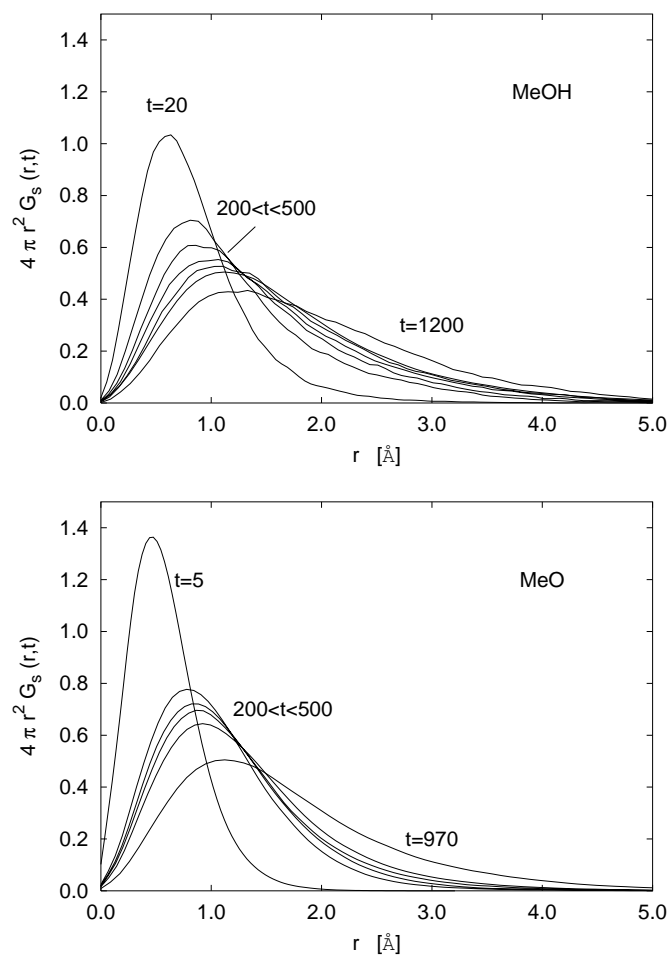


Figura 5.18: Funció *self* de van Hove a les temperatures més baixes simulades (153 K en metanol i 103 K en la molècula de metil) per a diferents instants de temps. Per claredat, únicament algunes funcions són representades a l'interval  $200 < t < 500$ .

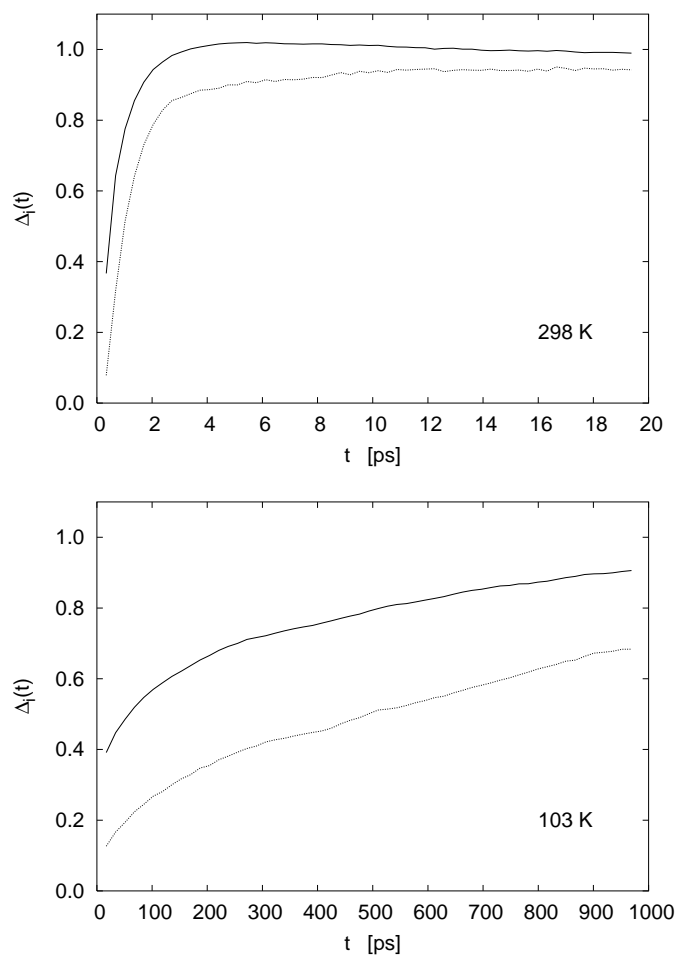


Figura 5.19: Funció  $\Delta_1(t)$  (línia contínua) i  $\Delta_2(t)$  (línia a punts) definides per l'equació (5.14) per a MeO i a les dues temperatures extremes.

on  $r_1$  i  $r_2$  es corresponen amb la posició del primer i segon màxim de la funció  $g_{com}(r)$  respectivament. Aquestes funcions proporcionen informació sobre el temps de relaxació associat al conjunt de molècules situades en la primera i segona capa de coordinació respectivament. Del comportament asimptòtic de  $G_d(r, t)$  es desprén que  $\Delta_l(0) = 0$  i  $\Delta_l(\infty) = 1$ . Per a temps intermedis,  $\Delta_l$  augmenta monòtonament, com mostrem a la figura 5.19, en la qual hem representat  $\Delta_l(t)$  a dos temperatures diferents.  $\Delta_1(t)$  tendeix al seu valor asimptòtic més ràpidament que  $\Delta_2(t)$ , especialment per a curts temps d'escala. Definint arbitràriament  $t_1$  i  $t_2$  de manera que  $\Delta_1(t_1) = \Delta_2(t_2) = 1/2$ , trobem que a temperatura ambient  $t_1 \approx \tau'$ , mentre que a 103 K és  $t_2 \approx \tau'$ . A baixa temperatura, la difusió entre capes consecutives és difícil per l'efecte *cage*, i únicament apareix a grans escales temporals.

Tal com hem fet en etanol a la secció 4.5.5, analitzem a continuació el lligam existent entre heterogeneïtats dinàmiques i  $\alpha_2(t)$ , fent servir la fracció de molècules ràpides a l'instant  $t^*$  (equació (4.20)). La integració de l'equació que defineix  $f_f(t^*)$  per a metanol i metil proporciona els resultats reportats a la taula 5.8. A altes temperatures, valors similars per a  $f_f(t^*)$  es troben en els dos sistemes. Quan la temperatura disminueix,  $f_f(t^*)$  també ho fa, allunyant-se del valor 0.392 que li correspondria si  $G_s(r, t)$  fos gaussiana. Aquesta tendència és més marcada en la molècula de metanol. Amb les dades exposades a la taula 5.8 podem comprovar la dependència lineal entre  $\alpha_2(t^*)$  i  $f_f(t^*)$ , assegurada per la relació (4.23).

**Taula 5.10: Recorregut quadràtic mitjà (expressat en Å<sup>2</sup>) per als subconjunts de molècules ràpides ( $\langle r_f^2 \rangle$ ) i lentes ( $\langle r_s^2 \rangle$ ), calculats amb les relacions (5.15) i (5.16) respectivament.**

T(K)	Metanol		Metil	
	$\langle r_f^2 \rangle$	$\langle r_s^2 \rangle$	$\langle r_f'^2 \rangle$	$\langle r_s'^2 \rangle$
298	9.054	2.146	7.703	1.912
268	7.333	1.705	7.173	1.763
238	6.595	1.467	7.593	1.841
218	4.921	1.230	7.413	1.772
208	5.806	1.183	6.000	1.427
198	5.868	1.144	6.717	1.585
178	5.169	0.861	6.103	1.497
158	3.535	0.536	5.363	1.084
138	-	-	4.489	0.972
123	-	-	5.591	1.146
103	-	-	> 5.3	1.057

Per tal de separar les contribucions dinàmiques de les molècules ràpides i lentes, definim el recorregut quadràtic mitjà dels dos subconjunts a l'instant  $t^*$  com:

$$\langle r_f^2 \rangle = \frac{1}{f_f(t^*)} \int_{d^*}^{\infty} 4\pi r^4 G_s(r, t^*) dr \quad (5.15)$$

$$\langle r_s^2 \rangle = \frac{1}{1 - f_f(t^*)} \int_0^{d^*} 4\pi r^4 G_s(r, t^*) dr, \quad (5.16)$$

on  $d^* = (\langle r^2(t^*) \rangle)^{1/2}$ . Els valors obtinguts de  $\langle r_f^2 \rangle$  i  $\langle r_s^2 \rangle$  es reporten a la taula 5.10. D'altra banda, els recorreguts  $\langle r_f^2 \rangle$  i  $\langle r_s^2 \rangle$  poden ser avaluats a partir del desenvolupament de  $G_s(r, t)$  en funció del NGP (equació (3.79)). En efecte, fent una aproximació fins al primer ordre tenim que:

$$\begin{aligned} \langle r_f^2 \rangle &= \frac{1}{f_f(t^*)} \int_{d^*}^{\infty} 4\pi r^4 G_{s,o}(r, t) (1 + b_6 He_6(\alpha r)) dr \\ \langle r_s^2 \rangle &= \frac{1}{1 - f_f(t^*)} \int_0^{d^*} 4\pi r^4 G_{s,o}(r, t) (1 + b_6 He_6(\alpha r)) dr. \end{aligned}$$

Totes les integrals que s'obtenen després de desenvolupar el polinomi de Hermite  $He_6(x)$  són directament integrables per parts, i aproximant els resultats per nombres reals s'obté:

$$\begin{aligned} \langle r_f^2 \rangle &\approx (1.787 + 0.583\alpha_2(t^*)) \langle r^2(t^*) \rangle \\ \langle r_s^2 \rangle &\approx (0.493 + 0.034\alpha_2(t^*)) \langle r^2(t^*) \rangle. \end{aligned} \quad (5.17)$$

El fet que  $0.583/1.787 > 0.034/0.493$  ha d'interpretar-se com una major desviació respecte a la distribució gaussiana en el subsistema de molècules ràpides que en de les lentes. Efectivament, un determinat valor de  $\alpha_2(t^*)$  produeix una variació d'un 33% en  $\langle r_f^2 \rangle$  respecte al valor gaussià i tan sols d'un 7% en  $\langle r_s^2 \rangle$ . De les expressions (5.17) en resulta que el quocient  $\langle r_f^2 \rangle / \langle r_s^2 \rangle$  és independent del recorregut quadràtic mitjà a l'instant  $t^*$ :

$$\frac{\langle r_f^2 \rangle}{\langle r_s^2 \rangle} = \frac{1.787 + 0.583\alpha_2(t^*)}{0.493 + 0.034\alpha_2(t^*)}, \quad (5.18)$$

i, a més a més, és una funció creixent amb  $\alpha_2(t)$ . Efectivament, com que  $0.439 \gg 0.034\alpha_2(t^*)$  podem desenvolupar per Taylor el denominador de la relació anterior i

$$\frac{\langle r_f^2 \rangle}{\langle r_s^2 \rangle} = \frac{1.787 + 0.583\alpha_2(t^*)}{0.493(1 + 0.069\alpha_2(t^*))} \approx \frac{1.787 + 0.583\alpha_2(t^*)}{0.493} [1 - 0.069\alpha_2(t^*)], \quad (5.19)$$

relació que proporciona

$$\frac{\langle r_f^2 \rangle}{\langle r_s^2 \rangle} \approx 3.624 + 0.933\alpha_2(t^*). \quad (5.20)$$

L'equació anterior indica que si augmenta el paràmetre no gaussià, augmenta el recorregut mitjà de les molècules ràpides respecte el de les lentes, és a dir, l'heterogeneïtat dinàmica del sistema. Amb els valors de  $\alpha_2(t^*)$  recollits a la taula 5.8 comprovem que la relació (5.20) s'ajusta prou bé per a temperatures altes al quocient  $\langle r_f^2 \rangle / \langle r_s^2 \rangle$  obtingut de les simulacions.

Assignarem a continuació un temps d'escala de relaxació per a cada un dels subsistemes dinàmics definits en el sistema segons (5.15) i (5.16). Definim el temps

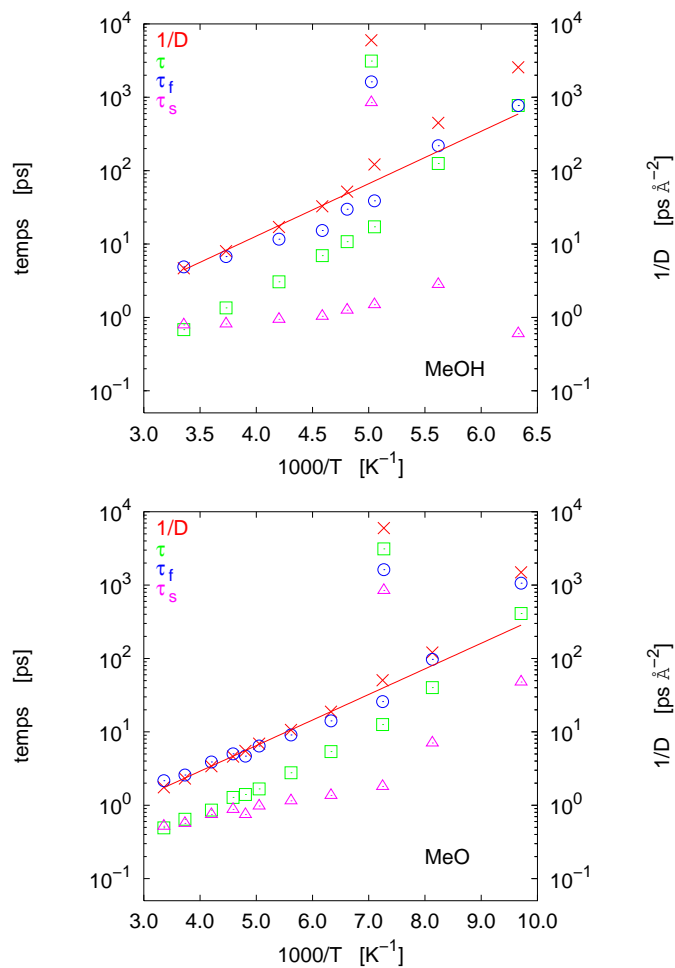


Figura 5.20: Temps de relaxació mitjà de les molècules seleccionades com a ràpides ( $\tau_f$ ) i lentes ( $\tau_s$ ) segons les definicions (5.21)-(5.22). Aquestes dues magnituds temporals són comparades amb la difusió ( $D$ ) i el temps de relaxació  $\alpha$  de la funció de dispersió  $F_s(k, t)$  quan  $k = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ . La línia contínua representa la llei Arrhenius de la difusió.

de relaxació de les molècules ràpides  $\tau_f$  com aquell necessari perquè el recorregut quadràtic mitjà de tot el sistema sigui precisament el recorregut quadràtic mitjà de les molècules ràpides:

$$\langle r^2(\tau_f) \rangle = \langle r_f^2 \rangle . \quad (5.21)$$

De manera similar tenim que per al domini de molècules lentes el seu temps de relaxació  $\tau_s$  és:

$$\langle r^2(\tau_s) \rangle = \langle r_s^2 \rangle . \quad (5.22)$$

A la gràfica 5.20 hem representat  $\tau_f$  i  $\tau_s$  a més de  $D^{-1}$  i  $\tau$  en front de  $1000/T$  per als dos sistemes metanol i metil. Veiem que  $D^{-1} \sim \tau_f$ , la qual cosa sembla indicar que la difusió està dominada per les molècules més ràpides, cosa que dóna validesa a la relació (4.16). En quant a  $\tau_s$ , comprovem que la seva dependència amb  $T$  és diferent de  $\tau_f$ , desviant-se del comportament Arrhenius fins i tot a altes temperatures. La raó hem de buscar-la en el fet que els petits desplaçaments associats a les molècules lentes cauen, bé dins la regió temporal subdifusiva, bé en la zona de transició entre el règim balístic i el subdifusiu. Això proporciona a  $\langle r_s^2 \rangle$  una dependència extra amb  $T$ . De la comparació entre  $\tau_s$  i el temps de relaxació estructural  $\tau$ , veiem que tot i que a altes temperatures  $\tau_s \sim \tau$ , en refredar els sistemes s'obre una diferència entre aquestes escales de temps (especialment en metanol), i no es confirma la relació (4.18). Perera i Harrowell [139] senyalen que aquesta diferència és causada per la comparació entre temps de magnituds diferents ( $\tau_s$  del recorregut quadràtic mitjà i  $\tau$  de la funció *self* de dispersió) obtinguts a partir de mitjanes sobre diferents subsistemes dinàmics.

## 5.4 Conclusions

Hem presentat uns resultats DM que permeten analitzar els efectes de l'enllaç d'hidrogen sobre les propietats termodinàmiques, estructurals i dinàmiques de metanol en règim de líquid sobrefredat. L'energia potencial del sistema amb HB és major que la de metil en un factor 2. Malgrat que les interaccions electrostàtiques són presents en ambós sistemes, representen únicament un 1% de tota l'energia potencial de metil, mentre que són de l'ordre del 99% en MeOH. Hem trobat una diferent dependència amb  $T$  de l'energia potencial.

També hem analitzat les funcions de distribució radial. La primera capa de coordinació és de major mida en metil que en metanol, i conté 12 molècules veïnes. Aquesta és una situació característica dels líquids LJ. En metanol, el nombre de coordinació és lleugerament superior a 2, que és consistent amb una estructura en cadena amb una certa ramificació. Quan els sistemes es refreden, les funcions de distribució mostren màxims i mínims més acusats, però el nombre de coordinació depèn dèbilment de la temperatura. Aquest és també el comportament que hem

trobat en l'orientació molecular en la primera capa, que tendeix a ser paral·lela en metanol i antiparal·lela en MeO.

L'espectre del COM a temperatura ambient mostra un pic localitzat a baixa freqüència. En metanol apareix un *shoulder* que és interpretat com una senyal de l'existència de HB. Al disminuir la temperatura, el pic principal es desplaça lleugerament cap a freqüències més grans. A més, a temperatura molt baixa observem en metil un feble *shoulder* a la mateixa freqüència que ho fa en metanol.

El càlcul de la funció memòria de la FAV del centre de massa ens ha permès observar les diferències d'aquesta funció en els dos líquids. En el cas del metanol advertim d'oscil·lacions a temps intermedis, mentre que en el cas del líquid sense enllaç d'hidrogen el perfil és similar al d'un líquid LJ simple. Per al cas de MeO hem calculat el coeficient de difusió a partir de la funció memòria i de desenvolupaments teòrics de *mode coupling*, obtenint resultats força similars als calculats a partir del recorregut quadràtic mitjà.

La dinàmica de translació i reorientació ha estat estudiada en un ampli rang de temperatures, i els seus resultats mostren un bon acord amb les prediccions de MCT ideal en els dos sistemes. Una anàlisi del recorregut quadràtic mitjà de MeO ha permès establir que el moviment de translació no és isòtrop: per a intervals temporals en el règim balístic, les molècules de MeO es mouen en la direcció del moment dipolar, tendència que es manté fins al final de la relaxació  $\beta$ . La isotropia en el moviment arriba al final del règim  $\alpha$ .

En refredar els sistemes hem comprovat que el temps de relaxació translacional augmenta més ràpidament que el de reorientació. L'efecte és més important en el cas del líquid sense enllaç d'hidrogen. A temperatures molt properes a la crítica, quan els moviments translacionals estan quasi congelats, la dinàmica de reorientació és virtualment no existent en metanol, però encara rellevant en la molècula sense HB.

Una anàlisi de les heterogeneïtats dinàmiques ens ha permès establir que encara que existeixen en els dos sistemes, són més importants en metanol que en el líquid no associat. Amb un sistema dual format per molècules ràpides i lentes definides segons la distància recorreguda durant un interval temporal, hem pogut establir una relació entre heterogeneïtat dinàmica i desviació del comportament gaussià.



## Capítol 6

# Heterogeneïtat i anisotropia dinàmiques

Els dos escenaris, l'homogeni i l'heterogeni, que permeten explicar la relaxació *stretched* de les funcions de correlació d'un líquid sobrefredat han estat investigats en els darrers anys. Així trobem simulacions numèriques amb esferes dures i polímers fetes per Heuer i col·laboradors [46, 47, 140] en les que presenten una descripció detallada de les contribucions homogènies que resulten ser significatives durant la relaxació  $\beta$  i estan relacionades amb el moviment endavant-endarrere propi del confinament de les partícules en la *cage*. Malgrat això, experiments recents [40, 158, 65, 36, 88, 184, 37] han evidenciat que per als líquids sobrefredats analitzats, la relaxació és heterogènia i la causant del desacoblament entre difusió i relaxació a molt baixa temperatura. Les simulacions numèriques permeten accedir a funcions de correlació difícilment observables a temperatures properes a  $T_c$ . En la darrera dècada són molts els grups de treball que amb DM han investigat les heterogeneïtats dinàmiques en sistemes d'esferes dures [46, 47], d'esferes toves [187, 95], Lennard-Jones [115, 48, 50, 49, 179], polímers [87, 140, 23] o líquids moleculars [72, 176].

El líquid MeO ha estat analitzat estructural i dinàmicament al capítol anterior. Havíem mostrat la presència de subconjunts de molècules amb una mobilitat major (o d'altres de menor) de l'esperada segons l'aproximació gaussiana per a una escala de temps  $t^*$ , quan es maximitza el paràmetre no gaussià. L'objectiu en el present capítol és l'estudi d'heterogeneïtats dinàmiques des del punt de vista de la mobilitat molecular, així com el moviment anisòtrop en el líquid diatòmic MeO per a diferents règims dinàmics, però especialment en el subdifusiu. Introduïrem mesures estadístiques adients per tal de quantificar aquests dos efectes.

## 6.1 Detalls de les simulacions

El model de molècula MeO emprat, així com el mètode i paràmetres per al refredament que hem fet servir, han estat explicats al capítol anterior. Són quatre les temperatures analitzades: 298 K, 208 K, 123 K i 103 K. A la taula 6.1 indiquem el temps emprat per equilibrar les mostres ( $t_e$ ), i el de recollecció de dades ( $t_r$ ).

## 6.2 Formalisme matemàtic

La idea fonamental és l'observació d'heterogeneïtat i anisotropia dinàmiques mitjançant la monitorització dels desplaçaments del COM de les molècules en intervals temporals  $\Delta t$  consecutius. Quan  $\Delta t \approx 0$ , el desplaçament molecular està governat per una component vibratòria. Per a intervals  $\Delta t$  en el règim subdifusiu o difusiu, el recorregut total al llarg de  $\Delta t$  està desprovist d'aquesta component oscil·latòria (veure figura 6.1). En un procés de Markov sense memòria (com per exemple *random walk*), els desplaçaments  $\mathbf{r}_{01} = \mathbf{r}(t_1) - \mathbf{r}(t_0)$  i  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}(t_2) - \mathbf{r}(t_1)$  no estan correlacionats i la relaxació del sistema és exponencial. Aleshores, una relaxació no exponencial implica una correlació de  $\mathbf{r}_{12}$  amb el desplaçament anterior que pot originar-se bé a través del mòdul  $r_{01} = |\mathbf{r}_{01}|$ , bé a través de la direcció  $\mathbf{r}_{01}/r_{01}$ . Heuer i Okun [87] consideren el primer cas com a característic d'un escenari purament heterogeni: les molècules amb un recorregut  $r_{01}$  més gran han de tenir en aquest règim un gran desplaçament  $r_{12}$ . D'altra banda, la correlació entre les direccions  $\mathbf{r}_{12}/r_{12}$  i  $\mathbf{r}_{01}/r_{01}$  és indicativa de l'existència d'una direcció privilegiada durant el desplaçament en  $t_{12}$ . Aquest efecte de memòria en la direcció ha estat catalogat per Heuer i Okun com a característic d'un procés purament homogeni [87].

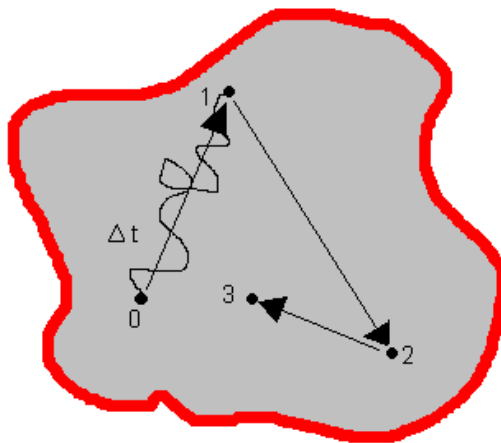
Examinem la correlació que existeix entre el desplaçament  $\mathbf{r}_{01}$  d'una molècula a l'interval inicial  $\Delta t = t_1 - t_0 = t_{01}$  amb el recorregut de la mateixa molècula

**Taula 6.1:** Mida temporal  $t_e$  de les simulacions encarregades d'equilibrar les mostres de metil.  $t_r$  és el temps simulat per a la recollecció de dades. L'interval  $\Delta t$  presentat aquí és el més gran dels emprats a cada  $T$  (veure secció 6.2).

$T$ (K)	$t_e$ (ps)	$t_r$ (ps)	$\Delta t$ (ps)
298	250	728	7.5
208	250	5000	20
123	1050	1600	100
103	1750	5000	800

durant els intervals posteriors  $\Delta t = t_{mn}$ , si  $n = m + 1$  (veure esquema de la figura 6.1). Separem l'anàlisi de la correlació entre  $\mathbf{r}_{mn}$  i  $\mathbf{r}_{01}$  en dos funcions: per un costat la funció de distribució de probabilitat  $P_4(r_{mn}, t_{mn}, r_{01}, t_{01}) = P_4(r_{mn}, r_{01})$  que proporciona la probabilitat que una molècula que ha recorregut una distància  $r_{01}$  en un interval temporal inicial  $t_{01}$ , es desplaci una distància  $r_{mn} = |\mathbf{r}(t_n) - \mathbf{r}(t_m)|$  durant l'interval  $t_{mn}$ . D'altra part, definim la distribució  $P_{||,4}(r_{||,mn}, t_{mn}, r_{01}, t_{01}) = P_{||,4}(r_{||,mn}, r_{01})$  com la probabilitat que una molècula recorri una distància  $r_{||,mn} = \mathbf{r}_{mn} \cdot \mathbf{r}_{01} / r_{01}$  en la direcció de  $\mathbf{r}_{01}$  si en un interval inicial  $t_{01}$  ha recorregut  $r_{01}$ . El subíndex 4 indica que són distribucions de probabilitat que fan servir quatre instants temporals. Quan l'interval temporal  $t_{mn}$  és consecutiu a l'inicial  $t_{01}$ , les distribucions són bidimensionals a tres temps, i les escriurem abreujadament com  $P_3(r_{12}, r_{01})$  i  $P_{||,3}(r_{||,12}, r_{01})$ .

En el cas d'intervals  $\Delta t \rightarrow 0$ , quan les molècules es troben en el règim lliure, hem d'esperar correlació entre el desplaçament  $\mathbf{r}_{01}$  i els consecutius  $\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{23}, \dots$ . Quan han passat suficients intervals  $\Delta t$ , és a dir, per a  $m, n \gg 1$ , la correlació entre  $\mathbf{r}_{01}$



**Figura 6.1:** Esquema de la dinàmica del COM d'una molècula de MeO. El desplaçament net durant l'interval  $t_{01} = t_1 - t_0 = \Delta t$  és  $\mathbf{r}_{01} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0$ . En aquesta representació, el temps  $\Delta t$  se suposa és suficientment gran com per esborrar la component vibratòria del moviment. D'igual manera, a partir de  $t_1$ , la trajectòria és també monitoritzada cada  $\Delta t$ .

i posteriors desplaçaments ha de desaparèixer per tal d'assegurar l'ergodicitat del sistema.

