

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Rigidez, dinâmica heterogênea, estabilidade marginal e modos macios em sólidos amorfos †

Carolina Brito Carvalho dos Santos

Tese realizada sob orientação do Prof. Leonardo Gregory Brunnet e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de *Doutor em Ciências*.

Porto Alegre, 11 de junho de 2007

† Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Agradecimentos

Acho pouco modesto agradecer às pessoas que amo pelo fato delas compreenderem a minha ausência em diversos momentos durante os quais eu estava trabalhando. No entanto, meu desejo de agradecer às pessoas que amo é porque, de fato, elas acabaram interferindo no andamento de um trabalho deste porte.

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus irmãos Cíntia, Dane e Doda, à tia Laila, que considero minha segunda mãe e, em especial, aos meus pais. Simplesmente porque eles são *exatamente* no limite da perfeição. Sempre presentes, sempre apoiando, sempre estimulando. Assim, minha estrutura eu devo em grande parte a eles e principalmente ao exemplo de pessoas excepcionais que eles são.

À minha vó que, aos seus 90 anos, me parece uma das pessoas mais sóbrias que eu conheço. E que, para mim, é um exemplo de sabedoria e de doçura.

À minha gigantesca e quase sempre fantástica família! Dado o elevado número de integrantes, é realmente impossível citá-los em sua integridade. Me limito portanto a simplesmente dizer que é um grande prazer pertencer a uma estrutura familiar tão robusta e maravilhosa.

Ao Pedro, que é um quase perfeito parceiro de vida! Meus agradecimentos não apenas por ele ser o que é, mas também pela sua ajuda efetiva ao longo do meu trabalho de tese, onde ele traduziu textos, diminuiu a prolixidade dos meus resumos e me ajudou com sua paciência baiana em momentos de desespero onde tudo parecia que não daria certo. Enfim, pelo seu papel essencial na minha vida!

Aos meus muitos magníficos amigos que, durante as “filosofadas de botequim” e em meio a várias caipirinhas e vinhos, me fizeram crescer, ver o mundo de outra forma ou simplesmente estavam presentes para ouvir e falar bobagens. Inicialmente pensei que seria suficiente agradecer aos “meus muitos magníficos amigos”, mas aí me dou conta de que esta será muito provavelmente a única tese que eu farei na vida e que portanto eu posso me estender e citar explicitamente algumas das pessoas que são de extrema importância para mim. Então queria agradecer à Cris, Carlitcha, Pooops, Lequinha, Laurão, Camilitcha, Veri, Boing, Feris, Mana, Dane, Doda, Yuri, Ricardão, Seb, Miguelito, Jaque, Cãozinho, Carolzita, Fran. Há evidentemente outros, alguns que estão citados mais abaixo e outros que talvez sejam injustamente esquecidos.

No plano profissional, o meu muito obrigada ao Leonardo Brunnet. O Leo tem papel obviamente especial desde a minha graduação, onde ele passou a ser meu orientador além de psiquiatra. Nesta tese, em especial, gostaria de agradecer à sua compreensão com

as minhas (in)decisões. Ele aceitou que eu trocasse completamente de tema quando eu estava quase na metade do doutorado. E principalmente ele *apostou* na minha escolha e se dedicou a me ajudar, a discutir os temas, a aprender outros, a ouvir minhas ignorâncias e pacientemente resolvê-las comigo. E bom, realmente acho que poucos orientadores teriam permitido que eu seguisse a opção da “emoção” frente à razão...

Assim, agradeço ao ser co-responsável por esta escolha. Este trabalho começou quando Matthieu Wyart me propôs que estudássemos a dinâmica vítrea em um modelo de sólido amorfo pouco conectado. Eu aceitei como um trabalho em “paralelo” ao meu trabalho de tese na época. Mas então me apaixonei a tal ponto pelo tema, que minha tese “original” foi ficando para segundo plano... Em um certo momento eu precisei escolher entre um ou outro tema.. E voilá, eu optei pelo atual trabalho! Trabalhar com o Matthieu é um prazer! Não apenas porque ele é um gênio, mas também porque, dada a sua intimidade com as máquinas, ele é o único ser no mundo que me faz sentir uma especialista em informática!

Meus agradecimentos também ao Hugues Chaté, quem sempre me apoiou muito, me ensinou e é sem dúvidas uma parte essencial da minha história na vida acadêmica.

E, é claro, há inúmeros professores e colegas que me acompanharam e que de alguma forma são parte importante da minha formação. Em especial, um agradecimento ao Jeferson Arenzon pela sua detalhada correção do meu exame de doutorado. E aos meus colegas Hector, Ártur e Mendeli porque eles formam a minha “turma de faculdade”! Ao Marlito que muito me ajudou com as inúmeras dúvidas – geralmente beirando o desespero – sobre o Linux. Ao Antônio, que, mesmo estando sempre infinitamente preocupado com seu trabalho, esteve sempre disposto a ajudar em qualquer situação. E ao Marcos Paulo, que é um “novo” integrante da sala *M207* e que trouxe a malícia mineira para alegrar a sala cheia de gaúchos sérios.

Finalmente, meus sinceros agradecimentos à sociedade brasileira que desde a graduação financiou meus estudos. Embora vivamos num país de muitos contrastes, a educação superior no Brasil merece seu destaque. A universidade pública e gratuita, embora muito longe de atender a todos, ainda é o maior vetor de mobilidade social. E, ainda que tenhamos um longo caminho até chegarmos à produtividade acadêmica que existe hoje nos países de primeiro mundo, acredito que os organismos brasileiros investem nesta direção, embora falte espaço para absorver os doutores por eles financiados.

Resumo

Muitas características de sólidos amorfos, tais como propriedades de transporte, de vibração e reologia são pouco compreendidas. Uma das principais razões é a falta de conhecimento sobre a estrutura microscópica dos vidros. Esta questão não pode ser tratada sem uma melhor compreensão de como estes sólidos são formados: já que sólidos amorfos são sistemas fora do equilíbrio, sua estrutura depende de sua história. Isto motiva um melhor entendimento dos mecanismos microscópicos responsáveis pela transição vítrea. Trabalhos recentes estabeleceram a presença de modos macios estendidos em certos vidros e relacionaram sua presença a características geométricas do empacotamento das partículas. Nosso objetivo neste trabalho é mostrar que estes modos estão envolvidos na dinâmica dos vidros, e fazer algumas previsões sobre a estrutura espacial da relaxação estrutural e sobre a estrutura microscópica destes materiais. Utilizaremos em particular o vidro de esferas duras. Primeiramente estabelecemos uma equivalência entre as esferas duras e sistemas elásticos, o que nos permite mostrar que os modos macios caracterizam a energia livre do sistema. Num segundo momento, estudamos teórica e numericamente o papel destes modos para a dinâmica, tanto na transição vítrea quanto durante a fase vítrea, onde o sistema envelhece. Nossos principais resultados são a derivação de algumas leis de potência sobre dinâmica e a estrutura, as quais são medidas numericamente e válidas durante toda a fase vítrea. Entre outros resultados, encontramos: (i) o vidro de esferas duras vive muito próximo da estabilidade marginal, o que leva a uma lei de potência entre coordenação e o empacotamento das partículas, (ii) prevemos uma divergência crítica do tamanho das regiões de rearranjo quando o sistema se aproxima do seu empacotamento máximo aleatório, a qual foi recentemente verificada por outro trabalho e (iii) mostramos que a estabilidade marginal leva à anomalia- β , que, em particular, pode ser observada pelo acentuado deslocamento quadrático médio das partículas em torno de um estado metaestável.

Abstract

Many properties of amorphous solids, such as transport, rheology or vibrational properties, are poorly understood. One of the main reasons for that is our lack of knowledge of the microscopic structure of glasses. This question cannot be approached without a better understanding of how these solids are formed: since amorphous solids are generically out of equilibrium, their structure depends on their past history. This motivates a better understanding of the microscopic mechanisms underlying the glass transition. Recent works have established the presence of extended soft modes in the structure of certain glasses, and have related their presence to the geometrical feature of the particle packing. Our present goal is to show that these modes are involved in the dynamics of glasses, and to make several predictions on the spatial nature of structural relaxation and on the microscopic structure. We shall focus in particular on hard sphere glasses. We shall first establish an equivalence between hard sphere glasses and elastic systems, which enables to show that soft modes characterize the free-energy of hard spheres. Then we study theoretically and numerically the role of these modes for the dynamics, both at the glass transition and deep in the glass phase where aging occurs. Our main results are the derivation of several power laws on the dynamics and the structure, that we confirm numerically and observe to be valid throughout the glass phase, among others: (i) the hard sphere glass lies very close to marginal stability, which leads to an observed power law relation between coordination and the packing fraction; (ii) the prediction of a critical divergence of the size of rearranging regions when the system approaches its maximum packing, which was recently verified ; and that (iii) marginal stability leads to a β -anomaly, which can be observed, in particular, by the accentuated mean squared displacement of the particles during a metastable state.

Conteúdo

1. Introdução	2
1.1 Líquidos super-resfriados e transição vítrea: alguns aspectos importantes	7
1.1.1 Relaxação não-exponencial	7
1.1.2 Dinâmica Heterogênea	10
1.2 Algumas características de materiais vítreos	11
1.2.1 Densidade de Estados: excesso de modos de baixa frequência	11
1.2.2 Envelhecimento (“ <i>aging</i> ”)	14
1.3 O Modelo de Esferas Duras (“ <i>Hard Spheres</i> ”) e os Colóides	16
1.4 Dinâmica de sistemas vítreos: propostas de descrição	18
1.5 Organização da Tese	20
2. Teoria de vibrações em sistemas pouco conectados	23
2.1 Estabilidade de um sólido estudada a partir de seus modos vibracionais	24
2.2 Sólido amorfo próximo ao limite isostático: comportamento crítico e algumas características	27
2.3 Vibrações de sistemas no limite isostático ($\delta z = 0$)	30
2.3.1 Rigidez e modos macios	30
2.3.2 Sólido amorfo no limite isostático: condição de estabilidade marginal	31
2.3.3 Excesso de modos de baixa frequência e modos anômalos	33
2.4 Vibrações quando $\delta z = z - z_c > 0$	36
2.5 Efeito da pressão: critério de Maxwell estendido	37
2.6 Propriedades elásticas de sistemas pouco conectados	39
2.7 Resumo dos principais pontos apresentados no capítulo	41
3. O vidro de esferas duras se comporta como um sólido elástico pouco conectado	43
3.1 Número de coordenação e força de contato	44
3.2 Potencial efetivo e energia livre de Gibbs do vidro de esferas duras	47
3.2.1 Correção da força quando $\delta z > 0$	51

3.2.2	Força de contato média como parâmetro de controle	52
3.3	Cálculo dos modos vibracionais	53
3.4	Considerações sobre metaestabilidade, rigidez e modos vibracionais	56
4.	Estabilidade do sistema de esferas duras	59
4.1	Estabilidade do cristal quadrado e do cristal hexagonal	60
4.2	Estabilidade do vidro de esferas duras: <i>rigidez marginal</i>	62
4.2.1	Rigidez marginal e frequência característica ω^* dos modos anômalos	63
4.3	Propriedades elásticas do vidro de esferas duras	63
5.	Dinâmica das esferas duras e os modos anômalos	65
5.1	As fases da dinâmica	66
5.1.1	Estados metaestáveis e terremotos	68
5.2	Dinâmica microscópica	71
5.2.1	Os modos vibracionais são fracamente acoplados	71
5.2.2	Deslocamento quadrático médio $\langle \delta R^2 \rangle$	73
5.3	Modos anômalos e relaxação estrutural	76
5.3.1	Fase vítrea: dinâmica intermitente	77
5.3.2	Líquido super-resfriado: relaxação α	80
5.4	Heterogeneidades dinâmicas: consequência “natural” da heterogeneidade dos modos anômalos	83
5.4.1	Escala de comprimento dinâmica e modos anômalos	85
5.4.2	Caracterização e propriedades estatísticas dos modos anômalos	87
5.5	Discussão	87
6.	Conclusões e Perspectivas	89
6.1	Resumo e discussão	89
6.2	Perspectivas	93
6.2.1	Descrição da transição vítrea como a estabilização dos modos anômalos	93
6.2.2	Transição do tipo modos instáveis/estáveis: o modelo do quadrado com bordas reflexivas	97
A.	Detalhes numéricos	104
A.1	Robustez dos resultados frente ao parâmetro t_1	104
A.2	Definição das partículas-chocalhos (“ <i>rattlers</i> ”)	105
A.3	Medida da coordenação z	108

A.4 Força de contato média $\langle f \rangle$ e pressão p	110
Apêndice	104
B. Cristal Hexagonal	111
C. Derivação da expressão usada no capítulo 2	115
Referências	117

1. Introdução

O desenvolvimento da mecânica estatística no último século nos permitiu compreender melhor diversas propriedades da matéria, explicar seus diferentes estados, transições de fases assim como suas propriedades de transporte. Descobriu-se que os fenômenos coletivos que dão origem às transições de fases surgem quando se modifica um parâmetro externo e, embora as interações em níveis microscópicos sejam diferentes, as manifestações macroscópicas dos diferentes estados da matéria podem ser tratadas de maneira universal.

Na base destas descobertas, está o conceito de *equilíbrio*. No equilíbrio, todas as configurações com mesma energia são igualmente prováveis. Uma vez que se conheça o potencial de interação entre um par de partículas – $U(r)$ – é possível construir a função de partição $\mathcal{Z} = \int dr_1 dr_2 \dots dr_N \exp[-U(r)/k_B T]$ e, a partir dela, a energia livre de Helmholtz $F = -k_B T \ln \mathcal{Z}$. O comportamento do sistema no seu estado de equilíbrio é aquele que minimiza F . Embora seja bastante complicado obter analiticamente a energia livre para muitos sistemas, existe um *método* bem estabelecido que nos permite obter informações sobre tais sistemas em equilíbrio. Mesmo quando o problema se torna insolúvel analiticamente, muito progresso pode ser feito graças à física computacional.

No entanto, muitos sistemas *não* estão em equilíbrio. Entre os inúmeros exemplos, podemos citar os sistemas biológicos, os quais estão submetidos a fluxos de matéria e de calor. Outro exemplo que é bastante comum são materiais granulares, para os quais a temperatura não exerce função alguma e necessita que energia seja fornecida externamente para que ele percorra o espaço de fases. Neste caso, uma vez que o sistema atinja um mínimo local de potencial, permanece nele durante um tempo indeterminado. Há ainda os sistemas vítreos, tais como vidros estruturais, os quais evoluem tão lentamente no tempo que não podem ser considerados equilibrados nas escalas de tempo experimentais.

Para estes sistemas fora do equilíbrio não existe uma mecânica estatística desenvolvida de forma a tratá-los sistemática e genericamente como no caso de sistemas em equilíbrio. É talvez por esta razão que tais sistemas têm atraído a atenção de muitos pesquisadores nas últimas décadas. Segundo Kadanoff (1), “eles nos dão a possibilidade de reinventar a mecânica estatística em um novo contexto”.

Materiais vítreos – ou sólidos amorfos – são exemplos típicos de sistemas fora do equilíbrio. Estes materiais são bastante comuns na natureza e muito úteis tecnologicamente.

mente (2; 3; 4). Na natureza, um elemento muito abundante é o silício, o qual pode ser encontrado na forma amorfa e cristalina. Assim, muitos materiais que são comuns à nós e que são basicamente constituídos de silício, tais como areia e vidro de janela, são amorfos. Materiais amorfos são também amplamente utilizados na indústria e importantes na tecnologia. Alguns exemplos são os vidros metálicos (5; 6) que apresentam maior resistência à corrosão e fácil magnetização com relação às ligas metálicas normais e vidros cerâmicos, os quais possuem inúmeras aplicações na medicina (7; 8; 9; 10).

Materiais vitrosos são normalmente obtidos a partir de uma fase fluida variando-se um parâmetro como temperatura ou densidade. Conforme a temperatura diminui ou a densidade aumenta, se a taxa de variação for rápida o suficiente para que o material passe pela sua temperatura de fusão T_m sem cristalizar, obtém-se o que chamamos de *líquido super-resfriado* (*supercooled liquid*). Baixando ainda mais a temperatura ou aumentando ainda mais a densidade deste líquido super-resfriado, a viscosidade aumenta muito de forma que a estrutura do material fica “congelada” para fins práticos. O sistema se comporta como um sólido em escalas de tempo experimentais, resistindo à aplicação de tensão e cisalhamento. Isto é o que chamamos de *vidro* (*glass*). Vidros são, portanto, materiais desordenados – ou *sólidos amorfos* – que não têm a periodicidade de um cristal mas que mecanicamente se comportam como sólidos. As fases estão esquematizadas na Fig.(1.1).

Quando a temperatura é abaixada em direção à T_g , o tempo τ_α que caracteriza a relaxação estrutural do sistema* aumenta em muitas ordens de grandeza. A este aumento nas escalas de tempo dos fenômenos associa-se a idéia de uma dramática redução na dinâmica do sistema. Tal redução abrupta que ocorre para um intervalo estreito de temperatura (ou densidade) não é uma característica exclusiva da transição vítrea; isto ocorre de maneira drástica numa transição de fases de primeira ordem de um líquido para um cristal. No entanto, o aspecto fascinante da dinâmica de líquidos super-resfriados é que esta redução da dinâmica ocorre sem nenhuma aparente modificação estrutural microscópica do material (11). Esta característica pode ser verificada por exemplo por meio do fator de estrutura estático $S(q)$ de um sistema de Lennard-Jones(LJ) † para diferentes temperaturas, Fig.(1.2). Verifica-se que sua estrutura espacial não se altera significativamente quando a temperatura desce em direção à fase vítrea.

Assim, a estrutura microscópica de um vidro é praticamente igual a de um líquido. Um vidro, no entanto, é um sólido no que diz respeito a toda e qualquer definição macros-

* A medida ideal para definir o tempo de relaxação estrutural pode ser a relaxação dielétrica, viscosidade, flutuações de densidade, etc, dependendo do tipo de sistema.

† Modelos onde as partículas são submetidas a um potencial de LJ são muito estudados porque possuem uma fase vítrea para um dado intervalo de parâmetros. Ao longo do trabalho, utilizaremos muitos exemplos de simulações realizadas com este tipo de sistema.