La integració de  $P_4(r_{mn}, r_{01})$  respecte a  $r_{01}$  o  $r_{mn}$  proporciona les probabilitats marginals:

$$P_2(r_{01}, t_{01}) = P_2(r_{01}) = \int P_4(r_{mn}, t_{mn}, r_{01}, t_{01}) dr_{mn} \quad (6.1)$$

$$P_2(r_{mn}, t_{mn}) = P_2(r_{mn}) = \int P_4(r_{mn}, t_{mn}, r_{01}, t_{01}) dr_{01}, \quad (6.2)$$

on ara el subíndex 2 indica que és una funció que fa servir dos instants temporals. Si el sistema es troba en equilibri i  $t_{01} = t_{mn}$ , llavors  $P_2(r_{01}, t_{01}) = P_2(r_{mn}, t_{mn})$  per a qualsevol interval  $t_{mn}$ . Les probabilitats marginals (6.1) i (6.2) coincideixen amb la definició de funció *self* de van Hove a l'instant  $t_{01}$  i  $t_{mn}$  respectivament. Per exemple:

$$P_2(r_{01}, t_{01}) = 4\pi r_{01}^2 G_s(r_{01}, t_{01}). \quad (6.3)$$

Com en qualsevol distribució de probabilitat bidimensional podem definir per a  $P_4$  (o també en  $P_3$ ) el valor mitjà de cadascuna de les seves variables:

$$\begin{aligned} \langle r_{01} \rangle &= \int r_{01} P_4(r_{mn}, r_{01}) dr_{01} dr_{mn} \\ \langle r_{mn} \rangle &= \int r_{mn} P_4(r_{mn}, r_{01}) dr_{01} dr_{mn}. \end{aligned}$$

Centrem-nos en el cas d'intervals  $t_{01}$  i  $t_{12}$  succesius. Es defineix el moment creuat i centrat de segon ordre o covariància de la distribució a:

$$c = cov(r_{01}, r_{12}) = \int (r_{01} - \langle r_{01} \rangle)(r_{12} - \langle r_{12} \rangle) P_3(r_{12}, r_{01}) dr_{01} dr_{12}. \quad (6.4)$$

La covariància és una mesura de la dependència mútua entre  $r_{01}$  i  $r_{12}$ . Si per exemple tenim una alta probabilitat que grans valors de  $r_{01}$  estiguin associats a grans valors de  $r_{12}$ , la covariància serà positiva. I si existeix una alta probabilitat que grans valors de  $r_{01}$  s'acompanyin de valors  $r_{12}$  per sota del valor mitjà, o viceversa, la covariància serà negativa. Desenvolupant l'expressió (6.4) i tenint en compte que

$$\langle r_{01} r_{12} \rangle = \int r_{01} r_{12} P_3(r_{12}, r_{01}) dr_{01} dr_{12}, \quad (6.5)$$

s'arriba a l'expressió

$$c = \langle r_{01} r_{12} \rangle - \langle r_{01} \rangle \langle r_{12} \rangle. \quad (6.6)$$

La covariància admet expressions asimptòtiques en els casos  $\Delta t \rightarrow 0$  i  $\Delta t \rightarrow \infty$ .

- Quan  $\Delta t \rightarrow 0$ , les molècules no han interaccionat amb el seu entorn, es troben en règim inercial i el recorregut durant l'interval  $t_{12}$  serà similar a l'anterior  $t_{01}$ . Podem aproximar la funció  $P_3(r_{12}, r_{01})$  per

$$P_3(r_{12}, r_{01}) = \delta(r_{12} - r_{01})P_2(r_{01}), \quad (6.7)$$

on la distribució  $P_2(r_{01})$  té expressió analítica per al cas d'interval temporal balístic (equació (3.74)). L'equació anterior, inclosa en la definició (6.4), i suposant equilibri tèrmic segons el qual  $\langle r_{12} \rangle = \langle r_{01} \rangle$ , permet arribar a

$$\begin{aligned} c &= \int (r_{01} - \langle r_{01} \rangle)(r_{12} - \langle r_{12} \rangle) \delta(r_{12} - r_{01}) P_2(r_{01}) dr_{01} dr_{12} \\ c &= \int (r_{01} - \langle r_{01} \rangle)^2 P_2(r_{01}) dr_{01} \\ c &= \langle r_{01}^2 \rangle - \langle r_{01} \rangle^2. \end{aligned} \quad (6.8)$$

A una expressió idèntica arribem si a l'equació definitòria (6.6) fem  $r_{12} \approx r_{01}$ , aproximació correcta per a  $\Delta t$  molt petit.

Com que la distribució de desplaçaments és gaussiana, el càlcul del desplaçament mitjà  $\langle r_{01} \rangle$  permet establir la relació

$$\langle r_{01}^2 \rangle = \frac{3\pi}{8} \langle r_{01} \rangle^2, \quad (6.9)$$

que ficada a la última equació de (6.8) fa que  $c$  s'expressi com:

$$c = \left(\frac{3\pi}{8} - 1\right) \langle r_{01} \rangle^2. \quad (6.10)$$

- El cas límit d'interval de monitorització  $\Delta t$  molt grans ens assegura que  $r_{01}$  i  $r_{12}$  són dos variables estadístiques independents, llavors

$$P_3(r_{12}, r_{01}) = P_2(r_{12})P_2(r_{01}). \quad (6.11)$$

Aquesta relació a les equacions (6.5)-(6.6) permet assegurar que  $c = 0$ .

La definició (6.4) admet ser estesa de forma similar sobre la distribució  $P_{||,3}$ ; definim la seva covariància  $c_{||}$  com

$$c_{||} = cov(r_{01}, r_{||,12}) = \int (r_{01} - \langle r_{01} \rangle)(r_{||,12} - \langle r_{||,12} \rangle) P_3(r_{||,12}, r_{01}) dr_{01} dr_{||,12}. \quad (6.12)$$

Analitzem a continuació les distribucions de probabilitat condicional. Anomenarem funció de regressió de  $r_{mn}$  al valor mitjà d'aquesta magnitud condicionat al fet que durant l'interval inicial hagi recorregut una distància  $r_{01}$ :

$$\langle r_{mn} | r_{01} \rangle = \int r_{mn} \frac{P_4(r_{mn}, r_{01})}{P_2(r_{01})} dr_{mn}. \quad (6.13)$$

Amb la relació anterior estem obtenint el valor mitjà del desplaçament  $r_{mn}$  en funció del recorregut inicial  $r_{01}$ . Procedint de la mateixa manera sobre la magnitud  $r_{||,mn}$  s'obté

$$\langle r_{||,mn} | r_{01} \rangle = \int \mathbf{r}_{mn} \cdot \frac{\mathbf{r}_{01}}{r_{01}} \frac{P_{||,4}(r_{||,mn}, r_{01})}{P_2(r_{01})} dr_{||,mn} \quad (6.14)$$

Per estudiar la relació entre la dinàmica de translació i la de reorientació hem emprat la distribució bidimensional a dos temps  $P_2(m_{01}, r_{01})$ , definida com la probabilitat que durant l'interval  $\Delta t = t_{01}$  una molècula que s'ha desplaçat una distància  $r_{01}$  giri un angle  $\theta_{01}$ , el cosinus del qual s'escriu com

$$m_{01} = \cos(\theta_{01}) = \mathbf{u}(t_1) \cdot \mathbf{u}(t_0), \quad (6.15)$$

on  $\mathbf{u}(t)$  és un vector unitari en la direcció del moment dipolar molecular. El valor mitjà de la magnitud  $m_{01}$  és calculat amb la relació

$$\langle m_{01} \rangle = \int m_{01} P_2(m_{01}, r_{01}) dm_{01} dr_{01}. \quad (6.16)$$

La integració de  $P_2(m_{01}, r_{01})$  respecte al desplaçament  $r_{01}$  proporciona la densitat de probabilitat de girar un angle amb cosinus  $m_{01}$  durant l'interval  $t_{01}$ :

$$P_2(m_{01}) = \int_0^\infty P_2(m_{01}, r_{01}) dr_{01}. \quad (6.17)$$

De manera similar a allò fet en les distribucions de desplaçaments, definim la funció de regressió de  $m_{01}$  sobre  $r_{01}$  com:

$$\langle m_{01} | r_{01} \rangle = \int m_{01} \frac{P_2(m_{01}, r_{01})}{P_2(r_{01})} dm_{01}. \quad (6.18)$$

## 6.3 Heterogeneïtat en la translació

### 6.3.1 Funció de regressió $\langle r_{mn} | r_{01} \rangle$

A la figura 6.2 presentem els resultats de  $\langle r_{mn} | r_{01} \rangle$  en funció del recorregut inicial  $r_{01}$ . Els intervals temporals seleccionats són 1) dins del règim de molècula lliure ( $\Delta t = 0.1$  ps per a les quatre temperatures), 2) un altre proper a l'instant  $t^*$ , i 3) un tercer en el règim de relaxació estructural  $\alpha$ . Sense definir de manera quantitativa per ara la mobilitat de las molècules, a la vista de las gràfiques 6.2 constatem l'existència de diferents dominis dinàmics en el nostre sistema, i trobem partícules que durant un interval inicial  $t_{01}$  s'han traslladat una distància major que el valor mitjà  $\langle r_{01} \rangle$ , a les que anomenarem ràpides, i d'altres, que anomenarem lentes, que ho fan per sota d'aquest valor. Examinem cada interval.

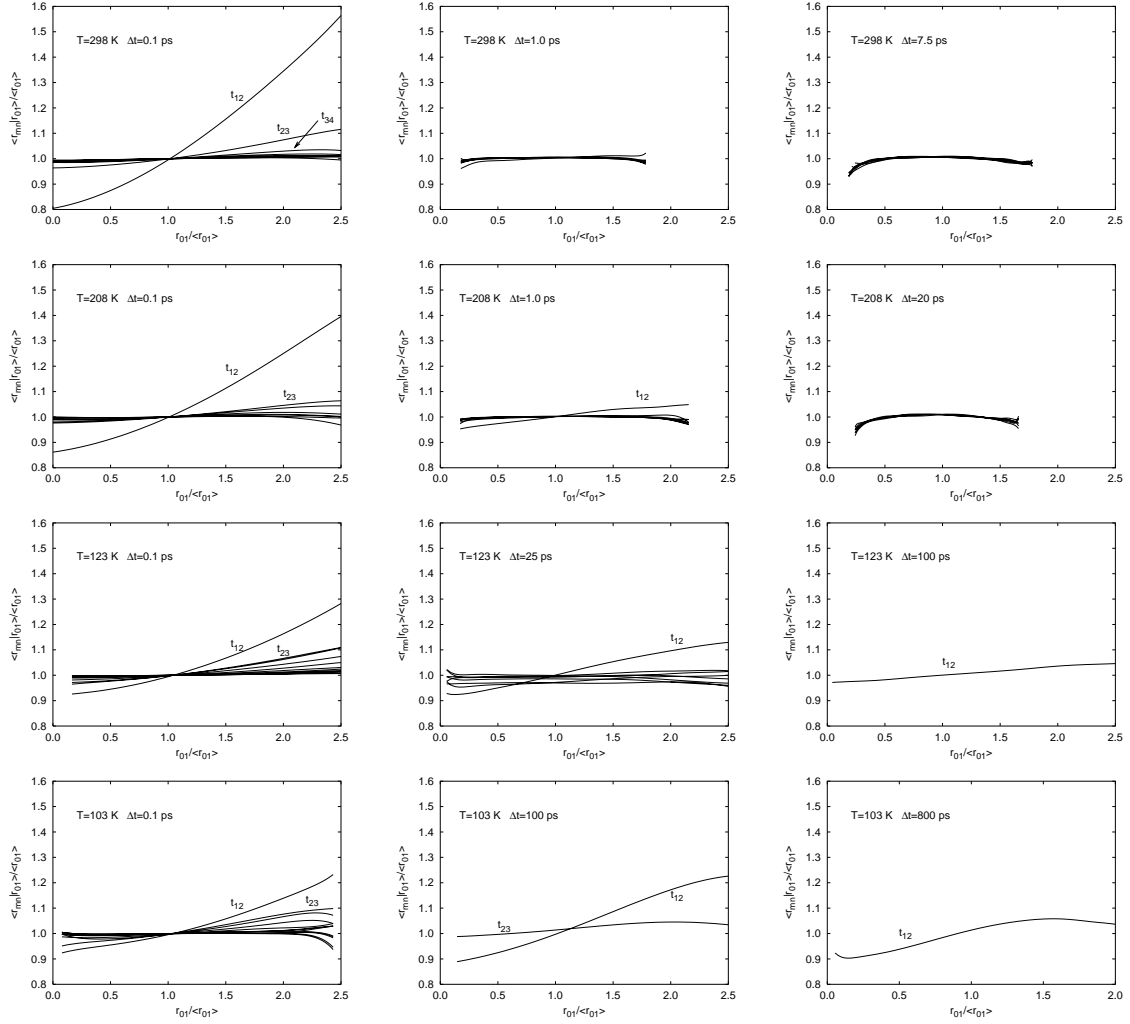


Figura 6.2: Funció de regressió  $\langle r_{mn} | r_{01} \rangle$  (equació (6.13)) enfront  $r_{01}$ . La magnitud  $\langle r_{mn} | r_{01} \rangle$  representa la distància mitjana recorreguda pel COM d'una molècula de MeO durant l'interval  $t_{mn}$  condicionat al fet d'haver-se desplaçat una distància  $r_{01}$  durant l'interval inicial. Per facilitar la comparació a diferents temperatures, les distàncies estan normalitzades respecte el recorregut mitjà  $\langle r_{01} \rangle$ .

1. Interval de monitorització balístic  $\Delta t = 0.1$  ps. Comprovem que les molècules que han viatjat una distància més gran durant l'interval inicial  $t_{01}$ , també ho fan en els successius  $t_{12}, t_{23}, \dots$ . A la temperatura de 298 K és difícil distingir més enllà de  $t_{34}$ , quan es superposen els diferents intervals, i les molècules, independentment del seu recorregut inicial, es desplacen  $\langle r_{01} \rangle$ . Les més lentes durant el primer interval, també conserven aquesta condició en el següent  $t_{23}$ , però s'esborra per a  $t_{34}$ . Quan la temperatura disminueix l'efecte es més evident, i per exemple, a 103 K les molècules amb un major desplaçament inicial també es traslladen valors més grans que el valor mitjà  $\langle r_{01} \rangle$  durant al menys cinc intervals  $\Delta t$ . De manera similar, les molècules que es desplacen per sota de  $\langle r_{01} \rangle$  recorden durant intervals successius aquesta condició, i en un número major que a temperatura ambient. Resumint, per a intervals en el règim de molècula lliure les partícules amb un major desplaçament conserven aquesta condició durant uns quants intervals, i un efecte similar, encara que no tan extensiu temporalment, s'observa en les molècules més lentes. La disminució de temperatura accentua els efectes de pertinença a un domini dinàmic.
  
2. Interval  $\Delta t \sim t^*$ , temps per al qual els efectes gaussians en el sistema són més evidents (gràfiques centrals de la figura 6.2). A temperatura ambient no observem diferències en la distància viatjada per les partícules durant els intervals posteriors, i ja en el primer interval  $t_{12}$  totes les molècules es desplacen el valor mitjà, independentment de  $r_{01}$ . És a dir, no recorden la dinàmica inicial. Ara bé, quan el sistema es refreda, apareix la separació de mobilitat entre ràpides i lentes en intervals succesius, essent màxima a  $T = 103$  K. No obstant això, la funció  $\langle r_{23} | r_{01} \rangle$  a aquesta temperatura és gairebé horitzontal al llarg del segon interval de monitorització  $t_{23}$ , cosa que indica la desaparició de la memòria dinàmica al voltant dels 200 ps.
  
3.  $\Delta t \sim \tau$ , representat en les gràfiques de la dreta de la figura 6.2. En aquesta situació el sistema tendeix a anul·lar la correlació entre el desplaçament inicial i els consecutius. Únicament a baixes temperatures s'aprecia una lleugera pendent en la funció de regressió  $\langle r_{12} | r_{01} \rangle$ , però sempre més petita que l'observada en intervals al voltant de  $t^*$ . El resultat és d'esperar si pensem que els processos difusius presents a grans escales temporals tendeixen a homogeneïtzar el sistema.

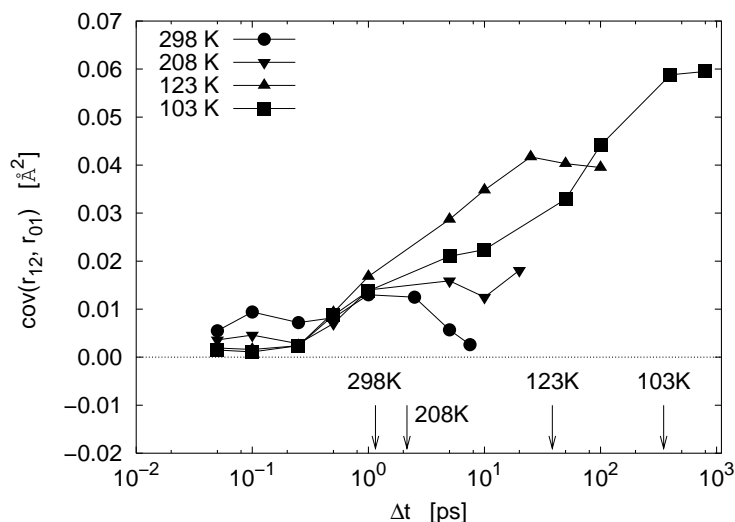
### 6.3.2 Covariància $c(\Delta t)$

El problema que s'ens planteja és com quantificar l'heterogeneïtat dinàmica. Aprofitant que l'escenari heterogeni està caracteritzat per una correlació entre recorreguts



**Taula 6.2:** Recorregut mitjà ( $\langle r_{01} \rangle$ ) i quadràtic mitjà ( $\langle r_{01}^2 \rangle$ ) del COM de les molècules de MeO durant un període de  $t_{01}$  ps. Totes les distàncies estan expressades en Å.

$t_{01}$ (ps)	298 K		208 K		123 K		103 K	
	$\langle r_{01} \rangle$	$\langle r_{01}^2 \rangle$	$\langle r_{01} \rangle$	$\langle r_{01}^2 \rangle$	$\langle r_{01} \rangle$	$\langle r_{01}^2 \rangle$	$\langle r_{01} \rangle$	$\langle r_{01}^2 \rangle$
0.1	0.367	0.166	0.295	0.109	0.242	0.071	0.239	0.067
0.25	0.782	0.741	0.609	0.452	0.452	0.246	0.403	0.195
0.5	1.179	1.684	0.874	0.930	0.577	0.405	0.496	0.299
1.0	1.682	3.041	1.160	1.635	0.670	0.551	0.548	0.368
2.5	2.636	8.240	-	-	-	-	-	-
5.0	3.696	15.943	2.201	5.811	0.872	0.954	0.630	0.487
7.5	4.518	23.753	-	-	-	-	-	-
10	-	-	3.027	10.842	1.015	1.298	0.666	0.577
20	-	-	4.154	20.021	-	-	-	-
25	-	-	-	-	1.259	2.009	-	-
50	-	-	-	-	1.576	3.156	0.930	1.081
100	-	-	-	-	2.086	5.531	1.030	1.397
400	-	-	-	-	-	-	1.473	2.853
800	-	-	-	-	-	-	1.657	3.695



**Figura 6.3:** Covariància de la distribució  $P_3(r_{12}, r_{01})$  (equació (6.6)). Les fletxes indiquen  $t^*$ , el temps per al qual el paràmetre no gaussià  $\alpha_2(t)$  és màxim.

consecutius  $r_{01}$  i  $r_{12}$ , farem servir la covariància  $c$  de la distribució  $P_3(r_{12}, r_{01})$  (equació (6.6)) com a mesura d'heterogeneïtat.  $c$  és una funció de l'interval  $\Delta t$  i de la temperatura. La figura 6.3 mostra els resultats per a diferents  $\Delta t$ . Distingirem el comportament de  $c$  per a intervals de partícula lliure, subdifusius i difusius. En el primer cas veiem que  $c$  augmenta amb  $T$ . L'explicació a aquest comportament cal buscar-la en l'aproximació (6.10); si en ella fem  $\langle r_{01} \rangle \propto T^{1/2} \Delta t$ , llavors  $c(T) \propto T$ . A temperatura ambient s'observa un 'màxim' de  $c$  al voltant de 0.1 ps, que desapareix a mesura que  $T$  disminueix. El valor  $c(\Delta t = 0.5)$  resulta ser independent de  $T$ , i marca el final del règim balístic. Més enllà d'aquest interval,  $c(\Delta t)$  creix quan el sistema es refreda, i el seu perfil recorda al de NGP, cosa que suggereix un possible acoblament entre la correlació de desplaçaments i la desviació del comportament gaussià. A les temperatures de 298 K, 208 K i 123 K la covariància mostra un màxim explícit per a un  $\Delta t$  que és proper a l'instant  $t^*$  que també és senyalat a la mateixa gràfica 6.3. Per a la temperatura de 103 K tal màxim no és present, però la discretització en  $\Delta t$  pot amagar-lo. Aleshores, ens trobariem amb un màxim de la covariància entre els 400 ps i els 800 ps. El fet que  $c > 0$  suggereix que els dominis dinàmics tenen una certa estabilitat temporal.

L'enllaç entre heterogeneïtat dinàmica i desviació del comportament gaussià ha estat introduït en capítols anteriors (veure seccions 4.5.5 i 5.3.6). Des del treball inicial de Hurley i Harrowell, ha estat un tema àmpliament analitzat [96, 47, 140, 49]. Podem aquí investigar la interrelació entre aquestes dues característiques del sistema

des d'un punt de vista purament estadístic. Ja hem comentat que l'heterogeneïtat del sistema pot mesurar-se amb la covariància  $c(\Delta t)$ . Requerim llavors d'una mesura estadística que ens permeti quantificar la desviació del comportament gaussià. Per fer-ho introduïm el moment centrat  $\mu_n$  de la distribució de probabilitat  $P_2(r, \Delta t)$ :

$$\mu_n = \int_0^\infty (r - \langle r \rangle)^n P_2(r, \Delta t) dr, \quad (6.19)$$

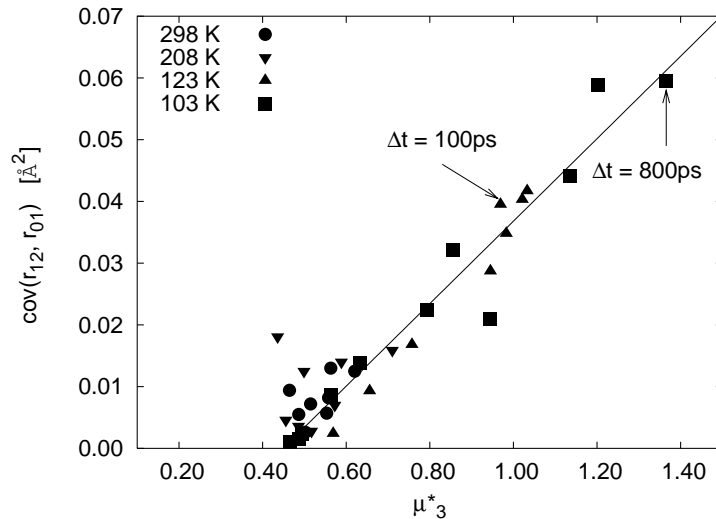
que permet definir el coeficient d'asimetria adimensional com

$$\mu_3^* = \frac{\mu_3}{\mu_2^{3/2}}. \quad (6.20)$$

Si per a un  $\Delta t$  determinat la distribució de desplaçaments és gaussiana, aleshores  $G_s(r, \Delta t)$  serà representada per una corba simètrica. Ara bé, com en  $P_2(r, t)$  està inclòs el factor sumatiu d'isotropia  $4\pi r^2$  (equació (6.3)), la distribució  $P_2(r, t)$  resulta que no és simètrica. És senzill demostrar que per a una distribució de recorreguts de tipus gaussià,  $P_2(r, t)$  té un coeficient d'asimetria

$$\mu_3^* = \frac{(16/\pi - 5)/\sqrt{\pi}}{(3/2 - 4/\pi)^{3/2}} \approx 0.486, \quad (6.21)$$

independent de l'interval temporal i temperatura seleccionats. Per a intervals temporals  $\Delta t$  petits, quan l'aproximació gaussiana és adient, trobem valors del coeficient



**Figura 6.4:** Relació entre la covariància de la distribució  $P_3(r_{12}, r_{01})$  (equació (6.6)) i el coeficient d'asimetria definit a l'equació (6.20). Situem per a les temperatures de 123 K i 103 K l'interval temporal més gran analitzat (veure taula 6.1).

d'asimetria al voltant de 0.486, com pot comprovar-se a la figura 6.4. Quan el sistema abandona el comportament gaussià per a intervals subdifusius a baixes temperatures, trobem  $\mu_3^* > 0.486$ , cosa que indica una asimetria positiva de la funció de van Hove. Aquest fet s'associa amb el *long tail* que apareix en el seu perfil i que perdura fins que la relaxació  $\alpha$  torna el comportament gaussià a  $G_s(r, t)$ . A la gràfica 6.4 presentem els resultats confrontats de  $\mu_3^*$  i  $c$ . El resultat no suggereix una clara dependència amb la temperatura de  $c(\mu_3^*)$ .

### 6.3.3 Memòria dinàmica

La distribució de desplaçaments  $r_{01}$  i dels consecutius  $r_{mn}$  ens ha permès, al menys de manera qualitativa, mostrar que el sistema MeO presenta dominis de molècules a les que podem associar l'estatus de ràpides (o de lentes) durant alguns intervals temporals. Amb la finalitat d'analitzar la permanència temporal d'una molècula en qualsevol d'aquests dominis dinàmics, els hem de definir estrictament. Així direm que una molècula és ràpida si durant l'interval  $t_{01} = \Delta t$  ha recorregut una distància  $r_{01} > d_f$ , essent  $d_f$  una distància de tall. De la mateixa manera, una molècula té l'estatus de lenta si en el mateix interval la distància recorreguda és  $r_{01} < d_s$ , amb  $d_s$  una altra distància de tall. Si el sistema està en equilibri,  $d_f$  i  $d_s$  no són funció dels valors  $m$  i  $n$  seleccionats. Les distàncies  $d_f$  i  $d_s$  han estat preses de manera que el nombre de molècules ràpides/lentes en cada interval sigui un 7% del total. Si diem  $T_{f,01}$  a l'esdeveniment que una molècula a l'atzar sigui ràpida durant l'interval  $t_{01}$ , llavors la seva probabilitat és:

$$P(T_{f,01}) = \int_0^\infty dr_{12} \int_{d_f}^\infty P_3(r_{12}, r_{01}) dr_{01} = 0.07. \quad (6.22)$$

I anàlogament, per a les molècules immòbils:

$$P(T_{s,01}) = \int_0^\infty dr_{12} \int_0^{d_s} P_3(r_{12}, r_{01}) dr_{01} = 0.07. \quad (6.23)$$

Les definicions (6.22) i (6.23) permeten calcular explícitament les distàncies de tall  $d_f$  i  $d_s$ . En equilibri, el recorregut mitjà i el recorregut quadràtic mitjà viatjat per una molècula ràpida/lenta és independent de l'interval  $t_{mn}$  temporal; per exemple, per a  $t_{01}$  s'expressa amb

$$\langle r_f \rangle = \frac{1}{0.07} \int_{d_f}^\infty r_{01} P_2(r_{01}, t_{01}) dr_{01} \quad (6.24)$$

$$\langle r_f^2 \rangle = \frac{1}{0.07} \int_{d_f}^\infty r_{01}^2 P_2(r_{01}, t_{01}) dr_{01}$$

$$\langle r_s \rangle = \frac{1}{0.07} \int_0^{d_s} r_{01} P_2(r_{01}, t_{01}) dr_{01} \quad (6.25)$$

$$\langle r_s^2 \rangle = \frac{1}{0.07} \int_0^{d_s} r_{01}^2 P_2(r_{01}, t_{01}) dr_{01}.$$

**Taula 6.3:** Desplaçament mitjà i recorregut quadràtic mitjà ( $\langle r_f \rangle$  i  $\langle r_f^2 \rangle$ ) del 7% de les molècules més ràpides i del 7% de les més lentes ( $\langle r_s \rangle$  i  $\langle r_s^2 \rangle$ ) calculats amb les equacions (6.24) i (6.25). Totes les distàncies estan expressades en Å.

$\Delta t$ (ps)	298 K		208 K		123 K		103 K	
	$\langle r_f \rangle$	$\langle r_s \rangle$	$\langle r_f \rangle$	$\langle r_s \rangle$	$\langle r_f \rangle$	$\langle r_s \rangle$	$\langle r_f \rangle$	$\langle r_s \rangle$
0.1	0.786	0.117	0.641	0.091	0.488	0.061	0.438	0.055
0.25	1.557	0.203	1.230	0.150	1.127	0.124	0.794	0.110
0.5	2.362	0.317	1.776	0.228	1.179	0.155	0.997	0.131
1.0	3.319	0.472	2.357	0.312	1.395	0.177	1.140	0.141
2.5	5.022	0.812	-	-	-	-	-	-
5.0	6.746	1.187	4.288	0.639	1.912	0.222	1.368	0.151
7.5	8.195	1.370	-	-	-	-	-	-
10	-	-	5.724	0.971	2.228	0.259	1.463	0.170
20	-	-	7.497	1.253	-	-	-	-
25	-	-	-	-	2.798	0.330	-	-
50	-	-	-	-	3.526	0.403	1.983	0.221
100	-	-	-	-	4.641	0.533	2.471	0.222
400	-	-	-	-	-	-	3.101	0.308
800	-	-	-	-	-	-	4.028	0.405

$\Delta t$ (ps)	$\langle r_f^2 \rangle$	$\langle r_s^2 \rangle$	$\langle r_f^2 \rangle$	$\langle r_s^2 \rangle$	$\langle r_f^2 \rangle$	$\langle r_s^2 \rangle$	$\langle r_f^2 \rangle$	$\langle r_s^2 \rangle$
	0.1	0.623	0.015	0.399	0.009	0.242	0.004	0.194
0.25	2.452	0.046	1.532	0.025	0.823	0.017	0.639	0.013
0.5	5.649	0.110	3.200	0.058	1.416	0.026	1.006	0.019
1.0	11.126	0.242	5.633	0.106	1.988	0.034	1.322	0.022
2.5	25.384	0.695	-	-	-	-	-	-
5.0	45.705	1.480	18.521	0.440	3.761	0.054	1.927	0.025
7.5	67.424	2.023	-	-	-	-	-	-
10	-	-	32.952	0.978	5.099	0.074	2.174	0.032
20	-	-	56.408	1.691	-	-	-	-
25	-	-	-	-	8.052	0.118	-	-
50	-	-	-	-	12.775	0.176	3.997	0.054
100	-	-	-	-	22.055	0.309	6.398	0.056
400	-	-	-	-	-	-	10.045	0.106
800	-	-	-	-	-	-	16.930	0.178

A la taula 6.3 presentem els resultats obtinguts en les dues magnituds. Per a un mateix interval de monitorització, el quocient  $\langle r_f^2 \rangle / \langle r_s^2 \rangle$  augmenta a mesura que el sistema es refreda. Aquest fet ja va ser estudiat a la secció 5.3.6, on tant numèrica com analíticament es demostrava la separació de  $\langle r_f^2 \rangle$  respecte de  $\langle r_s^2 \rangle$  quan la dinàmica del sistema s'allunya del patró gaussià. Hem de dir no obstant que la distància de tall emprada ara per definir els subsistemes dinàmics és diferent de la utilitzada a la secció 5.3.6.

La probabilitat que una molècula sigui considerada ràpida en dos intervals consecutius és el resultat de la integral:

$$P(T_{f,12} \cap T_{f,01}) = \int_{d_f}^{\infty} dr_{12} \int_{d_f}^{\infty} P_3(r_{12}, r_{01}) dr_{01}. \quad (6.26)$$

I de manera similar, per a una lenta és:

$$P(T_{s,12} \cap T_{s,01}) = \int_0^{d_s} dr_{12} \int_0^{d_s} P_3(r_{12}, r_{01}) dr_{01}. \quad (6.27)$$

El quocient

$$\Gamma_f = \frac{P(T_{f,12} \cap T_{f,01})}{P(T_{f,01})} \quad (6.28)$$

ens proporciona la probabilitat que una molècula sigui ràpida durant l'interval  $t_{12}$  condicionat a que també hagi tingut aquest estatus durant  $t_{01}$ . El mateix significat pot ser ampliat a les lentes amb la relació

$$\Gamma_s = \frac{P(T_{s,12} \cap T_{s,01})}{P(T_{s,01})}. \quad (6.29)$$

Les raons  $\Gamma_f$  i  $\Gamma_s$  ens donen informació sobre la capacitat de memòria que una molècula té per pertànyer a un mateix domini dinàmic en dos intervals successius. Analcem el comportament de  $\Gamma_f$  i  $\Gamma_s$  per a valors extrems de  $\Delta t$ .

- En el règim lliure  $\Delta t \rightarrow 0$ , quan les molècules no han interactuat amb el seu entorn, el desplaçament  $r_{12}$  no és independent de  $r_{01}$  i totes les molècules ràpides en  $t_{01}$  continuaran essent ràpides en el següent interval (equació (6.7)). El mateix podem dir de les molècules més lentes. Per a intervals temporals balístics tenim que

$$\Gamma_{f,s}(\Delta t \rightarrow 0) = 1, \quad (6.30)$$

on  $\Gamma_{f,s}$  es refereix a  $\Gamma_f$  o  $\Gamma_s$  indistintament.

- En el cas asimptòtic  $\Delta t \rightarrow \infty$  no hem d'esperar correlació en la permanència consecutiva i la dinàmica en  $t_{01}$  és independent de la de  $t_{12}$ . Aleshores,

$$P(T_{fs,12} \cap T_{fs,01}) = P(T_{fs,12})P(T_{fs,01}), \quad (6.31)$$

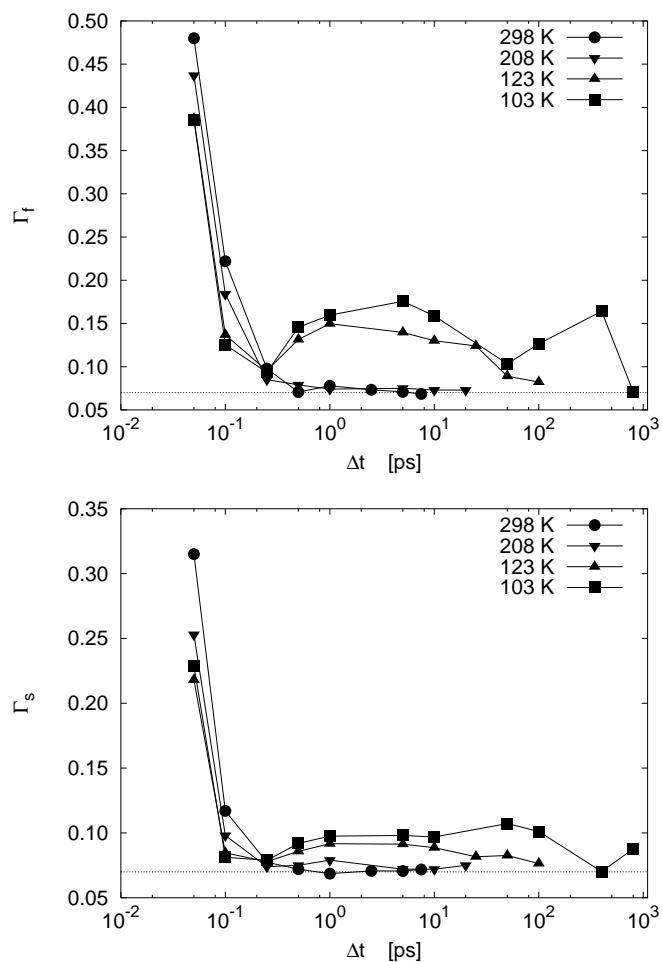


Figura 6.5: Memòria de pertinença a un mateix domini dinàmic. Superior:  $\Gamma_f$  representa la probabilitat que una molècula sigui ràpida durant l'interval  $t_{12} = \Delta t$  condicionat al fet de ser també ràpida durant l'interval anterior  $t_{01} = \Delta t$ . Inferior: el mateix significat però per a les molècules més lentes ( $\Gamma_s$ ). Les probabilitats  $\Gamma_f$  i  $\Gamma_s$  són calculades amb les equacions (6.28) i (6.29) respectivament.

i incloent aquesta condició a les equacions (6.28) i (6.29) trobem com a condició asimptòtica per a grans intervals que

$$\Gamma_{f,s}(\Delta t \rightarrow \infty) = 0.07. \quad (6.32)$$

A la figura 6.5 presentem els resultats obtinguts. En els perfils de  $\Gamma_{f,s}$  distingim dues regions temporals diferenciades: el règim balístic  $\Delta t \rightarrow 0$  i el règim subdifusiu - difusiu. En el primer cas, la funció  $\Gamma_{f,s}$  és creixent amb  $T$  i mostra una forta caiguda amb  $\Delta t$ , ja que  $\Gamma_{f,s}(0) = 1$  per definició. Més enllà d'aquesta zona temporal  $\Gamma_{f,s}$  és més gran quan la temperatura és més petita. Aquest comportament també era present a la covariància, i no és d'extranyar aquesta relació, ja que amb  $\Gamma_{f,s}$  estem mesurant també la correlació entre desplaçaments consecutius, però limitant-nos a les distàncies que caracteritzen un domini concret. A altes temperatures,  $\Gamma_f$  s'apropa al valor límit 0.07 per a temps del ordre del ps. La situació és diferent a temperatures de líquid sobrefredat, quan durant dues dècades, situades temporalment sobre el règim subdifusiu,  $\Gamma_f$  pren valors al voltant de 15%. Vogel i Glotzer troben un mateix resultat per als àtoms mòbils de  $\text{SiO}_2$  [177]. La probabilitat de permanència en un domini lent no presenta diferències substancials respecte del comentat per al domini més ràpid, excepte pel fet que el seu valor es redueix aproximadament a la meitat:  $\Gamma_s \approx \Gamma_f/2$  per a un mateix interval de monitorització i temperatura.

## 6.4 Anisotropia en la translació

### 6.4.1 Funció de regressió $\langle r_{||,mn} \mid r_{01} \rangle$

Amb la funció  $P_{||,4}(r_{||,mn}, r_{01})$  estudiarem la relació existent entre la direcció del moviment durant  $t_{01}$  i la dels intervals posteriors. A la figura 6.6 mostrem per alguns intervals  $\Delta t$  el comportament de la distància  $\langle r_{||,mn} \rangle$  en funció del desplaçament inicial  $r_{01}$ . Dividim l'anàlisi segons l'interval de monitorització.

1. Interval balístic  $\Delta t = 0.1$  ps (columna esquerra de la figura 6.6). A temperatura ambient les molècules de MeO recorden el sentit de  $\mathbf{r}_{01}$  durant els dos intervals següents  $t_{12}$  i  $t_{23}$ . A partir del tercer podem dir que la direcció inicial no és privilegiada i el moviment és isotrop. En refredar el sistema, les molècules es desplacen durant  $t_{12}$  en el mateix sentit que durant  $t_{01}$ , però per als intervals següents s'observa un retrocés (*backscattering*) ( $\langle r_{||,mn} \mid r_{01} \rangle$  és negatiu) que és més efectiu a mesura que la temperatura disminueix. Per exemple, per a  $T = 103$  K és visible al menys fins a  $8\Delta t$ . A la vista dels resultats, en aquest règim balístic podem aproximar el recorregut en la direcció marcada per l'interval inicial amb una simple funció lineal:

$$\langle r_{||,mn} \mid r_{01} \rangle = q_{mn} r_{01}, \quad (6.33)$$



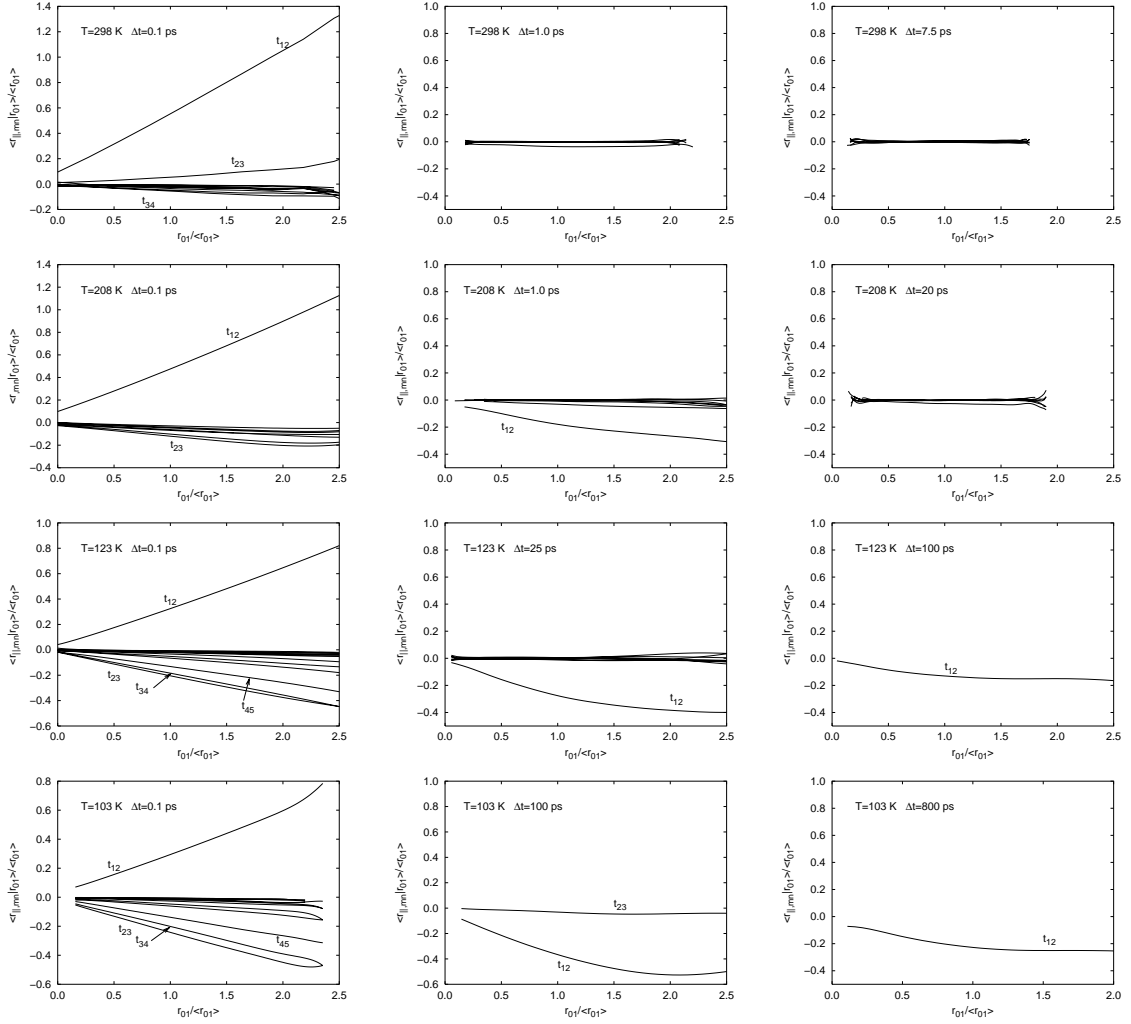


Figura 6.6: Funcions de regressió  $\langle r_{||,mn} | r_{01} \rangle$  (equació (6.14)) enfront  $r_{01}$ . La magnitud  $\langle r_{||,mn} | r_{01} \rangle$  representa la distància mitjana recorreguda per una molècula durant l'interval  $t_{mn}$  en la direcció del recorregut inicial  $r_{01}$ . Per facilitar la comparació a diferents temperatures, les distàncies estan normalitzades respecte al recorregut mitjà  $\langle r_{01} \rangle$ .

on  $q_{mn}$  representa el pendent i és funció del número d'interval  $t_{mn}$  seleccionat i de  $T$ . Per a  $t_{12}$ ,  $q_{12} > 0$ , mentre que per a intervals  $t_{mn}$  allunyats de  $t_{01}$ ,  $q_{mn} < 0$ . L'anisotropia en el moviment s'ha aconseguit per a  $(m, n)$  avançat: llavors  $q_{mn} \rightarrow 0$ .

2.  $\Delta t \sim t^*$  (gràfiques centrals de 6.6). A temperatura ambient el moviment és isòtrop. En canvi, a baixes temperatures, quan el confinament de les molècules entre les veïnes és molt efectiu, observem l'aparició de *backscattering* durant l'interval posterior  $t_{12}$ , encara que de manera diferent a allò expressat per (6.33). En efecte, per a  $T = 103$  K la llei  $\langle r_{||,12} | r_{01} \rangle = q_{12}r_{01}$  no és vàlida per a les molècules més ràpides durant  $t_{01}$ , perquè hi ha una distància a partir de la qual el retrocés és constant. En la pròxima secció analitzarem amb detall aquest retrocés. En els intervals posteriors  $t_{23}$ ,  $t_{34}$ , ..., la direcció del desplaçament inicial ha estat esborrada.
3. Pel que fa a intervals  $\Delta t \sim \tau$  (gràfiques de la dreta en 6.6), hem de dir que a temperatura ambient no observem anisotropia en el moviment molecular. Únicament a les temperatures de 123 K i 103 K hem trobat un retrocés amb un comportament qualitativament similar al comentat per a intervals temporals al voltant de  $t^*$ , tot i que quantitativament més petit.

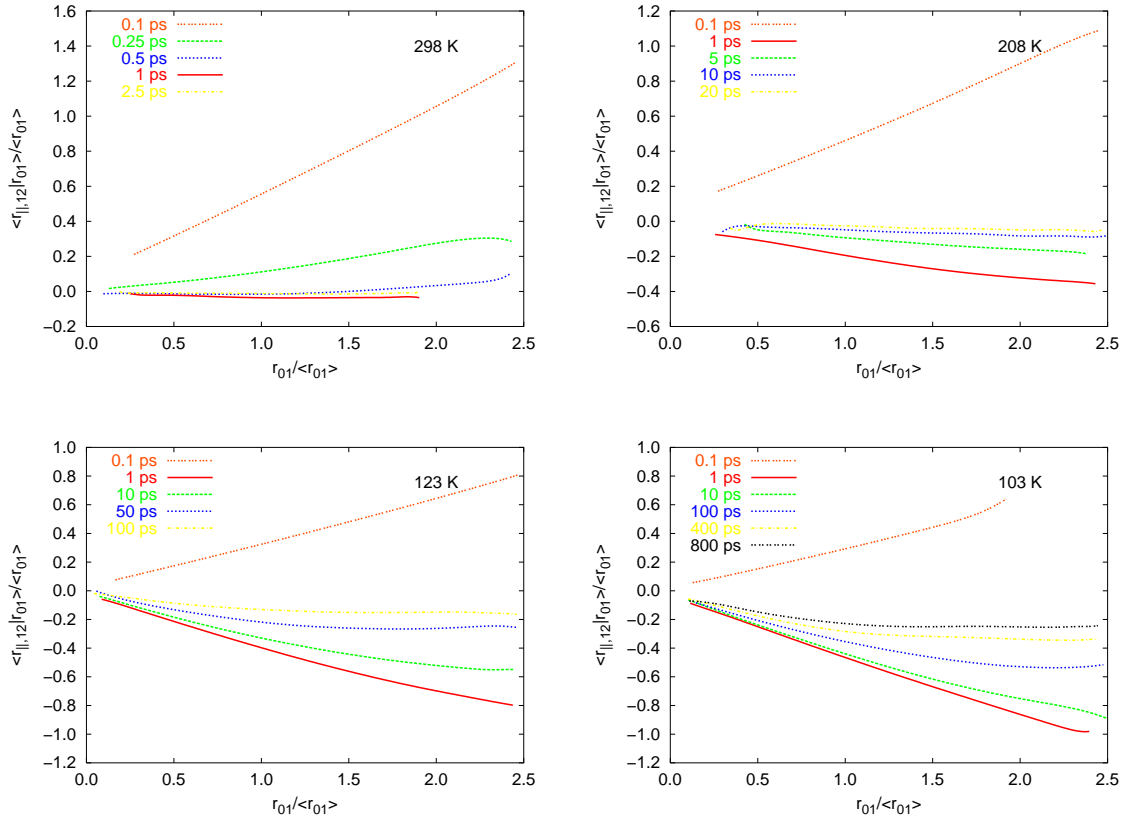
### 6.4.2 Funció de regressió $\langle r_{||,12} | r_{01} \rangle$ i covariància

En aquesta secció restringirem l'anàlisi de la funció de regressió  $\langle r_{||,12} | r_{01} \rangle$  a dos intervals consecutius. A la figura 6.7 mostrem el resultat de les funcions de regressió per a les quatre temperatures analitzades i diferents intervals d'observació  $\Delta t$ .

Quan l'interval és  $\Delta t = 0.1$  ps el COM molecular en mou durant  $t_{12}$  en el mateix sentit que durant  $t_{01}$  per a qualsevol temperatura. Aquest és un cas particular, perquè per a  $\Delta t \sim t^*$  i  $\Delta t \sim \tau$  trobem sempre per a qualsevol temperatura que el valor de  $\langle r_{||,12} | r_{01} \rangle$  és negatiu. És un signe del retrocés ocasionat pel confinament molecular durant la permanència en la *cage* abans de la difusió. A altes temperatures (298 K i 208 K) és correcta la relació

$$\langle r_{||,12} | r_{01} \rangle = qr_{01}, \quad (6.34)$$

on ara, per comoditat, retirem el subíndex 12 del pendent  $q_{12}$ . A mesura que  $\Delta t$  es fa més gran, el pendent  $q$  és més petit, preservant l'isotropia necessària quan  $\Delta t \rightarrow \infty$ . A temperatures de líquid sobrefredat, la relació lineal (6.34) es trenca a partir d'una distància de tall que escriurem com  $D_c$ , de manera que les molècules més ràpides durant  $t_{01}$  presenten durant  $t_{12}$  un retrocés constant. Doliwa i Heuer [46, 47] troben un comportament similar per a esferes dures, i consideren aquesta distància de tall de la mateixa escala que la de la *cage* en la qual les molècules estan atrapades.



**Figura 6.7:** Funció de regressió  $\langle r_{||,12} | r_{01} \rangle$  front  $r_{01}$  per a diferents intervals d'observació i per a les quatre temperatures simulades. La magnitud  $\langle r_{||,12} | r_{01} \rangle$  representa la distància mitja recorreguda pel centre de massa d'una molècula durant l'interval  $t_{12}$  en la direcció del recorregut inicial  $r_{01}$ . Per a facilitar la comparació, les distàncies estan normalitzades respecte el recorregut mitjà  $\langle r_{01} \rangle$ .

Analitzem de manera simplificada el moviment d'una molècula constrenyida per les seves veïnes en tres casos diferents ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ) i en tres posicions temporals 0, 1 i 2 que defineixen els intervals  $t_{01}$  i  $t_{12}$  (veure figura 6.8). Representem de manera esquemàtica el desplaçament net del COM,  $\mathbf{r}_{01}$  i  $\mathbf{r}_{12}$ . A la situació  $A$ , el COM de la molècula ha recorregut tota la *cage* durant  $t_{01}$  i en la posició 1, sobre la frontera de la *cage*, fa més que previsible un retrocés en el següent interval  $t_{12}$ . En canvi, en el cas  $B$ , tot i partint de la mateixa posició que en  $A$ , el fet d'acabar el recorregut de  $t_{01}$  en el punt 1 al voltant del centre d'influència de les molècules veïnes, fa que no sigui previsible un desplaçament posterior en sentit contrari al de  $\mathbf{r}_{01}$ . En el cas  $C$ , quan la molècula arriba a la frontera des del centre de la regió de confinament, esperem, com passava en  $A$ , una 'reflexió' en el desplaçament net  $\mathbf{r}_{12}$ . Ara bé, com  $|\mathbf{r}_{01,A}| > |\mathbf{r}_{01,C}|$ , i els desplaçaments consecutius estan correlacionats, és d'esperar que  $|\mathbf{r}_{12,A}| > |\mathbf{r}_{12,C}|$ . El retrocés més gran es produeix en aquelles molècules que en  $\Delta t$  recorren una distància similar a la de la regió de confinament.

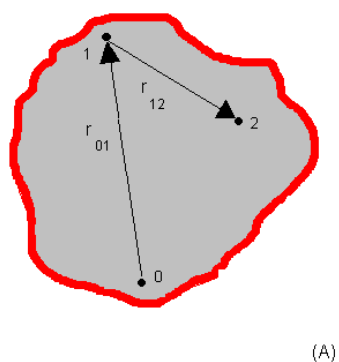
En definitiva, el retrocés de la molècula a baixes temperatures pot modelitzar-se amb l'expressió:

$$\langle r_{\parallel,12} \rangle = \begin{cases} qr_{01}, & r_{01} < D_c \\ qD_c, & r_{01} \geq D_c \end{cases} \quad (6.35)$$

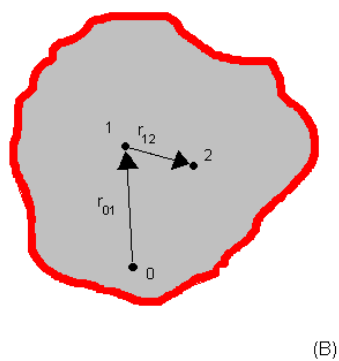
Aquesta equació permet quantificar la distància de tall  $D_c$ . Efectivament, a la temperatura de 103 K per a la que els efectes de retrocés són més acusats (gràfica 6.7), el canvi de pendent de  $\langle r_{\parallel,12} \rangle$  en la finestra temporal d'observació  $\Delta t = 100$  ps es produeix a una distància  $D_c = 1.52$  Å. Quan  $\Delta t = 400$  ps trobem  $D_c = 1.49$  Å, mentre que  $\Delta t = 800$  ps proporciona un diàmetre  $D_c = 1.54$  Å. El radi de la *cage* és aleshores una magnitud estàtica i  $r_c \approx 0.75$  Å per a  $T = 103$  K. Aquest valor no és massa diferent del que havia estat calculat a la secció 5.3.2 per al radi de la cel·la de confinament de la molècula de MeO a partir del recorregut quadràtic mitjà, per al qual havíem obtingut  $r_c = 0.63$  Å a la mateixa temperatura (figura 5.7). Si considerem  $T = 123$  K, trobem per  $\Delta t = 50$  ps una dimensió  $D_c = 1.68$  Å, i quan  $\Delta t = 10$  ps llavors  $D_c = 1.71$  Å.

Ajustar  $\langle r_{\parallel,12} | r_{01} \rangle$  a un funcional del tipus (6.35) per a  $r_{01} < D_c$ , permet calcular el paràmetre de retrocés  $q(\Delta t)$ . A la figura 6.9 representem els resultats en escala logarítmica. Les corbes tenen un perfil similar per a les quatre temperatures, amb la presència d'un mínim  $q_e$  al voltant d'1 ps. Per a  $T = 103$  K, el retrocés  $q_e$  en intervals  $1 \leq \Delta t \leq 100$  ps és un nombre proper a -0.5 (taula 6.4). Hom ha demostrat que aquest valor és el pendent de retrocés corresponent a un sistema amb una dinàmica regida per un potencial harmònic [86]. Aquest resultat indicaria que la dinàmica del nostre sistema té un comportament marcadament oscil·latori, especialment a baixes  $T$ . Un moviment quasi-harmònic en aquest règim sobrefredat ha estat trobat en estudis d'aigua [160].

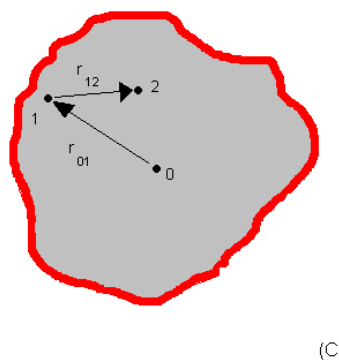
Un altre acostament possible a l'estudi de l'anisotropia és l'anàlisi de la covariància  $c_{\parallel}$  de la distribució  $P_{\parallel,3}(r_{\parallel,12}, r_{01})$ , definida a l'equació (6.12). A la figura 6.10



(A)



(B)



(C)

Figura 6.8: Esquema del moviment del COM d'una molècula dintre de la *cage*, que està simbolitzada com una paret.

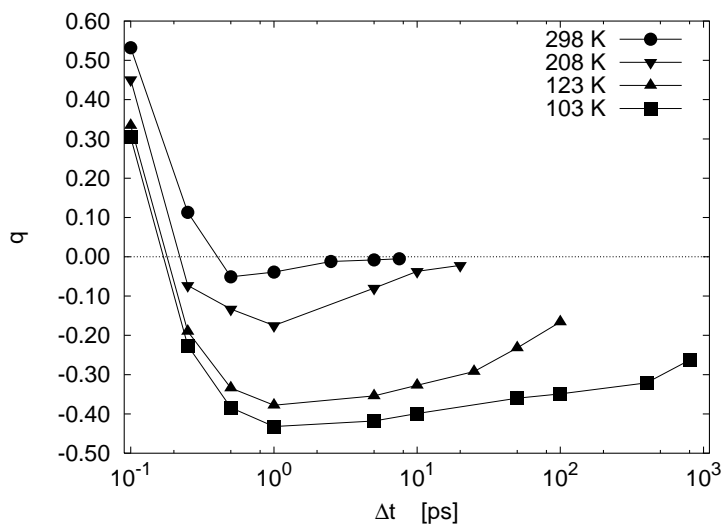


Figura 6.9: Dependència temporal del pendent de retrocés  $q(\Delta t)$  extret d'ajustar  $\langle r_{||,12} | r_{01} \rangle$  a una llei del tipus (6.35), per a  $r_{01} < D_c$ .

presentem els resultats. Observem que per a intervals temporals dintre del règim de molècula lliure  $c_{||} > 0$ , cosa que indica que en  $t_{12}$  les molècules s'han desplaçat en el mateix sentit que durant  $t_{01}$ . L'interval temporal en què això passa és més estret a

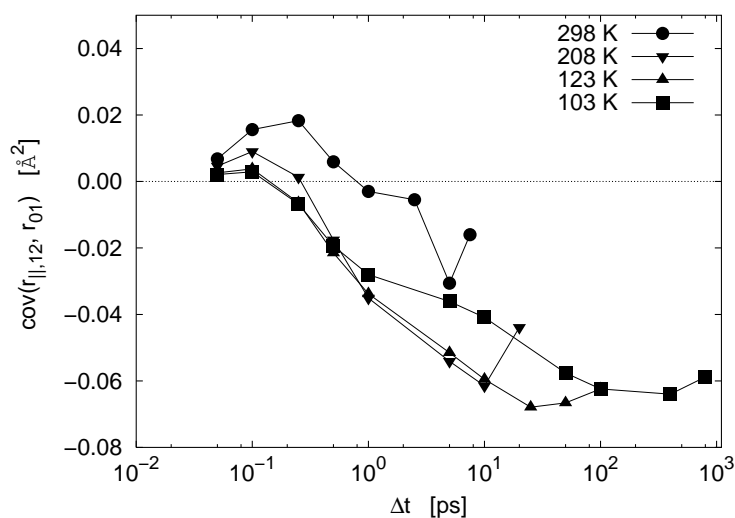


Figura 6.10: Covariància de la distribució  $P_3(r_{||,12}, r_{01})$  definida segons l'equació (6.12).

mesura que el sistema es refreda i el fenomen del *caging* és fa més efectiu. Trobem que per a qualsevol  $T$  i  $\Delta t > 1$  ps  $c_{\parallel}$  és sempre negativa. Com a conseqüència d'això, són les molècules més ràpides de  $t_{01}$  (per a les quals  $r_{01} \gg \langle r_{01} \rangle$ ) les que presenten una desviació més gran respecte al valor mitjà en  $t_{12}$  i per tant  $r_{\parallel,12} \ll \langle r_{\parallel,12} \rangle$ .