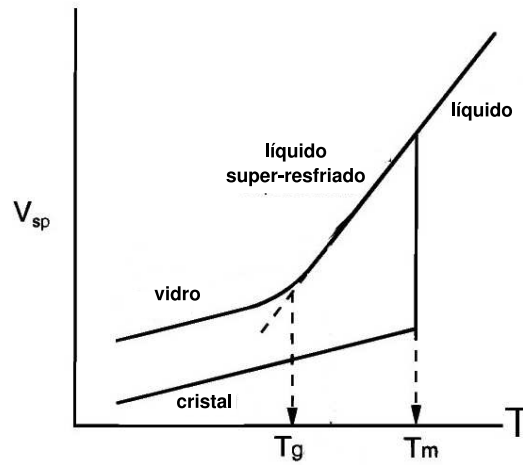


Fig. 1.1: Volume específico V_{sp} como função da temperatura para um líquido típico. Conforme explicado no texto, se abaixarmos rapidamente a temperatura de um material a partir de sua fase líquida de maneira que ele não cristalice à T_m , obtém-se um *líquido super-resfriado*. Abaixando-se ainda mais a temperatura, as moléculas do material não conseguem mais se rearranjar, de forma que permanecem congeladas para escalas de tempo experimentais. O material resultante é um *vidro*, que também chamamos de *sólido amorfo*. Figura modificada da referência (2).

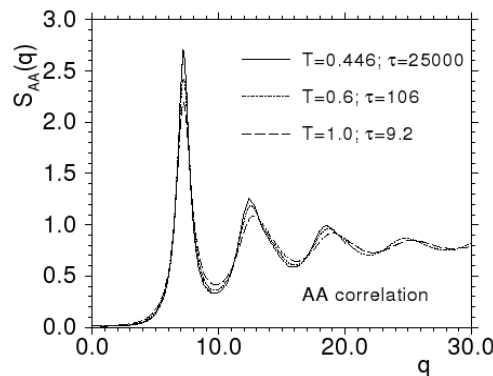


Fig. 1.2: Dependência do fator de estrutura estático com o vetor de onda q para uma mistura binária de partículas submetidas ao potencial de LJ. A legenda apresenta, além das temperaturas, os tempos de relaxação estrutural τ do sistema. Esta medida é apenas para um dos tipos de partículas, tipo A. Figura extraída de Kob (11).

cópica desta fase: ele é capaz de sustentar uma força de cisalhamento por exemplo. Não havendo uma mudança estrutural no sistema, por analogia às transições de fase contínuas, buscou-se um comprimento de correlação estático divergente próximo à transição, o que não foi encontrado (12; 13). O comprimento de escala dinâmico é portanto o candidato para explicar a redução abrupta da dinâmica quando o sistema atinge a fase vítrea. A idéia é que, quanto mais próximo o sistema estiver da transição vítrea, maior o número de partículas que precisa ser movido simultaneamente para ocorrer a relaxação, o que claramente torna a dinâmica cada vez mais lenta. Esta *escala dinâmica de comprimento de correlação* foi mais tarde associada às heterogeneidades dinâmicas (2; 14). No entanto, mesmo que já tenham medido experimental e computacionalmente escalas de comprimento que crescem próximo à transição vítrea (15; 16; 17; 18; 19; 20; 21), este crescimento é modesto próximo à transição para que possa ser definitivamente associado à dramática redução da dinâmica (22). Além disso, a origem deste comprimento de cooperação permanece sem compreensão. Portanto, após vários anos de estudo e muitos trabalhos, uma das questões mais elementares a respeito dos materiais vítreos continua em aberto: que mecanismos microscópicos são responsáveis pela transição vítrea? Dito de outra maneira, o que garante microscopicamente a rigidez observada macroscopicamente e que caracteriza a fase vítrea? Encontrar um mecanismo que garanta que um vidro mantenha sua rigidez é um primeiro passo para entender uma outra grande questão sem resposta: como um vidro perde sua rigidez e sofre a transição para o líquido? Ou seja: qual é ou quais são os mecanismos da transição vítrea visto a partir de uma teoria microscópica?

Além destas questões, um outro aspecto da dinâmica vítrea continua a desafiar nossa compreensão: as propriedades dos materiais amorfos. Sólidos amorfos apresentam características de transporte, de vibração e reológicas muito diferentes das observadas em sólidos cristalinos. Para estes últimos, a suposição de que os fônons são ondas planas está de acordo com diversos experimentos e se manifesta, por exemplo, no comportamento de Debye para a densidade de estados $D(\omega) \sim \omega^{d-1}$, onde d é a dimensão do sistema, no crescimento linear com a temperatura das oscilações das partículas em torno de suas posições de equilíbrio, $\langle \delta R^2 \rangle \sim T$, associado ao fator de Debye-Waller, na dependência quadrática da condutividade térmica com a temperatura. Sólidos amorfos, no entanto, apresentam anomalias com relação aos comportamentos recém citados.

Recentes trabalhos numéricos, que estudam a transição de “*jamming*”[‡] em esferas macias, permitiram um significativo avanço na compreensão da relação entre rigidez e a

[‡] Para sistemas atérmicos, a transição de “*jamming*” pode ser vista como análoga à transição vítrea (?).

estrutura microscópica do sistema (23; 24; 25). Estudando a fase amorfa do sistema, observou-se que ele apresenta um excesso de modos de vibração de baixa frequência com relação ao comportamento de Debye e que, tanto o espectro de vibrações quanto o número de coordenação apresentam leis de escala próximo à transição de “*jamming*”, que ocorre para $\phi = \phi_c$, onde ϕ é a fração de ocupação das partículas do sistema. Usando o fato de que, para que um sistema seja rígido, ele não deve apresentar modos vibracionais instáveis (26), a existência deste excesso de modos foi mais tarde justificada teoricamente para sólidos pouco conectados (27; 28; 29), os quais são materiais que possuem número de coordenação z próximo ao limite isostático $z_c = 2d$. A teoria será explicada no capítulo 2, mas aqui destacamos seus resultados principais: sólidos com baixo número de coordenação devem apresentar um excesso de modos de baixa frequência, os quais são completamente diferentes de ondas planas e aparecem a partir de um certo valor que depende da coordenação z e da pressão p do sistema. Além disso, tais *modos anômalos* têm um comprimento característico l^* que diverge em $\phi = \phi_c$.

Neste trabalho, primeiramente estudamos a causa microscópica da estabilidade mecânica de materiais vítreos usando o modelo de esferas duras. Este sistema apresenta uma fase vítrea entre uma dada fração de volume ϕ_0 onde o tempo de relaxação do sistema excede o tempo de simulação e um valor ϕ_c , onde o sistema se encontra em sua máxima ocupação aleatória ϕ_{RCP} e tem número de coordenação $z = z_c$. Mostramos que podemos definir um potencial efetivo entre as partículas uma vez que seja feita uma média temporal. A existência deste potencial nos permite calcular os modos vibracionais do sistema e aplicar os resultados da teoria de vibrações de sólidos pouco conectados. Inspeccionando a razão microscópica que leva à rigidez do sistema de esferas duras, mostramos que sua estrutura microscópica é tal que o sistema é apenas *marginalmente rígido*, o que significa que ele tem número de coordenação *exato* para sustentar sua própria pressão. O fato de que o sistema vive no limite marginal de estabilidade mecânica implica a existência de um excesso de modos vibracionais de baixa frequência, os quais são modos na iminência de serem instáveis. Estes modos em excesso são os fônons do sistema amorfo e, ao contrário do observado em cristais, não são como ondas planas, mas são heterogêneos e formam regiões onde as partículas se movem mais e outras onde o sistema fica imóvel.

Num segundo momento, usamos estes fônons, definidos como *modos anômalos*, para estudar a dinâmica do sistema, tanto na fase vítrea quanto na fase de líquido super-resfriado. Mostramos que a dinâmica, em ambas as fases, é governada por estes modos anômalos. Assim, usando o fato de que as vibrações de mais baixas frequências dos materiais amorfos são modos anômalos, conseguimos fazer previsões e compreender algumas das características que distinguem os materiais amorfos dos sólidos cristalinos. Entre ou-

tras predições, obtemos que (i) durante a fase vítrea, a estrutura microscópica do sistema é muito próxima da marginal, o que leva à relação $\delta z \sim (\phi_C - \phi)^{1/2}$, (ii) as oscilações das partículas em torno de estados de equilíbrio escalam como $\langle \delta R^2 \rangle \sim (\phi_C - \phi)^{3/2}$ e (iii) o tamanho das regiões de rearranjo divergem como $l^* \sim (\phi_C - \phi)^{1/2}$.

Este capítulo introdutório está organizado da seguinte maneira: primeiramente apresentaremos alguns aspectos importantes sobre as fases de líquido super-resfriado e a fase de sólido amorfo. A proposta não é fazer uma revisão exaustiva da literatura, mas apresentar “o estado da arte” de materiais vítreos. Serão destacados alguns aspectos da fase vítrea que distingüem seu comportamento daquele observado em sólidos cristalinos e algumas características da dinâmica de líquidos super-resfriados que a difere da dinâmica de líquidos normais. Em seguida, introduziremos o modelo de esferas duras (*hard spheres*), para o qual um rápido aumento da densidade resulta em uma fase vítrea (30). Também apresentaremos uma realização experimental deste modelo, os colóides. Por fim, discutiremos brevemente algumas das teorias existentes para compreender a dinâmica dos líquidos super-resfriados e as características dos materiais amorfos. Ao final deste capítulo, discutiremos como o restante da tese está organizada.

1.1 Líquidos super-resfriados e transição vítrea: alguns aspectos importantes

1.1.1 Relaxação não-exponencial

Uma medida microscópica de quanto as partículas se movem com relação às suas posições iniciais é a função autocorrelação de densidades, definida para sistemas em equilíbrio como

$$F(\vec{q}, \tau) = \langle e^{i\vec{q} \cdot \Delta\vec{r}(\tau)} \rangle, \quad (1.1)$$

onde $\Delta\vec{r}(\tau)$ é o deslocamento das partículas durante o tempo τ , $\langle \rangle$ significa uma média sobre todas as partículas e \vec{q} é um vetor de onda. A Fig.(1.3) é uma medida de autocorrelação de densidades realizada a partir de um experimento de espalhamento inelástico de luz para um sistema coloidal (31). No experimento, as partículas têm raios da ordem de 200nm e uma dispersão em torno deste valor médio de 0.02nm, a qual impede a cristalização e o vetor $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_0$ é a diferença entre o vetor de onda \vec{k}_i da luz incidente e da luz

espalhada \vec{k}_0 para o detector. A Fig.(1.3) mostra uma progressiva diminuição no decaimento de $F(\vec{q}, \tau)$ quando a fração de volume ϕ aumenta. Para as amostras mais densas, não se observa o decaimento da autocorrelação dentro do tempo acessível no laboratório.

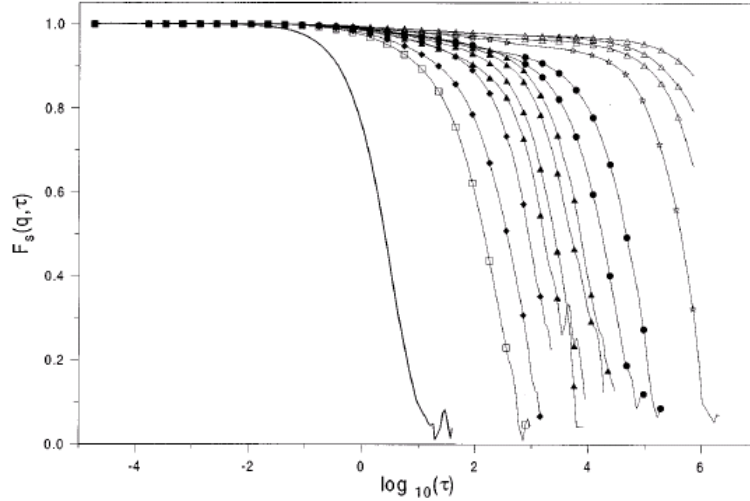


Fig. 1.3: Função de autocorrelação de densidades $F_s(q, \tau)$ vs $\log(\tau)$, onde τ é um tempo adimensional e $q = 1.3R$. Cada linha representa diferentes frações de volume ϕ . Da esquerda para direita: $\phi \approx 0$ (linha contínua), 0.466, 0.502, 0.519, 0.534, 0.538, 0.543, 0.548, 0.553, 0.558, 0.566, 0.573, 0.577, 0.583. Figura extraída da ref.(31).

Os diferentes regimes apresentados nesta medida de autocorrelação de densidades podem ser melhor entendidos olhando para a Fig.(1.4) (W. Kob em (11)) a qual é um esquema de como uma função de correlação típica $\Phi(t)$ evolui no tempo. O tipo de função de correlação dependerá do tipo de sistema físico a ser estudado. No caso dos colóides, a função de correlação a qual temos acesso experimental é a de densidades, definida matematicamente na Eq.(1.1). Esta figura, cujas curvas correspondem a temperaturas diferentes, será comentada em termos de temperatura, mas a análise é semelhante quando o parâmetro de controle do sistema é a densidade. A altas temperaturas T , quando o sistema se encontra em seu estado líquido, a relaxação é rápida, enquanto que, para baixas T , ele relaxa muito lentamente.

Para altas temperaturas a relaxação é simples: em escalas de tempo muito pequenas, as partículas não interagem umas com as outras. Este primeiro regime é chamado de “balístico”. Na medida que o tempo aumenta, mudamos para um regime definido pelo início das interações entre as partículas ao qual chamamos de regime microscópico. Evoluindo ainda mais o tempo, $\Phi(t)$ possui um comportamento que pode ser bem aproximado por uma exponencial.

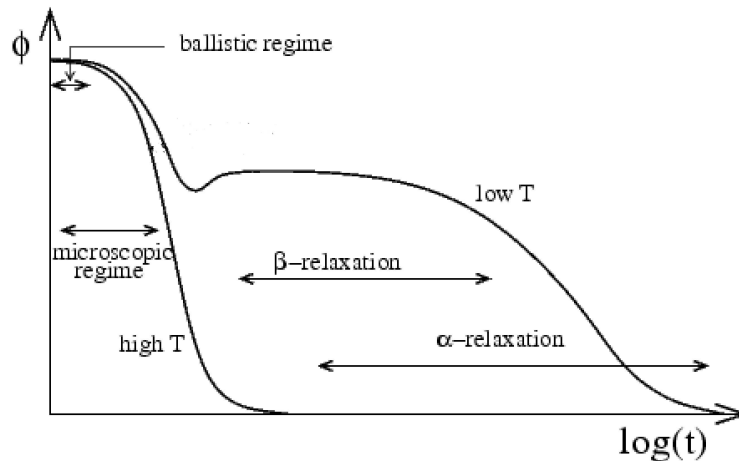


Fig. 1.4: Esquema da dependência temporal de uma função de correlação $\Phi(t)$ típica. As duas curvas correspondem ao comportamento de $\Phi(t)$ em função do tempo em regimes de temperaturas diferentes. Para altas temperaturas, a relaxação é rápida. No regime de baixas temperaturas, $\Phi(t)$ exibe um comportamento complexo, com aparecimento de diferentes regimes de relaxação ao longo do tempo, os quais são explicados no texto. Figura modificada da referência (11).

O comportamento de $\Phi(t)$ em função do tempo, quando a temperatura é baixa, é bem mais complexo. Os regimes balístico e microscópico ocorrem da mesma maneira que para altas temperaturas. No entanto, ao invés de cair a zero como ocorre a altas temperaturas, $\Phi(t)$ apresenta um platô para tempos intermediários, o qual chamamos de relaxação- β . Apenas para tempos muito longos é que a função de correlação decai a zero. A janela de tempo durante a qual o platô decai a zero é chamada de relaxação α . Notemos que há uma sobreposição entre as janelas de tempo que correspondem à relaxação α e relaxação β . O tempo de relaxação estrutural τ_α do sistema é definido de acordo com o tempo que leva para que o sistema atinja a etapa de relaxação- α .

A definição exata de τ_α é arbitrária. Há autores que o definem como sendo o tempo necessário para que a correlação decaia a $1/e$ de seu valor inicial, mas é possível escolher valores um pouco diferentes. O que importa é que a arbitrariedade na definição de τ_α não modifica sua dependência com o parâmetro de controle, T ou ϕ , e a conclusão com relação a esta medida é robusta: um pequeno aumento de ϕ , quando ϕ está próximo a um certo valor ϕ_0 , provoca um sensível aumento em τ_α , como podemos observar na Fig.(1.3). Este comportamento indica que a dinâmica diminui abruptamente dentro de um intervalo pequeno de variação das densidades. Um exemplo de τ_α como função da fração de volume ϕ pode ser observado na Fig.(1.5) que corresponde a simulações numéricas de um sistema

de esferas duras, em 2 e 3 dimensões (32).

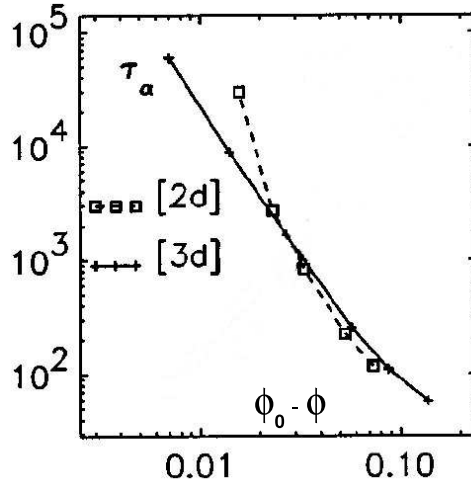


Fig. 1.5: Tempo de relaxação τ_α vs $\phi_0 - \phi$ para um sistema de esferas duras em 2d ($\phi_0 = 0.803$) e 3d ($\phi_0 = 0.587$). τ_α é definido como o tempo necessário para que a autocorrelação de densidades $F(\vec{q}, \tau)$ decaia a $1/e$ de seu valor inicial. Note que uma pequena variação de ϕ próximo de ϕ_0 provoca um aumento de τ_α de algumas ordens de grandeza. Figura modificada da ref.(32).

1.1.2 Dinâmica Heterogênea

Normalmente pensamos em líquidos como materiais homogêneos, mas também neste aspecto a dinâmica dos líquidos super-resfriados é surpreendente: de fato, ela é completamente não homogênea. Experimentos (19; 33) e simulações mostram que a dinâmica é não homogênea no tempo e no espaço (34; 15; 2; 35).

Muito esforço tem sido feito para caracterizar esta heterogeneidade. Já foram destacados alguns aspectos da dinâmica cooperativa das partículas como por exemplo o movimento encadeado (*stringlike motion*) onde as partículas que desenvolvem um movimento correlacionado se deslocam ao longo de linhas (Fig.(1.6-a)) e o aspecto de aglomerado compacto (“*compact cluster*”) (Fig.(1.6-b)).

Algumas perguntas básicas como: (i) qual o tamanho espacial destas heterogeneidades, (ii) quanto a dinâmica pode variar entre as regiões mais rápidas e mais lentas da amostra? e (iii) quais são as causas destas heterogeneidades? permanecem sem resposta. No que concerne a questão (iii), a resposta pode estar intimamente ligada à compreensão da transição vítrea. Acredita-se que o aumento no tempo de relaxação estrutural τ_α do

sistema esteja associado ao fato de que, conforme a transição vítrea se aproxima, é necessário que muitas partículas se movam simultaneamente para que o sistema relaxe. Ou seja, a idéia é que haja uma escala de cooperação entre as partículas de tal forma a gerar um comprimento de correlação dinâmico que aumenta muito próximo à transição (36; 37; 15; 16; 17; 18; 19; 20; 38; 39).