A la vista de la gràfica 6.10 veiem que  $c_{\parallel}$  té un mínim, la posició temporal del qual és coincident amb la del màxim de  $c$ , que hem vist està al voltant de  $t^*$ . Suggereix aquesta semblança una relació entre l'anisotropia del moviment dintre de la *cage* i l'heterogeneïtat dinàmica. Pensem que  $c_{\parallel}$  és mínima (màxima en valor absolut) per a intervals  $\Delta t$  que fan màximes les diferències ( $r_{01} - \langle r_{01} \rangle$ ) i ( $r_{\parallel,12} - \langle r_{\parallel,12} \rangle$ ) segons es despren de l'equació definitòria (6.12). Aquesta última diferència és mínima (màxima en valor absolut) en el cas de grans desplaçaments  $r_{\parallel,12}$ , que hem vist ocorren per a les molècules més ràpides en  $t_{01}$ . Però les molècules més ràpides durant l'interval inicial també ho són en  $t_{12}$ , i presenten una gran diferència ( $r_{12} - \langle r_{12} \rangle$ ), quan la covariància  $c$  és màxima. La tendència a zero de  $c_{\parallel}$  assegura la isotropia del sistema per a temps suficientment llargs.

### 6.4.3 Relació entre retrocés, $\langle r \rangle$ i $\langle r^2 \rangle$

És possible establir un lligam entre el coeficient  $q$ , el recorregut mitjà  $\langle r \rangle$  i el quadràtic mitjà  $\langle r^2 \rangle$  durant  $\Delta t$ . Per fer-ho suposarem que durant l'interval  $t_{01}$  una molècula ha tingut un desplaçament  $\mathbf{r}_{01}$ , i situarem l'eix  $X$  sobre aquesta direcció. Durant un interval posterior  $t_{12}$ , descompondrem el desplaçament en una component  $x_{12}$  sobre l'eix  $X$ , i una altra  $y_{12}$  sobre un pla ortogonal a  $X$ . Podem definir la probabilitat  $P_{2xy}(x_{12}, y_{12})$  com la probabilitat que en  $t_{12}$  una molècula es desplaci una distància  $x_{12}$  en la mateixa direcció de  $\mathbf{r}_{01}$  i  $y_{12}$  en un pla perpendicular. Si les distribucions de probabilitat dels desplaçaments sobre la direcció  $X$  i sobre el pla perpendicular són independents, aleshores

$$P_{2xy}(x_{12}, y_{12}) = P_{2x}(x_{12})P_{2y}(y_{12}). \quad (6.36)$$

A més suposarem que  $x_{12} = qr_{01}$ . La probabilitat  $P_{2xy}(x_{12}, y_{12})$  ha d'estar normalitzada, per tant

$$\int P_{2x}(x_{12})P_{2y}(y_{12})dx_{12}dy_{12} = \int qP_2(r_{01})P_{2y}(y_{12})dr_{01}dy_{12} = 1, \quad (6.37)$$

equació de la que obtenim com a condició de normalització:

$$\int P_{2y}(y_{12})dy_{12} = \frac{1}{q}. \quad (6.38)$$

El recorregut mitjà durant l'interval  $t_{12}$  és el resultat de la integral

$$\langle r_{12} \rangle = \int \sqrt{q^2 r_{01}^2 + y_{12}^2} P_2(r_{01}) dr_{01} P_{2y}(y_{12}) dy_{12}. \quad (6.39)$$

**Taula 6.4:** Valors del pendent  $q(\Delta t)$  obtingut a partir de l'ajust  $\langle r_{||,12} | r_{01} \rangle = q r_{01}$  per a  $r_{01} < D_c$ , essent  $D_c$  el diàmetre característic de la  *cage*  d'una molècula.

$\Delta t$ (ps)	298 K	208 K	123 K	103 K
$q$	$q$	$q$	$q$	$q$
0.1	0.532	0.451	0.334	0.304
0.25	0.113	-0.073	-0.190	-0.226
0.5	-0.051	-0.133	-0.334	-0.384
1.0	-0.039	-0.175	-0.378	-0.432
2.5	-0.012	-	-	-
5.0	-0.008	-0.080	-0.354	-0.418
7.5	-0.005	-	-	-
10	-	-0.037	-0.327	-0.399
20	-	-0.022	-	-
25	-	-	-0.292	-
50	-	-	-0.232	-0.360
100	-	-	-0.166	-0.349
400	-	-	-	-0.321
800	-	-	-	-0.263

Dues aproximacions podem realitzar en arribar en aquest punt amb la finalitat d'avaluar la integral anterior.

1. Primerament suposarem que el moviment durant l'interval  $t_{12}$  està igualment distribuït en la direcció  $X$  i la del seu pla ortogonal, de manera que  $y_{12}^2 = 2x_{12}^2 = 2q^2r_{01}^2$ . Aquesta condició sobre la integral (6.39) proporciona

$$\langle r_{12} \rangle = \sqrt{3}q \langle r_{01} \rangle . \tag{6.40}$$

En el cas d'equilibri termodinàmic, les mitjanes temporals són iguals i

$$q = \frac{1}{\sqrt{3}} \approx 0.577. \tag{6.41}$$

Aquest valor del coeficient de retrocés és semblant al trobat per a  $T = 298K$  en un interval d'observació balístic (veure taula 6.4). Com  $q > 0$ , el moviment de la molècula en  $t_{12}$  té el mateix sentit que en  $t_{01}$ . Quan  $T = 103 K$ , el retrocés en el moviment molecular és molt eficaç, l'equació (6.41) deixa de ser vàlida i el coeficient  $q$  de simulació és més petit que el proposat per aquesta aproximació.



2. En una segona aproximació suposarem un moviment de retrocés de la forma  $x_{12}^2 = q^2 r_{01}^2 \ll y_{12}^2$ . Això permet desenvolupar el mòdul  $r_{12}$ :

$$r_{12} = \sqrt{y_{12}^2 + x_{12}^2} = \sqrt{y_{12}^2 + \left(1 + \frac{q^2 r_{01}^2}{y_{12}^2}\right)} \approx y_{12} + \frac{q^2 r_{01}^2}{2y_{12}}, \quad (6.42)$$

que introduït a l'equació (6.39) permet escriure

$$\begin{aligned} \langle r_{12} \rangle &= \int \left( y_{12} \frac{q^2 r_{01}^2}{2y_{12}} \right) q P_2(r_{01}) dr_{01} P_{2y}(y_{12}) dy_{12} \\ \langle r_{12} \rangle &= q \frac{\langle y_{12} \rangle}{q} + \frac{q^2}{2} \langle r_{01}^2 \rangle \int \frac{q}{y_{12}} P_{2y}(y_{12}) dy_{12} \\ \langle r_{12} \rangle &= \langle y_{12} \rangle + \frac{q^2 \langle r_{01}^2 \rangle}{2} \langle \frac{1}{y_{12}} \rangle. \end{aligned} \quad (6.43)$$

Si imposem la condició d'equilibri  $\langle r_{01}^2 \rangle = \langle r_{12}^2 \rangle$ , l'equació anterior queda transformada en

$$\langle r_{12} \rangle = \langle y_{12} \rangle + \frac{q^2 \langle r_{12}^2 \rangle}{2} \langle \frac{1}{y_{12}} \rangle. \quad (6.44)$$

Quan una distribució de desplaçaments és gaussiana, la mitjana  $\langle 1/r \rangle$  permet ser calculada de manera analítica [83]:

$$\langle \frac{1}{r} \rangle = \int \frac{1}{r} 4\pi r^2 G_{s,0}(r, t) dr = 2 \left( \frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle} \right)^{1/2}, \quad (6.45)$$

on  $G_{s,0}(r, t)$  és l'aproximació gaussiana de la funció de van Hove (equació (3.74)). Aleshores, si les distribucions de desplaçaments  $r_{01}$  i  $r_{12}$  les suposem gaussianes, com que  $r_{12}^2 = q^2 r_{01}^2 + y_{12}^2$ , la distribució  $P_{2y}$  també ho serà, i podem establir que

$$\langle \frac{1}{y_{12}} \rangle = 2 \left( \frac{3}{2\pi \langle y_{12}^2 \rangle} \right)^{1/2}. \quad (6.46)$$

Però amb distribucions gaussianes, els valors  $\langle y_{12} \rangle$  i  $\langle y_{12}^2 \rangle$  estan relacionats per l'equació

$$\langle y_{12}^2 \rangle = \frac{3\pi}{8} \langle y_{12} \rangle^2, \quad (6.47)$$

que en (6.46) proporciona

$$\langle \frac{1}{y_{12}} \rangle = \frac{4}{\pi} \frac{1}{\langle y_{12} \rangle}. \quad (6.48)$$

Aquesta relació permet escriure de nou l'equació (6.44) com

$$\langle r_{12} \rangle \langle y_{12} \rangle = \langle y_{12} \rangle^2 + \frac{2q^2}{\pi} \langle r_{12}^2 \rangle . \quad (6.49)$$

Tenim que  $y_{12} = \sqrt{r_{12}^2 - q^2 r_{01}^2}$ . Si suposem que els desplaçaments consecutius estan correlacionats i  $r_{01}^2 \approx r_{12}^2$ , llavors  $y_{12} = \sqrt{1 - q^2} r_{01} \approx (1 - q^2/2) r_{01}$ , i podem expressar  $\langle y_{12} \rangle$  com

$$\langle y_{12} \rangle = (1 - q^2/2) \langle r \rangle . \quad (6.50)$$

Si tenim present la relació (6.47) amb el fet que  $y_{12}^2 = (1 - q^2) r_{01}^2$ , arribem a l'expressió

$$\langle y_{12} \rangle^2 = \frac{8}{3\pi} (1 - q^2) \langle r_{01}^2 \rangle . \quad (6.51)$$

Les equacions (6.50) i (6.51) relacionen mitjanes de la component  $y$  amb el recorregut mitjà i quadràtic mitjà. Incloses a l'equació (6.49) i suposant equilibri termodinàmic arribem a:

$$\langle r \rangle^2 = \frac{8}{3\pi} \frac{1 - q^2/4}{1 - q^2/2} \langle r^2 \rangle , \quad (6.52)$$

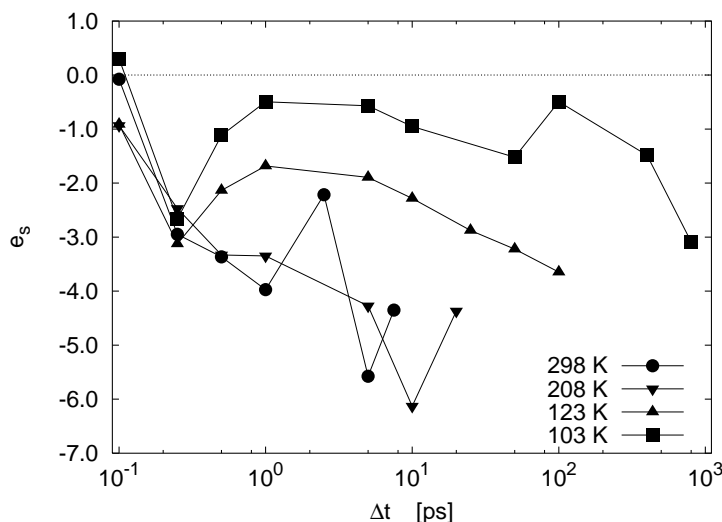
on per comoditat hem tret el subíndex temporal referit a l'interval comú  $t_{12}$ .

La relació gaussiana

$$\langle r \rangle^2 = \frac{8}{3\pi} \langle r^2 \rangle \quad (6.53)$$

es recupera a partir de (6.52) quan es considera un sistema que no presenta retrocés respecte al desplaçament inicial ( $q = 0$ ). Si a (6.52) fem els valors  $\langle r^2 \rangle$  i  $q$  obtinguts de la simulació (taules 6.2 i 6.4 respectivament), podem obtenir una estimació del recorregut mitjà; els valors calculats d'aquesta manera són diferents dels valors de simulació (fins a un 7%) i també reportats a la taula 6.2. Però, el que és més important, l'estimació (6.52) és pitjor que la relació gaussiana (6.53). Aquest comportament és causat perquè en el càlcul de  $\langle r^2 \rangle$  estem considerant totes les molècules, mentre que la hipòtesi central per arribar a l'equació (6.52) és una descripció del retrocés del tipus  $x_{12} = q r_{01}$ , que sabem és únicament certa per a les molècules amb menys mobilitat durant l'interval  $t_{01}$ . Dit d'altra manera, l'equació (6.52) sobrevalora el retrocés dinàmic.

La situació és diferent quan (6.52) es refereix únicament a les molècules més lentes. Per mesurar la bondat de l'aproximació en aquest subdomini dinàmic, anomenarem  $e_s$  a la diferència relativa entre el  $\langle r_s \rangle$  obtingut de simulació (taula 6.3) i l'obtingut a partir de la relació (6.52) amb les dades de  $q$  i  $\langle r_s^2 \rangle$  exposades



**Figura 6.11:** Error relatiu (en tant per cent) comés al calcular el recorregut mitjà de les molècules lentes amb l'aproximació (6.52).

a les taules 6.4 i 6.3 respectivament. Per a la temperatura de 103 K recuperem  $\langle r_s \rangle$  amb un error de l'ordre de l'1% per a intervals temporals  $1 \leq \Delta t \leq 100$ ps, tal com mostrem a la figura 6.11. Quan  $\Delta t$  augmenta, el valor proporcionat per (6.52) empitjora. A mesura que la temperatura augmenta,  $e_s$  també ho fa i el valor de  $\langle r_s \rangle$  estimat se sembla més al de la relació gaussiana (6.53) perquè el factor  $(1 - q^2/4)/(1 - q^2/2)$  és proper a la unitat a causa del petit retrocés. En resum, existeix almenys a baixes temperatures una relació entre el retrocés i la desviació del sistema respecte al patró de distribució gaussiana per a intervals de temps subdifusius. Doliwa i Heuer, en la referència [46], arriben a un resultat similar al connectar per a esferes dures el factor  $q$  amb el pendent de  $\langle r^2(t) \rangle$  durant la relaxació  $\beta$ .

## 6.5 Heterogeneïtat en la reorientació

Interessa en aquesta secció fer una anàlisi de la manera com afecta l'heterogeneïtat de la translació en la dinàmica de reorientació de la molècula de MeO. Qian i col·laboradors per a un polímer [140], i Mazza i col·laboradors en aigua [125], han demostrat que les molècules amb major desplaçament també són les que roten més ràpidament. Com hem avançat a la secció 6.2 farem servir la funció a dos temps  $P_2(m_{01}, r_{01})$  per estudiar la correlació entre desplaçament i rotació. La definició de l'amplada angular  $m_{01}$  segons l'equació (6.15) presenta un problema de periodicitat, ja que únicament té en consideració la direcció del vector orientació en els extrems

temporals  $t_0$  i  $t_1$ . Per a un interval  $\Delta t$  suficientment gran en comparació al temps de relaxació de reorientació, alguna molècula de ràpida rotació pot emascarar-se com molècula lenta si el seu angle de reorientació ha estat  $2\pi + \alpha$ , essent  $\alpha$  un angle característic d'una molècula de rotació lenta.

A la taula 6.5 mostrem el valor mitjà  $\langle m_{01} \rangle$  calculat segons l'equació (6.16). Per a grans intervals temporals, la relaxació fa que  $\langle m_{01} \rangle = 0$ . Una anàlisi de la distribució dels cosinus  $P_2(m_{01})$  mostra que a temperatura ambient el moviment de reorientació és força ràpid amb una clara component difusiva, com es desprèn de la gràfica 6.12. Aquest és un resultat ja comentat al capítol anterior quan, dins de l'anàlisi de la funció de correlació de reorientació  $C_1(t)$ , havíem trobat un temps de relaxació  $\alpha$  (compilat a la taula 5.9) molt més petit en la molècula de MeO que en la de metanol causat per l'absència d'un fort enllaç intermolecular en la primera molècula. Quan el sistema es refreda, la reorientació molecular es ralentitza i apareix una direcció en la que l'eix dipolar està confinat durant un interval de temps determinat. Com es comprova a la figura 6.12 per a  $T = 103$  K, el màxim de la funció  $P_2(m_{01})$  no té un gran desplaçament quan observem la molècula en un espai de temps de 1 ps o de 10 ps.

A la figura 6.13 representem la funció de regressió  $\langle m_{01} | r_{01} \rangle$  en funció del recorregut normalitzat. Hi ha unes característiques comunes per a totes les

**Taula 6.5:** Cosinus mitjà  $\langle m_{01} \rangle$  de l'angle girat per les molècules de MeO durant un període  $\Delta t = t_{01}$  ps.

	298 K	208 K	123 K	103 K
$t_{01}$ (ps)	$\langle m_{01} \rangle$	$\langle m_{01} \rangle$	$\langle m_{01} \rangle$	$\langle m_{01} \rangle$
0.1	0.900	0.931	0.960	0.967
0.25	0.674	0.796	0.897	0.918
0.5	0.453	0.672	0.856	0.896
1.0	0.204	0.489	0.810	0.872
2.5	0.019	-	-	-
5.0	-0.001	0.043	0.603	0.791
7.5	-0.001	-	-	-
10	-	0.002	0.446	0.730
20	-	0.000	-	-
25	-	-	0.208	-
50	-	-	0.068	0.506
100	-	-	0.008	0.303
400	-	-	-	0.047
800	-	-	-	-0.004

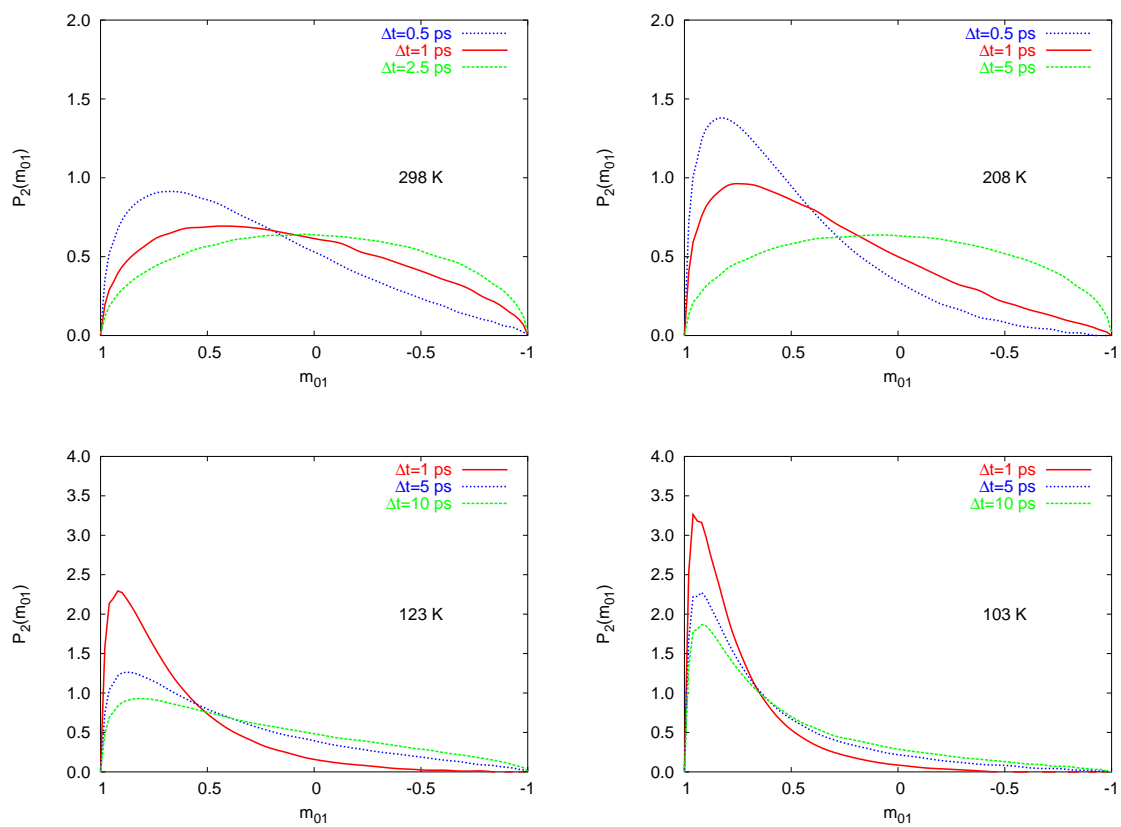


Figura 6.12: Funció de distribució de reorientació  $P_2(m_{01})$  per a diferents intervals temporals  $\Delta t = t_{01}$  i temperatures.

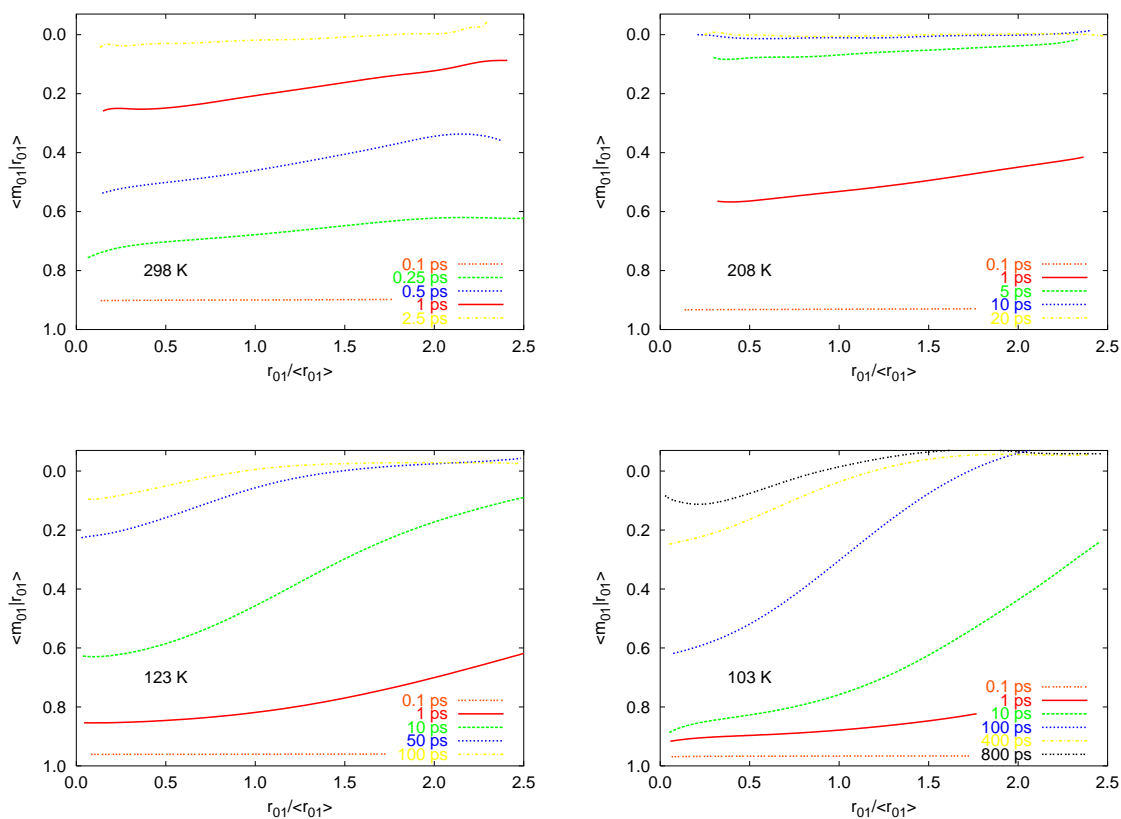


Figura 6.13: Cosinus mitjà de l'angle girat per una molècula durant l'interval temporal  $t_{01}$  en funció del seu recorregut normalitzat  $r_{01} / \langle r_{01} \rangle$ . La funció  $\langle m_{01} | r_{01} \rangle$  ha estat calculada amb l'expressió (6.18).

temperatures que ara analitzarem.

1. Per al interval balístic  $\Delta t = 0.1$  ps hem trobat que  $\langle m_{01} | r_{01} \rangle$  no és funció del recorregut  $r_{01}$ . Aquest resultat és d'esperar perquè les molècules giren quasi lliurement, cosa que fa que presentin un mateix angle de reorientació per a una  $T$  donada:  $m_{01} \approx \cos(\omega t_{01})$ .
2. Per a grans intervals temporals, totes les molècules s'han relaxat des del punt de vista de la seva reorientació i  $\langle m_{01} | r_{01} \rangle = 0$ . Els resultats de la taula 6.5 permeten estimar per a cada  $T$  l'interval per al qual això succeeix.
3. Per a intervals de monitorització intermedis, la dependència de  $\langle m_{01} | r_{01} \rangle$  amb el desplaçament és creixent, és a dir, són les molècules amb gran recorregut  $r_{01}$  les que presenten una major diferència angular. A altes temperatures (298 K i 208 K), observem una relació lineal  $\langle m_{01} | r_{01} \rangle \propto r_{01}$  (gràfica 6.13). En canvi, a temperatures de líquid sobrefredat (123 K, 103 K) aquesta dependència es trenca, i per a temps intermedis la reorientació mostra certa disposició a ser dual de manera que les molècules amb un desplaçament més gran ( $r_{01} / \langle r_{01} \rangle \gg 1$ ) roten totes elles un angle similar. Igual efecte podem assignar a les de translació més lentes. A baixes  $T$ , el cosinus de l'angle rotat resulta seguir un funcional del tipus  $\langle m_{01} | r_{01} \rangle \propto \tanh(r_{01})$ .

Per mesurar la correlació entre translació i reorientació de molècules ràpides, procedirem de manera similar a allò fet a la secció 6.3.3 per a la translació en intervals consecutius. Amb la definició d'un paràmetre de tall  $m_f$  podem considerar la probabilitat  $P(R_{f,01})$  que una molècula sigui ràpida en la seva reorientació:

$$P(R_{f,01}) = \int_0^\infty dr_{01} \int_{m_f}^{-1} P_2(m_{01}, r_{01}) dm_{01}. \quad (6.54)$$

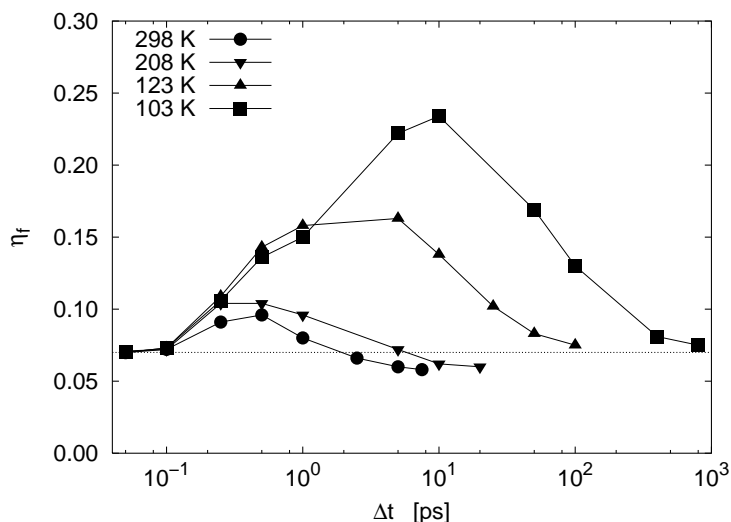
La constant  $m_f$  ha estat triada de manera que la població amb reorientació ràpida sigui del 7%:  $P(R_{f,01}) = 0.07$ . La probabilitat que una molècula sigui ràpida en la seva reorientació i ràpida en la seva translació durant el mateix interval temporal és:

$$P(R_{f,01} \cap T_{f,01}) = \int_{d_f}^\infty dr_{01} \int_{m_f}^{-1} P_2(m_{01}, r_{01}) dm_{01}. \quad (6.55)$$

La probabilitat de trobar una molècula amb ràpida reorientació condicionat al fet de ser també de desplaçament ràpid s'expressa pel quocient

$$\eta_f = \frac{P(R_{f,01} \cap T_{f,01})}{P(T_{f,01})}. \quad (6.56)$$

Si no hi ha correlació entre translació i reorientació tenim que  $P(R_{f,01} \cap T_{f,01}) =$



**Figura 6.14:** Probabilitat  $\eta_f$  que una molècula sigui considerada ràpida en quant a la seva reorientació, condicionat al fet de ser també ràpida en el seu desplaçament durant el mateix interval temporal  $\Delta t$  (equació (6.56)).

$P(R_{f,01})P(T_{f,01})$ , cosa que fa que  $\eta_f = 0.07$ . A la figura 6.14 presentem el resultat de la probabilitat condicionada  $\eta_f$ . Observem desacoblament entre translació i reorientació per a intervals temporals petits o molt grans. Per a qualsevol temperatura  $\eta_f$  pren un màxim per a  $\Delta t < \tau_1$  (els temps de relaxació de reorientació estan recollits a la taula 5.9), i a temperatures de líquid sobrefredat apareix per a escales temporals dins l'inici de la relaxació  $\beta$ . L'acoblament reorientació-translació augmenta a mesura que la temperatura disminueix.

## 6.6 Conclusions

Hem presentat per al sistema molecular MeO un conjunt de funcions que permeten una anàlisi de les heterogeneïtats dinàmiques en la translació del COM durant la relaxació  $\beta$  i a baixes temperatures. Així, ha estat possible distingir entre molècules lentes i ràpides en aquest règim. La desviació respecte al comportament gaussià ha estat associada amb l'existència d'aquestes heterogeneïtats. Els processos difusius, característics del règim de relaxació  $\alpha$ , tendeixen a homogeneïtzar el sistema i a esborrar la memòria dinàmica de les partícules.

En l'estudi de la dinàmica de translació per a temps d'escala dins de la relaxació  $\beta$  és interessant fer notar que la memòria dinàmica de les molècules més lentes és



més petita que la de les més ràpides. En aquest règim, el vector desplaçament té una component important en el sentit oposat al d'un interval de referència inicial, fet que denota un marcat comportament oscil·latori. Les amplituds que quantifiquen aquest retrocés són més grans a mesura que el sistema es refreda. La situació és consistent amb molècules que es mouen dins d'una cel·la formada per molècules veïnes. La modelització dels efectes del retrocés ha permès estimar el radi de la *cage*, que és similar a la distància per a la qual la dinàmica comença a ser difusiva.

Per analitzar la reorientació molecular, han estat introduïdes funcions de correlació amb les que hem demostrat un acoblament entre translació i reorientació: les molècules amb un major recorregut durant un interval de temps, també són les que presenten una major variació angular. L'acoblament entre translació i reorientació augmenta a mesura que  $T$  decreix. En el règims balístic i difusiu s'observa un desacoblament entre aquestes dues característiques dinàmiques.



# Capítol 7

## Heterogeneïtats espacials

Al capítol anterior hem demostrat que durant la fase sobrefredada el líquid MeO exhibeix heterogeneïtats dinàmiques, és a dir, subconjunts de molècules que es traslladen o roten més ràpidament o lentament que una molècula mitjana. Volem averiguar en aquest capítol si les heterogeneïtats tenen contrapartida espacial i les molècules amb dinàmica similar tendeixen a agregar-se o, pel contrari, estan distribuïdes aleatòriament. Les simulacions DM de líquids permeten accedir directament a funcions de correlació espacials segons la mobilitat de les partícules, encara que a temperatures llunyanes a  $T_c$ , quan el temps de relaxació és de l'ordre del nanosegon. Estudis DM de líquids d'esferes toves [187], barrejes LJ [48, 50], monoatòmics amb potencial Dzugutov [69, 70], polímers [68, 5] i líquids moleculars com aigua o òxid de silici [72, 176, 177] han demostrat que les partícules mòbils i immòbils s'agreguen formant agrupacions (*clusters*), la mida de les quals creix a mesura que el sistema s'apropa a  $T_c$ , resultant ser màxima per a escales de temps intermèdies entre el règim balístic i el difusiu. En algunes simulacions numèriques, per exemple a les referències [48, 50, 5, 70], i també experimentalment [181], hom ha demostrat que el moviment en els *clusters* ràpids està dominat per un procés cooperatiu entre les molècules del grup, de forma que una d'elles ocupa en el seu desplaçament el lloc d'altra. Resulta així un complex moviment en forma de cadena (*string*). Una inspecció més acurada d'aquestes estructures ha posat de manifest l'existència de micro-estructures no correlacionades entre sí [70].

Un punt central en les investigacions de les heterogeneïtats dinàmiques espacials és la seva connexió amb les unitats elementals cooperatives (*cooperative rearranging regions*, CRR) del model d'Adam-Gibbs (AG). Una descripció d'aquest model la podem trobar a la secció 2.4. La teoria AG no defineix de manera precisa les CRR, però postula que augmenten de mida a mesura que el líquid es refreda. Sembla raonable interpretar les CRR com les estructures de molècules mòbils observades en els líquids sobrefredats. Amb aquesta combinació es relaciona heterogeneïtat

i relaxació: el comportament dels coeficients de transport descrits per a intervals temporals molt grans està governat per l'existència d'heterogeneïtats dinàmiques i espacials en un temps intermedi.

L'objectiu del capítol és l'anàlisi, per a un sistema de molècules diatòmiques de MeO, de la correlació espacial existent entre dominis de molècules amb una mobilitat diferent de la mitjana del sistema. Comprovarem que l'excés de correlació es tradueix en estructures que creixen a mesura que el sistema es refreda, arribant a escales de longitud de l'ordre de la cel·la de simulació. Per últim, enllaçarem les agrupacions moleculars mòbils amb les CRR de la teoria AG.

Tant el model molecular que hem fet servir per a MeO, com el mètode de refredament seguit, s'explica detalladament al capítol 4.

## 7.1 Funció de distribució a parelles

Començarem aquesta secció mostrant una primera quantificació de les heterogeneïtats estructurals a partir de l'anàlisi de les funcions de correlacions a parelles. Per fer-ho, hem de definir la distància neta recorreguda per cada una de les  $N$  molècules del sistema durant l'interval  $[0, t] = \Delta t$ :

$$\Delta r_i = | \mathbf{r}_i(\Delta t) - \mathbf{r}_i(0) |, \quad (7.1)$$

essent  $\mathbf{r}_i$  la posició del COM de la molècula  $i$ . Al final d'aquest interval  $\Delta t$ , seleccionem tres subsistemes formats per les  $N'$  molècules amb un desplaçament més gran que són representatives de les molècules més ràpides, unes altres  $N'$  amb el menor desplaçament que són les molècules més lentes, i per últim  $N'$  molècules, el desplaçament de les quals s'apropa més al valor mitjà  $\langle r(\Delta t) \rangle$ , definit com

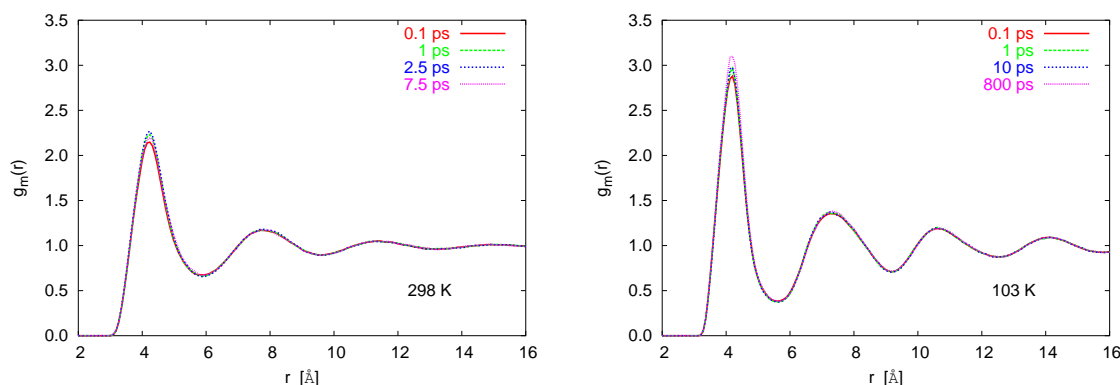
$$\langle r(\Delta t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(\Delta t) - \mathbf{r}_i(0)| = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta r_i, \quad (7.2)$$

on  $N$  és el nombre total de molècules del sistema. El nombre de molècules seleccionades serà sempre de  $N' = 70$ . D'aquí en endavant ens referirem al subconjunt de molècules ràpides amb el subíndex  $f$ , al conjunt de molècules més lentes mitjançant  $s$ , i a les molècules amb dinàmica representada per la mitjana del sistema amb  $m$ .

Per examinar la correlació espacial de les molècules restringirem la definició (3.31) a la posició del COM de cada subsistema dinàmic a l'instant  $\Delta t$ :

$$g_\alpha(\mathbf{r}, \Delta t) = \frac{V'}{N_\alpha'^2} \left\langle \sum_{i \neq j \in \alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j) \right\rangle, \quad (7.3)$$

on  $\alpha = \{f, s, m\}$ .  $V'$  és el volum ocupat per  $N'$  molècules. Per facilitar la comparació entre  $g_\alpha(\mathbf{r}, \Delta t)$  i la funció de distribució a parelles del COM de tot el sistema,



**Figura 7.1:** Funció de distribució a parelles de les molècules que per a diferents intervals temporals  $\Delta t$  tenen un desplaçament total similar al mitjà del sistema  $\langle r \rangle$ .

considerarem que  $V'$  és el volum ocupat per les  $N'$  molècules suposant una densitat mitjana  $N'/V' = N/V = \rho$ . Quan les heterogeneïtats no han estat desenvolupades ( $\Delta t \rightarrow 0$ ), o quan ja han estat esborrades per a  $\Delta t \rightarrow \infty$ , qualsevol de les funcions  $g_\alpha(r, \Delta t)$  ha de ser semblant a  $g_{com}(r)$ , calculada en un capítol anterior (veure figura 5.1). Amb la finalitat de simplificar la notació, no especificarem la dependència de  $g_\alpha(r)$  amb l'interval  $\Delta t$ .

Hem comprovat que  $g_m(r)$  no presenta importants variacions amb l'elecció de  $\Delta t$  i és coincident amb  $g_{com}(r)$  a qualsevol de les quatre temperatures analitzades (figura 7.1). Tal com succeeix amb  $g_{com}(r)$ , la funció  $g_m(r)$  presenta una major estructuració (màxims i mínims més acusats) a mesura que la temperatura disminueix.

Pel que fa a la funció de distribució de les molècules més ràpides  $g_f(r)$  (gràfiques de l'esquerra en la figura 7.2), no s'aprecien canvis en la posició del primer pic ( $r_0$ ) respecte al de  $g_{com}(r)$ , cosa que fa pensar que la distància més probable de trobar dues molècules ràpides és la mateixa que la de dues molècules genèriques representatives del sistema. Fixada la temperatura, apareix una dependència de l'altura d'aquest primer pic amb l'interval temporal d'observació, de manera que a baixes  $T$  hi ha intervals que fins i tot dupliquen l'amplitud de la funció de distribució respecte al valor del sistema  $g_{com}(r_0)$ .

També la distribució a parelles de molècules lentes  $g_s(r)$  (representada en les gràfiques de la dreta en 7.2) mostra que les molècules més lentes tendeixen a estar espacialment correlacionades, sobre tot per a distàncies  $r_0$ . Els màxims són més alts que els de  $g_{com}(r)$ , però els mínims no canvien apreciablement ni a les temperatures més baixes.

Per tal d'analitzar la diferència entre les  $g_{f,s}(r)$  i  $g_{com}(r)$  més enllà del primer

## CAPÍTOL 7. HETEROGENEÏTATS ESPACIALS

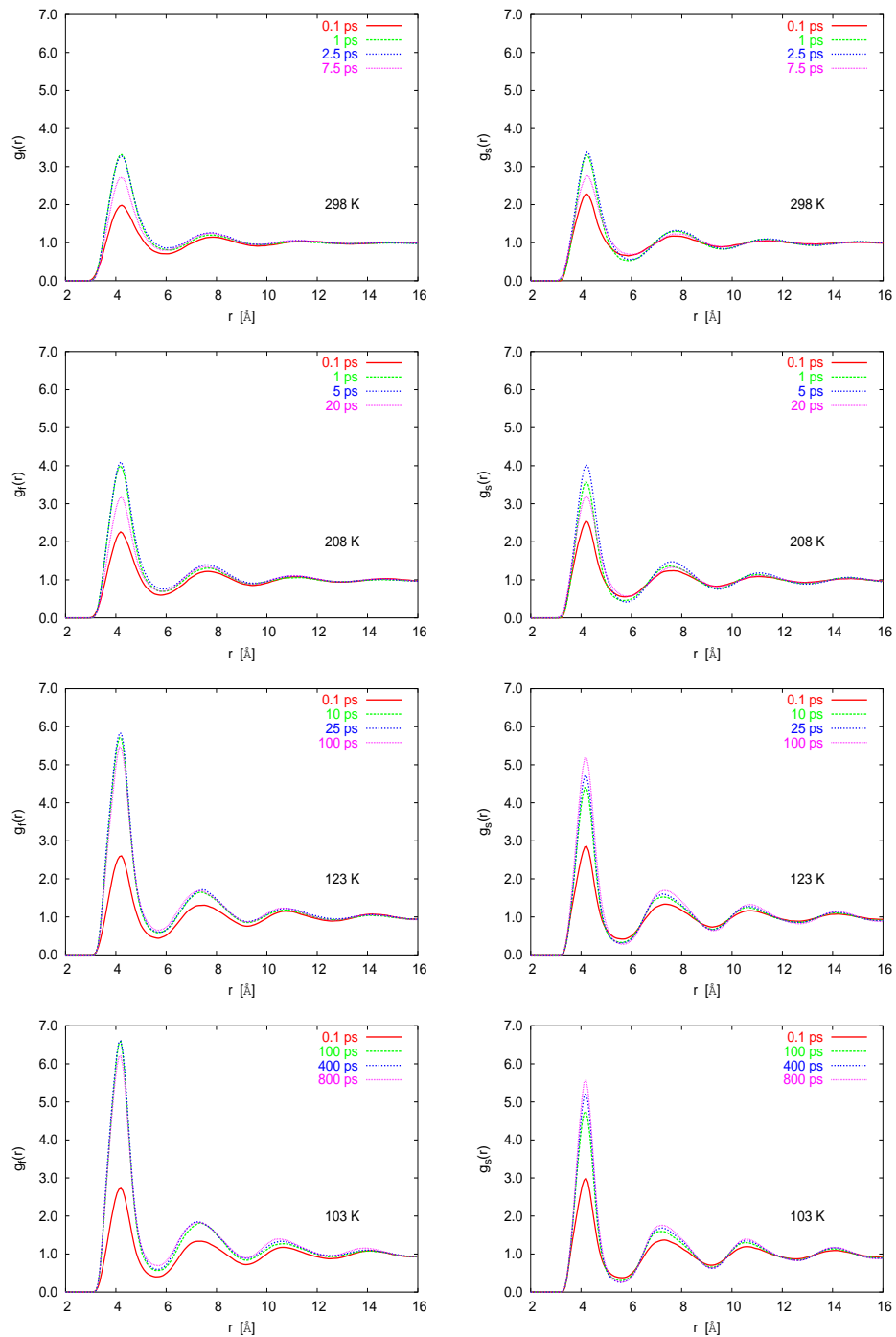


Figura 7.2: Funció de distribució a parelles entre molècules ràpides  $g_f(r)$  (gràfiques de l'esquerra), i entre molècules lentes  $g_s(r)$  (gràfiques de la dreta) per a diferents intervals de monitorització.

pic, és més clarificador fer servir la funció excés:

$$e_\alpha(r) = \frac{g_\alpha(r)}{g_{com}(r)} - 1, \quad (7.4)$$

on  $\alpha = \{f, s\}$ .  $e_\alpha(r)$  és funció de l'interval de monitorització a través de les funcions de distribució  $g_\alpha(r)$ . A la figura 7.3 representem  $e_f(r)$  i  $e_s(r)$  per a les quatre temperatures estudiades i diferents  $\Delta t$ . En el cas de les molècules més ràpides trobem a alta temperatura que  $e_f(r)$  és positiva en un rang de distàncies de l'ordre del primer radi de coordinació  $r < 6 \text{ \AA}$ . A mesura que la temperatura disminueix, l'excés de correlació entre molècules ràpides augmenta i s'extèn fins a distàncies que arriben a la tercera capa de coordinació  $r \approx 12 \text{ \AA}$ . Un comportament similar ha estat reportat en simulacions de líquids LJ [115, 50]. Analitzem el comportament de  $e_f(r)$  amb l'interval temporal d'observació.

1. Per a un interval balístic com  $\Delta t = 0.1 \text{ ps}$ , l'excés de correlació no és significatiu a cap temperatura i  $e_f(r) \approx 0$ .
2. A mesura que  $\Delta t$  augmenta,  $e_f(r)$  també ho fa fins arribar a un interval d'observació per al qual l'excés de correlació és màxim. Aquest interval pren un valor similar a  $t^*$ , el temps de màxima separació del comportament gaussià. Per a la molècula de MeO  $t^*$  està reportat a la taula 5.8.
3. Quan  $\Delta t$  és de l'ordre del temps de relaxació estructural  $\tau$  (referenciat per a metil a la taula 5.7),  $e_f(r)$  disminueix respecte als valors que pren quan  $\Delta t \sim t^*$ . Això és així perquè els processos difusius han d'esborrar qualsevol excés de correlació. A la figura 7.3 queda patent aquest fet.

Les molècules lentes mostren una component oscil·latòria en  $e_s(r)$ , cosa que suggereix la idea que mantenen l'estructura i ordenació local. La falta de mobilitat d'aquestes molècules fa que la diferència entre els màxims i els mínims de  $g_s(r)$  sigui més gran, produint un efecte similar al que té en  $g_{com}(r)$  la disminució de temperatura (màxims i mínims més acusats). Si tenim present la diferent escala en la representació de  $e_f(r)$  i  $e_s(r)$  (figura 7.3), hem de concloure dient que les estructures que formen les molècules mòbils són més diferents a les promig del sistema que les immòbils.

L'excés de correlació total per a un domini dinàmic és definit com l'àrea abastada per (7.4) amb l'eix d'abscisses:

$$\mathcal{E}_\alpha(\Delta t) = \int_0^\infty e_\alpha(r) dr. \quad (7.5)$$

Hem trobat que  $\mathcal{E}_f$  és positiu per a qualsevol interval d'observació i augmenta a mesura que el sistema es refreda (figura 7.4). S'observa una dependència amb  $\Delta t$

## CAPÍTOL 7. HETEROGENEÏTATS ESPACIALS

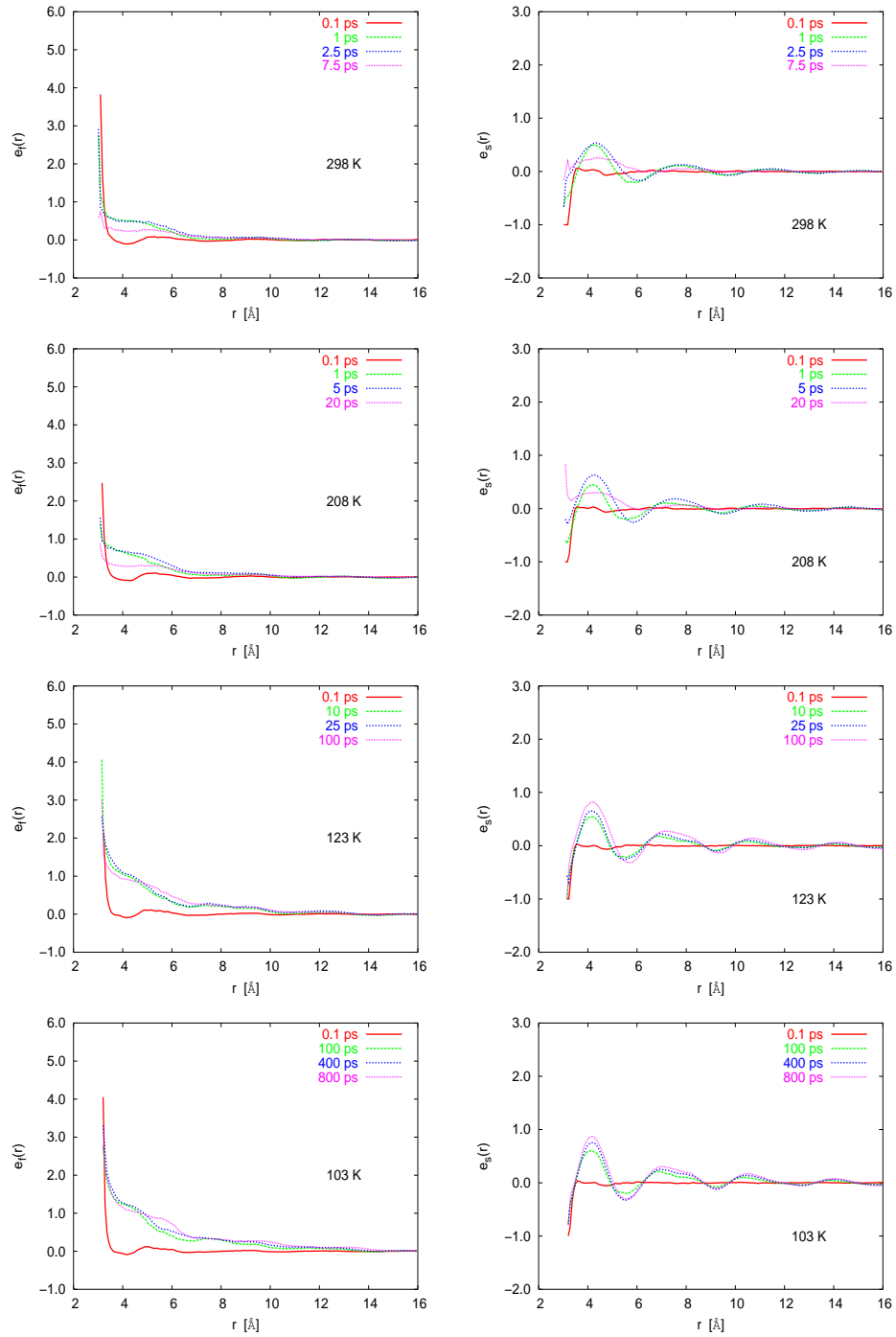


Figura 7.3: Excés de correlació entre molècules ràpides i entre molècules lentes definit per l'equació (7.4) i per a diferents intervals d'observació.



similar en totes les temperatures amb la presència d'un excés total màxim per a intervals de monitorització  $\Delta t$  dins de l'escala subdifusiva, excepte per a  $T = 103$  K per a la qual no apareix explícitament. No obstant, com que  $\mathcal{E}_f(\Delta t \rightarrow \infty)$  ha d'anul·lar-se per preservar l'homogeneïtat del sistema, el màxim ha d'existir, i bé es troba més enllà dels 800 ps, o bé entre els 400 ps i 800 ps, però la discretització temporal l'emmarca. En el cas de  $\mathcal{E}_s$ , la correlació total entre molècules lentes és negativa per a intervals balístics. La funció excés  $\mathcal{E}_s$  mostra un màxim per a les temperatures de 298 K i 208 K que no és visible a les temperatures més baixes. Sembla llavors que la màxima correlació entre molècules immòbils s'aconsegueix per a intervals més enllà dels aquí analitzats ( $\Delta t = 100$  ps per a 123 K i  $\Delta t = 800$  ps per a 103 K).

## 7.2 Morfologia de les agregacions

Amb la finalitat d'estudiar la morfologia i la distribució espacial dels diferents sistemes dinàmics presents en el sistema, hem establert una relació de connexió entre molècules d'un mateix domini. Seguint altres estudis [50, 72, 176], direm que dues molècules ( $i, j$ ) estan directament connectades en un instant  $\Delta t$  si pertanyen a un mateix conjunt dinàmic  $f, s$  o  $m$ , i compleixen la relació

$$|\mathbf{r}_i(\Delta t) - \mathbf{r}_j(\Delta t)| \leq r_1, \quad (7.6)$$

essent  $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$  les posicions del COM de les dues molècules, i  $r_1$  el primer mínim de la funció de distribució a parelles  $g_{com}(r)$  que defineix la primera capa de coordinació.  $r_1$  és una magnitud dèbilment dependent amb la temperatura (veure figura 5.1). Concretament per a  $T = 298$  K,  $r_1 = 5.91$  Å. Si una tercera molècula indexada com

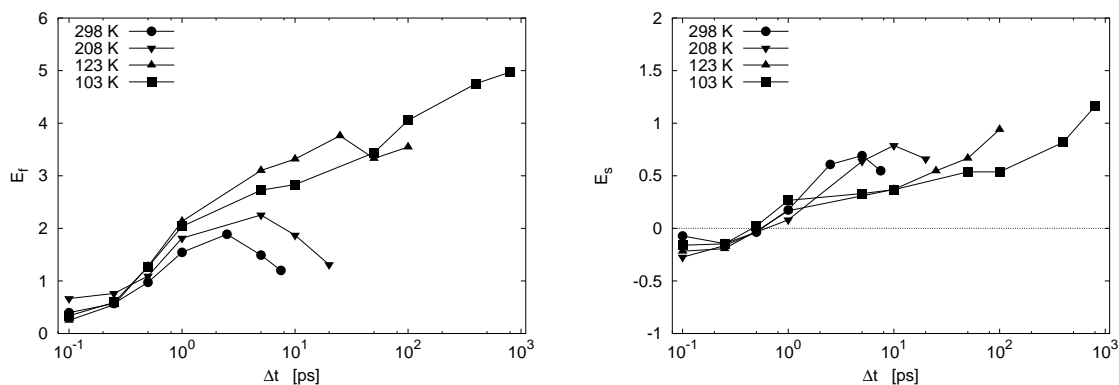


Figura 7.4: Excés de correlació total (equació (7.5)) entre molècules ràpides (gràfica de l'esquerra) i lentes (gràfica de la dreta).

$k$  està directament connectada amb  $j$ , considerem que també ho estarà amb  $i$ . Fent un recorregut per les  $N'$  molècules de cada subsistema dinàmic és possible establir agrupacions dins de cada conjunt. Com les agregacions moleculars són dinàmiques necessitem més d'una 'fotografia' per poder definir-les. Concretament utilitzarem les configuracions dels instants  $t = 0$  i  $t = \Delta t$ , necessàries per definir, primer, la mobilitat de la molècula segons el seu recorregut (equació (7.1)), i segon, per analitzar les possibles agrupacions segons la relació (7.6).

Anomenarem mida o grandària  $s$  d'una agrupació al nombre de molècules que té. Aquesta definició implica  $s \in [1, N']$ .  $n_\alpha(s)$  és la distribució del nombre de *clusters* amb  $s$  molècules de la classe dinàmica  $\alpha = \{f, s, m\}$  que han estat identificats al final de l'interval  $[0, t] = \Delta t$ . La distribució  $n_\alpha(s)$  està normalitzada a la unitat:

$$\sum_s n_\alpha(s) = 1 \quad (7.7)$$

Encara que per comoditat no ho explicitarem,  $n_\alpha(s)$  depèn de  $\Delta t$ . Hi ha dues possibilitats per mesurar la mida mitjana de les agrupacions:

- la mida mitjana d'un *cluster* del tipus  $\alpha$  seleccionat a l'atzar, que s'expressa segons la relació

$$\langle s_\alpha \rangle = \sum_s s n_\alpha(s). \quad (7.8)$$

- La mida mitjana d'un *cluster* al que pertany una molècula de mobilitat  $\alpha$  escollida aleatòriament. Ara, el valor mitjà s'expressa com

$$\mathcal{S}_\alpha = \frac{\sum_s s^2 n_\alpha(s)}{\sum_s s n_\alpha(s)}. \quad (7.9)$$

$\mathcal{S}_\alpha$  proporciona una gradària mitjana més gran que  $\langle s_\alpha \rangle$  per la pròpia definició, però el comportament qualitatiu d'ambdues variables s'ha demostrat, tant experimentalment com en simulacions numèriques, que és idèntic [181, 69, 72, 5]. Farem servir la segona relació (7.9) per definir la mida mitjana d'un cluster.