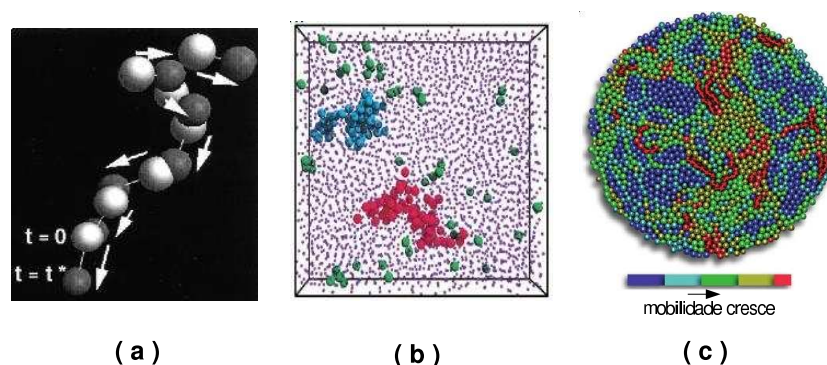


Fig. 1.6: (a) Exemplo do movimento encadeado. Esta figura foi extraída da referência (40) onde os autores estudam a fase de líquido super-resfriado de uma sistema de partículas submetidas ao potencial de Lennard-Jones. A imagem é uma superposição das posições das partículas mais móveis de uma subregião do sistema em dois tempos diferentes. As cores indicam os diferentes tempos e as setas indicam a direção do movimento. (b) Experimento com colóides que mostra que as partículas mais móveis (representadas pelas esferas maiores) formam aglomerados compactos. Figura extraída da referência (19). (c) Experimento feito com esferas de aço onde a energia é constantemente colocada no sistema inserindo-se ar homogeneamente distribuído na amostra. As cores indicam diferentes mobilidades e as 10% partículas mais móveis formam linhas. Figura extraída de (22).

A existência de uma dinâmica heterogênea está amplamente documentada, bem como muitas das características dos movimentos desenvolvidos pelas partículas do sistema. As *causas* destas heterogeneidades dinâmicas permanece uma questão em aberto e pode ser a chave para a compreensão da abrupta redução da dinâmica próximo à transição vítrea.

1.2 Algumas características de materiais vítreos

1.2.1 Densidade de Estados: excesso de modos de baixa frequência

As informações a respeito das propriedades coletivas do sólido estão contidas em seus modos vibracionais. A densidade de estados $D(\omega)$ de um sólido é a medida do número

de modos vibracionais por unidade de frequência por unidade de volume. No capítulo seguinte mostraremos matematicamente que podemos estudar a rigidez de um sólido estudando a estabilidade de seus modos vibracionais. Neste momento, é necessário apenas saber que esta medida fornece informações sobre propriedades coletivas de rigidez: um sistema é mecanicamente estável –rígido– se *não* possuir modos vibracionais instáveis (26; 41).

Em sólidos cristalinos, para estudar seus modos vibracionais, são feitas as seguintes suposições: (i) os átomos oscilam em torno de um ponto de equilíbrio, (ii) estão submetidos a um potencial harmônico e (iii) impõem-se condições periódicas de fronteira. Estas aproximações levam à conclusão de que os modos de vibração de baixa frequência são muito bem descritos por ondas planas cujas energias são distribuídas de tal maneira que a densidade de estados, para um sistema de d dimensões, é expressa pela lei de Debye, $D(\omega) \sim \omega^{d-1}$ (26), que está em ótimo acordo com os experimentos realizados com sólidos cristalinos.

Uma característica interessante e universal dos materiais vítreos é que eles apresentam um *excesso* de modos de baixa frequência com relação ao comportamento de Debye. Este excesso de modos, o qual é chamado na literatura de *Pico de Bóson*[§], aparece em experiências de espalhamento, como no exemplo da Fig.(1.7). Há duas grandes razões para que este excesso de modos de baixa frequência seja uma característica intrigante dos materiais amorfos.

A primeira razão parte de uma observação experimental: na maioria dos vidros, este excesso de modos se desloca em direção à frequência zero quando a temperatura aumenta (42), como no exemplo da figura (1.7). Atingir o valor de frequência zero implica a perda de rigidez deste sólido e portanto sua relaxação para o estado líquido. Esta observação sugere que estes modos podem estar relacionados à transição vítrea.

A segunda razão é que se sabe, por um lado, que os modos vibracionais de um sólido estão diretamente ligados às propriedades de transporte destes materiais. Por outro, a literatura relata que materiais amorfos apresentam propriedades de transporte que diferem daquelas encontradas em sólidos normais. Exemplos bastante estudados são a propagação de força em materiais granulares (43; 44) e a condutividade térmica em vidros estruturais, que, em lugar da dependência cúbica com a temperatura observada em cristais, apresenta uma dependência quadrática seguida de um platô (45). Estas observações sugerem que exista uma relação entre os modos vibracionais de baixa frequência que aparecem em excesso nos materiais amorfos a estas propriedades anômalas de transporte.

[§] O termo "*Boson Peak*" se refere à amplitude do pico espalhado, a qual varia de acordo com o fator de Bose-Einstein a baixas temperaturas.

A universalidade do excesso de modos de baixa frequência em sólidos amorfos associado ao fato de que eles estão relacionados a importantes propriedades do material fez com que ele fosse objeto de uma extensa literatura nas últimas décadas (46; 47; 48; 49; 50; 45; 51; 52; 53).

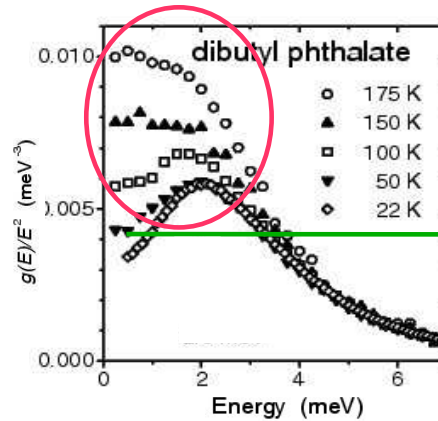


Fig. 1.7: Densidade de estados reduzida ($g(E) \approx D(\omega)$ segundo a nossa notação) dos movimentos coletivos para um material vítreo. A densidade é dividida por ω^2 para que se compare diretamente o desvio de $D(\omega)$ com relação à lei de Debye observa em sólidos normais e representada na figura pela linha horizontal. O círculo indica a região com excesso de modos de baixa frequência. A legenda dentro da figura indica como estes modos se deslocam em direção à frequência nula conforme a temperatura aumenta. Figura modificada da referência (42).

Algumas abordagens foram utilizadas para tentar entender a origem deste excesso de modos e suas implicações nas propriedades do material. Em uma delas, os vidros podem ser simulados por uma rede desordenada de partículas ligadas por molas, cujas constantes de força são distribuídas aleatoriamente (54; 55). Uma outra maneira de abordar o problema é usando a teoria Euclidiana de matrizes aleatórias (56; 51; 57; 58), onde considera-se um conjunto de partículas a temperatura infinita. Elas oscilam em torno de posições aleatoriamente distribuídas e interagem segundo um potencial genérico. A densidade de estados do material corresponde ao espectro da matriz Hessiana, que é construída a partir das derivadas segundas da energia potencial e é desordenada. Estas abordagens capturam uma parte da fenomenologia da fase vítrea que prevê uma instabilidade mecânica bem como um comportamento “anômalo” da densidade de modos vibracionais próximo a esta instabilidade. No entanto, em todas elas, a *desordem* é o elemento essencial para o aparecimento do excesso de modos. Ocorre que, experimentalmente, mede-se também este excesso no espectro de vibração de cristais, como por exemplo no silício em sua fase cristalina, onde a desordem não está presente (45; 59; 60). Além disso, simulações

com materiais cristalinos confirmam a existência deste excesso de modos num material ordenado (29; 61). Portanto, a desordem do material não deve ser considerada como a característica responsável pela existência deste excesso de modos de baixa frequência, mas algum outro elemento deve ter importância fundamental na descrição do fenômeno.

Outro ponto crucial a ser compreendido, e para o qual não há consenso, é a imagem espacial destes modos. Sabe-se que os modos vibracionais de baixa frequência de um sólido contínuo são aproximadamente ondas planas, mas não se sabe a que os modos do pico de Bóson correspondem nos sistemas amorfos.

1.2.2 Envelhecimento (“aging”)

Quando fazemos medidas dependentes do tempo em sistemas no equilíbrio, é necessário apenas conhecermos a diferença de tempo entre o momento que a medida começou a ser feita e o tempo final, definido como τ na parte superior da Fig.(1.8). Isto é, não importa se a medida começa em t_1 ou t_2 quaisquer, mas depende apenas da diferença entre estes tempos. No entanto, em sistemas fora do equilíbrio, tais medidas dependem também do tempo t_w que esperamos para começá-las: quanto mais tempo esperamos, mais lento o sistema se torna. Por isto diz-se que sistemas vítreos envelhecem (Bouchaud em (62), Kob e Cugliandolo em (11)).

Quando definimos a função de autocorrelação de densidades na seção 1.1.1, $F(\vec{q}, \tau)$, não especificamos o tempo t_w , pois no caso de líquidos super-resfriados o sistema está no equilíbrio e portanto:

$$F(\vec{q}, \tau) = \langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}(\tau) - \vec{r}(0))} \rangle = \langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}(t+\tau) - \vec{r}(t))} \rangle. \quad (1.2)$$

No entanto, esta segunda igualdade não é válida para sistemas fora do equilíbrio. Desta forma, é preciso redefinir a autocorrelação para estes casos de maneira a manter a informação sobre t_w :

$$C(\vec{q}, t_w + \tau, t_w) = \langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}(t_w + \tau) - \vec{r}(t_w))} \rangle \quad (1.3)$$

A Fig(1.8) ilustra a dependência em t_w para sistema de partículas submetidas ao potencial de Lennard-Jones. Este sistema foi conduzido à fase vítrea ao se fazer um rápido abaixamento da temperatura no tempo $t = 0$. A partir daí, foram realizadas medidas da $C(\vec{q}, t_w + \tau, t_w)$ para diferentes t_w . Cada curva da figura representa um valor diferente de t_w , deixando claro que o sistema fica cada vez mais lento com o passar do tempo.

Embora esta característica tenha sido bastante estudada em diversos sistemas fora do

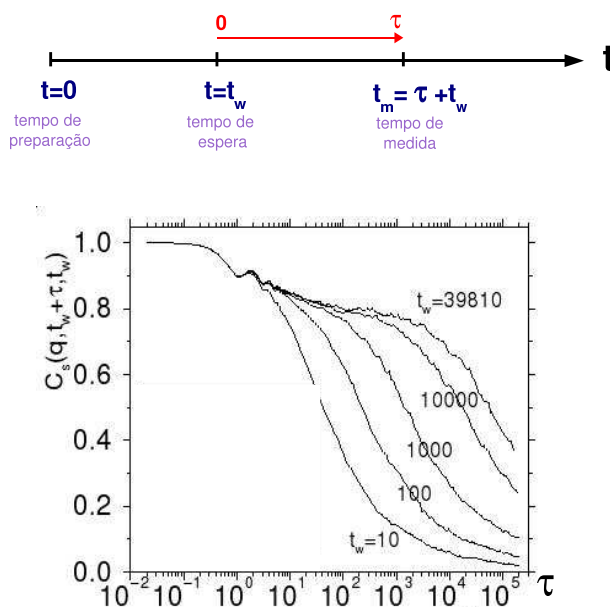


Fig. 1.8: Em cima: Definição dos tempos característicos. O tempo de espera t_w e o tempo de medida t_m são tempos definidos pelo experimento; não são tempos intrínsecos ao sistema. Em medidas dependentes do tempo em sistemas no equilíbrio, a resposta do sistema depende apenas de τ , tempo durante o qual o experimento foi realizado. No caso de sistemas fora do equilíbrio, a resposta depende também do tempo de espera t_w até começar a medida do sistema. Em baixo: Dependência temporal da função de autocorrelação de densidades $C(q, t_w + \tau, t_w)$ para uma mistura de partículas submetidas ao potencial de Lennard-Jones na fase vítrea. Cada curva corresponde a um tempo t_w de espera antes de começar a medida do sistema. Observamos que as escalas de tempo típicas para o decaimento das correlações mudam de acordo com o tempo de espera t_w . Figura modificada da referência (11).

equilíbrio, o envelhecimento ainda não é compreendido em grande parte deles. Materiais vítreos são exemplos onde não se compreende em nível microscópico a razão pela qual os sistemas envelhecem.

1.3 O Modelo de Esferas Duras (“*Hard Spheres*”) e os Colóides

Um exemplo de sistema onde ocorre uma dramática redução da dinâmica, a qual se traduz em um abrupto aumento dos tempos de relaxação, são as esferas duras. A única força que age sobre uma partícula é a interação repulsiva quando ocorre um choque com outra partícula. A interação é do tipo caroço-duro (“*hard-core*”): as partículas não interagem enquanto não se tocam e experimentam um potencial repulsivo infinito quando se encontram. Quando a fração de volume ϕ , a qual é o parâmetro de controle para este sistema, aumenta lentamente a partir de uma fase líquida, o sistema cristaliza. No entanto, se ϕ aumenta rapidamente, o sistema não tem tempo de nuclear numa fase cristalina, experimenta uma transição vítrea e sai do equilíbrio. O tempo τ_α , em geral medido por meio das flutuações de densidade do sistema, cresce rapidamente. A fase vítrea ocorre entre um dado ϕ_0 , acima do qual o tempo τ_α se torna inacessível computacionalmente e ϕ_c , onde a pressão diverge. Neste ponto, o sistema atinge o limite máximo de ocupação para um sistema desordenado[¶], ϕ_{RCP} . A parte indicada pela letra B na Fig.(1.9) esquematiza o digrama de fases das esferas duras quando a fase vítrea ocorre. A parte de cima desta mesma figura, indicada pela letra A, esquematiza o diagrama das esferas duras quando a densidade é aumentada a uma taxa para a qual a transição vítrea não é observada e a fase resultante é cristalina. Neste caso, o máximo de ocupação espacial possível é um cristal hexagonal, $\phi_{\text{HMP}} \approx 0.74$ em $3d$.

Uma realização experimental do modelo de esferas duras são os colóides (67; 31; 66; 62). Colóides são partículas em suspensão cujo raio R é da ordem de mil vezes maior que o raio de um átomo. A interação entre estas partículas é repulsiva tipo caroço-duro e há técnicas experimentais capazes de fazer com que esta seja a única interação relevante no sistema (31). Salientamos que este sistema é atérmico, ou seja, a energia térmica é insuficiente para alterar a configuração das partículas.

A Fig.(1.9) apresenta imagens de um sistema de colóides para diferentes valores de ocupação ϕ . Uma observação interessante é que a fotografia do sistema a uma fração

[¶] É possível aumentar ainda mais a fração de ocupação deste sistema, mas ϕ_{RCP} é o valor de ocupação máximo sem que haja nenhuma ordem cristalina em toda a amostra. É chamado em inglês de *random close packing* ou *maximum random packing* (63; 64; 65).

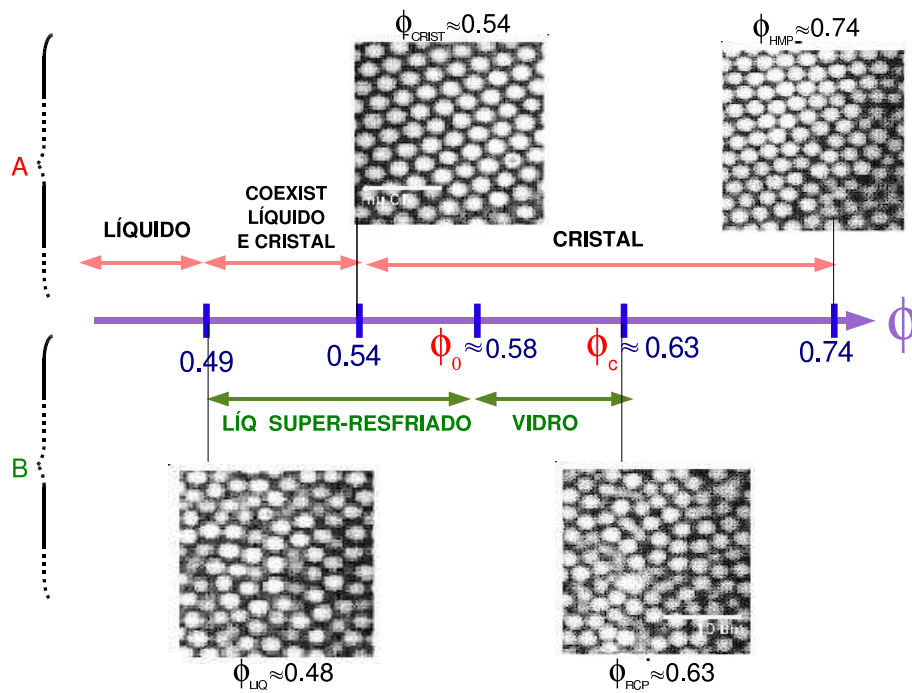


Fig. 1.9: Diagrama do modelo de esferas duras em 3d quando ocorre a cristalização (A) e quando o aumento de ϕ é rápido o suficiente para impedi-la (B). As imagens correspondem a experimentos feitos com colóides e representam o sistema em quatro valores de ϕ distintos. Figura modificada a partir da referência (66).

de volume para o qual ele é um líquido, $\phi \approx 0.48$, não apresenta diferença visual com relação à fotografia de um vidro em sua máxima ocupação, $\phi_{\text{RCP}} \approx 0.63$. Vale lembrar que mostrou-se que diagrama de fases de colóides onde a única interação relevante é do tipo caroço-duro pode ser muito bem representado pelo diagrama de fases do sistema de esferas duras (67).

1.4 Dinâmica de sistemas vítreos: propostas de descrição

Uma maneira de descrever a dinâmica complexa de materiais vítreos é considerar a influência da “paisagem de energia potencial” (PEP) do sistema na sua dinâmica (68). A paisagem é definida por uma função U das dN coordenadas do sistema, onde d é a dimensão e N é o número de partículas. Nesta formulação, o estado do sistema é representado por um ponto que se move nesta superfície dN -dimensional, a qual é rugosa devido à presença de mínimos locais separados por barreiras com tamanhos variados. As propriedades do sistema à uma dada temperatura ou densidade são determinadas pela possibilidade de acessar ou não estes mínimos locais. A altas temperaturas, a energia cinética é grande o suficiente para que o sistema possa se locomover sobre a superfície enquanto que, a baixas temperaturas, é necessário algum processo de ativação para que ele não fique preso a um único mínimo local. Esta proposta foi feita há quase quatro décadas por Goldstein (69), mas apenas nos últimos anos houve um número expressivo de trabalhos para tentar caracterizar as propriedades desta paisagem de energia e associá-la quantitativamente à dinâmica do sistema.