La posició del centre de massa d'un cluster format per  $s$  molècules és

$$\mathbf{R}_G = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s \mathbf{r}_i. \quad (7.10)$$

Definim el radi d'un *cluster*  $R_g$  com

$$R_g^2 = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_G)^2. \quad (7.11)$$

$R_g$  és una mesura de la distància mitjana de les molècules de l'agrupació respecte del seu centre de masses. Molècules aïllades i no connectades a cap altra segons l'expressió (7.6) tenen  $R_g = 0$ .

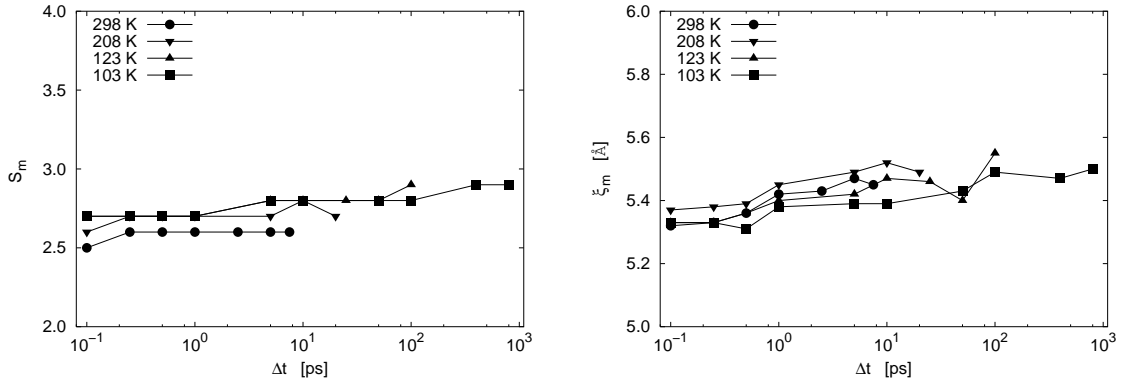


Figura 7.5: Mida mitjana ( $S_m$ ) i longitud d'escala de connexió mitjana ( $\xi_m$ ) de les molècules del sistema.

Una escala de la dimensió d'una agrupació molecular és proporcionada per la longitud de connexió  $\xi$  que definim com:

$$\xi_\alpha^2 = \frac{\sum_s s^2 R_g^2 n_\alpha(s)}{\sum_s s^2 n_\alpha(s)}. \quad (7.12)$$

$\xi_\alpha$  ens dona informació de la longitud mitjana abastada per les agrupacions que formen cada subsistema dinàmic. Passem a analitzar el comportament de  $S$  i  $\xi$  per a cada component dinàmica.

### 7.2.1 Agrupacions genèriques $m$

Ja hem vist a la secció 7.1 que les  $N'$  molècules que al llarg de l'interval  $\Delta t$  tenen un desplaçament al voltant del mitjà del sistema no mostren excés de correlació en la seva distribució a parelles respecte al de tot el sistema. D'aquesta manera,  $S_m$  i  $\xi_m$  representen la grandària i longitud de connexió mitjanes d'un *cluster* per al sistema en general. El resultat trobat per a  $S_m$  mostra que la mida mitjana d'aquestes agrupacions està al voltant de 2.7 molècules, amb una dependència molt lleugera de la temperatura i de l'interval d'observació (veure figura 7.5). Al seleccionar una molècula de l'espècie dinàmica  $m$  en una disposició d'icosàedre per a tot el sistema, la probabilitat  $p$  que una de les molècules de la primera capa de coordinació sigui de la mateixa classe dinàmica  $m$  si hi hagués una distribució uniforme de les molècules pertanyents als diferents dominis dinàmics és:

$$p = \frac{N' - 1}{N - 1} \cdot 12 \approx 0.83 < 1. \quad (7.13)$$

Això vol dir que fent una mitjana, cap de les molècules que l'envolten a una distància inferior a  $r_1$  té una dinàmica similar, en aparent contradicció amb la mida mitjana  $\mathcal{S}_m = 2.7$ . Però com les posicions moleculars no són una xarxa icosaèdre perfecte i les molècules es mouen dins d'una *cage* centrada sobre una posició d'equilibri i a més es difonen, pot succeir que molècules de la mateixa classe  $m$  estiguin separades una distància més petita que la de tall  $r_1$ , encara que la gran majoria estiguin aïllades.

La longitud de connexió d'aquestes agrupacions és  $\xi_m \approx 5.4 \text{ \AA}$ , també feblement dependent de  $T$  i  $\Delta t$  (figura 7.5). Hem de fer notar que amb la definició de longitud de connexió feta  $\xi_m \sim r_1$ .

### 7.2.2 Agrupacions ràpides $f$

A la figura 7.6 mostrem per a les quatre temperatures estudiades l'evolució temporal de  $\mathcal{S}_f$ . Com a primera característica hem de destacar que per a un mateix interval,  $\mathcal{S}_f$  creix a mesura que la temperatura disminueix. Pel que fa a la seva evolució temporal, el comportament de  $\mathcal{S}_f(\Delta t)$  és similar al reportat en d'altres líquids [68, 72]. Pot interpretar-se comparant-lo amb  $\langle r^2(t) \rangle$ .

1.  $\Delta t \leq 0.5 \text{ ps}$ , corresponent al règim dinàmic balístic. La probabilitat de trobar una gran agrupació és petita perquè les molècules es troben aleatòriament distribuïdes. A les quatre temperatures trobem com condició extrema  $\mathcal{S}_f(\Delta t \rightarrow 0) \rightarrow \mathcal{S}_m$ .

**Taula 7.1:** Morfologia de les agrupacions de molècules ràpides. La magnitud  $\Delta t^*$  és l'interval de temps que fa màxim tant la mida mitjana de les agrupacions ràpides ( $\mathcal{S}_f^*$ ), com la seva escala de longitud ( $\xi_f^*$ ).  $t^*$  és l'instant que maximitza  $\alpha_2(t)$ . Les quantitats  $s_{f,b}^*$  i  $R_{f,b}^*$  són, respectivament, la mida i el radi de connexió dels *clusters* més grans trobats entre les  $N' = 70$  molècules més ràpides durant l'interval  $\Delta t^*$ .  $L$  és el costat de la cel·la de simulació on estan ubicades les 1000 molècules de MeO. El paràmetre  $\epsilon_f$  mesura la dispersió de les agrupacions ràpides en  $\Delta t^*$  en relació a l'empaquetatge mitjà que té una agrupació genèrica del sistema (expressió (7.17)).

$T$ (K)	$\Delta t^*$ (ps)	$t^*$ (ps)	$\mathcal{S}_f^*$	$\xi_f^*$ (Å)	$s_{f,b}^*$	$R_{f,b}^*$ (Å)	$L$ (Å)	$\epsilon_f$
298	2.5	1.15	4.5	7.6	10.8	11.2	40.74	0.86
208	5.0	2.15	5.7	8.6	13.0	11.6	39.55	0.81
123	25.0	38.4	10.0	11.0	19.8	13.1	38.41	0.75
103	400.0	350.0	13.1	12.7	24.2	14.6	38.17	0.71

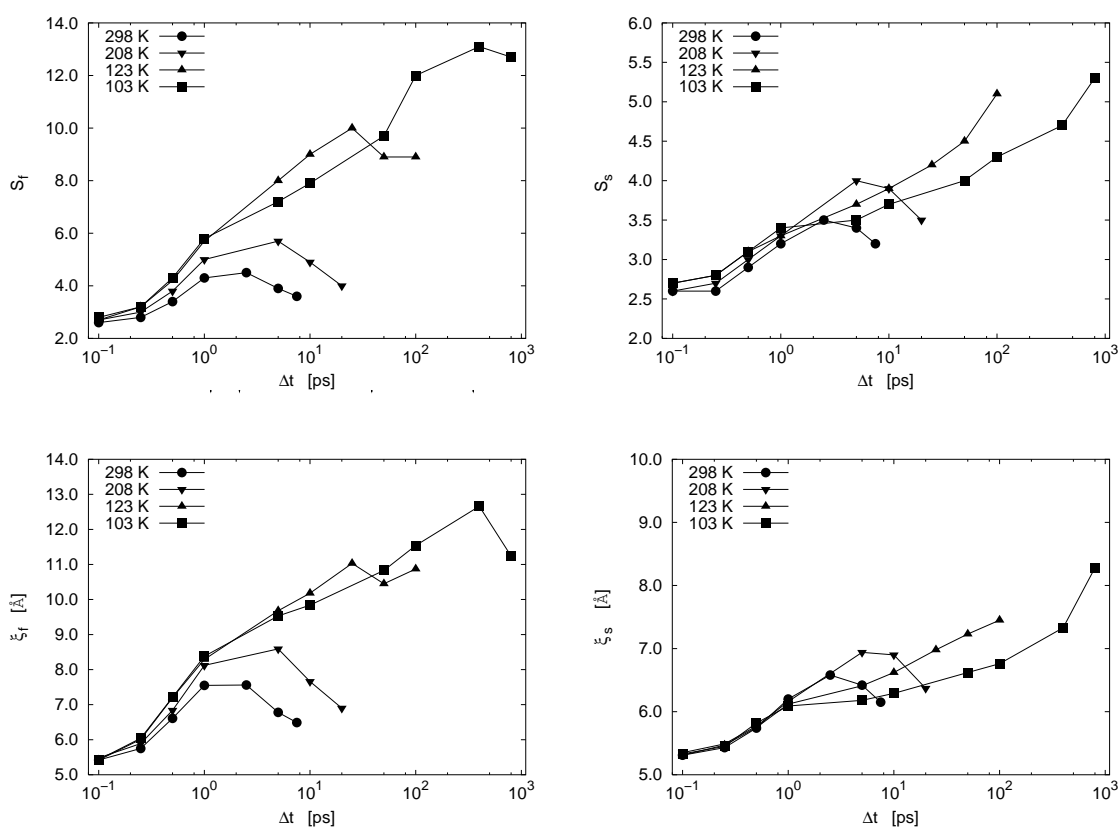


Figura 7.6: Grandària mitjana ( $S_\alpha$ ) i longitud d'escala de connexió mitjana ( $\xi_\alpha$ ) de les agrupacions de molècules ràpides (gràfiques de l'esquerra) i de les agrupacions de molècules lentes (gràfiques de la dreta).

2.  $\Delta t$  en el règim subdifusiu de  $\langle r^2(t) \rangle$ , quan les molècules es mouen constretes en les *cages*. El moviment aquí és molt cooperatiu i està influenciat pel de les molècules veïnes, de forma que una molècula no es mou si no ho fa també alguna de les que l'envolta. Això facilita la formació de grans agrupacions de molècules ràpides.  $\mathcal{S}_f$  té en aquesta finestra temporal un comportament creixent amb  $\Delta t$ , arribant a una mida màxima per a un interval d'observació  $\Delta t = \Delta t^*$ . A partir d'aquí per referir-nos a qualsevol magnitud relativa a  $\Delta t^*$  farem servir el símbol asterisc. A la taula 7.1 donem l'amplitud màxima  $\mathcal{S}_f^* = \mathcal{S}_f(\Delta t^*)$  i el valor de  $\Delta t^*$ . Per a cada temperatura estudiada s'ha trobat  $\Delta t^* \sim t^*$ .
3. Fase temporal  $\Delta t > \Delta t^*$ , en la qual les agrupacions tendeixen a esborrar-se lentament, i que es correspon amb l'homogeneïtzació que s'esdevé durant la relaxació  $\alpha$ . En aquest règim,  $\mathcal{S}_f$  disminueix i per a intervals suficientment grans hem de trobar-nos amb la condició asimptòtica  $\mathcal{S}_f(\Delta t \rightarrow \infty) \rightarrow \mathcal{S}_m$ .

A la figura 7.7 representem per a les quatre temperatures simulades el paràmetre no gaussià normalitzat  $\alpha_2(t)/\alpha_2(t^*)$ , i l'excés de grandària respecte al mitjà, definit com

$$\mathcal{S}_{f,n} = \frac{\mathcal{S}_f(\Delta t) - \mathcal{S}_m(\Delta t)}{\mathcal{S}_f(\Delta t^*) - \mathcal{S}_m(\Delta t^*)}. \quad (7.14)$$

Observem una semblança de perfils entre les dues magnituds, encara que a altes temperatures la corba de la mida mitjana de les agrupacions ràpides mostra un desplaçament cap a intervals de temps més grans respecte del de la corba del NGP. Així, per a  $T = 298$  K i  $T = 208$  K,  $\Delta t^* > t^*$ . La situació canvia a mesura que la  $T$  del sistema baixa, i per a  $T = 103$  K trobem  $\Delta t^* \approx t^*$ . Per tant, a baixes  $T$  la màxima heterogeneïtat espacial té lloc quan el sistema presenta la màxima desviació respecte a un comportament gaussià.

Malgrat que MCT no fa cap predicció sobre com han de ser les agregacions moleculars, alguns autors [50, 49] han trobat que la dependència de  $\mathcal{S}_f$  amb la temperatura segueix una llei  $(T - T_c)^{-\gamma}$ . En el nostre cas, el nombre de punts per ajustar-los a una funció d'aquest tipus és insuficient per treure una conclusió definitiva. Tot i això, es constata aquesta dependència quan representem (figura 7.8) en escala logarítmica  $\mathcal{S}_f^*$  enfront de  $T - T_c$ , fixant  $T_c = 94$  K que és la temperatura *mode coupling* trobada per al sistema MeO a partir del temps de relaxació estructural (veure secció 5.3.4).

Al ser  $\mathcal{S}_f$  un valor mitjà, no aporta informació sobre l'amplada de la distribució de mides de les agrupacions ràpides, i particularment dels valors extrems de  $s$ . Com analitzarem en una secció posterior, són moltes les molècules no connectades a cap altra. I també apareixen en el procés d'agregació, *clusters* de grandària molt més gran que  $\mathcal{S}_f$ . Designarem com  $s_{f,b}$  al nombre mitjà de molècules que té l'agregació ràpida més gran trobada dins d'una configuració determinada. L'evolució temporal

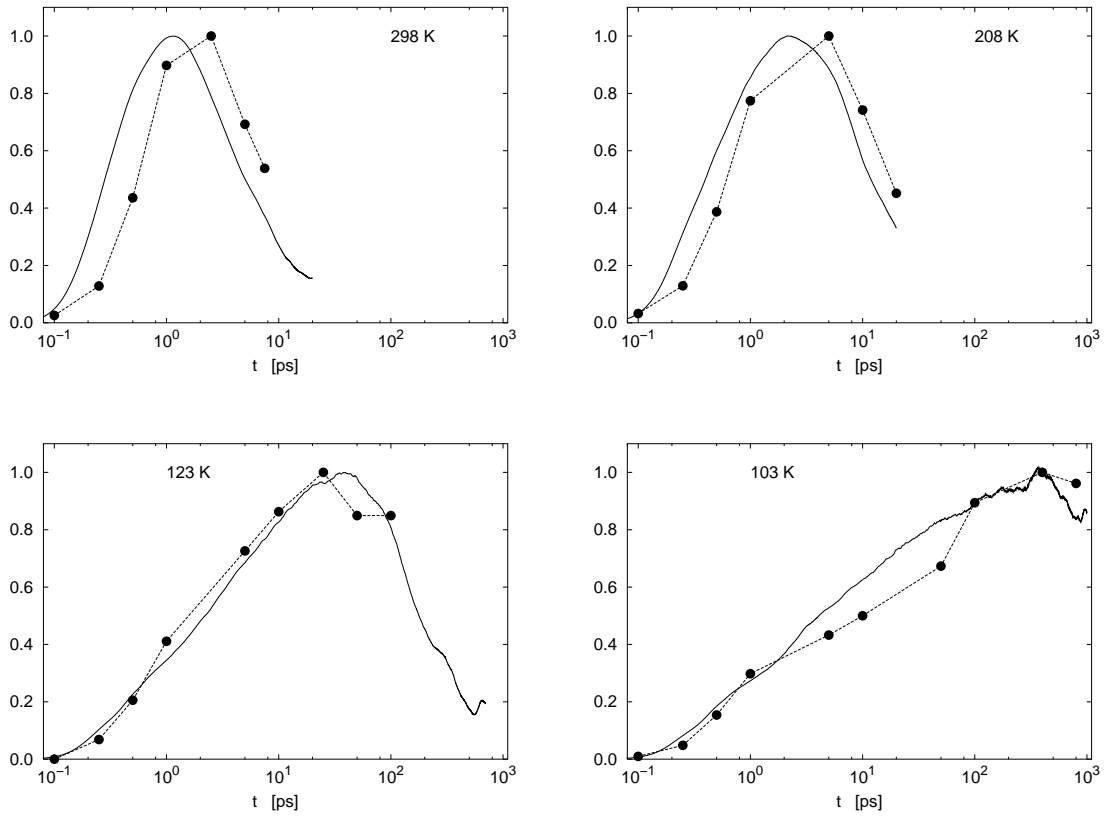
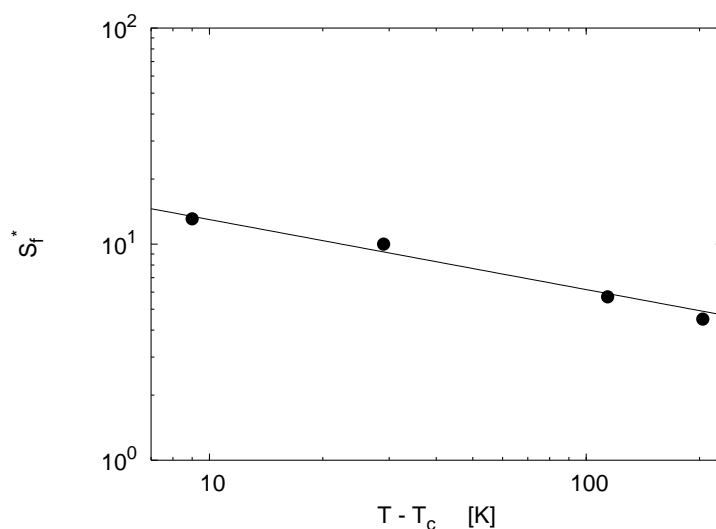


Figura 7.7: Paràmetre no gaussià normalitzat respecte al seu valor màxim en  $t^*$ ,  $\alpha_2(t)/\alpha_2(t^*)$ , (línia contínua) i excés respecte a la mida mitjana de les agrupacions ràpides,  $S_{f,n}$ , definit a l'equació (7.14).



**Figura 7.8:** Dependència de la mida mitjana de les agrupacions ràpides a l'interval  $\Delta t^*$  amb una llei MCT. La línia recta és un ajust  $\mathcal{S}_f^* \propto (T - T_c)^{-\gamma}$ , amb  $\gamma = 0.32$ .  $T_c$  està fixada a 94 K.

trobada per a  $s_{f,b}$  és anàloga a la de  $\mathcal{S}_f$ . Per a l'interval  $\Delta t^*$ ,  $s_{f,b}^* = s_{f,b}(\Delta t^*)$  és aproximadament el doble que  $\mathcal{S}_f^*$  (veure taula 7.1). Comprovem també que a la temperatura  $T = 103$  K, aproximadament el 35% de les  $N'$  molècules ràpides estan associades a una mateixa agrupació.

Pel que fa a l'escala dimensional dels *clusters* de molècules ràpides ( $\xi_f$ ), s'observa un augment de la seva escala de longitud a mesura que la temperatura és més baixa (figura 7.6). El perfil és similar al de  $\mathcal{S}_f$ , cosa que dóna peu a establir una relació entre  $\xi_f$  i  $\mathcal{S}_f$ . Donati i col·laboradors [50] proposen una llei potencial  $\xi_f \propto \mathcal{S}_f^b$ . Aquesta aproximació proporciona resultats correctes en el nostre cas, trobant un exponent  $b$  que es mou entre  $b = 0.6$  a temperatura ambient i  $b = 0.5$  per a  $T = 103$  K. A la taula 7.1 presentem la longitud de connexió d'un *cluster* ràpid per a l'interval  $\Delta t^*$ . Hem calculat també el radi  $R_{f,b}$  de l'agrupació de major grandària.  $R_{f,b}$  segueix el mateix patró que  $\xi_f(\Delta t)$ . A la temperatura de 103 K i per a  $\Delta t^*$ , el diàmetre del *cluster* de mida més gran  $2R_{f,b}^*$  s'apropa al costat de la cel·la de simulació, també reportat a la taula 7.1. Apareix aleshores el concepte de percolació: hi ha una fracció de molècules ràpides  $N_p$ , que quan el sistema s'apropa a una temperatura crítica  $T_p$  es troben majoritàriament formant part d'un *cluster*, l'escala de distància del qual és la del sistema. Simulacions de líquids LJ [50] han trobat que  $T_p \approx T_c$ . Els resultats de la nostra simulació indiquen que les molècules més ràpides seleccionades en  $\Delta t^*$  es troben per a  $T = 103$  K a prop de la temperatura crítica de percolació. Recordem que en el cas de MeO la temperatura crítica MCT té un valor de  $T_c = 94$  K.



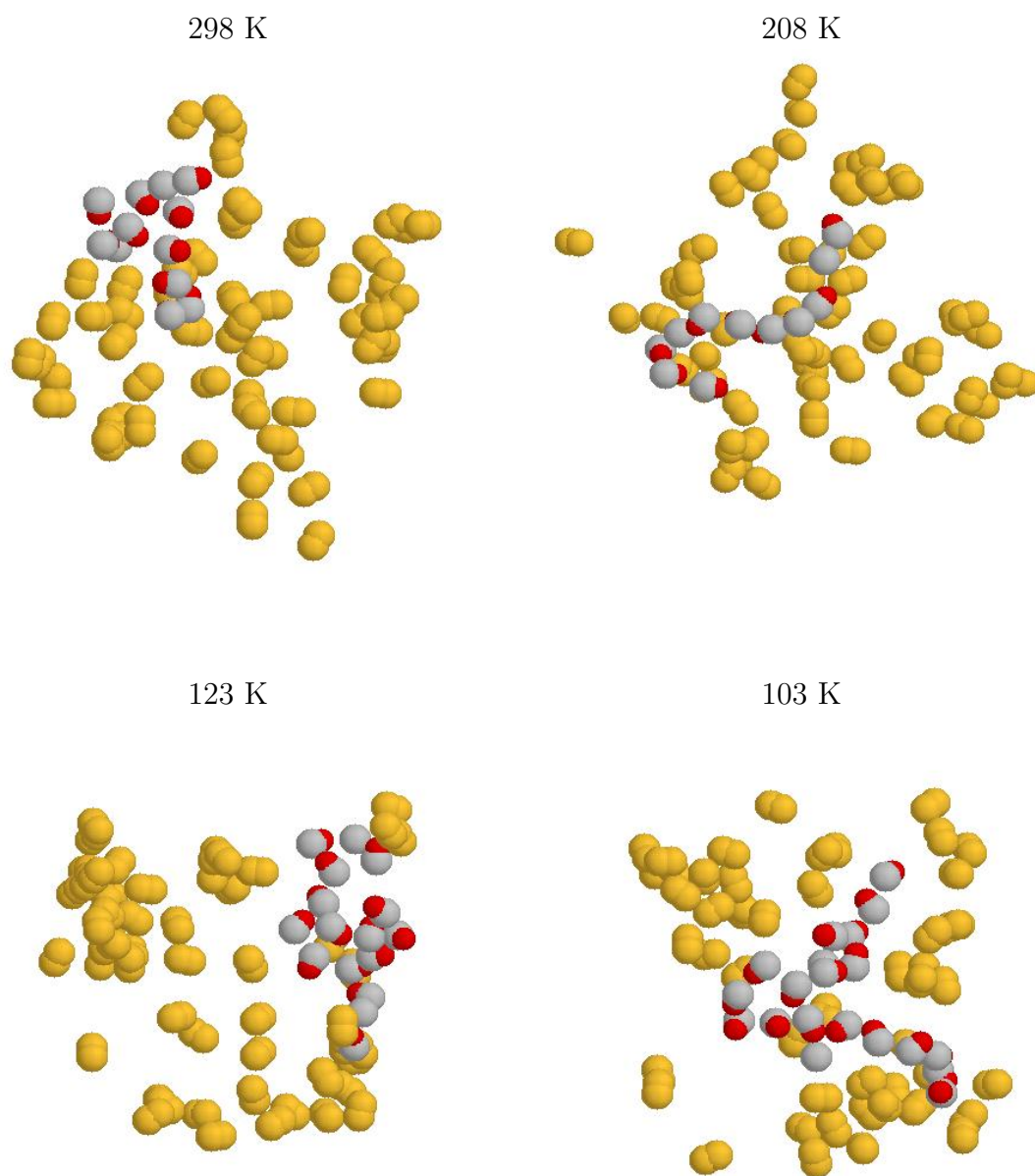


Figura 7.9: Esquemes de les agrupacions formades per les  $N' = 70$  molècules ràpides a totes les temperatures analitzades i un interval temporal  $\Delta t^*$ . L'agrupació de mida més gran està colorejada fent servir el gris per al centre d'interacció metil i el vermell per a l'àtom d'oxigen. La resta de molècules es presenten en groc. El *cluster* més gran té una mida similar al reportat per a  $s_{f,b}^*$  (veure taula 7.1) i s'ha ressaltat la tendència de les seves molècules constituents a posicionar-se de manera coplanària.

A la figura 7.9 mostrem per a les quatre temperatures analitzades una configuració amb les  $N'$  molècules que durant  $\Delta t^*$  han tingut el major desplaçament. S'observa que una part important de les molècules es troben aïllades, però hi ha d'altres que són properes entre elles i formen *clusters* segons la definició (7.6). Concretament hem ressaltat en color vermell i gris els centres d'interacció oxigen i metil de l'agrupació més gran trobada en cada una de les configuracions. Hi ha una tendència a disposar-se de manera lineal en les quatre temperatures. La situació no és casual, i hom ha trobat en líquids fràgils [48, 50, 5, 70] que les partícules mòbils es distribueixen i mouen amb una forta component unidimensional que fa que les partícules formin cadenes (*strings*). El comportament no és universal, i per exemple en  $\text{SiO}_2$ , encara que han estat reportats *clusters* de molècules ràpides, la presència de l'enllaç covalent impossibilita el moviment quasi-unidimensional [176]. Hem de distingir entre *clusters* i *strings*. En el primer cas parlem d'agrupacions de molècules amb característiques comunes: la seva mobilitat i proximitat. Per definir una cadena és necessari introduir una restricció suplementària que ha d'incloure direccionalitat, com per exemple que una molècula reemplaci a una altra durant l'interval d'observació  $\Delta t$  [48].

Associar als *clusters* ràpids un volum proporcional a  $\xi^3$  de manera similar a les cadenes de polímers [45], permet fer una anàlisi geomètrica que demostra el seu major estirament. Comprovem inicialment que les agrupacions ràpides són menys compactes que les formades per les molècules genèriques. Calculem per fer-ho el nombre de molècules per unitat de volum a l'instant  $\Delta t^*$ . Resulta que

$$\frac{\mathcal{S}_m}{\xi_m^3} > \frac{\mathcal{S}_f^*}{\xi_f^{*3}}. \quad (7.15)$$

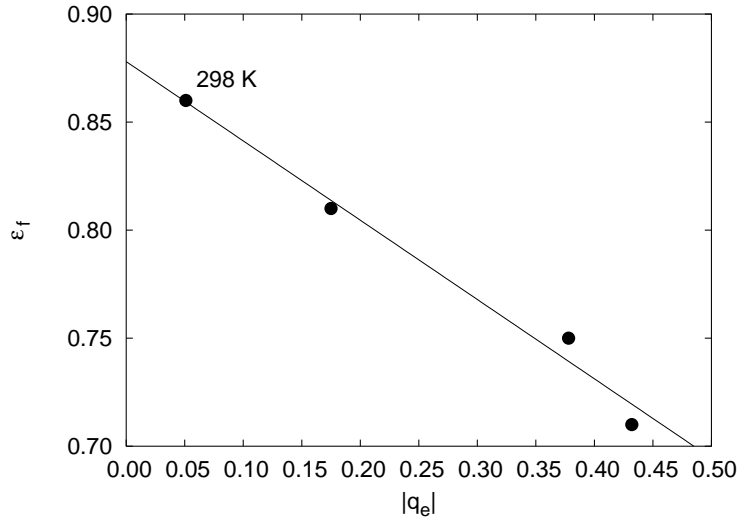
Introduïm la distància  $\tilde{\xi}_f$  com

$$\tilde{\xi}_f = \xi_m^* \left( \frac{\mathcal{S}_f^*}{\mathcal{S}_m^*} \right)^{1/3}, \quad (7.16)$$

que no és més que la longitud de connexió que ha de tenir un *cluster* de molècules ràpides a l'interval  $\Delta t^*$  de manera que el nombre de molècules per unitat de volum sigui igual a la d'un *cluster* genèric. La desviació de  $\xi_f^*$  respecte a la distància  $\tilde{\xi}_f$  es calcula mitjançant el quocient

$$\epsilon_f = \frac{\tilde{\xi}_f}{\xi_f^*}. \quad (7.17)$$

El resultat trobat és  $\epsilon_f < 1$  per a totes les temperatures (veure taula 7.1). Però com la distància més probable entre molècules ràpides és la mateixa que entre molècules a l'atzar del sistema (ja que el primer pic de  $g_f(r)$  i  $g_{com}(r)$  es troba a la mateixa distància), la menor densitat dels *clusters* ràpids és causada per la seva estructura allargada.