Os estudos das propriedades estatísticas da PEP podem esquematicamente ser separados em dois grupos: um primeiro que estuda as propriedades de um conjunto de mínimos – chamados *metabacias* – e uma segunda abordagem que foca no estudo da curvatura desta superfície. No primeiro caso, acredita-se que a relaxação do sistema não ocorre por simples saltos entre os mínimos da PEP, mas correspondem a uma seqüência complicada de multimínimos, as metabacias. As barreiras entre estes mínimos são pequenas e o tempo associado ao movimento dentro de uma metabacia corresponderia à relaxação- β , enquanto que o salto entre metabacias corresponderia à relaxação- α (70; 71; 32; 40; 72; 73). A segunda maneira de analisar a superfície de energia potencial é uma abordagem geométrica (46; 74; 75; 51; 76; 77; 78; 79; 58), onde os pontos estacionários são calculados e classificados de acordo com o número de direções instáveis que possui (ordem dos pontos de sela) e associados aos mecanismos de relaxação do sistema.

Uma descrição cinética da dinâmica vítrea é a teoria dos modos acoplados (“*mode coupling theory*”- MCT) (80; 81; 82; 83; 84; 11), que modela a evolução temporal da função de autocorrelação de densidades $F(\vec{q}, t)$. A maior predição da MCT é a existência de uma temperatura crítica T_c abaixo da qual as correlações não decaem a zero e acima da qual observam-se dois regimes de relaxação: os estágios de relaxação α e β descritos na seção 1.1.1. Embora esta predição esteja em ótimo acordo com os experimentos e simulações, o grau de sucesso da teoria é ainda uma questão debatida, pois ela prevê que a dinâmica cessa completamente à uma temperatura crítica T_c e que o tempo de relaxação τ é dado por uma lei de potência $\tau \sim (T - T_c)^\gamma$. Os dados experimentais concordam com esta lei em um pequeno intervalo de temperatura, mas a divergência de τ a uma temperatura T_c bem definida nunca foi observada. Além disso, a temperatura T_c prevista pela MCT ocorre acima de T_g , temperatura experimental abaixo da qual o sistema se encontra em sua fase vítrea. Para tentar reconciliar a teoria com os dados experimentais, diz-se que, próximo à T_c , a dinâmica é dominada por “processos de ativação” os quais permitiriam ao sistema relaxar mesmo muito próximo de T_c e portanto impediriam a transição abrupta à tal temperatura. O problema, no entanto, é que estes processos não são descritos em detalhe e até hoje não há uma definição clara do que eles seriam.

A MCT não faz uma conexão formal com a abordagem em termos da paisagem de energia potencial, no entanto, recentes trabalhos fizeram progressos no sentido de conciliá-las. Foi proposto por exemplo que a redução da dinâmica à temperatura T_c corresponderia a uma transição topológica na paisagem de energia potencial: abaixo desta temperatura, o número de direções instáveis decairia a zero, mas o número de mínimos locais seria não nulo. Este cenário, associado à medida de que as barreiras de potencial entre os mínimos são grandes com relação à energia cinética disponível ao sistema, levou à sugestão de que necessariamente o sistema precisaria saltar tais barreiras para relaxar, o que portanto explicaria a abrupta redução da dinâmica à T_c (79; 75; 85). Embora não haja consenso sobre esta interpretação (86) e que o desaparecimento de direções instáveis à $T = T_c$ não seja verdade para todos os sistemas estudados (87; 70), a análise das propriedades estatísticas da paisagem de energia potencial tem permitido um considerável avanço na compreensão dos mecanismos da dinâmica de sistemas vítreos.

A principal crítica a estas descrições é que elas não permitem a compreensão da dinâmica em termos de espaço real. Qual seria a natureza dos eventos ativados que parecem ter importância crucial na dinâmica de sistemas vítreos? O que explica a dinâmica heterogênea nestes materiais?

Uma alternativa a estas abordagens foi proposta por meio de modelos com vínculos cinéticos. Inspirados nas observações empíricas feitas sobre a dinâmica de materiais vi-

trosos, como por exemplo a existência dos efeitos de aprisionamento (“*cage effect*”) (83) e a idéia de que uma região mais móvel facilita o movimento de regiões vizinhas (88), se propõem regras locais para a dinâmica. A partir de um conjunto de regras nas quais a probabilidade de movimento de uma partícula é definida a partir da configuração instantânea do sistema, surgem comportamentos dinâmicos não triviais, tal como a relaxação não exponencial (89; 90; 37; 86; 36). Esta abordagem desconsidera a necessidade de compreender a dinâmica com base em sua paisagem de energia potencial argumentando que as heterogeneidades dinâmicas existentes são suficientes para explicar o comportamento da dinâmica vítrea.

1.5 Organização da Tese

No capítulo 2, faremos uma revisão da literatura necessária para entender as bases nas quais fundamentaremos esta tese. O nosso ponto de partida para entender a rigidez do material em nível microscópico é baseado em um argumento geométrico: o critério individual de estabilidade de uma partícula é menos exigente do que o critério de estabilidade com relação a movimentos coletivos do sistema. Se pensarmos em termos locais, perceberemos que, em d dimensões, $d+1$ contatos são necessários para prender uma partícula em sua posição. No entanto, Maxwell mostrou que, *em média*, $z_c = 2d$ contatos por partícula são necessários para garantir a estabilidade de um sólido (91). Abaixo deste limite, o material não será rígido e apresentará *modos macios*, ao longo dos quais as partículas podem ceder sem custo energético algum. Dado que o critério de estabilidade de um sólido é não-local, os movimentos do sistema durante o processo de relaxação devem ser tais que respeitem um critério global. Portanto, para descrever a rigidez de um sólido, precisamos de medidas que retornem informações de estabilidade com relação a movimentos coletivos das partículas, como por exemplo os modos vibracionais do sistema discutidos na seção (1.2.1). Na primeira parte do capítulo 2 mostramos que, para ser rígido, um sólido não deve apresentar modos vibracionais instáveis.

Esta conexão entre modos vibracionais e rigidez do sistema está na base da *teoria de vibrações de sólidos pouco conectados* recentemente desenvolvida (27; 28; 29) e será apresentada na segunda parte do capítulo 2. Sólidos pouco conectados são materiais que possuem número de coordenação z próximo ao limite isostático z_c . Tais materiais apresentam um excesso de modos de baixa frequência, o Pico de Bóson discutido anteriormente. Os autores relacionam a existência destes modos de baixa frequência ao fato de que o sistema vive *próximo* ao limite de instabilidade mecânica. Impondo a estabilidade dos modos vibracionais de baixa frequência, deriva-se um critério de rigidez para esta classe de

materiais em função do número de coordenação z e da pressão p , o qual deve ser respeitado em cada subsistema de tamanho l^* . A teoria ainda interpreta a que correspondem estes modos que compõem o Pico de Bóson: mostra-se que são modos estendidos pelo sistema, bem como as ondas-planas nos materiais cristalinos, mas são modos completamente heterogêneos, diferentemente delas.

No capítulo 3, discutimos a aplicação da teoria de vibrações de sólidos pouco conectados ao sistema de esferas duras. Gostaríamos de aplicar os resultados desta teoria para interpretar as características da fase vítrea, tais como o excesso de modos de baixa frequência e a rigidez do sistema. Por um lado, para densidades ϕ próximas à ϕ_c (considerando a notação utilizada na Fig.(1.9)), cada partícula possui em média $z \approx z_c$, de forma que o sistema respeita a condição de ser pouco conectado. Por outro lado, a teoria desenvolvida para explicar sistemas pouco conectados exige que o sistema seja elástico, pois é necessário expandir a energia para obter seus modos normais. Como o potencial de interação entre as esferas duras é completamente descontínuo, seria impossível aplicar tais resultados neste sistema. Entretanto, mostramos que as interações entre as partículas podem ser descritas por um potencial efetivo uma vez que seja feita uma *média temporal* sobre suas posições. Derivamos a energia livre de Gibbs para o sistema, válida durante intervalos de tempo para os quais ele é mecanicamente estável.

A existência de um potencial efetivo nos permite definir os modos vibracionais e aplicar os resultados deduzidos para sistemas elásticos pouco conectados às esferas duras. Com base na teoria descrita no capítulo 2 e utilizando este potencial efetivo, derivamos no capítulo 4 o critério de rigidez para um vidro de esferas duras com frações de volume ϕ próximas à ϕ_c e mostramos que este sistema vive no limite de *estabilidade marginal*. Isto significa que o sistema de esferas duras, durante a fase vítrea, possui um valor mínimo de coordenação para sustentar a sua própria pressão. Esta característica implica que este sistema apresenta um excesso de modos de baixa frequência, o que foi confirmado pelas nossas medidas computacionais.

Os modos vibracionais de baixa frequência representam as direções de fragilidade do sistema (60; 29; 92). Isto significa que, se uma perturbação for feita na direção destes modos, a força de restauração é muito pequena e o sistema pode ceder. Portanto, espera-se que as flutuações térmicas do sistema desloquem as partículas ao longo destes modos. Uma consequência desta idéia é que o processo de relaxação do sistema deve estar de alguma maneira relacionado a estes modos vibracionais. No capítulo 5, estudamos a dinâmica das esferas duras comparando-a com os modos vibracionais do sistema. Mostraremos que, tanto na fase vítrea quanto na fase de líquido super-resfriado, a dinâmica é conduzida pelos modos de mais baixas frequências, os quais são estendidos pelo

sistema de maneira heterogênea. Mostraremos que o fato de o sistema relaxar ao longo destes modos vibracionais de baixa frequência e que estes modos sejam modos anômalos caracterizados pela teoria de vibrações de sistemas pouco conectados nos permite compreender algumas das características microscópicas da dinâmica vítrea, como por exemplo a relaxação microscópica anômala (82) e prever uma escala de comprimento dinâmico l^* que diverge no limite isostático. Veremos que, de maneira natural, a nossa abordagem traz uma explicação para as causas da heterogeneidade dinâmica existente na dinâmica de vidros.

No capítulo 6, finalizamos a tese propondo um cenário onde a transição vítrea ocorre como consequência da estabilização dos modos anômalos, e espacialmente é acompanhada pela formação de uma cadeia de forças rígida. Discutiremos como caracterizar a dinâmica das esferas duras em termos da influência da paisagem de energia livre.

2. Teoria de vibrações em sistemas pouco conectados

Neste capítulo discutiremos a teoria de vibrações de sistemas pouco conectados desenvolvida recentemente por Wyart e colaboradores (27; 28; 29). O primeiro ponto necessário para entendermos esta teoria é que a rigidez de um sistema pode ser estudada a partir de seus modos vibracionais. Portanto, a idéia de estabilidade mecânica de um sistema está intimamente conectada às suas propriedades vibracionais.

A teoria relaciona a estrutura microscópica do sistema às suas propriedades macroscópicas. Veremos que algumas das propriedades anômalas de sólidos amorfos, tais como as que introduzimos no capítulo anterior, emergem do fato de que o sistema tem baixo número de coordenação z . Maxwell mostrou que existe um limite mínimo de coordenação acima do qual o sistema se torna rígido: isto ocorre quando $z = z_c$, onde $z_c = 2d$ e d é a dimensão do sistema. Este limite mínimo de coordenação, chamado de *limite isostático*, é o que define o conceito de baixa conectividade de um sólido: sistemas com número de coordenação z próximo a este limite mínimo z_c são *sistemas pouco conectados*. Assim, possuir $z = z_c$ é uma condição de *estabilidade marginal*. Se qualquer contato do sistema for removido, ele fica menos conectado do que o critério exige e sistema perde a rigidez. Usando esta idéia, os autores mostram que sistemas no limite isostático apresentam densidade de estados $D(\omega)$ que não se anula em baixas frequências, como ocorre com sólidos cristalinos que obedecem à lei de Debye. Este argumento permite ainda uma interpretação do que correspondem estes modos de baixa frequência em sistemas isostáticos: eles não são ondas planas como em sólidos cristalinos, mas são completamente heterogêneos. Quando $\delta z = z - z_c > 0$, o sistema ainda se comporta como se estivesse no limite isostático para pequenas escalas de comprimento. Neste ponto, mostra-se que os modos vibracionais de baixa frequência têm um comprimento característico l^* que diverge no limite isostático. Com este argumento, a teoria torna-se válida não apenas para sistemas no limite isostático, mas também no limite em que os sistemas são pouco conectados.

O segundo ponto fundamental para a construção da teoria é a influência do termo de “*pre-stress*”, o qual está no centro do trabalho de Alexander sobre sólidos macios (92). Na

teoria contínua da elasticidade, a expansão de energia de um sólido devido a um pequeno deslocamento possui um termo proporcional à pressão (derivada primeira do potencial). Alexander mostra que este termo afeta bastante em nível microscópico os sólidos amorfos. Wyart e seus colaboradores estimam como este termo influencia os modos vibracionais de sistemas pouco conectados no limite de baixas frequências. Em sistemas com interações repulsivas, este termo baixa a frequência dos modos vibracionais, alterando o limite de rigidez do sistema. Estas considerações levam a uma desigualdade entre o excesso de conectividade δz e a pressão p que são necessários para garantir a rigidez em um sólido amorfo, construindo o que chamamos de *critério de Maxwell estendido para rigidez*.

Para apresentar a teoria, primeiro mostraremos matematicamente que podemos estudar a estabilidade mecânica de um sólido conhecendo seus modos de vibração. Em seguida, introduziremos um modelo de sólido amorfo que apresenta um excesso de modos de baixa frequência e para o qual conhecemos algumas de suas características microscópicas. Este modelo nos permitirá ilustrar a problemática e conduzir a apresentação da teoria de maneira mais didática.

2.1 Estabilidade de um sólido estudada a partir de seus modos vibracionais

Para estudar a estabilidade mecânica de um sistema, é necessário entender seus movimentos coletivos, ou seja, seus modos de vibração. Nesta seção mostraremos como obter os modos vibracionais de um material amorfo tendo como base o mesmo formalismo aplicado para calcular os modos de vibração de um material cristalino (26; 93). A diferença é que, neste último caso, a periodicidade da rede nos permite algumas aproximações que não são possíveis quando a ordem translacional não está presente (94).

Suponhamos que as partículas tenham uma posição de equilíbrio \vec{r}_i^{eq} e que, nesta configuração, a energia do sistema seja dada por E_0 . Para estudar o espectro de vibrações das partículas de um material, introduzimos uma perturbação em torno destas posições de equilíbrio e estudamos como isto afeta a energia do sistema.

Se o potencial de interação V_{ij} entre duas partículas do sistema for contínuo, podemos expandir a energia potencial em torno das posições \vec{r}_i^{eq} :

$$\delta E_{pot} = \sum_{ij} V'(r_{ij}^{eq}) \delta r_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ij} V''(r_{ij}^{eq}) \delta r_{ij}^2 + \mathcal{O}(\delta r_{ij}^3), \quad (2.1)$$

onde a soma é feita sobre todas os pares de partículas do sistema, r_{ij}^{eq} é a distância de equilíbrio entre as partículas i e j e δr_{ij} é o deslocamento relativo deste par de partículas

com relação a sua distância de equilíbrio. Na notação da Fig.(2.1), $\delta r_{ij} = \|\vec{R}_{ij}\| - \|\vec{r}_{ij}^{eq}\|$, com $\vec{R}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$.

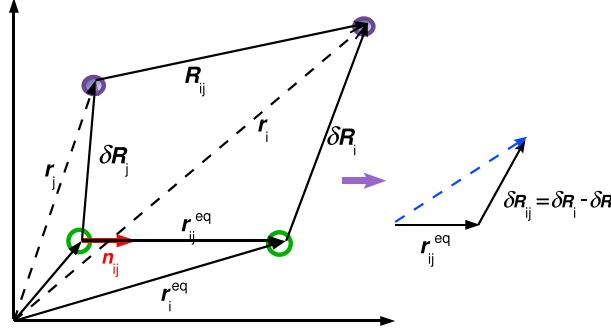


Fig. 2.1: Figura principal: partículas em suas posições de equilíbrio \vec{r}_i^{eq} são representadas pelos círculos sem preenchimento. Nesta configuração, a distância entre elas é \vec{r}_{ij}^{eq} . Após uma pequena perturbação, elas são deslocadas de uma distância $\delta\vec{R}_i$ com relação a suas posições de equilíbrio. Figura menor: é conveniente pensar neste problema em termos dos vetores $\delta\vec{R}_{ij} = \delta\vec{R}_i - \delta\vec{R}_j$. Nestas figuras, letras em negrito representam vetores.

Normalmente, quando os modos de vibração são estudados para materiais cristalinos (26) o termo $V'(r_{ij}^{eq})$ é considerado nulo quando as partículas estão na posição de equilíbrio \vec{r}_i^{eq} . Lembramos, no entanto, que equilíbrio implica que as forças *totais* sobre cada partícula devem ser nulas, ou seja, $\sum_{ij} V'(r_{ij}^{eq}) = 0$. Um estado microscópico onde cada par de força entre as partículas $\langle ij \rangle$ é simultaneamente zero, ou seja, onde cada $V'(r_{ij}^{eq}) = 0$, é muito restritivo. Para a maioria dos materiais cristalinos, esta suposição é de fato uma boa aproximação. No entanto, quando tratamos de configurações amorfas, este termo tem um papel importante e será estudado mais adiante.

É conveniente expressar δr_{ij} como função de $\delta\vec{R}_j$, onde este último é o deslocamento individual de cada partícula com relação a sua posição no equilíbrio. Para isto, reduzimos o problema ao esquema feito à direita na Fig.(2.1). Usando a expressão C.1 derivada no apêndice C, escrevemos:

$$\delta r_{ij} = (\delta\vec{R}_j - \delta\vec{R}_i) \cdot \vec{n}_{ij} + \frac{[(\delta\vec{R}_j - \delta\vec{R}_i)^\perp]^2}{2r_{ij}^{eq}} + \mathcal{O}(\delta\vec{R}^3), \quad (2.2)$$

onde $(\delta\vec{R}_j - \delta\vec{R}_i)^\perp$ indica a projeção de $(\delta\vec{R}_j - \delta\vec{R}_i)$ no plano ortogonal à \vec{n} . Quando usamos esta expansão em Eq.(2.1), o campo deslocamento linear desaparece porque a expansão é em torno das posições de equilíbrio e nos resta:

$$\delta E_{pot} \approx \sum_{ij} V'(r_{ij}^{eq}) \frac{[(\delta \vec{R}_j - \delta \vec{R}_i)^\perp]^2}{2r_{ij}^{eq}} + \frac{1}{2} \sum_{ij} V''(r_{ij}^{eq}) [(\delta \vec{R}_j - \delta \vec{R}_i) \cdot \vec{n}_{ij}]^2. \quad (2.3)$$

O conjunto dos deslocamentos das N partículas forma um vetor $|\delta \vec{R}\rangle = (\delta \vec{R}_1, \delta \vec{R}_2 \dots \delta \vec{R}_N)$, o qual nos permite escrever a equação acima da seguinte maneira:

$$\delta E = \langle \delta \vec{R} | \mathcal{M} | \delta \vec{R} \rangle, \quad (2.4)$$

onde \mathcal{M} é chamada de *matriz dinâmica* (93). Ela pode ser escrita como uma matriz $N \times N$ cujos elementos são tensores de ordem d , onde d é a dimensão espacial:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{ij} = & -\delta_{\langle ij \rangle} \left(\frac{V'(r_{ij}^{eq})}{2r_{ij}^{eq}} \vec{m}_{ij} \otimes \vec{m}_{ij} + \frac{V''(r_{ij}^{eq})}{2} \vec{n}_{ij} \otimes \vec{n}_{ij} \right) + \\ & \delta_{i,j} \sum_{\langle l \rangle} \left(\frac{V'(r_{il}^{eq})}{2r_{il}^{eq}} \vec{m}_{il} \otimes \vec{m}_{il} + \frac{V''(r_{il}^{eq})}{2} \vec{n}_{il} \otimes \vec{n}_{il} \right), \end{aligned} \quad (2.5)$$

onde $\delta_{\langle ij \rangle}$ é igual a 1 quando i e j estão em contato e a soma é feita sobre todos os l contatos da partícula i . \otimes é o operador diádico entre os dois vetores, $\delta_{i,j}$ é a função delta de Kronecker e \vec{n}_{il} , \vec{m}_{il} são vetores ortogonais.

A matriz dinâmica do sistema relaciona uma pequena força aplicada aos deslocamentos das partículas com relação as suas posições de equilíbrio: $|\vec{F}\rangle = \mathcal{M}|\delta \vec{R}\rangle$. Supondo massa $m = 1$ para as partículas, encontramos a equação da dinâmica deste sistema usando a lei de Newton, $|\vec{F}\rangle = d^2|\vec{u}(\vec{r}, t)\rangle/dt^2$, onde $\vec{u}(\vec{r}, t)$ é a solução completa no espaço e no tempo. Se propusermos uma solução $|\vec{u}(\vec{r}, t)\rangle = |\delta \vec{R}\rangle e^{-i\omega t}$, igualando as equações para força, temos:

$$(-\omega^2 \mathcal{I} + \mathcal{M})|\delta \vec{R}\rangle = 0, \quad (2.6)$$

onde \mathcal{I} é a matriz identidade. Portanto, as soluções deste sistema de equações são os modos normais, ou modos vibracionais do sistema, $|\delta \vec{R}\rangle$, com autovalores dados pela solução da equação secular $-\omega^2 \mathcal{I} + \mathcal{M} = 0$.

Podemos estudar a estabilidade destas soluções. Dado que a matriz dinâmica é real, seus autovalores ω^2 são também reais, podendo ser positivos ou negativos. Se forem positivos, ω^2 é positivo e portanto ω é real. Neste caso, a parte temporal da solução $-e^{-i\omega t}$ é oscilatória e a solução é *estável*. Se o autovalor for negativo, significa que ω^2 é negativo e neste caso podemos escrever $\omega = i\omega_0$. A parte temporal da solução será uma exponencial, $e^{\omega_0 t}$, o que implica dizer que é uma solução *instável*. Um sistema é estável mecanicamente

(ou rígido) se *não* possuir modos de vibração instáveis. Na literatura, convenciou-se representar estes modos vibracionais instáveis que possuem frequência imaginária no eixo negativo das frequências ω . Representa-se seu valor em módulo, $\omega = -\sqrt{-\omega^2}$.

Esta análise nos permite concluir que (i) se conhecermos o potencial de interação entre os pares de partículas e este potencial for contínuo, podemos expandir a energia do sistema e calcular seus modos vibracionais. (ii) A partir da análise de estabilidade destes modos vibracionais, sabemos se um sistema é estável frente a movimentos coletivos. A existência de modos vibracionais instáveis, os quais são representados por valores negativos de frequência, implica que o material não é mecanicamente estável.

2.2 Sólido amorfo próximo ao limite isostático: comportamento crítico e algumas características

Recentemente O'Hern e colaboradores (23) apresentaram um modelo de sólido amorfo que possui propriedades vibracionais completamente diferentes de um sólido normal utilizando esferas macias atérmicas para simular partículas repulsivas. As interações são de curto alcance, ocorrendo apenas quando as partículas se interpenetram e são descritas pelo potencial:

$$V(r) = \frac{\epsilon}{2} \left(1 - \frac{r}{\sigma}\right)^2 \quad \text{quando } r < \sigma. \quad (2.7)$$

O potencial é nulo para $r > \sigma$, onde σ é o diâmetro das partículas e ϵ é uma energia característica.

Quando a fração de volume ϕ é pequena, as partículas não interagem. Quando ϕ é grande, as partículas se interpenetram e a pressão, $p \sim -\partial V(r)/\partial r$, é não nula: esta é a fase sólida amorfa do sistema. O sistema é então preparado nesta fase. Iniciando com uma temperatura infinita, onde as posições são completamente aleatórias, o sistema é conduzido a um mínimo de potencial utilizando uma técnica de minimização do gradiente. Quando ele atinge um mínimo de potencial, o movimento cessa: isto é o que os autores definem como transição de *jamming*, a qual ocorre para $\phi = \phi_c^*$. Exatamente neste ponto de transição, quando as partículas-chocalhos são excluídas[†], o sistema possui número de coordenação $z = z_c$, onde z é definido como o número médio de *contatos* entre as partículas

* Para um sistema em 3d monodisperso, $\phi_c \rightarrow 0.64$, à qual corresponde à ϕ_{RCP} (densidade no “*random close packing*”).

† A expressão original em inglês para designar estas partículas é “*rattlers*”. São partículas que não possuem contato, ou que possuem muito poucos, e portanto não participam da rigidez do sólido. Há uma seção dedicada a elas no apêndice A.

do sistema e $z_c = 2d$ com d sendo a dimensão espacial. Veremos na seção seguinte que o fato de o sistema estar no limite isostático implica algumas características interessantes em suas propriedades vibracionais.

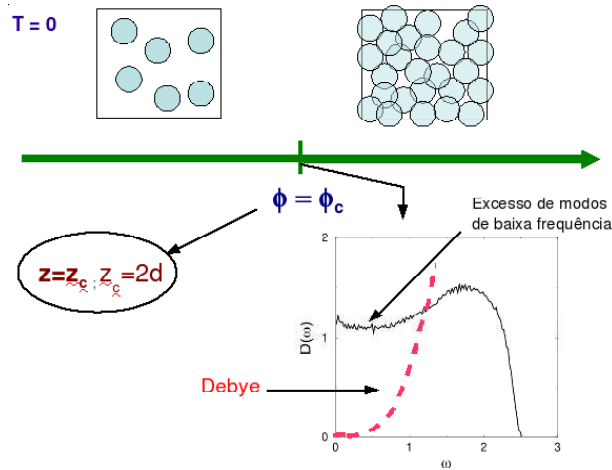


Fig. 2.2: Esquema da fase de baixa densidade e da fase sólida do modelo de esferas macias. A figura apresenta duas características do sistema no ponto $\phi = \phi_c$: ele está no limite isostático, $z = z_c$, e a sua densidade de estados $D(\omega)$ apresenta um excesso de modos de baixa frequência com relação ao comportamento de Debye. A teoria de vibrações para sistemas pouco conectados que apresentaremos mais adiante mostra que as duas características estão diretamente relacionadas.

Os autores relacionam a estrutura geométrica do sólido medindo o número de coordenação médio z à fração de volume ϕ próximo à transição:

$$z - z_c \sim (\phi - \phi_c)^{1/2}. \quad (2.8)$$

As propriedades de vibração deste sólido são estudadas para diferentes valores de ϕ próximos a ϕ_c . Com base na Fig.(2.3), inferimos algumas características notáveis da densidade de estados $D(\omega)$: (i) quando o sistema está na transição, $D(\omega)$ possui um platô que se estende até os valores de frequência zero. Portanto, não há sinais do comportamento de Debye. (ii) Quando ϕ aumenta, o platô desaparece para frequências abaixo de um valor

limite ω^* que depende do excesso de coordenação δz :

$$\omega^* \sim \delta z B^{1/2}, \quad (2.9)$$

onde $\delta z = z - z_c$ e B é o módulo de compressão. ω^* é definido de tal maneira que $D(\omega^*) \equiv D(\omega_{plat})/2$, onde $D(\omega_{plat})$ é o valor da densidade de estados no platô. O detalhe da Fig.(2.3) mostra esta dependência de ω^* com a coordenação z ($B = 1$). (iii) As diferentes linhas apresentadas na Fig.(2.3) representam diferentes densidades ϕ . Como o valor do platô é o mesmo para todos os valores de $(\phi - \phi_c)$ e $p \sim (\phi - \phi_c)$ reconhecemos que este valor independe da pressão do sistema. (iv) Mesmo para frequências menores que ω^* , $D(\omega)$ cresce muito mais rápido do que a dependência quadrática de Debye.

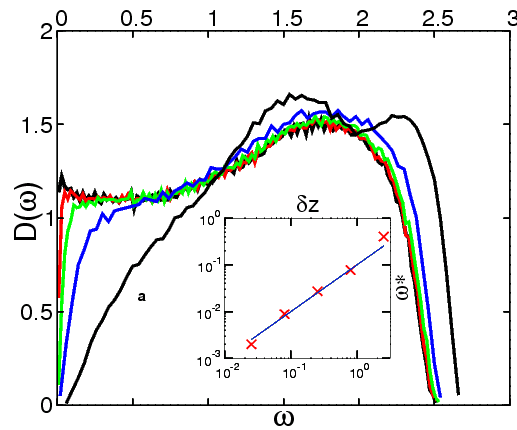


Fig. 2.3: Densidade de estados do sistema de esferas macias (23) para densidades ϕ acima de ϕ_c . A linha “a” é para $\phi - \phi_c = 0.1$ enquanto as demais linhas correspondem a densidades gradativamente mais próximas de ϕ_c , onde $\phi - \phi_c$ diminui a partir da esquerda até a direita : $10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-8}$. No detalhe: maneira como ω^* escala com δz . A linha contínua possui coeficiente angular igual a 1. Esta figura foi retirada da referência (29).

As propriedades encontradas para este sólido suscitam algumas questões. Conforme já relatado na introdução, o excesso de modos de baixa frequência é uma característica universal dos sólidos amorfos e sua interpretação é uma questão ainda em aberto. O que gera este excesso de modos para o sólido amorfo estudado neste modelo? Qual seria a imagem espacial dos modos vibracionais que correspondem a este excesso observado nas simulações?

No que segue, apresentaremos a teoria de vibrações para sistemas pouco conectados. Mostraremos que esta teoria consegue explicar o comportamento anômalo na densidade de estados observado nas simulações e generaliza os resultados para todos os sistemas

pouco conectados. Provou-se que todos os sistemas pouco conectados devem apresentar alguns modos de frequência muito próximas de zero, ou seja, a densidade de estados $D(\omega)$ tem valor não nulo neste limite e isto deve ocorrer para qualquer dimensão. Os modos vibracionais correspondentes aos modos que formam este excesso são construídos a partir de modos macios, são chamados *modos anômalos* e são estendidos de maneira heterogênea por todo o sistema.

2.3 Vibrações de sistemas no limite isostático ($\delta z = 0$)

2.3.1 Rigidez e modos macios

O ponto de partida para entendermos as vibrações de sistemas pouco conectados é o conceito de modo macio (“*soft mode*”). Estes modos foram discutidos em diversos trabalhos no contexto de redes pouco conectadas: vidros covalentes (95; 96), modelo de Alexander para sólidos macios (92), modelos de rigidez percolada (97). Estes modos estão presentes em sistemas que não são suficientemente conectados e Maxwell mostrou que a consequência disto é que, se o sistema tem baixo número de coordenação, ele não é rígido (91).

Considerando os requisitos necessários para que um sistema seja rígido, Maxwell propôs a seguinte idéia: imaginem-se N partículas pontuais conectadas por N_c molas. A variação de energia potencial deste sistema quando as partículas são deslocadas a partir de suas posições de equilíbrio é:

$$\delta E = \frac{\kappa}{2} \sum_{\langle ij \rangle} [(\delta \vec{R}_j - \delta \vec{R}_i) \cdot \vec{n}_{ij}]^2, \quad (2.10)$$

onde κ é a rigidez da mola, $\langle ij \rangle$ indica que a soma é feita sobre as partículas em contato, $\delta \vec{R}_j$ é o deslocamento da partícula j com relação a uma posição de referência e \vec{n}_{ij} é o vetor unitário que une os centros das partículas i, j e possui sentido de i para j .

O conjunto dos deslocamentos das N partículas forma um vetor $|\delta \vec{R}\rangle = (\delta \vec{R}_1, \delta \vec{R}_2 \dots \delta \vec{R}_N)$ e isto nos permite escrever a equação (2.10) em função da matriz dinâmica do sistema \mathcal{M} , como na Eq.(2.4)[‡]. Vimos na seção (2.1) que podemos obter os modos vibracionais do sistema e suas respectivas energias diagonalizando a matriz dinâmica.

[‡] Para este sistema, cada elemento ij da matriz \mathcal{M} é dado pela expressão:

$$\mathcal{M}_{ij} = -\frac{1}{2} \delta_{\langle ij \rangle} \vec{n}_{ij} \otimes \vec{n}_{ij} + \frac{1}{2} \delta_{i,j} \sum_{\langle l \rangle} \vec{n}_{il} \otimes \vec{n}_{il}, \quad (2.11)$$

onde $\delta_{\langle ij \rangle}$ é igual a 1 quando i e j estão em contato e a soma é feita sobre todos os l contatos da partícula i . \otimes é o operador diádico entre os dois vetores e $\delta_{i,j}$ é a função delta de Kronecker.

Maxwell define um modo macio como sendo um conjunto de deslocamentos $(\delta\vec{R}_1, \dots, \delta\vec{R}_N)$ tal que custa energia zero ao sistema, $\delta E = 0$. Como a expressão (2.10) possui apenas termos positivos, a única maneira de zerá-la é se cada termo individual for nulo. Assim, um modo macio é definido como:

$$(\delta\vec{R}_j - \delta\vec{R}_i) \cdot \vec{n}_{ij} = 0 \quad \text{para todos os } N_c \text{ contatos } \langle ij \rangle. \quad (2.12)$$

Esta condição é respeitada por exemplo no deslocamento apresentado na Fig.(2.4). Este conjunto de equações define um campo de deslocamento que conserva a distância em primeira ordem entre todas as partículas em contato.

Observemos que, se houver um conjunto de deslocamentos tal que custe energia zero ao sistema, este modo se desenvolve e portanto tal sistema não é rígido. Logo, segundo Maxwell, a condição de rigidez de um sistema é que ele *não* possua modos macios. Matematicamente, isto implica dizer que o sistema de equações (2.10) não pode ter solução. Observando que a Eq.(2.10) possui N_c vínculos e $Nd - d(d+1)/2$ graus de liberdade[§] conclui-se que a condição para que não haja solução é que $N_c \geq Nd - d(d+1)/2$. Definindo $z \equiv 2N_c/N$ e considerando um sistema grande, tem-se:

$$z \geq 2d. \quad (2.13)$$

Esta condição é chamada de *critério de Maxwell para rigidez*. Um ponto importante a ser observado é que este é um critério *global* porque é uma condição de estabilidade relativa ao movimento coletivo de partículas. Se pensarmos em condições que garantem a estabilidade *local* de um sistema, seria necessário que $z \geq d+1$ para que ele fosse rígido. Ou seja: verificar se um sistema é localmente rígido não garante sua rigidez total.

Os sistemas que respeitam a igualdade da equação (2.13) são chamados de sistemas isostáticos e vivem portanto na *marginalidade* da condição de estabilidade.

2.3.2 Sólido amorfo no limite isostático: condição de estabilidade marginal

Uma característica interessante de sistemas no limite isostático é que eles são *marginalmente estáveis*: se q contatos entre as partículas forem cortados, surgem exatamente q modos macios e o sistema perde sua rigidez. Este argumento pode ser matematicamente compreendido analisando-se a Eq.(2.10). Se q contatos foram removidos, o número de

[§] o termo $d(d+1)/2$ vem dos graus de liberdade globais do sistema: rotação e translação do sistema como um todo.

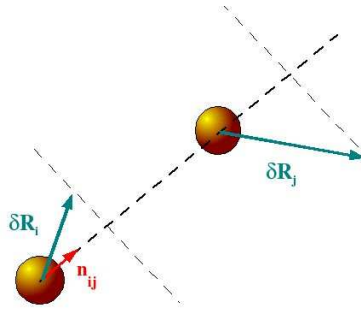


Fig. 2.4: Imagem espacial do deslocamento entre duas partículas i e j em contato. Após seus deslocamentos $\delta\vec{R}_j$ e $\delta\vec{R}_i$, a distância em primeira ordem entre elas se mantém. Esta é a condição que deve ser obedecida por cada par de partículas em contato no sistema para que o modo seja um modo macio, conforme definido na expressão Eq.(2.12).

vínculos desta equação não é mais $N_c = 2d$, mas é $2d - q$. Se o número de graus de liberdade é $2d$ (excluindo-se as translações e rotações globais do sistema), então a equação possui mais graus de liberdade do que vínculos e portanto há q soluções. Como as soluções desta equação são modos macios, então a remoção de q contatos de um sistema no limite isostático provoca o aparecimento de q modos macios. Esta é uma observação fundamental para a teoria desenvolvida para os sistemas no limite isostático.

Este procedimento foi testado numericamente para o sistema de esferas macias apresentado anteriormente (23). Exatamente no ponto onde o sistema está no limite isostático, $q = 20$ contatos foram removidos do sistema e portanto 20 modos macios apareceram. Um destes modos macios está apresentado na Fig.(2.5).

Fisicamente, esta idéia pode ser pensada da seguinte maneira: se o sistema é marginalmente estável, deve haver direções do sistema que são facilmente excitáveis, de maneira que uma leve perturbação é capaz de fazê-lo sair deste estado de estabilidade mecânica marginal. Estas direções “facilmente excitáveis” corresponderiam aos modos macios. É interessante notar que a maneira como este sistema se rearranja (exemplo na Fig(2.5)): movimento das partículas é espalhado pelo sistema de maneira heterogênea.

Na seção seguinte, o argumento de estabilidade marginal será utilizado para mostrar a razão pela qual um sistema isostático exibe uma densidade de estados $D(\omega)$ constante para frequências ω próximas de zero.