**Figura 7.10:** Relació entre el factor geomètric  $\epsilon_f$  definit a l'equació (7.17) amb el valor absolut del pendent de retrocés màxim reportat a la taula 6.4.

La disposició quasi-unidimensional de les agrupacions mòbils fa pensar que potser està influenciada per la dinàmica de la *cage*, la qual, a la secció 6.4.2 va demostrar-se que té un moviment anisòtrop marcadament unidimensional a baixes temperatures degut al moviment endavant-enrere propi de la *cage*. La informació del retrocés es troba al pendent  $q$  de l'equació (6.35), que en la seva evolució temporal  $q(\Delta t)$  presenta un valor mínim  $q_e$  per a  $\Delta t$  al voltant d' 1 ps i senyala el moment de màxima anisotropia. A la figura 7.10 representem el factor geomètric  $\epsilon_f$  enfront de  $|q_e|$ . Encara que únicament tenim parelles de valors  $(\epsilon_f, |q_e|)$  per a quatre temperatures i una conclusió definitiva és arriscada, certament en el rang de treball ens trobem amb una relació lineal entre les magnituds en qüestió.

### 7.2.3 Agrupacions lentes $s$

El comportament de la mida mitjana de les estructures formades per les molècules més lentes  $\mathcal{S}_s$  és diferent al cas de les ràpides. Una primera diferència és que les agrupacions lentes tenen un nombre menor de molècules constituents, com es comprova a la figura 7.6. Segon, tal com passa en d'altres magnituds calculades per a molècules lentes (com a l'excés de correlació en la funció de correlació a parelles  $g_s(r)$ ), en  $\mathcal{S}_s$  no trobem a baixes temperatures un  $\Delta t$  que faci un màxim  $\mathcal{S}_s$  absolut. De tota manera, ja que  $\mathcal{S}_s > \mathcal{S}_m$  i com la homogeneïtzació fa que  $\mathcal{S}_s(\Delta t \rightarrow \infty) \rightarrow \mathcal{S}_m$ , tal màxim ha d'existir. Les molècules immòbils estan atrapades per un *cage* molt efec-

**Taula 7.2:** Morfologia de les agrupacions de molècules més lentes. Per facilitar la comparació amb les molècules mòbils (taula 7.1), les magnituds estan referenciades a l'interval  $\Delta t^*$  que maximitza la grandària de les agrupacions ràpides (veure taula 7.1).

$T$ (K)	$\mathcal{S}_s^*$	$\xi_s^*$ (Å)	$s_{s,b}^*$	$R_{s,b}^*$ (Å)	$\epsilon_s$
298	3.5	6.6	8.5	10.4	0.91
208	4.0	6.9	9.8	10.6	0.90
123	4.2	7.0	10.3	10.6	0.90
103	4.7	7.3	10.7	11.4	0.88

tiu, amb petits desplaçaments. El refredament del sistema ralentitza encara més la seva dinàmica. Això fa que l'interval d'observació  $\Delta t$  necessari per trobar la mida màxima  $\mathcal{S}_s$  a les temperatures de 123 K i 103 K sobrepassi l'interval  $\Delta t$  més gran simulat, que és de 100 i 800 ps respectivament.

La distància típica de connexió  $\xi_s$  mostra un comportament temporal similar a  $\mathcal{S}_s$ , com es desprèn de la figura 7.6. És destacable també el fet que per a intervals d'observació balístics,  $\xi_s$  és independent de la temperatura. Es modifica la relació entre la mida del *cluster* i la seva distància de connexió, que ara és  $\xi_s \propto \mathcal{S}_s$ .

A la figura 7.11 presentem esquemes de les agrupacions aparegudes en les  $N'$  molècules més lentes durant l'interval  $\Delta t^*$ . Com abans amb les ràpides, visualitzem el *cluster* de major mida amb els colors vermell i gris per a l'oxigen i el metil respectivament. Les configuracions estan preses de manera que aquest *cluster* de major grandària tingui un nombre de molècules constituents similar al nombre de molècules mitjà que tenen les agrupacions lentes més grans ( $s_{s,b}^*$ ). A la taula 7.2 queden especificats tant  $s_{s,b}^*$  com el seu radi característic  $R_{s,b}^*$ .

Per tal de quantificar la dispersió de les estructures lentes, ampliem la definició (7.17) a les agrupacions de molècules immòbils:

$$\epsilon_s = \frac{\xi_m^*}{\xi_s^*} \left( \frac{\mathcal{S}_s^*}{\mathcal{S}_m^*} \right)^{1/3} \quad (7.18)$$

Hem de fer notar que  $\epsilon_s$  està referit al mateix interval  $\Delta t^*$  que  $\epsilon_f$ . A la taula 7.2 donem el valor d'aquest paràmetre geomètric. És més proper a la unitat que en el cas de les molècules ràpides, cosa que hem d'interpretar com una major compactació, és a dir, com una distribució més semblant a la de les molècules mitjanes. D'altra banda, el seu rang de variació es tant petit que podem establir que no presenta dependència amb la temperatura.

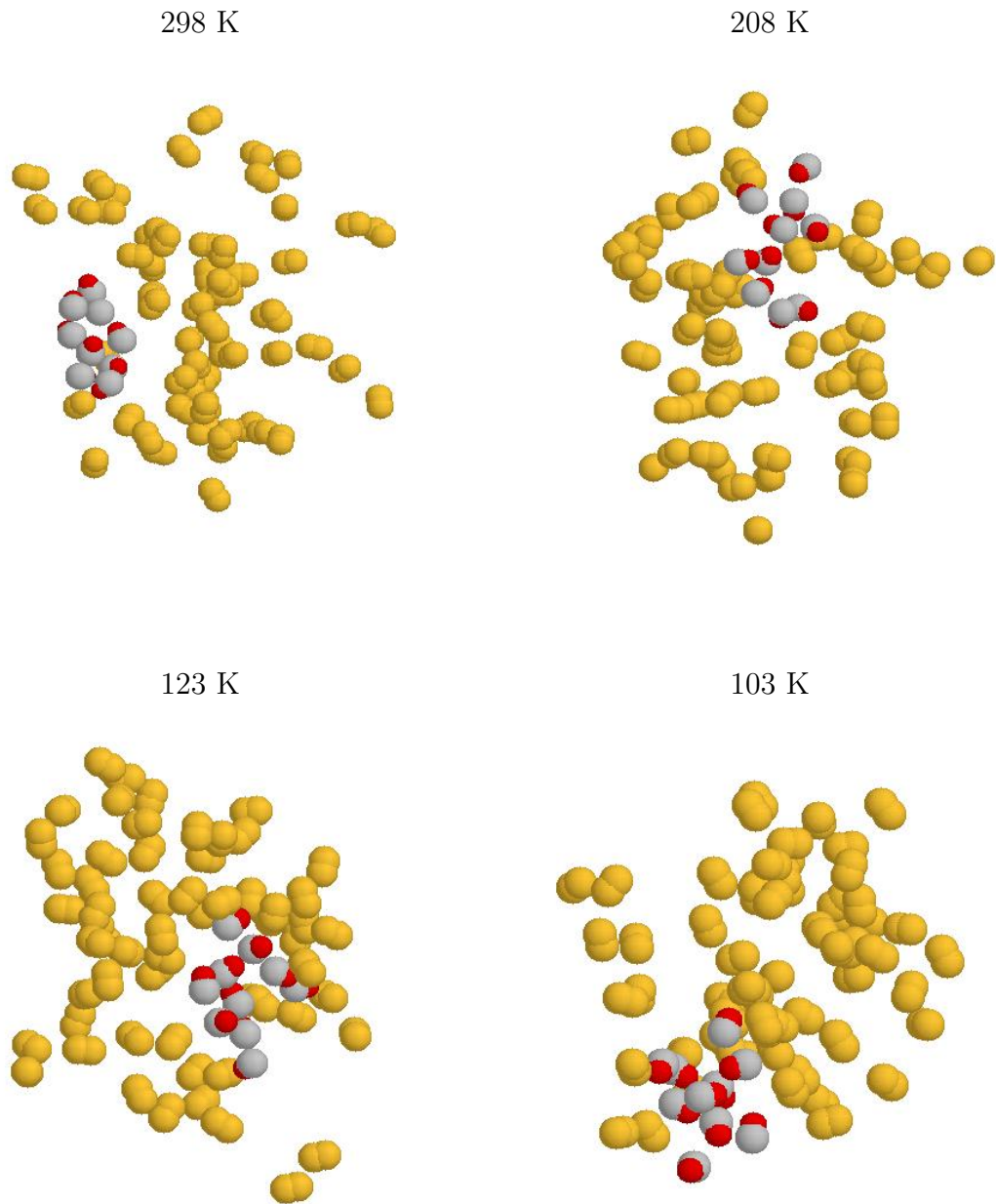


Figura 7.11: Representació esquemàtica de  $N' = 70$  molècules lentes per a les diferents temperatures analitzades i fent servir un interval d'observació  $\Delta t^*$ . Les molècules que formen l'agrupació més gran trobada en cada configuració, la mida de la qual és similar al reportat per a  $s_{s,b}^*$  (veure taula 7.2), estan colorejades en vermell (oxigen) i gris (metil).

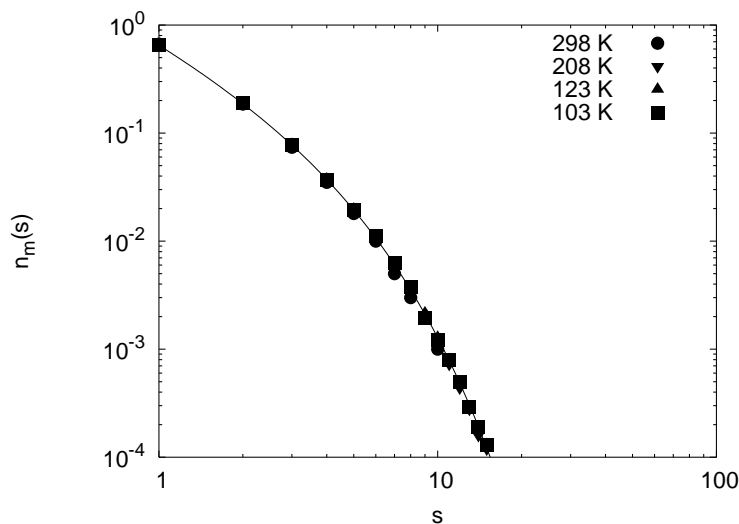


Figura 7.12: Distribució  $n_m(s)$  de la mida de les agrupacions de molècules representatives del sistema genèric per a un interval de monitorització d'1 ps. La línia contínua representa l'ajust a una distribució del tipus (7.19) per a  $T = 103$  K.

## 7.3 Distribució de mida $n_\alpha(s)$

### 7.3.1 Mida d'agrupacions genèriques

Iniciarem l'anàlisi de  $n_\alpha(s)$  amb les agrupacions de molècules genèriques  $m$ . No s'ha trobat dependència de  $n_m(s)$  amb l'interval d'observació  $\Delta t$ . A la figura 7.12 representem en escala logarítmica la distribució de grandària per al cas concret  $\Delta t = 1$  ps i per a les quatre temperatures analitzades: les diferències són imperceptibles. No apareix tampoc una variació ostensible amb  $\Delta t$ . Segons la llei de connectivitat imposada, el 66% de les molècules de dinàmica genèrica no formen part de cap *cluster* i estan aïllades (és a dir, agrupacions amb  $s = 1$ ). Per a les estructures de petita mida ( $s \leq 5$ ), resulta que  $n_m(s) \propto s^{-1.9}$ . Proporciona un ajust correcte de  $n_m(s)$  en tot el seu domini la funció proposada per Johnson i col·laboradors [97], que per un *cluster* de dinàmica  $\alpha$  s'escriu com

$$n_\alpha(s) \propto s^{-x_\alpha} \exp(-s/\sigma_\alpha), \quad (7.19)$$

on  $x_\alpha$  i  $\sigma_\alpha$  són paràmetres que depenen de la temperatura i de l'interval d'observació.  $\sigma_\alpha$  representa una mida característic de les agrupacions de tipus  $\alpha$  per a una  $T$  donada. A la figura 7.12 veiem que (7.19) presenta resultats acceptables de  $n_m(s)$  a qualsevol temperatura. A la taula 7.3 agrupem els valors  $x_m$  i  $\sigma_m$  trobats quan

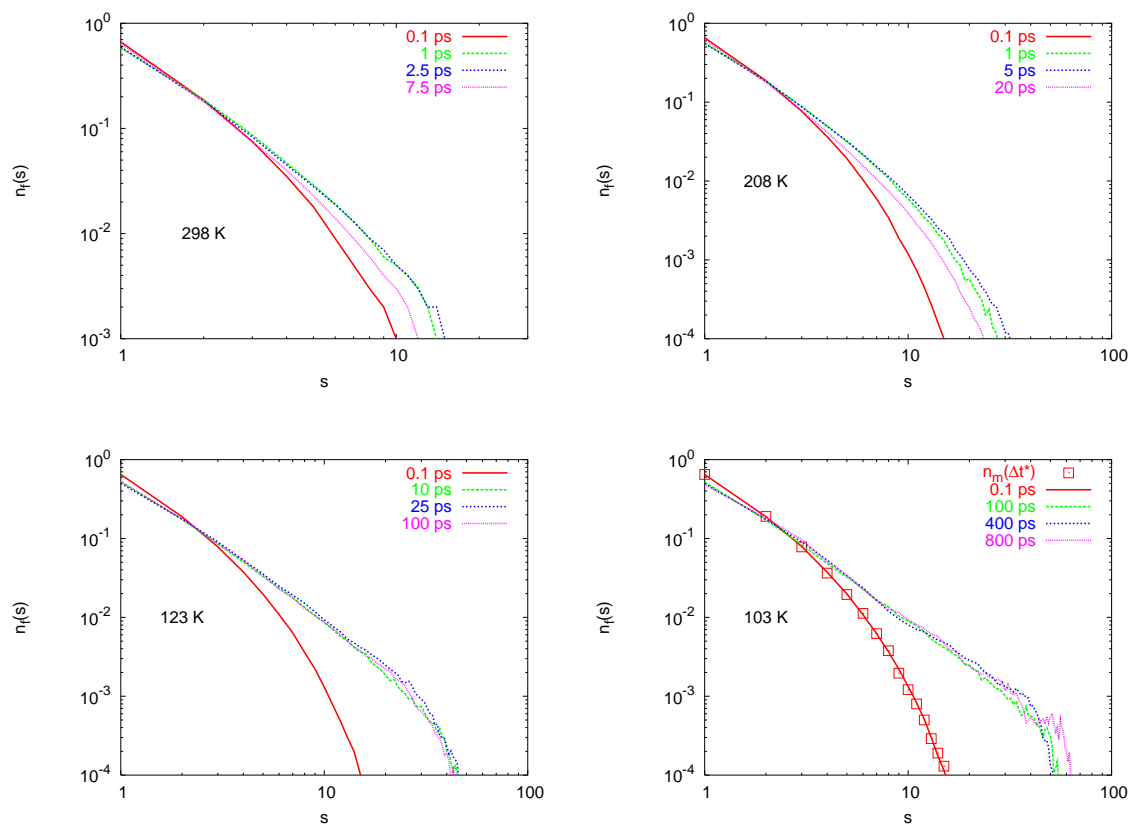


Figura 7.13: Distribució de la mida de les agrupacions de molècules més ràpides ( $n_f(s)$ ) per a diferents intervals de monitorització  $\Delta t$  i per a les quatre temperatures estudiades. Malgrat que  $n_f(s)$  és una funció discreta de  $s$ , per facilitar aquí la seva visualització la representem de manera contínua. Per a  $T = 103$  K incloem també la distribució de  $n_m(\Delta t^*)$ .

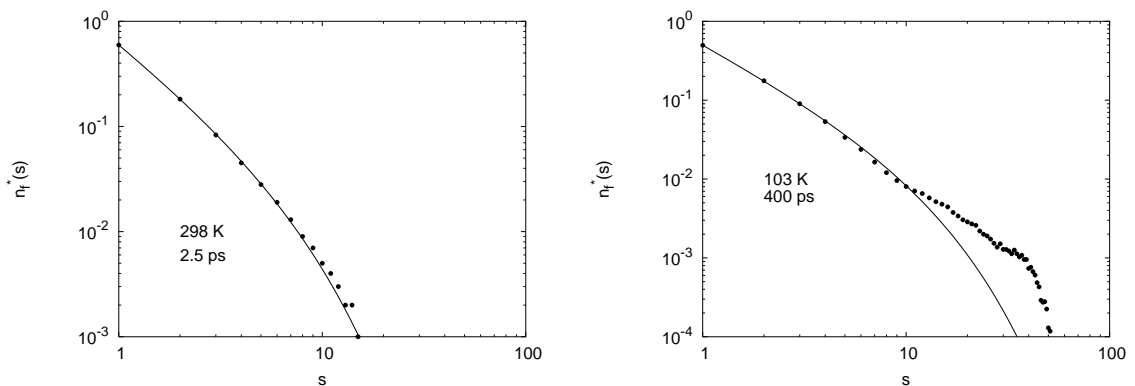
la dinàmica molecular es monitoritza durant l'interval  $\Delta t^*$ , i no s'observa gairebé dependència amb  $T$ . La mida característica  $\sigma_m$  resulta ser similar a  $\mathcal{S}_m$ .

### 7.3.2 Mida d'agrupacions ràpides

La distribució de grandària de les agrupacions ràpides està representada a la figura 7.13. La major facilitat de les molècules ràpides per agrupar-se a mesura que el sistema es refreda té una contrapartida directa en el nombre de molècules aïllades. Efectivament, mentre que a temperatura ambient no trobem diferència patent entre les agrupacions ràpides i genèriques per a  $s = 1$  trobant  $n_f(1) \approx n_m(1)$ , a baixa  $T$  el nombre de molècules ràpides no agrupades és més petit que el de genèriques aïllades. Per exemple, a  $T = 103$  K està quantificat en  $n_f(1) = 0.49$  per a un interval d'observació de 400 ps.

De l'observació de la figura 7.13 hem de constatar que  $n_f(s)$  exhibeix evolució temporal, amb una situació més notable a temperatures baixes. Distingim tres règims dinàmics.

1. Quan el període d'observació és balístic (a la figura 7.13 fem servir  $\Delta t = 0.1$  ps), la distribució  $n_f(s)$  no es diferencia de  $n_m(s)$ . Per aquests intervals temporals les agrupacions moleculars ràpides encara no s'han format, i no hi ha un augment en la mida dels *clusters* ràpids respecte als formats per les molècules que representen el sistema mitjà. Com exemple, per a  $T = 103$  K hem representat sobre la mateixa gràfica  $n_m^*$  i  $n_f(\Delta t = 0.1)$ , essent difícilment separables.
2. Intervals d'observació dins del règim subdifusiu. A mesura que  $\Delta t$  s'allunya



**Figura 7.14:** Comparativa entre la distribució de la mida  $s$  dels *clusters* mòbils al final de  $\Delta t^*$  i la proposada per la funció  $n_f(s) \propto s^{-x_f} \exp(-s/\sigma_f)$  (línia contínua) per a les dues temperatures extremes analitzades.



**Taula 7.3:** Paràmetres  $x_\alpha$  i  $\sigma_\alpha$  de l'equació (7.19) trobat per les distribucions de grandàries d'agrupacions  $f, s, m$  al final de l'interval  $\Delta t^*$ .

$T$ (K)	$x_m$	$x_f$	$x_s$	$\sigma_m$	$\sigma_f$	$\sigma_s$
298	1.29	1.47	1.41	2.7	5.9	4.3
208	1.27	1.38	1.43	2.7	6.3	4.9
123	1.25	1.36	1.47	2.7	9.5	5.4
103	1.25	1.36	1.53	2.8	9.3	6.7

dels valors balístics, més se separa  $n_f(s)$  respecte a  $n_m(s)$ , arribant a un interval que fa màxima l'àrea abastada sobre l'eix d'abscisses quan  $n_f(s)$  es representa en escala logarítmica enfront de  $s$ . El valor d'aquest interval és  $\Delta t^*$ , el mateix que maximitza tant  $\mathcal{S}_f$  com  $\xi_f$  (reportat a la taula 7.1). El resultat és natural si pensem en les equacions (7.9) i (7.12) que relacionen aquestes magnituds amb la distribució  $n_f(s)$ . Escrivem com  $n_f^*(s)$  la distribució de la mida de les agregacions ràpides en aquest interval de monitorització  $\Delta t^*$ .

3. En escales temporals difusives, l'homogeneïtzació fa que la distribució  $n_f(s)$  s'apropi cap a  $n_m(s)$ .

En el cas d'agrupacions mòbils de petita mida ( $s \leq 5$ ) és acceptable la relació  $n_f^*(s) \propto s^{-1.8}$ , dependència potencial similar a la trobada en d'altres simulacions de líquids LJ [49, 97]. Gebremichael en un polímer [68] i Weeks en un col·loide [181] han reportat també una llei potencial per a la mida de les agrupacions ràpides, encara que amb un exponent diferent. Aquestes diferències fan pensar que, malgrat que el fenomen d'agrupació molecular sigui universal, la llei de distribució de poblacions és dependent del líquid. El funcional (7.19) és vàlid per a  $n_f^*(s)$  en tot el rang de  $s$  per a les temperatures de 298K i 208 K (veure figura 7.14). En canvi, a les temperatures de líquid sobrefredat, la funció (7.19) únicament dona resultats correctes fins a  $s \approx 10$ , i apareix un excés d'agrupacions de gran mida, tal com pot veure's per a  $T = 103\text{K}$  en la figura 7.14. Els valors  $x_f$  i  $\sigma_f$  calculats mitjançant l'ajust de  $n_f^*(s)$  a (7.19) estan reportats a la taula 7.3. De la dependència amb  $T$  d'ambdós paràmetres sembla que la distribució (7.19) es satura en refredar la mostra. El valor  $x_f$  és més petit que el trobat per un polímer [68].

### 7.3.3 Mida d'agrupacions lentes

La distribució de grandària en les estructures lentes està representada a les gràfiques de la figura 7.15. La primera observació que cal fer al analitzar aquesta figura i

comparar-la amb la 7.13 és que la probabilitat de trobar *clusters* lents de gran mida és més petita que en el cas dels ràpids.

La població de molècules lentes aïllades no mostra variació amb  $T$ , i podem afirmar que  $n_s(1) \approx 0.66$ .

La distribució de mides en les estructures lentes mostra dependència amb  $\Delta t$ . A altes temperatures (298 K i 208 K) trobem per a  $n_s(s)$  una dependència de  $\Delta t$  similar a la descrita per  $n_f(s)$ , basada en una diferenciació segons si el règim dinàmic és balístic, subdifusiu (en el que trobem les agrupacions de mida més gran) o difusiu. Però a les temperatures de líquid sobrefredat (123 K i 103 K) no hem trobat un interval de temps per al qual la seva distribució  $n_s(s)$  quedi per sobre de la dels altres  $\Delta t$  (veure figura 7.15). Un efecte similar ha estat reportat per a la grandària mitjana  $\mathcal{S}_s$ .

Per facilitar la comparació amb les agrupacions ràpides farem servir l'interval  $\Delta t^*$  (taula 7.1) i escriurem  $n_s^*(s) = n_s(s, \Delta t^*)$ . Així,  $n_s^*(s)$  és ajustat força bé en tot el domini de  $s$  a una funció com (7.19), tal com representem a la figura 7.16. L'excés en el nombre de molècules constituents d'agrupacions immòbils respecte al patró d'una distribució (7.19) és molt menys important que en el cas d'agrupacions mòbils (veure gràfica 7.16). L'exponent  $x_s$  que resulta d'aquest ajust decreix a mesura que  $T$  augmenta. El seu valor està recollit a la taula 7.3.

## 7.4 Teoria Adam-Gibbs i agrupacions ràpides

A la secció 2.4 va ser presentada la teoria d'Adam i Gibbs (AG) que descriu la dinàmica d'un líquid sobrefredat, i en la que s'introdueix l'existència de sistemes de molècules CRR. Recordem que un resultat essencial d'aquest model és l'equació (2.52), o l'equació equivalent en el coeficient de difusió  $D$  del sistema:

$$D \propto \exp(-A/TS_c), \quad (7.20)$$

on  $S_c$  és l'entropia de configuració i  $A$  una constant característica del material.

Les regions CRR no estan definides a la teoria AG. Aprofitant el concepte d'heterogeneïtat espacial, i concretament l'existència de *clusters* d'alta mobilitat en aigua, Giovambattista *et al.* [72] defineixen una relació entre la mida mínima  $z'$  que pot tenir una CRR i la mida mitjana d'un *cluster* ràpid:

$$z' \propto \mathcal{S}_f^* - 1. \quad (7.21)$$

D'aquesta manera, la grandària d'un *cluster* ràpid és una mesura del nombre de molècules cooperatives que formen una CRR. La relació (7.21) implica que molècules aïllades no formen cap CRR. Si la relació (7.21) la fem a (7.20) tenint en compte (2.50), arribem a

$$D \propto \exp(-A(\mathcal{S}_f^* - 1)/T). \quad (7.22)$$

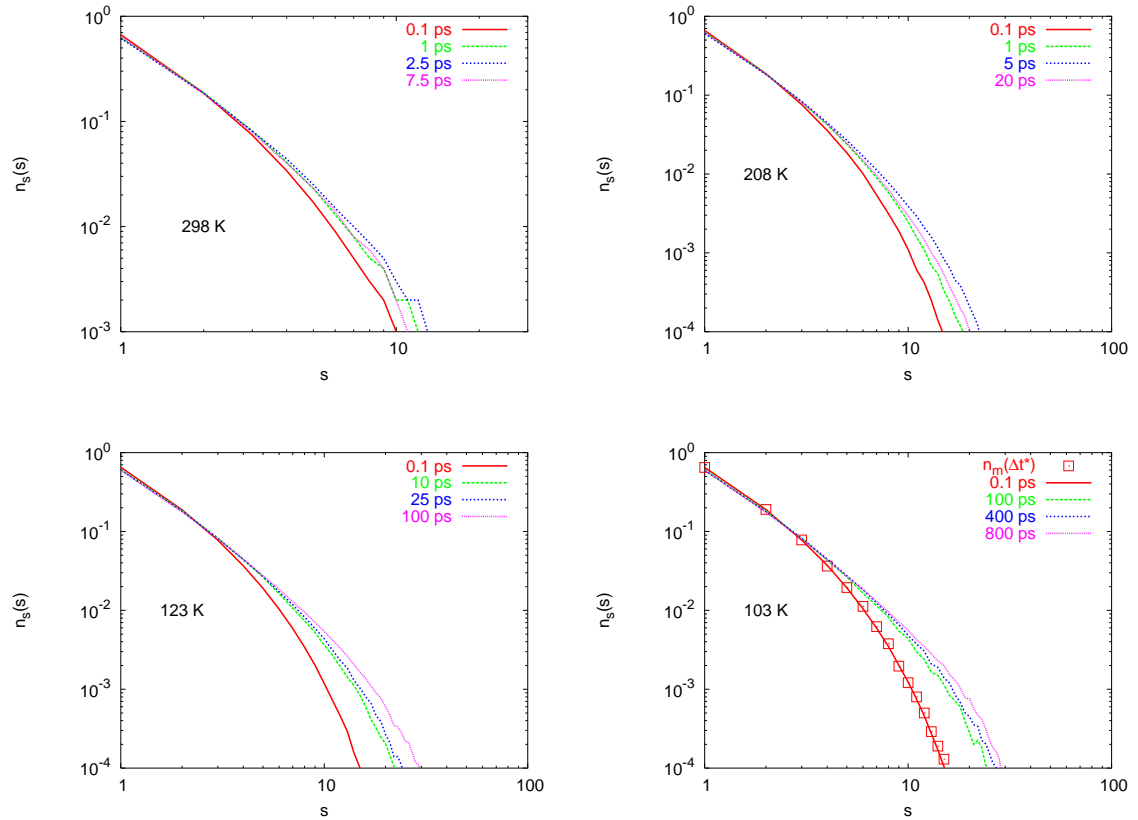
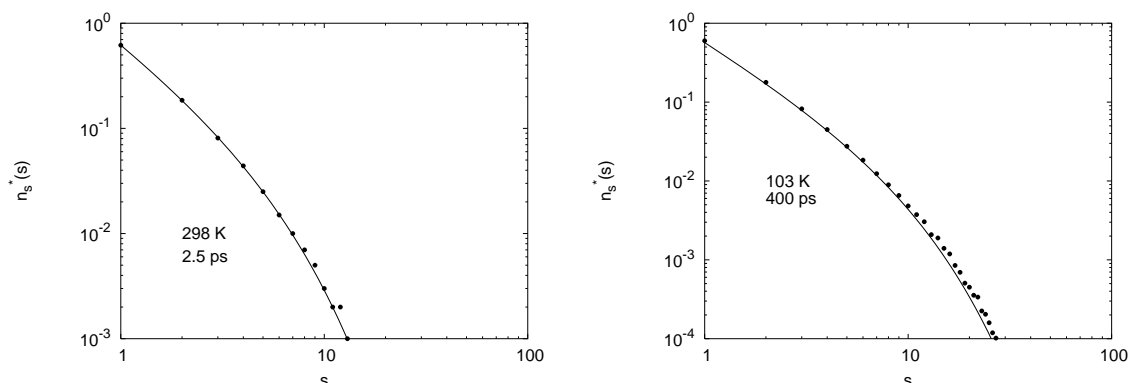


Figura 7.15: Distribució de la mida de les agrupacions de molècules lentes ( $n_f(s)$ ) per a diferents intervals de monitorització i per a les quatre temperatures estudiades. Malgrat que  $n_f(s)$  és una funció discreta de  $s$ , per facilitar aquí la seva visualització la representem de manera contínua. Per a  $T = 103$  K incloem també la distribució de  $n_m(\Delta t^*)$ .