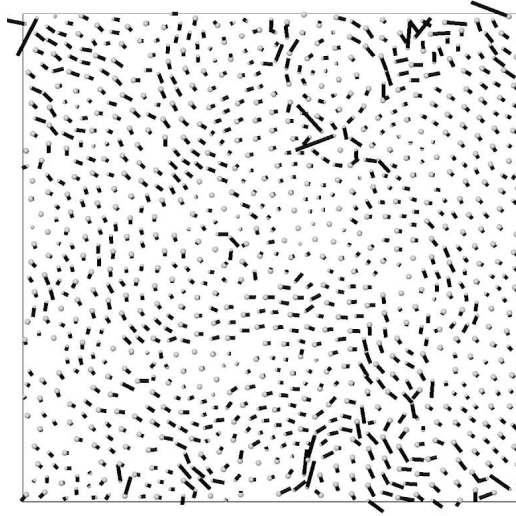


Fig. 2.5: Exemplo de modo macio para um sistema 2d com $N \approx 1000$ partículas. Este modo é construído a partir de um sistema de esferas macias (23) no limite isostático retirando-se 20 contatos. Conforme explicado no texto, quando 20 contatos são removidos, surgem 20 modos macios no sistema. Mostramos aqui um destes modos. Figura extraída da referência (29).

2.3.3 Excesso de modos de baixa frequência e modos anômalos

Para explicar a existência de um excesso de modos de baixa frequência ($D(\omega) \neq 0$ quando $\omega \rightarrow 0$) em sistemas no limite isostático, a idéia em linhas gerais é a seguinte: dado que um sistema no limite isostático é rígido, ele não possui modos macios. No entanto, como ele está apenas marginalmente rígido, a remoção de um contato faz com que um modo macio apareça. Logo, os modos em excesso que o sólido no limite isostático apresenta são modos que estão na *iminência* de serem modos macios. A idéia é utilizar os modos macios para construir tais modos de baixa frequência em excesso. Um argumento para tentarmos entender intuitivamente esta idéia pode ser pensado utilizando o modo de translação.

Dentre os modos macios, há o modo de translação global do sistema. Este modo corresponde à translação de todas as partículas por uma mesma distância e ele existe num sistema onde as fronteiras são livres. Suponhamos que as fronteiras sejam fixas. Neste caso, o movimento das partículas nas bordas deve ser nulo. Portanto, é necessário modular este modo macio com uma função que se anule nas extremidades $x = 0$ e $x = L$ do sistema, bem como uma função $\sin(x/L)$. A frequência deste modo, que antes era nula, passa a ser $\omega_L \sim \sqrt{k}/L$, como se fosse o primeiro harmônico de uma onda em uma corda. A Fig.(2.6) ilustra esta idéia.

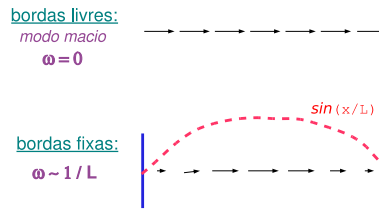


Fig. 2.6: A partir de um modo macio, o modo de translação global de um sistema com condições de fronteira periódicas, se contrói um modo de freqüência $\omega_L \sim \sqrt{k}/L$ ao fixar as bordas.

O procedimento rigoroso utilizado pelos autores para provar que os modos de baixa freqüência em excesso podem ser construídos a partir dos modos macios modulando-os por uma função seno está além do escopo deste trabalho. Recomendamos os artigos originais (27; 28; 29) para compreensão do formalismo matemático. No presente trabalho, explicaremos a idéia dos autores, como eles a conduziram e suas conclusões.

A primeira observação é sobre o significado da densidade de estados de um sólido: $D(\omega)$ é o número de modos vibracionais com freqüência ω por unidade de freqüência por unidade de volume. O fato de que o sistema está no limite isostático implica que, ao cortarmos q contatos, surgem q modos macios. Para analisar o número de modos macios gerados neste processo, supomos que cortamos os contatos das partículas da fronteira de uma região de hiperplano como no exemplo da Fig.(2.7). O número de partículas existentes na borda da região considerada é da ordem do perímetro da região. Se estamos considerando uma região no espaço $2d$, $V = L^2$ e o número de partículas existentes na borda é da ordem de L . Se a região é no espaço $3d$, $V = L^3$ e a borda teria da ordem de L^2 partículas. Portanto, cortando os contatos da borda de um sistema isostático no espaço de d dimensões surgem $N(\omega) \sim L^{d-1}$ modos macios. Se o sistema não fosse isostático, surgiria um único modo macio: a translação global do sistema. Desta maneira, se for possível provar que os $N(\omega) \sim L^{d-1}$ modos macios gerados quando os contatos foram liberados possuíam freqüência da ordem de $\omega_L \sim \sqrt{k}/L$ no sistema original (ou seja, antes dos contatos serem removidos), então $D(\omega)$ tem um valor finito:

$$D(\omega) \sim \frac{[L^{d-1}]}{[\sqrt{k}/L][L^d]} \sim \frac{1}{\sqrt{k}}, \quad (2.14)$$

independente de L

Para construir os modos existentes no sistema original e provar que tais modos possuem freqüência da ordem de $\omega_L \sim \sqrt{k}/L$, os autores utilizam um processo variacional. Dado que a matriz dinâmica \mathcal{M} é uma matriz positiva simétrica, seus autovalores são reais

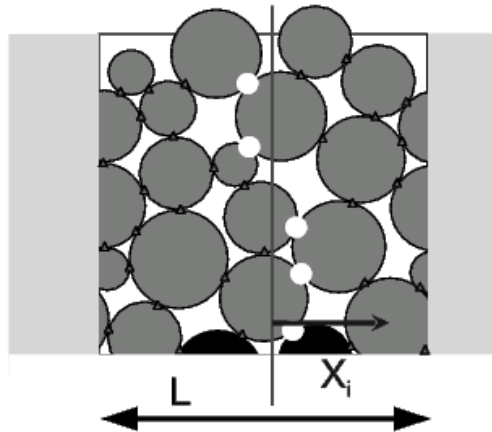


Fig. 2.7: Figura ilustrativa do procedimento de remoção dos contatos. Nesta figura, há 18 partículas confinadas em uma caixa de lado L , a qual em princípio possui condições periódicas nas direções horizontal e vertical. Um sistema no limite isostático requer $N_c = Nd - d(d+1)/2 = 33$ contatos. Uma linha vertical arbitrária divide o sistema no sentido horizontal e um contato é removido sempre que a linha separa o contato do centro da partícula. Neste exemplo, 5 contatos foram removidos, os quais são representados por círculos brancos. Os demais 28 contatos entre as partículas são representados por triângulos brancos.

e os autovetores associados a autovalores distintos são ortogonais. Então, se um modo normalizado possui energia δE , sabe-se que o autovetor de mais baixa energia δE_0 possui frequência ω_0 tal que $\omega_0 \equiv \sqrt{\delta E_0} \leq \sqrt{\delta E}$. O teorema demonstrado por A. Horn (98) estende este argumento para um conjunto de autovalores: se existem m modos tentativas ortonormais com energia $\delta E \leq \delta E_t = \omega_t^2$, então existem pelo menos $m/2$ modos normais com energia $\delta E \leq 2\sqrt{\delta E_t} = 2\omega_t$. Portanto, a prova de Exp.(2.14) se resume a provar que existem da ordem de $N(\omega) \sim L^{d-1}$ modos tentativas, os quais possuem frequência da ordem de $\omega_t \sim \sqrt{k}/L$.

Os modos tentativas são construídos a partir dos modos macios que foram gerados quando os contatos foram liberados. Em analogia ao modo harmônico que foi gerado a partir do modo de translação, a proposta dos autores é alterá-los introduzindo uma modulação por uma função seno. Para cada modo macio β foi definido um modo tentativa correspondente $\langle i|\delta\mathbf{R}^*\rangle$:

$$\langle i|\delta\mathbf{R}_\beta^*\rangle = C_\beta \sin\left(\frac{x_i\pi}{L}\right) \langle i|\delta\mathbf{R}_\beta\rangle \quad (2.15)$$

onde a constante de normalização C_β depende da distribuição espacial do modo β .

Estes modos tentativas introduzidos na Eq.(2.15), os quais são modos macios modu-

lados por uma função seno, são chamados de *modos anômalos*, responsáveis pelo excesso de modos de baixa frequência encontrado para os sistemas no limite isostático.

2.4 Vibrações quando $\delta z = z - z_c > 0$

Até aqui, nossos argumentos supõem que o sistema esteja exatamente no limite isostático. Porém, mesmo quando o sistema apresenta coordenação $\delta z > 0$, ele se comporta como se estivesse no limite isostático abaixo de um certo comprimento característico. Assim, os argumentos para que a densidade de estados possua um valor finito para pequenos valores de ω continuam válidos mesmo quando o sistema não está exatamente no limite isostático.

Quando o sistema é comprimido, o número de coordenação aumenta: $\delta z = z - z_c$. Notemos que uma compressão causa um aumento de $\Delta N_c = N\delta z/2$ novos contatos, o qual pode ser expresso em termos do tamanho do sistema: $\Delta N_c \sim L^d \delta z$. Usando o mesmo processo feito anteriormente para argumentar sobre a existência dos modos macios, cortamos as bordas do sistema. Vimos que isto provoca o aparecimento de $q \sim L^{d-1}$ modos macios. Em termos da equação Eq.(2.10), este processo implica dizer que ΔN_c novos vínculos são incluídos mas que q vínculos são destruídos, de forma que o processo gera $\Delta N_c - q$ novos vínculos na equação. Se o sistema é muito grande, $\Delta N_c - q = L^d \delta z - L^{d-1} > 0$, a Eq.(2.10) possui mais vínculos do que graus de liberdade e portanto não possui solução, ou seja, é ainda rígido neste limite. No entanto, quando o sistema é menor, o excesso N_c diminui e para L menor que um dado l^* , temos que $\Delta N_c = q$. Ou seja: $(l^*)^d \delta z = l^{*d-1}$, o que equivale a $l^* \sim 1/\delta z$. Neste limite, a Eq.(2.10) possui novamente menos vínculos do que graus de liberdade e portanto é possível construir os modos anômalos, exatamente como foi feito para o caso em que $\delta z = 0$. Isto implica dizer que os modos anômalos aparecem em qualquer subsistema de tamanho menor do que l^* , e portanto suas frequências características devem escalar com o tamanho do subsistema, $\omega^* \sim \sqrt{k}/l^*$. Encontramos então uma relação entre a frequência destes modos anômalos com o excesso de coordenação: $\omega^* \sim \delta z k^{1/2}$. Note que a lei de escala para ω^* explica a relação (2.9) encontrada no exemplo do sólido amorfo apresentado na seção 2.2. Naquele caso, $k = B \sim \partial^2 V / \partial r^2 = 1$.

Este fato tem importantes conseqüências: (i) l^* corresponde à distância abaixo da qual os modos anômalos são afetados. Então, por exemplo, se fixarmos as bordas (ao invés de cortarmos os contatos) a uma distância $L \leq l^*$, as frequências dos modos anômalos crescem de ω^* para ω_L . Isto implica que, em um sistema grande, os modos mais macios devem se estender pelo menos até uma escala de comprimento l^* . (ii) Assim, dado um sistema com tamanho L , todos os modos com extensão $l^* > L$ terão suas frequências

alteradas. Por isto, espera-se que $D(\omega)$ tenha uma descontinuidade em ω^* , o que foi efetivamente medido em simulações (28) para esferas macias e previsto teoricamente (25). Desta maneira, $D(\omega) \sim 1/\sqrt{B}$ para valores de $\omega \geq \omega^*$.

2.5 Efeito da pressão: critério de Maxwell estendido

Discutimos até aqui a maneira como o baixo número de coordenação z afeta as propriedades vibracionais de um material, mas há um segundo ponto fundamental para a construção da teoria de sólidos pouco conectados: a influência do termo de pressão inicial (“*pre-stress*”) nestes sistemas. Na seção 2.1, expandimos a energia do sistema para obter os modos vibracionais deste sistema. Quando derivamos a Eq.(2.3) comentamos que o termo de força, $V'(r)$, é geralmente considerado nulo quando estudam-se os modos de vibração de sistemas cristalinos e que esta aproximação é muito boa para estes materiais. No entanto, Alexander mostra que este termo, chamado “*pre-stress*”, afeta bastante em nível microscópico os sólidos amorfos.

Um exemplo que ilustra a influência da pressão é o aparecimento de ondas em hastes finas. Se aplicarmos uma pressão p pequena nas extremidades de uma haste, seu estado de equilíbrio é a posição reta. Quando a pressão aumenta e se aproxima de um certo valor p_c , começam a surgir oscilações com frequências ω na haste. Aumentando ainda mais p , chega um momento em que o novo estado de equilíbrio é a haste curvada, como ilustrado na Fig.(2.8). Notemos que este estado final da haste foi gerado pelo aparecimento de modo macio, pois $\omega = 0$; a haste oscila mas não volta à sua posição de equilíbrio. Este novo estado de equilíbrio é completamente induzido pela pressão imposta à haste; a pressão *diminui* a frequência de oscilação. Em geral, a pressão afeta objetos finos onde a energia necessária para curvá-los é pequena.

Para entender como este termo afeta os modos de vibração do sistema, observemos a Eq.(2.3) deduzida anteriormente:

$$\delta E_{pot} \approx \underbrace{\sum_{ij} -f_{ij}^{eq} \frac{[(\delta \vec{R}_j - \delta \vec{R}_i)^\perp]^2}{2r_{ij}^{eq}}}_{pre-stress} + \frac{1}{2} \sum_{ij} V''(r_{ij}^{eq}) [(\delta \vec{R}_j - \delta \vec{R}_i) \cdot \vec{n}_{ij}]^2.$$

A diferença entre a equação acima e a Eq.(2.3) é que escrevemos explicitamente a força $f_{ij} = -V'(r_{ij})$ entre as partículas para melhor analisar o papel do termo de *pre-stress*. Quando as forças entre as partículas é repulsiva, $f_{ij} > 0$, o termo de *pre-stress* é negativo

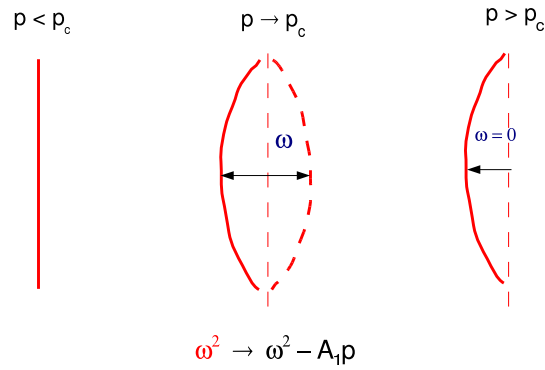


Fig. 2.8: Quando p tem um valor abaixo de um certo valor crítico p_c , o estado de equilíbrio da haste é a posição reta. Quando a pressão aumenta, ela induz ondas na haste, as quais têm uma dada frequência ω . Quando $p > p_c$, a pressão baixa a frequência de oscilação a tal ponto que gera um modo macio, ou seja, gera um modo com $\omega = 0$. Como este modo não tem força de restauração, o novo estado de equilíbrio da haste é curvada.

e portanto *diminui* a frequência dos modos vibracionais[¶]. Se a contribuição deste termo for importante o suficiente para baixar a frequência até que ela atinja valor nulo, surge um modo macio e o sistema perde sua rigidez.

Os autores estimaram a correção de energia ΔE induzida pelo termo de pressão em modos do tipo ondas planas e verificam que de fato este termo é desprezível nestes modos, justificando a razão pela qual este termo não é importante em cristais. No entanto, no caso dos modos anômalos, os quais são os modos de baixa frequência em materiais amorfos, o termo de torna importante por causa dos deslocamentos transversais das partículas ($[(\delta\vec{R}_j - \delta\vec{R}_i)^\perp]^2$) que ocorrem bastante nestes modos. A correção de energia neste caso é:

$$\Delta E \sim -p, \quad (2.16)$$

onde p é a pressão total no sistema (ver apêndice A).

Esta correção na energia faz com que a frequência acima da qual os modos anômalos aparecem seja alterada. Os modos anômalos que apareceriam a uma dada frequência $\omega_{AM} \leq \omega^* \sim \delta z B^{1/2}$ têm suas energias abaixadas por uma quantidade proporcional à p :

[¶] Ao contrário, se $f_{ij} < 0$, este termo de pre-stress é positivo e aumenta as frequências dos modos de vibração do sistema, podendo então estabilizá-lo. Este é o caso dos géis. Se supusermos que os polímeros que compõem o gel são pontos conectados por molas, perceberemos que em geral a sua coordenação z é menor do que $z_c = 6$ (em $3d$). Logo, de acordo com o critério de Maxwell, Eq.(2.13), este sistema não seria rígido. A explicação para este aparente paradoxo(92) reside no termo de pressão. Os polímeros são ‘esticados’ pelo solvente e portanto o termo de pressão é negativo, $f_{ij} < 0$. Logo, termo de pre-stress é positivo e aumenta a frequência dos modos de vibração do sistema, estabilizando-o. Este é o fenômeno que confere rigidez ao sistema.

$$\omega_{AM} \leq [(\omega^*)^2 - A_2 p]^{1/2} \equiv [A_1 B(p) \delta z^2 - A_2 p]^{1/2}, \quad (2.17)$$

onde A_1 e A_2 são duas constantes positivas. Sabemos que, para que o material seja rígido, todos seus modos devem possuir frequência positiva $\omega_{AM} > 0$. A partir da condição (2.17), temos:

$$\delta z \geq C_0 \sqrt{\frac{p}{B}} \equiv \delta z_{min}, \quad (2.18)$$

onde $C_0 = \sqrt{A_2/A_1}$.

A expressão (2.18) é chamada *critério de Maxwell estendido*. O critério exige que, para que o material seja rígido, a coordenação tenha um valor mínimo para sustentar a sua própria pressão. Note que os modos macios podem aparecer em qualquer subsistema de tamanho l^* se ele não tiver um número mínimo de coordenação z . Portanto, este é um critério que deve ser obedecido em cada subsistema de tamanho $l > l^*$, onde $l^* \sim \delta z^{-1}$. Além disso, se este critério for obedecido de maneira *limite*, isto implica a existência de modos anômalos com frequência $\omega_{AM} \approx 0$. Ou seja, a condição de *rigidez marginal* significa que o sistema possui um excesso de modos de baixas frequência, os quais são modos na *iminência* de serem modos macios.

A Fig.(2.9) é um diagrama de rigidez e resume as condições necessárias para que um sistema com baixo número de coordenação seja rígido.

2.6 Propriedades elásticas de sistemas pouco conectados

Como o sólido responde a perturbações locais quanto está próximo ao limite isostático? Como esta resposta se comporta com relação à δz ? Como uma perturbação local se estende pelo sistema? Basicamente, quais são as propriedades elásticas de um sólido neste limite?

A primeira observação feita pelos autores (28; 29) para responder a estas perguntas, é que os modos macios correspondem às direções de fragilidades do sistema. Isto significa que, se o sistema for perturbado nas direções de seus modos macios, a força restauradora é muito pequena e o sistema pode ceder. Isto implica que, nas direções dos modos macios, o sistema não resiste à aplicação de uma pressão ou de um cisalhamento.

A resposta elástica de um sólido à aplicação de uma distensão local é calculada

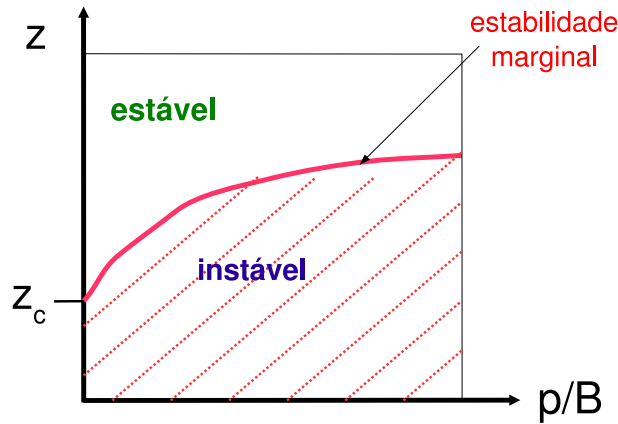


Fig. 2.9: Diagrama de fases da rigidez em termos de pressão e coordenação. Quando $p = 0$, a mínima coordenação necessária para que o sistema seja rígido é $z = z_c$ e portanto recai no Critério de Maxwell. Quando $p > 0$, a linha de *estabilidade marginal* separa as regiões de estabilidade e instabilidade mecânicas do sistema, conforme descrito pela Eq.(2.18). Acima desta linha estão, por exemplo, os materiais granulares e as emulsões.

minimizando-se a energia com relação a todos os possíveis campos de deslocamento. Com base nesta idéia, Wyart e colaboradores calculam qual é a energia necessária para deformar um contato por uma quantidade l :

$$\langle \delta E \rangle = \frac{\delta z}{2z} l^2 \quad (2.19)$$

Notemos que, quando $\delta z \rightarrow 0$, deformar um contato consome uma quantidade de energia cada vez menor. No limite em que $\delta z = 0$, o custo energético para fazer o sistema ceder sob qualquer perturbação é nulo. Isto implica que, no limite isostático, qualquer perturbação local se espalha por todo o sistema. Este resultado está de acordo com argumento de que, neste limite, se um contato for removido, surge um modo macio.

Para computar os coeficientes de tensão B e de cisalhamento G , é necessário no entanto minimizar a energia devido à deformação de vários contatos e portanto a expressão acima é apenas o ponto de partida. O módulo de compressão B é a resposta do sistema à uma compressão, $B \sim \partial^2 V / \partial r^2$, e ele independe da coordenação do sistema:

$$B \sim \delta z^0. \quad (2.20)$$

A maneira como o módulo de cisalhamento G depende da coordenação z é diferente de B :

$$G \sim B \delta z. \quad (2.21)$$

O comportamento de B é o que se esperaria para um sólido normal. O fato de que os dois coeficientes escalam com δz de maneira diferente sugere algumas características dos deslocamentos próximo ao limite isostático. Se a resposta do sistema a um cisalhamento fossem deslocamentos uniformes, os dois coeficientes deveriam ter as mesmas propriedades de escala, o que não é o caso. Notamos que, quando o sistema se aproxima do limite isostático, é mais fácil cisalhá-lo do que comprimi-lo. Este fato sugere que o sistema responde a um cisalhamento com deslocamentos não uniformes. Estes deslocamentos permitem que as partículas se rearranjem sem muito gasto de energia, o que ocorre possivelmente por causa da baixa conectividade do sistema.

2.7 Resumo dos principais pontos apresentados no capítulo

Nesta seção, faremos um resumo breve dos pontos essenciais que foram discutidos neste capítulo e que serão utilizados ao longo da tese.

- A estabilidade mecânica de um sólido pode ser estudada a partir de seus movimentos coletivos: seus modos vibracionais. Se conhecermos o potencial de interação V_{ij} entre duas partículas do sistema e se este potencial for contínuo, podemos encontrar a matriz dinâmica do sistema e portanto ter acesso aos seus modos vibracionais com suas respectivas frequências ω . A partir da análise de estabilidade destes modos, inferimos se um sistema é rígido ou não.

Para que um sistema seja mecanicamente *estável*, ou rígido, todos seus modos vibracionais devem ser estáveis. Modos vibracionais instáveis são representados no eixo negativo das frequências.

- Sistemas com número de coordenação z próximo ao limite isostático, z_c , são ditos *pouco conectados*. Em razão da baixa conectividade, tais sistemas apresentam um excesso de modos vibracionais de baixa frequência com relação ao que se esperaria para um sólido normal que obedece à lei de Debye.

A densidade de estados de um sistema pouco conectado tem um valor típico de $D(\omega) \sim 1/\sqrt{B}$ para $\omega > \omega^*$.

A natureza destes modos correspondentes ao excesso é caracterizada: eles são *modos anômalos*, os quais diferem completamente de ondas planas. Eles são estendidos pelo sistema, possuindo um comprimento característico $l^* \sim \delta z^{-1}$, o qual diverge no limite isostático e uma frequência ω_{AM} característica.

- A rigidez ocorre *se e apenas se* $\delta z \geq \sqrt{p/B}$. Como este critério deve ser respeitado em cada subsistema de tamanho l^* , ele revela uma característica importante sobre a rigidez nestes materiais: ela é uma propriedade *não-local*. Esta condição de rigidez é representada pelo diagrama da Fig.(2.9).
- Se a condição de rigidez é satisfeita apenas *marginamente*, ou seja, quando o excesso de coordenação δz tem o valor exato para sustentar sua própria pressão, isto implica a existência de modos anômalos de baixa frequência no sistema.

3. O vidro de esferas duras se comporta como um sólido elástico pouco conectado

O modelo de esferas duras é um sistema onde as partículas não interagem enquanto não se tocam e, uma vez que se encontram, experimentam um potencial repulsivo infinito de forma que não podem se interpenetrar. Tais elementos descrevem sistemas físicos cujas interações de curto alcance sejam as mais relevantes. Embora seja um sistema extremamente simples, vimos no capítulo 1 que ele apresenta uma fenomenologia bastante rica, exibindo diversas fases. Conforme explicado na introdução, aumentando-se lentamente a fração de volume ϕ a partir de uma fase fluida, o sistema cristaliza. No entanto, se ϕ aumenta rapidamente, as partículas não têm tempo de se organizar numa fase cristalina e o sistema experimenta uma transição vítrea. O tempo τ_α que caracteriza as decorrelações das flutuações de densidade cresce rapidamente com ϕ . A fase vítrea acontece entre um dado ϕ_0 , acima do qual o tempo τ_α se torna inacessível numericamente e ϕ_c , onde se atinge o limite máximo de ocupação para um sistema desordenado (ϕ_{RCP}). A Fig.(3.1) esquematiza o diagrama de fases das esferas duras em duas situações diferentes: aumento gradativo da densidade e ocorrência da fase cristalina e, na parte inferior, um aumento abrupto da densidade de tal maneira que as esferas duras experimentam uma fase vítrea.

O sistema de esferas duras será utilizado ao longo do trabalho como modelo para estudar propriedades estáticas de sistemas amorfos e características da dinâmica de materiais vítreos. Para estudar as propriedades microscópicas do sistema e associá-las à sua rigidez, desejamos aplicar os resultados da teoria de vibrações de sólidos pouco conectados apresentados no capítulo anterior. Em particular, há dois resultados importantes: (i) sistemas pouco conectados apresentam um excesso de modos de baixa frequência em comparação a sólidos normais. Tais modos em excesso correspondem a modos anômalos, os quais são caracterizados por um comprimento característico $l^* \sim \delta z^{-1}$ e (ii) a rigidez ocorre se e somente se $\delta z \geq C_0 \sqrt{p/B}$ em cada subsistema de tamanho $l \geq l^*$.

Estes resultados, se aplicáveis ao vidro de esferas duras, nos permitiriam (i) compreender que mecanismos microscópicos garantem a rigidez do sistema em sua fase vítrea e (ii) associar os modos anômalos aos processos dinâmicos de relaxação durante a fase

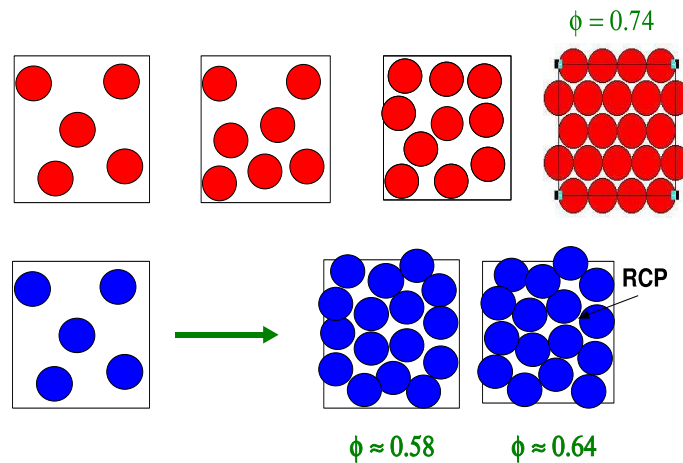


Fig. 3.1: Diagrama das fases para um sistema de esferas duras como função da densidade de partículas. Na parte de cima da figura há um esquema da transição da fase líquida para a fase cristalina. Na parte de baixo, a flecha representa um rápido aumento da densidade, de forma que o sistema atinge a fase vítrea. Os valores de ϕ são para um sistema de esferas monodisperso em 3d.

vitrosa e próximo à transição para o estado líquido.

Mas estes resultados são aplicáveis ao vidro de esferas duras? Por um lado, o sistema é pouco conectado para valores de ϕ próximos a ϕ_c , estando exatamente no limite isostático quando $\phi = \phi_c$ (92; 44; 99). Por outro, a teoria de vibrações é derivada com base na análise de estabilidade dos modos normais do sistema e portanto é necessária a existência de um potencial contínuo que nos permita calcular estes modos. Para esferas duras, o potencial é fortemente descontínuo o que, em princípio, impediria a aplicação da teoria para este sistema.

No entanto, mostraremos neste capítulo que as esferas duras se comportam como sistemas elásticos uma vez que uma *média* temporal seja feita: o sistema pode ser descrito por um potencial logarítmico, o qual se torna exato no limite em que $\phi \rightarrow \phi_c$. Este resultado está em ótimo acordo com as simulações numéricas. Tal potencial efetivo permite definir os modos normais do sistema e aplicar os resultados que foram deduzidos para sistemas elásticos às esferas duras.

3.1 Número de coordenação e força de contato

Consideramos um sistema de esferas duras em duas dimensões a uma fração de ocupação ϕ próxima a ϕ_c , onde a relaxação estrutural do sistema é praticamente congelada. O

sistema é bidisperso*, tendo metade das partículas diâmetro σ e a outra metade diâmetro 1.4σ . Partimos de uma configuração amorfa à $\phi = \phi_c \approx 0.84^\dagger$, onde as partículas estão em contato. Reduzimos seus diâmetros por uma quantidade relativa ϵ , o que leva a uma fração de ocupação $\phi = \phi_c(1 - \epsilon)^2$. Atribuímos velocidades aleatórias para cada partícula e lançamos a simulação tipo evento dirigido (“*event-driven*”) (101; 102): a cada tempo computacional t_c , calculam-se as possíveis colisões entre todas as partículas do sistema. Cada partícula i se desloca uma distância $\Delta\vec{r}_i = \vec{v}_i t_{min}$, onde \vec{v}_i é a velocidade da partícula i e t_{min} é o menor tempo de interação entre os pares de partículas. Apenas um par de partículas interage a cada t_c e as suas velocidades no tempo posterior são definidas de maneira que a interação conserve energia cinética e momentum linear. Lembramos que neste sistema não há atrito e portanto não precisamos considerar o momento angular.

Note que, ao diminuirmos os diâmetros das partículas e atribuirmos velocidades a elas, introduzimos movimento térmico ao sistema. Podemos então definir uma temperatura efetiva, a qual é dada pelo somatório dos quadrados das velocidades das partículas. Como as colisões conservam energia e momentum, estamos tratando de um sistema à temperatura constante (103). Para grandes temperaturas, as partículas têm grandes velocidades e o tempo de colisão t_{min} entre elas é pequeno. Ao contrário, se a temperatura for baixa, o tempo é grande. Portanto, o valor que atribuímos à temperatura apenas determina a escala de tempo da dinâmica e por isto podemos fixá-la sem perda de generalidade. Fixamos $\beta = 1/k_B T = 1$. O diâmetro σ das partículas define a unidade de comprimento.

Como o tempo de relaxação estrutural τ_α do sistema é muito grande durante a fase vítrea, a dinâmica é praticamente congelada. Assim, durante um intervalo de tempo, a posição média das partículas é bem definida. Durante estes intervalos de tempo onde o sistema se comporta como um sólido, é possível definir uma *rede de forças de contato*‡. Introduzimos um tempo arbitrário t_1 que deve ser muito maior que o tempo τ_c de colisão entre duas partículas e muito menor do que τ_α . Duas partículas são consideradas *em contato* se elas colidirem durante o intervalo de tempo t_1 . Isto nos permite definir o número de coordenação do sistema $z \equiv 2N_c/N$, onde N_c é o número total de contatos durante t_1 e N é o número de partículas. A força de contato \vec{f}_{ij} entre duas partículas i e j é definida como o momentum total que elas trocam por unidade de tempo:

$$\vec{f}_{ij} = \frac{1}{t_1} \sum_{n=1}^{n=n_{col}[t_1]} \Delta\vec{P}_n, \quad (3.1)$$

* O sistema deve ser polidisperso para evitar a cristalização (100).

† As configurações numéricas à $\phi = \phi_c$ foram cedidas pelos autores da referência (23).

‡ A idéia de força de contato foi desenvolvida para estudar meios granulares (104) e recentemente utilizada no sistema de esferas duras (105).

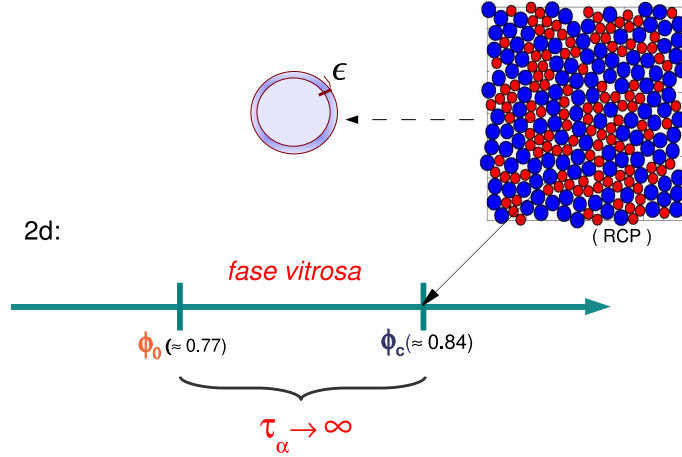


Fig. 3.2: Diagrama de fases das esferas duras em 2d. A figura destaca dois aspectos importantes que foram discutidos no texto: (i) durante a fase vitrosa, τ_α é muito grande e por isto é possível fazer média temporal sobre as partículas do sistema e definir suas posições médias. (ii) O diâmetro das partículas é reduzido de ϵ a partir da configuração $\phi_c \approx \phi_{\text{RCP}}$. Mostramos um exemplo de uma configuração bidispersa amorfa à $\phi = \phi_c$ e $N = 256$.

onde a soma é feita sobre o número total de colisões $n_{\text{col}}[t_1]$ entre i e j que ocorreram no intervalo de tempo t_1 , e $\Delta \vec{P}_n$ é o momentum trocado no n -ésimo choque. A Fig(3.3) é um exemplo do campo de forças obtido utilizando-se uma configuração bidispersa a uma fração de volume ϕ próxima de ϕ_c .

Conforme discutiremos mais adiante, na fase vitrosa o sistema apresenta envelhecimento (*aging*): observam-se eventos de relaxação abrupta, os quais chamamos “terremotos”. Nestes casos, uma fração significativa de partículas se desloca ao mesmo tempo, normalmente em regiões diferentes da amostra. Entre estes eventos raros, há longos períodos onde não se observa relaxação estrutural[§]. Todas as nossas medidas são feitas durante estes períodos. É importante comentar a escolha do intervalo t_1 porque, em princípio, coordenação e força poderiam depender dele. No entanto, estas quantidades não dependem de t_1 se forem respeitadas as seguintes condições: (i) $\tau_c \ll t_1 \ll \tau_\alpha$ e (ii) terremotos não ocorrem durante o intervalo de tempo t_1 . A discussão detalhada sobre a escolha de t_1 e testes da robustez de nossas medidas frente a esta escolha estão no apêndice A.

[§] Estes terremotos serão descritos e estudados no capítulo 5. Ver Fig.(5.1), onde eles são caracterizados por meio da função de autocorrelação de densidades $C(\vec{q}, t)$.

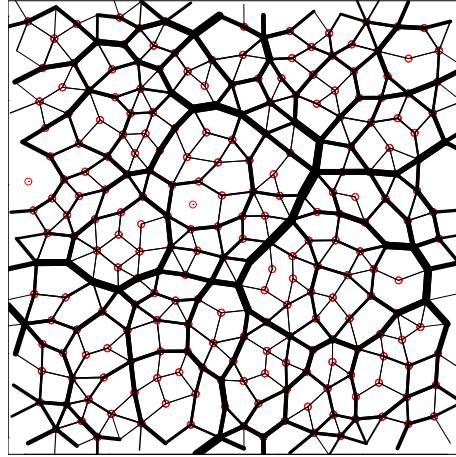


Fig. 3.3: Forças de contato para um sistema com $N = 256$ partículas, $\epsilon = 10^{-4}$ e $t_1 = 10^5$ colisões. Os centros das partículas estão representados pelos pontos e as forças de contato pelos segmentos de linha. A largura dos segmentos é proporcional à amplitude da força entre as partículas. Observe que há um balanço entre as forças sobre cada partícula, como deve ser para as escalas de tempo onde a estrutura é mecanicamente estável.

3.2 Potencial efetivo e energia livre de Gibbs do vidro de esferas duras

Até o momento, estabelecemos as bases necessárias para definir o potencial efetivo. Recapitulando brevemente as considerações feitas até aqui: o vidro de esferas duras é um sistema que permanece em equilíbrio mecânico durante longos intervalos de tempo. Introduzimos movimento térmico reduzindo o diâmetro das partículas e lançando uma dinâmica do tipo evento dirigido. Relatamos que o sistema permanece em um estado metaestável durante longo tempo, o qual é interrompido por eventos de relaxação abruptos que chamamos terremotos, onde as partículas se rearranjam até encontrarem um novo estado metaestável. Durante estes longos períodos de metaestabilidade, definimos a rede de forças de contato e agora mostraremos como podemos descrever as interações entre as partículas com um potencial efetivo.