**Figura 7.16:** Comparació entre la distribució  $n_s^*(s)$  i la proposada per la funció  $n_s(s) \propto s^{-x_s} \exp(-s/\sigma_s)$  (línia contínua) a les temperatures extremes.

Els resultats en aigua han confirmat l'equació (7.22) al trobar una relació lineal entre  $\log(D)$  i  $(\mathcal{S}_f^* - 1)/T$  [72]. De tota manera, hom ha considerat que la mida dels *clusters* no és una mesura correcta de la massa de les CRR, i és la longitud mitjana dels *strings* la unitat cooperativa de moviment, i per tant, la que està relacionada amb les CRR (veure per exemple els treballs [70, 69, 176]). Com ja ha hem comentat a la secció 7.2.2, no hem analitzant aquí el moviment cooperatiu molecular durant l'interval  $[0, \Delta t^*]$ , i per tant, no tenim cap mesura que quantifiqui l'escala de longitud dels *strings*. Però disposem de la magnitud  $\epsilon_f$  que mesura la tendència d'una agrupació ràpida a distribuir-se d'una manera lineal. Fem el supòsit que:

$$z' \propto 1 - \epsilon_f. \quad (7.23)$$

Quan un *cluster* està empaquetat de la mateixa manera que un de genèric,  $\epsilon_f = 1$ , i  $z' = 0$ : en aquest cas no hi ha moviment cooperatiu i l'agrupació no respon a un CRR. En canvi, si el *cluster* presenta dispersió i allargament,  $\epsilon_f < 1$  i la massa característica del CRR associat no és nul·la. La relació (7.23) proporciona amb (7.20) i (2.50) l'equació

$$D \propto \exp(-A(1 - \epsilon_f)/T). \quad (7.24)$$

Representem a la figura 7.17 les quantitats  $(\mathcal{S}_f^* - 1)/T$  i  $(1 - \epsilon_f)/T$  enfront de  $\log(D)$ . En els dos casos trobem una relació lineal entre les magnituds representades, cosa que confirma primerament la relació bàsica (7.20). Però també referma qualsevol de les mesures de la mida de les CRR, bé amb l'equació (7.21), bé amb (7.23). En el primer cas relacionem l'entropia de configuració amb el nombre de molècules mitjà de les agrupacions mòbils. En el segon cas, relacionem  $S_c$  amb la pèrdua de volum efectiu que comporta una distribució de molècules ràpides quasi-dimensional davant

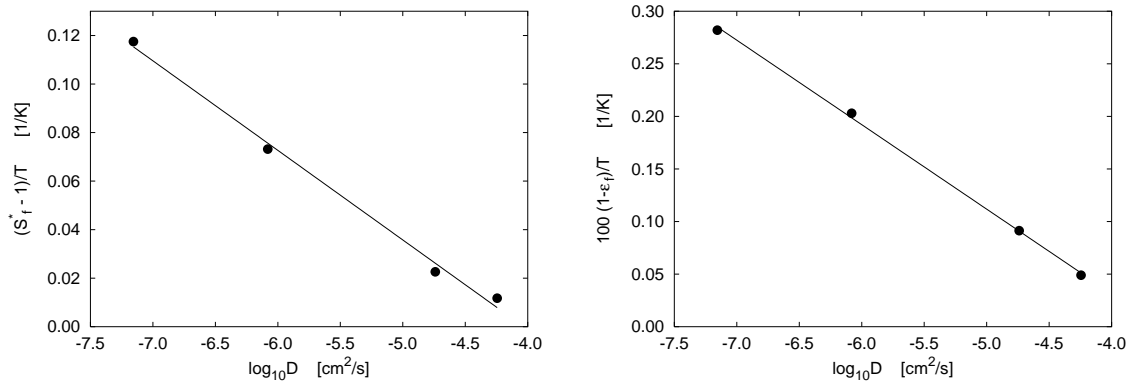


Figura 7.17: Esquerra: dependència de la mida mitjana de les agrupacions ràpides amb la difusió del sistema. Dreta: relació entre el paràmetre geomètric  $\epsilon_f$  i  $\log_{10} D$ . Les rectes corresponen a l'ajust lineal.

d'una d'empaquetada.

## 7.5 Conclusions

Hem definit funcions de distribució selectives entre molècules que durant un interval temporal tenen diferent mobilitat. Amb elles ha estat possible demostrar que les molècules més lentes i més ràpides presenten un excés de correlació respecte al d'una molècula genèrica del sistema. En el cas de les molècules mòbils, aquest excés de correlació es manifesta amb l'existència d'agrupacions, la mida de les quals creix al disminuir la temperatura, amb evidències que la seva dependència amb  $T$  segueix un funcional crític MCT.

Fixada una temperatura, la grandària de les agrupacions de molècules mòbils resulta ser màxim per a una escala temporal que està al final del règim subdifusiu i és més semblant a  $t^*$  a mesura que la temperatura del sistema és més baixa. Els resultats indiquen que, qualitativament, les agrupacions ràpides descobertes són similars a les trobades en d'altres líquids. Les molècules més lentes també tenen més facilitat per agrupar-se i formar *clusters* que les molècules genèriques, però l'escala temporal del seu desenvolupament és més gran que en el cas dels *clusters* ràpids. Això ha fet que per als intervals temporals simulats, el màxim esperat en la mida mitjana d'una agrupació lenta no hagi aparegut a baixes temperatures.

Les agrupacions ràpides presenten una escala de longitud que es correlaciona amb la seva mida mitjana. A la temperatura de 103 K, les de mida més gran tenen una escala de longitud que és gairebé la cel·la de simulació.

Amb la introducció d'un paràmetre geomètric adient ( $\epsilon_f$ ) hem demostrat que els

*clusters* de molècules mòbils tenen una estructura més dispersa que la del sistema genèric. Aquest paràmetre recull la forma allargada que en d'altres estudis ha estat reportada en les agrupacions de molècules mòbils. Hem trobat una relació lineal entre el paràmetre geomètric i la facilitat dinàmica segons la qual, durant la permanència en la *cage*, una molècula es desplaça amb una direcció privilegiada. La variable  $\epsilon_f$  està relacionada amb l'entropia de configuració, cosa que ha proporcionat un vincle entre heterogeneïtats espacials i la teoria d'Adam-Gibbs.

# Bibliografia

- [1] F.F. Abraham, J. Chem. Phys. **72**, 359 (1980).
- [2] G. Adam and J.H. Gibbs, J. Chem. Phys. **43**, 139 (1965).
- [3] M. Aichele and J. Baschnagel, Eur. Phys. J. E **5**, 229 (2001).
- [4] M. Aichele and J. Baschnagel, Eur. Phys. J. E **5**, 245 (2001).
- [5] M. Aichele, Y. Gebremichael, F.W. Starr, J. Baschnagel, and S.C. Glotzer, J. Chem. Phys. **119**, 5290 (2003).
- [6] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*. Clarendon Press, Oxford (1987).
- [7] J. Alonso, J.J. Bermejo, M. García-Hernández, J.L. Martínez, and W.S. Howells, J. Mol. Structure, **250**, 147 (1990).
- [8] H.C. Andersen, J. Chem. Phys. **72**, 2384 (1980).
- [9] J.E. Anderson and R. Ullman, J. Chem. Phys. **47**, 2178 (1967).
- [10] C.A. Angell, J.Phys. Chem. Solids **49**, 863 (1988).
- [11] C.A. Angell, J. Non-Cryst. Solids **131-133**, 13 (1991).
- [12] C.A. Angell and D.L. Smith, J. Phys. Chem. **82**, 3845 (1982).
- [13] C.A. Angell, Science **267** 1924 (1995).
- [14] U. Balucani, D. Bertolini, G. Stumann, A. Tani and R. Vallauri, J. Chem Phys. **111**, 4663 (1999).
- [15] U. Balucani, J.P. Brodholt, and R. Vallauri, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 6139 (1996).
- [16] U. Balucani, A. Torcini, and R. Vallauri, Phys. Rev. A **46** 2159 (1992).

## BIBLIOGRAFIA

---

- [17] U. Balucani, A. Torcini, and R. Vallauri, *Phys. Rev. B* **47** 3011 (1993).
- [18] U. Balucani and M. Zoppi, *Dynamics of the Liquid State*. Oxford University Press, Oxford (1994).
- [19] J.L. Barrat and M.L. Klein, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **42**, 23 (1991).
- [20] J.L. Barrat, J.N. Roux, and J.P. Hansen, *Chem. Phys.* **149**, 197 (1990).
- [21] U. Bengtzelius, W. Götze, and A. Sjölander, *J. Phys. C* **20**, 5849 (1984).
- [22] C. Bennemann, J. Baschnagel, and W. Paul, *Eur. Phys. J. B* **10**, 323 (1999).
- [23] C. Bennemann, C. Donati, J. Baschnagel, and S. C. Glotzer, *Nature* **399**, 246 (1999).
- [24] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, and J.R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- [25] B.J. Berne and D. Forster, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **22**, 563 (1971).
- [26] S. Bhattacharyya, A. Mukherjee, and B. Bagchi, *J. Chem. Phys.* **117**, 2741 (2002).
- [27] K. Binder, J. Baschnagel, C. Bennemann and W. Paul, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** A47 (1999).
- [28] J. Blétry, *Z. Naturforsch.* **33a**, 327 (1978).
- [29] R. Bohmer, K.L. Ngai, C.A. Angell, D.J. Plazek, *J. Chem. Phys.* **99**, 4201 (1993).
- [30] J.P. Boon and S. Yip, *Molecular Hydrodynamics*. McGraw-Hill, New York (1980).
- [31] R. Brand, P. Lunkenheimer, U. Schneider, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **62**, 8878 (2000).
- [32] S. Büchner and A. Heuer, *Phys. Rev. E* **60**, 6507 (1999).
- [33] M. Canales and J. À. Padró, *J. Phys.: Condens. Matter*, 11009 (1997).
- [34] D. Caprion, J. Matsui, and H.R. Schober, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4293 (2000).
- [35] D. Caprion and H.R. Schober, *Phys. Rev. B* **62**, 3709 (2000).
- [36] I. Chang, F. Fujara, B. Geil, G. Heuberger, T. Mangel, and H. Sillescu, *J. Non-Cryst. Solids* **172-174**, 248 (1994)



## BIBLIOGRAFIA

---

- [37] I. Chang and H. Sillescu. *J.Chem. Phys. B* **101**, 8794 (1997).
- [38] R. Chelli, G. Cardini, P. Procacci, R. Righini, and S. Califano, *J. Chem. Phys.* **116**, 6205 (2002).
- [39] R. Chelli, P. Procacci, G. Cardini, R.G. Della Valle and S. Califano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 871 (1999).
- [40] M.T. Cicerone and M.D. Ediger, *J. Chem. Phys.* **104**, 7210 (1996).
- [41] M.T. Cicerone, P.A. Wagner, and M.D. Ediger. *J. Phys. Chem. B* **101**, 8727 (1997).
- [42] M.H. Cohen and G.S. Grest, *Phys. Rev. B* **20**, 1077 (1979).
- [43] M.H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **31**, 1164 (1959).
- [44] J. Colmenero, A. Alegría, A. Arbe, and B. Frick, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 478 (1992).
- [45] M. Doi, *Introduction to Polymer Physics*. Clarendon Press, Oxford (1996).
- [46] B. Doliwa and A. Heuer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4915 (1998).
- [47] B. Doliwa and A. Heuer, *J. Phys. C: Condens. Matter*, **11**, A277 (1999).
- [48] C. Donati, J.F. Douglas, W. Kob, S.J. Plimpton, P.H. Poole, and S.C. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2338 (1998).
- [49] C. Donati, S.C. Glotzer and P.H. Poole, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5064 (1999).
- [50] C. Donati, S.C. Glotzer, P.H. Poole, W. Kob, and S.J. Plimpton, *Phys. Rev E* **60**, 3107 (1999).
- [51] A.K. Doolittle, *J. Appl. Phys.* **22**, 1471 (1951).
- [52] M.D. Ediger, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 99 (2000).
- [53] M.D. Ediger, C.A. Angell, and S.R. Nagell, *J. Phys. Chem.* **100**, 13200 (1996).
- [54] S.R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*. Longman, London (1984).
- [55] S.R. Elliott, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 7661 (1992).
- [56] A. Escala, F.W. Starr, E. La Nave, F.Sciortino, and H.E. Stanley, *Nature* **406**, 166 (2000).

## BIBLIOGRAFIA

---

- [57] L. Fabbian, A. Latz, R. Scilling, F. Sciortino, P. Tartaglia, and C. Theis, *Phys. Rev. E* **60**, 5768 (1999).
- [58] L. Fabbian, F. Sciortino, and P. Tartaglia, *J. of Non-Crys. Solids* **235-237**, 325 (1998).
- [59] R. Fayos, F.J. Bermejo, J. Dawidowski, H.E. Fischer, and M.A. González, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3823 (1996).
- [60] E.W. Fischer, *Physica A* **201**, 183 (1993).
- [61] T.G. Fox and P.J. Flory, *J. Chem. Phys.* **21**, 581 (1950).
- [62] M. Fuchs, W. Götze, S. Hildebrand, and A. Latz, *Z. Phys. B - Condens. Matter* **87**, 43 (1992).
- [63] M. Fuchs, W. Götze, and M.R. Mayr, *Phys. Rev. E* **58**, 3384 (1998).
- [64] M. Fuchs, I. Hofacker, and A. Latz, *Phys. Rev. A* **45**, 898, (1992).
- [65] F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu, and G. Fleischer, *Z. Phys. B* **88**, 195 (1992).
- [66] T. Gaskell and S. Miller, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 3749 (1977).
- [67] T. Gaskell and S. Miller, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 4839 (1977).
- [68] Y. Gebremichael, T.B. Schroder, F.W. Starr, and S.C. Glotzer, *Phys. Rev. E* **64**, 051503 (2001).
- [69] Y. Gebremichael, M. Vogel, M.N.J. Berhroth, F.W. Starr, and S.C. Glotzer, *J. Phys. Chem. B* **109**, 15068 (2005).
- [70] Y. Gebremichael, M. Vogel, and S.C. Glotzer, *J. Chem. Phys.* **120**, 4415 (2004).
- [71] P.G. de Gennes, *Physica* **25**, 825 (1959).
- [72] N. Giovambattista, S.V. Buldyrev, F.W. Starr, and H.E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 085506 (2003).
- [73] J.H. Gibbs and E.A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.* **28**, 373 (1958).
- [74] S.C. Glotzer, *J. Non-Cryst. Solids* **274**, 342 (2000).
- [75] M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **51**, 3728 (1969).
- [76] E. Guàrdia, G. Sesé, J. A. Padró, *J. Mol. Liq.* **62**, 1 (1994).

## BIBLIOGRAFIA

---

- [77] M.A. González, E. Enciso, F.J. Bermejo, and M. Bée, *Phys. Rev. B* **61**, 6654 (2000).
- [78] M.A. González, E. Enciso, F.J. Bermejo, and M. Bée, *J. Chem. Phys.* **110**, 8045 (1999).
- [79] W. Götze, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, A1 (1999).
- [80] W. Götze and L. Sjörger, *J. Phys. C: Sol. State Phys.* **21**, 3407 (1988)
- [81] W. Götze and L. Sjörger, *Rep. Prog. Phys.* **55**, 241 (1992).
- [82] *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, New York (2004).
- [83] J.P. Hansen and I.R. McDonald, *Theory of simple liquids*. Academic Press, London (1986).
- [84] M. Haughney, M. Ferrario, and I.R. McDonald, *J. Chem.Phys.* **91**, 4934 (1990).
- [85] D.W. Heermann, *Computer Simulations Methods in Theoretical Physics*. Springer, Berlin (1987).
- [86] A. Heuer, M. Kunow, M. Vogel, and R.D. Banhatti, *Phys. Rev. B* **66** 224201 (2002).
- [87] A. Heuer and K.Okun, *J. Chem. Phys.* **106**, 6176 (1997).
- [88] A. Heuer, M. Wilhelm, H. Zimmermann, and H.W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2851 (1995).
- [89] D.M. Heyes, *The Liquid State. Applications of Molecular Simulation*. John Wiley & Sons, Chichester (1998).
- [90] J. Hirschfelder, D. Stevenson, H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **5**, 896 (1937).
- [91] I.M. Hodge, *J. Non-Cryst. Solids* **169**, 211 (1994).
- [92] J. Horbach and W. Kob, *Phys. Rev E*, **64**, 041503 (2001).
- [93] G. Hummer, N. Gronbech-Jensen, and M. Neumann, *J. Chem. Phys.* **109**, 2791 (1998).
- [94] R.L. Hurle, A.J. Eastel, and L.A. Woolf, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **81**, 769 (1985).
- [95] M.M. Hurley and P. Harrowell, *Phys. Rev. E* **52**, 1694 (1995).

## BIBLIOGRAFIA

---

- [96] M.M. Hurley and P. Harrowell, J. Chem. Phys. **105**, 10521 (1996).
- [97] G. Johnson, A.J. Mel'cuk, H. Gould, W. Klein, and R.D. Mountain, Phys. Rev. E **57**, 5707 (1998).
- [98] W.L. Jorgensen, J. Phys. Chem. **90**, 1276 (1986).
- [99] W.L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc. **103**, 335 (1981).
- [100] W.L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc. **103**, 341 (1981).
- [101] W.L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc. **103**, 345 (1981).
- [102] A.G. Kalinichev and J.D. Bass, Chem Phys. Lett. **231**, 301 (1994).
- [103] S. Kämmerer, W. Kob, and R. Schilling, Phys. Rev. E **56**, 5450 (1997).
- [104] S. Kämmerer, W. Kob, and R. Schilling, Phys. Rev. E **58**, 2131 (1997).
- [105] S. Kämmerer, W. Kob, and R. Schilling, Phys. Rev. E **58**, 2141 (1998).
- [106] N. Karger, T. Vardag, and H.D. Lüdemann, J. Chem. Phys. **93**, 3437 (1990).
- [107] A.W. Kauzmann, Chem. Rev. **43**, 219 (1948).
- [108] T. Keyes, J. Phys. Chem. A **101**, 2921 (1997).
- [109] T. Kinell and S.W. Lovesey, J.Phys. C: Solid State Phys. **19**, L791 (1986).
- [110] W. Kob in *Supercooled Liquids: Advances and Novel Applications*, ACS Symposium Series. Edited by J.T. Fourkas, D.Kivelson, U. Mohanty, and K.A. Nelson. American Chemical Society, Washington DC (1997). Vol. 676.
- [111] W. Kob, J. Phys.: Condens. Matter **11**, R85 (1999).
- [112] W. Kob and H.C. Andersen, Phys. Rev. Lett. **73**,1376 (1994).
- [113] W. Kob and H.C. Andersen, Phys. Rev. E **51**, 4626 (1994).
- [114] W. Kob and H.C. Andersen, Phys. Rev. E **52**, 4134 (1995).
- [115] W. Kob, C. Donati, S.J. Plimpton, P.H. Poole, and S.C. Glotzer, Pys. Rev. Lett. **79**, 2827 (1997).
- [116] E. La Nave, A. Scala, F.W. Starr, H.E. Stanley, and F. Sciortino, Phys. Rev. E **64**, 036102 (2001).

## BIBLIOGRAFIA

---

- [117] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Statistical Physics*. Pergamon Press, London (1980).
- [118] E. Leutheusser, Phys. Rev. A **29**, 2765 (1984).
- [119] L.J. Lewis and G. Wahnström, Phys. Rev. E **50**, 3865 (1994).
- [120] R. Ludwig, Ch. Rusbüldt, Ph. A. Bopp, and M. D. Zeidler, Z. Naturforsch **50a**, 211 (1995).
- [121] R. Ludwig, M. D. Zeidler, and T.C. Farrar, Z. Phys. Chem. **189** 19 (1995).
- [122] A.H. Marcus, J. Schofield, and S.A. Rice, Phys. Rev. E **60**, 5725 (1999).
- [123] J. Martí, J.A. Padró, and E. Guàrdia, J. Chem. Phys. **105**, 639 (1996).
- [124] J. Martí, J.A. Padró, and E. Guàrdia, J. Mol. Liq., **64**, 12647 (1995).
- [125] M.G. Mazza, N. Giovambattista, F.W. Starr, and H.E. Stanley, Phys. Rev. Lett. **96**, 057803 (2006).
- [126] D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*. Harper & Row, New York (1976).
- [127] S. Meckl and M.D. Zeidler, Mol. Phys. **63**, 85 (1988).
- [128] U. Mohanty, Adv. Chem. Phys. **89**, 89 (1995).
- [129] T. Morishita, J. Chem. Phys. **113**, 2976 (2000).
- [130] A.H. Narten and A.Habenschuss, J. Chem. Phys. **80**, 3387 (1984).
- [131] K.L. Ngai, J. Chem. Phys. B **103**, 10684 (1999).
- [132] K.L. Ngai, J. Non-Cryst. Solids **275**, 7 (2000).
- [133] K.L. Ngai, R.W. Rendell, and D.J. Plazek, J. Chem. Phys. **94**, 3018 (1990).
- [134] S. Nosé, J. Chem. Phys. **81**, 511 (1984).
- [135] T. Odagaki and Y. Hiwatari, Phys. Rev. A **41**, 929 (1990).
- [136] T. Odagaki and Y. Hiwatari, Phys. Rev. A **43**, 1103 (1991).
- [137] R. Palomar and G. Sesé, J. Phys. Chem. B **109**, 499 (2005).
- [138] R. Palomar and G. Sesé, Phys. Rev. E **75**, 011505 (2007).
- [139] D.N. Perera and P. Harrowell, Phys. Rev. Lett. **81**, 120 (1998).

## BIBLIOGRAFIA

---

- [140] J. Qian, R. Hentschke, and A. Heuer, *J. Chem. Phys.* **110**, 4514 (1999).
- [141] A. Rahman, *Phys. Rev. A* **136**, 405 (1964).
- [142] A. Rahman, K.S. Singwi, and A. Sjölander, *Phys. Rev.* **126** 986, 1962.
- [143] S.A. Reinsberg, X.H. Qiu, M. Wilhelm, H.W. Spiess, and M.D. Ediger, *J. Chem. Phys.* **114**, 7299 (2001).
- [144] R. Richert, *Chem. Phys. Lett.* **216**, 223 (1993).
- [145] R. Richert, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, R703 (2002).
- [146] R. Richert and C.A. Angell, *J. Chem. Phys.* **108**, 9016 (1998).
- [147] D. Richter, M. Monkenbusch, and J. Allgeier, *J. Chem. Phys.* **111**, 6107 (1999).
- [148] R.-J. Roe, *J. Chem. Phys.* **100**, 1610 (1994).
- [149] Y. Rosenfeld and P. Tarazona, *Mol. Phys.* **95**, 141 (1998).
- [150] J.P. Ryckaert and G. Ciccotti, *Mol.Phys.* **58**, 1125 (1986).
- [151] J.P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H.J.C. Berendsen, *J. Comput. Phys.* **23**, 327 (1977).
- [152] L. Saiz, J.A. Padró, and E. Guàrdia, *J. Phys. Chem. B* **101** 78 (1997).
- [153] S. Sastry, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 590 (2000).
- [154] S. Sastry, *Nature* **409**, 164 (2001).
- [155] S. Sastry, *Phase Transitions* **75**, 507 (2002).
- [156] S. Sastry, P.G. Debenedetti, and F.H. Stillinger, *Nature* **393**, 554 (1998).
- [157] R. Schilling and T. Scheidsteger, *Phys. Rev. E* **52**, 2932 (1997).
- [158] K. Schmidt-Rohr and H.W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3020 (1991).
- [159] T.B. Schroder, S. Sastry, J.C. Dyre, and S.C. Glotzer, *J. Chem. Phys.* **112**, 9834 (2000).
- [160] F. Sciortino, P. Gallo, P. Tartaglia, and S.H. Chen, *Phys. Rev. E* **54**, 6331 (1996).
- [161] F. Sciortino and W. Kob, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 648 (2001).

## BIBLIOGRAFIA

---

- [162] F. Sciortino, W. Kob, and P. Tartaglia, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 6525 (2000).
- [163] G. Sesé and R. Palomar, *J. Chem. Phys.* **114**, 9975 (2001).
- [164] M. Sugisaki, H. Sugaand, and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 2586 (1968).
- [165] G.F. Signorini, J.L. Barrat, and M. Klein, *J. Chem. Phys.* **92**, 1294 (1990).
- [166] H. Sillescu, *J. Non-Cryst. Solids* **243**, 81 (1999).
- [167] R.J. Speedy, *Mol. Phys.* **95**, 169 (1998).
- [168] R.J. Speedy, *J. Mol. Struct.* **484-486**, 537 (1999).
- [169] P. Sindzingre and M. Klein, *J. Chem. Phys.* **96** 4681 (1991).
- [170] L. Sjögren, *J. Phys. C* **13**, 705 (1980).
- [171] L. Sjögren and A. Sjölander, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **12**, 4369 (1979).
- [172] F.W. Starr, S. Sastry, E. La Nave, A. Scala, H.E. Stanley, and F. Sciortino, *Phys. Rev. E* **63**, 041201 (2001).
- [173] F.H. Stillinger and T.A. Weber, *Phys. Rev. A* **25**, 978 (1981).
- [174] P. Taborek, R. N. Kleiman, and D. J. Bishop, *Phys. Rev. B* **34**, 1835 (1986).
- [175] K. Tankeshwar, K.N. Pathak, and S. Ranganathan, *J. Phys. C* **20**, 5749 (1987).
- [176] M. Vogel and S.C. Glotzer, *Phys. Rev. E* **70**, 061504 (2004).
- [177] M. Vogel and S.C. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 255901 (2004).
- [178] K. Vollmayr, W. Kob and H. Binder, *J. Chem. Phys.* **105**, 4714 (1996).
- [179] K. Vollmayr, W. Kob, K. Binder, and A. Zippelius, *J. Chem. Phys.* **116**, 5158 (2001).
- [180] G. Wahnström, *Phys. Rev. A* **44**, 3752 (1991).
- [181] E.R. Weeks, J.C. Crocker, A.C. Levitt, A. Schofield, and D.A. Weitz, *Science* **287**, 627 (2000).
- [182] G. Williams, M. Cook, and P.J. Hains, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **1**, 1045 (1972).
- [183] D.L. Wertz and R.K. Kruh, *J. Chem.Phys.* **47**, 388 (1967).

## BIBLIOGRAFIA

---

- [184] G. Williams and J. Fournier, *J. Chem.Phys.* **104**, 5690 (1996).
- [185] M. Wilson and P.A. Madden, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, A237 (1999).
- [186] L.W. Woodcock, *Chem. Phys. Lett.* **10**, 257 (1971).
- [187] R. Yamamoto and A. Onuki, *Phys. Rev. E* **58**, 3515 (1998).
- [188] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Materials*. John Wiley & Sons, New York (1983).