Para definir um potencial efetivo para o sistema, precisamos relacionar as forças de contato f_{ij} com os espaços h_{ij} entre as partículas i e j , onde h_{ij} é definido como na figura (3.4). Durante o intervalo de tempo t_1 , os valores instantâneos destes espaços variam entre 0 quando elas estão em contato e alguns espaços típicos $h \approx \epsilon$ e portanto esta medida não retorna uma informação precisa sobre o contato ij . Por isto, ao invés de considerar a posição instantânea de cada partícula, consideramos suas posição média $\vec{R}_i^m(t)$ durante

o intervalo t_1 , definida como:

$$\vec{R}_i^m(t) = \frac{1}{t_1} \int_t^{t+t_1} \vec{R}_i(t') dt'. \quad (3.2)$$

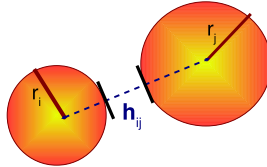


Fig. 3.4: Definição do espaço h_{ij} entre as partículas i e j .

O valor de h_{ij} deve ser definido como o espaço médio entre as partículas durante todo o intervalo de tempo t_1 :

$$\langle h_{ij} \rangle = \|\vec{R}_i^m(t) - \vec{R}_j^m(t)\| - r_i - r_j, \quad (3.3)$$

onde r_i é o raio da partícula i .

Começamos considerando uma linha de esferas duras equilibradas a uma dada pressão p . Este sistema é conhecido como gás de Tonks (106), o qual foi o primeiro a mostrar teoricamente que, se fizermos uma média temporal nas colisões em um sistema de esferas duras limitadas ao movimento em uma dimensão, podemos definir uma força efetiva f_{ij} entre duas partículas. A idéia que usamos aqui é exatamente a proposta feita na seção anterior: consideramos o sistema durante um intervalo de tempo onde ele é mecanicamente estável. Durante este intervalo, o sistema pode ser caracterizado por uma pressão p , a qual é diretamente proporcional à média das forças de contato entre todas as partículas do sistema (apêndice A). Assim, temos um sistema isotérmico e isobárico (103), para o qual podemos calcular a função de partição introduzindo espaços h_i entre as partículas, definido $h_i = r_{i,i+1} - r_i - r_{i+1}$, onde $r_{i,i+1}$ é a distância entre as esferas i e $i + 1$:

$$\mathcal{Z} \sim \prod_i \int_0^\infty dh_i e^{-\beta p h_i}. \quad (3.4)$$

Os termos que contêm a energia cinética foram excluídos[¶]. Podemos isolar um contato entre duas partículas i e $i + 1$ e calcular o trabalho necessário para abri-lo de uma distância h_i . O trabalho é dado pelo produto $f_{ij} h_i$, onde f_{ij} é a força de contato definida na seção

[¶] Notemos que o limite superior da integral não é estritamente infinito, mas é limitado por um valor h_{max} . Como $h_{max} \sim N/(f\beta)$ (105), $e^{-\beta p h_{max}}$ decai a zero para $N \gg 1$ para qualquer valor de ϕ próximo a ϕ_c , pois a pressão é muito grande neste limite.

anterior. Podemos escrever a função de partição da seguinte forma:

$$\mathcal{Z} \sim \prod_{j \neq i} \int_0^\infty dh_j e^{-\beta p h_j} \int_0^\infty dh_i e^{-\beta f_{ij} h_i}. \quad (3.5)$$

A partir desta expressão, calculamos o valor médio de h_i : $\langle h_i \rangle = 1/\beta f_{ij}$, o que resulta em uma relação entre as forças de contato entre duas partículas ij e seus espaços médios:

$$f_{ij} = \frac{1}{\beta \langle h_i \rangle}, \quad \forall i. \quad (3.6)$$

Esta expressão é válida com ou sem força externa.

Agora demonstraremos que a Eq.(3.6) pode ser estendida a um vidro de esferas duras a $\phi = \phi_c$ para qualquer dimensão. Conforme comentado no capítulo anterior, a ϕ_c , se as partículas-chocalho são removidas, o sistema é marginalmente conectado ou isostático: $z = z_c$. Sistemas isostáticos têm a particularidade de apresentar tantos graus de liberdade de deslocamentos quanto forem os número de contatos. Esta propriedade conduz a duas conseqüências: (i) a configuração do sistema pode ser definida pelo conjunto de distâncias entre as partículas em contato e (ii) estes graus de liberdade são independentes. Isto implica que a função de partição é o produto dos termos correspondentes a cada contato individual. Portanto, se um sistema está em equilíbrio mecânico num estado metaestável, o campo de forças $|\mathbf{f}\rangle = \{f_{ij}\}$ é bem definido e podemos escrever:

$$\mathcal{Z} \sim \prod_{\langle ij \rangle} \int_0^\infty dh_{ij} e^{-\beta f_{ij} h_{ij}}. \quad (3.7)$$

Exatamente como foi feito para o caso $d = 1$, podemos calcular a força entre os contatos:

$$f_{ij} = \frac{1}{\beta \langle h_{ij} \rangle}, \quad \forall \langle ij \rangle. \quad (3.8)$$

Novamente, esta relação é válida com ou sem forças externas. Observe que esta derivação apenas considera argumentos termodinâmicos e portanto também é válida para partículas brownianas.

A relação entre força e distância foi verificada numericamente. A Fig.(3.5) apresenta nossos resultados de simulação para valores de ϕ próximos à ϕ_c em perfeita concordância com a Eq.(3.8).

O potencial termodinâmico de um sistema à T e p constantes é a energia livre de

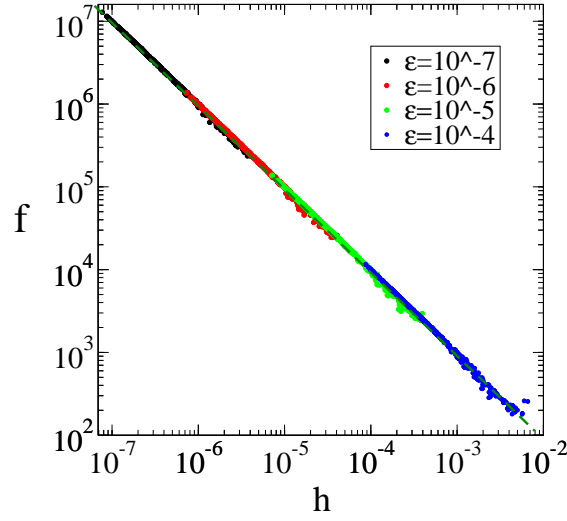


Fig. 3.5: Gráfico log-log da amplitude da força de contato *vs.* os espaços *h* definidos na Eq.(3.3) para vários valores de ϵ em um sistema de $N = 256$ partículas em 2 dimensões. Cada ponto representa um par $(f_{ij}, \langle h_{ij} \rangle)$ associado com o contato ij . Os pontos colapsam na curva teórica, definida pela Eq.(3.6).

Gibbs \mathcal{G} , a qual pode ser calculada a partir da expressão (3.7), $\mathcal{G} = \beta^{-1} \ln \mathcal{Z}$:

$$\mathcal{G} = -\beta^{-1} \sum_{\langle ij \rangle} \ln \langle h_{ij} \rangle \quad (3.9)$$

Fisicamente, \mathcal{G} corresponde à energia de um conjunto de partículas atérmicas com posições $\{\vec{R}_i^m\}$ que interagem através do potencial V_{ij} :

$$V_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & \text{se } h_{ij} < 0 \\ -\beta^{-1} \ln \langle h_{ij} \rangle & \text{se } i \text{ e } j \text{ estão em contato} \\ 0 & \text{se } i \text{ e } j \text{ não estão em contato} \end{cases} \quad (3.10)$$

Portanto, as esferas duras se comportam como um sistema elástico que responde à aplicação de um campo externo de forças como se estivesse submetido a um potencial logarítmico, o qual é exato no limite $\phi = \phi_c$.

Antes de começarmos a aplicar este potencial efetivo, enfatizamos que a equação (3.8) pode ser obtida a partir de um argumento de escala baseado em idéias físicas bastante intuitivas. A frequência de colisões ν entre duas partículas i e j depende dos espaços h entre elas: $\nu \sim v/h_{ij}$, onde v é a amplitude média do vetor velocidade das partículas. O momentum linear trocado entre elas numa colisão, é tipicamente $\|\Delta\vec{P}\| \sim mv$, onde m é a massa da partícula. Considerando $m = 1$ e que o número de colisões entre i e j durante

o intervalo de tempo t_1 é igual a νt_1 , ao utilizar a Eq.(3.1), tem-se: $f_{ij} \sim \frac{\langle v^2 \rangle}{h_{ij}}$. Como $\langle v^2 \rangle \sim \beta$, reencontramos $f_{ij} \sim \frac{1}{\beta \langle h_{ij} \rangle}$.

3.2.1 Correção da força quando $\delta z > 0$

Quando ϕ é reduzido a partir de ϕ_c , a coordenação do sistema aumenta e portanto ele não vive mais no limite isostático. Neste caso, h_{ij} não são mais variáveis independentes na Eq.(3.7) e a Eq.(3.8) não é mais válida. Para estimar a correção que deve ser feita à Eq.(3.8) quando $\delta z > 0$, escrevemos a função de partição isolando um contato ij da seguinte maneira:

$$\mathcal{Z} \sim \int_0^\infty dh_{ij} e^{-\beta f_{ij} h_{ij}} e^{-\beta \mathcal{G}(h_{ij})}, \quad (3.11)$$

onde $\mathcal{G}(h_{ij})$ é a energia livre total do sistema. Podemos escrever $\mathcal{G}(h_{ij})$ como $\mathcal{G}(h_{ij}) = \mathcal{G}_0 + \Delta \mathcal{G}(h_{ij})$, com \mathcal{G}_0 independente do espaço h_{ij} e neste caso o nosso trabalho consiste em estimar $\Delta \mathcal{G}(h_{ij})$. Para tanto, consideramos que a Eq.(3.8) é válida em uma aproximação de primeira ordem e que $\Delta \mathcal{G}(h_{ij})$ é o custo de energia necessário para abrir um contato de amplitude $e = h_{ij} - \langle h_{ij} \rangle = h_{ij} - f_{ij}^{-1}$ num sistema de partículas que interagem com o potencial (3.10). Na referência (29) é calculada a energia gasta pelo sistema ao efetuar uma resposta elástica a uma perturbação local de amplitude pequena e : $\delta E \sim \delta z B e^2$, onde B é o módulo de compressão. Como o potencial é contínuo, B pode ser calculado para um sistema de esferas duras: $B \sim V''(r) \sim f_{ij}^2$. Com isto, podemos estimar $\Delta \mathcal{G}(h_{ij}) \sim \delta z f_{ij}^2 (h_{ij} - f_{ij}^{-1})^2$ e podemos escrever $\Delta \mathcal{G}(h_{ij}) = \delta z C_{ij} f_{ij}^2 (h_{ij} - f_{ij}^{-1})^2$, onde C_{ij} é uma constante de ordem um e pode variar de acordo com o contato considerado. Substituindo $\Delta \mathcal{G}(h_{ij})$ em (3.11), reescrevemos a equação:

$$\mathcal{Z} \sim \int_0^\infty dh_{ij} e^{-\beta f_{ij} h_{ij} (1 + 2\delta z C_{ij})}. \quad (3.12)$$

Calculamos os espaços médios $\langle h_{ij} \rangle$ considerando-se uma expansão até a primeira ordem em δz : $\langle h_{ij} \rangle = \frac{1}{\beta f_{ij}} (1 - 2C_{ij} \delta z)$. Portanto, a relação entre força e distância para um sistema com $\delta z > 0$ obedece:

$$f_{ij} = \frac{1}{\beta \langle h_{ij} \rangle} (1 - 2C_{ij} \delta z). \quad (3.13)$$

Testamos numericamente este resultado calculando $C(\delta z) \equiv \langle f_{ij} \beta \langle h_{ij} \rangle \rangle_{ij} - 1$, onde $\langle \rangle_{ij}$ significa a média sobre todos os contatos (Fig.3.6). O resultado numérico confirma que

esta correção é pequena, da ordem de 3-4% quando $\delta z \approx 1$. Como estamos interessados em estudar o sistema próximo ao limite isostático, onde as correções de ordem δz não são relevantes, estas serão desprezadas no restante do nosso trabalho.

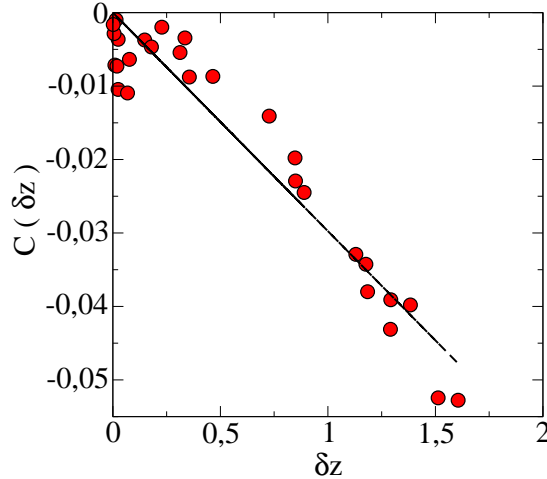


Fig. 3.6: Correção média da força, $C(\delta z) \equiv \langle f_{ij} \beta \langle h_{ij} \rangle \rangle_{ij} - 1$ vs. δz para diferentes valores de ϕ . O valor $\delta z \approx 1.5$ corresponde a uma fração de ocupação de tipicamente $\phi \approx 0.82$. A linha é um ajuste linear dos pontos que convergem para a predição teórica calculada em (3.13). Observe a escala no eixo y : as correções são no máximo de 5% na expressão da força, Eq.(3.8).

3.2.2 Força de contato média como parâmetro de controle

Normalmente usamos a fração de ocupação ϕ como parâmetro de controle das transições de fases do sistema. Esta medida tem a vantagem de ser acessível experimentalmente, mas ela apresenta uma ambiguidade quando pensamos na força de contato média $\langle f \rangle$ do sistema, definida como:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\langle ij \rangle}^N \|\vec{f}_{ij}\|, \quad (3.14)$$

onde \vec{f}_{ij} é dada pela Eq.(3.1).

Relatamos a existência de terremotos no sistema como sendo um evento onde uma considerável fração de partículas se rearranja ao mesmo tempo. Durante este processo, o que ocorre em nível microscópico – e que será mostrado no capítulo 5 – é que as distâncias

médias entre as partículas h_{ij} aumentam. Portanto, embora ϕ se mantenha constante, $\langle f \rangle$ diminui. Logo, é possível ter mais de um valor de $\langle f \rangle$ para um mesmo valor de ϕ .

Mostramos no capítulo anterior que a teoria de vibrações de sólido pouco conectados caracteriza as vibrações do sistema com base em duas grandezas: coordenação z e pressão p . A pressão p é diretamente proporcional à $\langle f \rangle$ (ver Anexo A) e portanto, para descrevermos o sistema usando a referida teoria, utilizaremos $\langle f \rangle$ como parâmetro de controle. Usando este parâmetro, o intervalo de ocorrência da fase vítrea é entre $\langle f \rangle \approx 20$ e $\langle f \rangle \rightarrow \infty$.

Salientamos que, para o sistema de esferas duras, $\langle f \rangle \sim p \sim 1/h$, onde h é o intervalo característico entre as partículas, definido em 3.3. Podemos então expressar p como função da fração de volume ϕ usando que $\phi = \phi_c(1 - \epsilon)^2$. Como $h \approx \epsilon$, para ϵ pequenos podemos escrever: $\phi = \phi_c(1 - 2h)$. Assim, $p \sim (\phi_c - \phi)^{-1}$.

3.3 Cálculo dos modos vibracionais

Durante os intervalos de tempo nos quais as esferas duras estão num estado metaestável, mostramos que é possível definir uma rede de forças de contato e a energia livre de Gibbs para o sistema, \mathcal{G} . Podemos expandir \mathcal{G} em torno das posições $\{\vec{R}_i^m\}$ de equilíbrio das partículas para descrever as vibrações do sistema.

Realizamos um processo análogo ao que foi feito na seção 2.1 e calculamos a matriz dinâmica \mathcal{M} do sistema, cujos termos são dados pela expressão Eq.(2.6). Usando potencial efetivo derivado para as esferas duras, Eq.(2.3), tem-se, para cada contato $\langle ij \rangle$, $V'_{ij} = \beta/\langle h_{ij} \rangle$ e $V''_{ij} = \beta/\langle h_{ij} \rangle^2$. Assim, tomando $\beta = 1$, os termos da matriz dinâmica são dados por:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{ij} = & -\delta_{\langle ij \rangle} \left(\frac{1}{2r_{ij}^{eq} \langle h_{ij} \rangle} \vec{n}_{ij}^\perp \otimes \vec{n}_{ij}^\perp - \frac{1}{2\langle h_{ij} \rangle^2} \vec{n}_{ij} \otimes \vec{n}_{ij} \right) + \\ & \delta_{i,j} \sum_{\langle l \rangle} \left(\frac{1}{2r_{ij}^{eq} \langle h_{il} \rangle} \vec{n}_{ij}^\perp \otimes \vec{n}_{ij}^\perp - \frac{1}{2\langle h_{il} \rangle^2} \vec{n}_{il} \otimes \vec{n}_{il} \right). \end{aligned}$$

Para encontrar os modos normais do sistema suas respectivas freqüências, diagonalizamos \mathcal{M}^\parallel . Representamos os modos normais por $|\delta R^\alpha\rangle$, onde o índice $\alpha = 1, \dots, 2N$ classifica os modos em ordem de freqüência ω^α . A densidade de estados $D(\omega)$ é construída classificando as freqüências ω^α em intervalos, de forma que temos a distribuição de

^{||} Utilizamos um pacote de álgebra linear chamado *CLapack*, o qual pode ser encontrado gratuitamente por exemplo no site (107).

freqüências dos modos normais do sistema. A integral sob a curva $D(\omega)$ deve ser igual à $2N$, onde N é o número de partículas. No entanto, mostramos as curvas normalizadas, de forma que o valor máximo de $D(\omega)$ vale 1. Na nossa representação da densidade de estados, retiramos as freqüências relativas aos modos de translação, os quais têm $\omega^\alpha = 0$.

Mostramos alguns exemplos de $D(\omega)$ para diferentes valores de $\langle f \rangle$ na Fig.(3.7). Na parte de baixo, mostramos a densidade de estados do caso amorfo comparada à $D(\omega)$ de um cristal hexagonal em $2d$. Para comparar os sistemas amorfo e cristalino, normalizamos a área sobre a curva de $D(\omega)$ de forma que sejam todas iguais. Note que o cristal obedece à lei de Debye para baixas freqüências, à qual tem uma dependência linear em ω para sistemas em $2d$. Observamos claramente que o sistema amorfo apresenta um excesso de modos vibracionais de baixa freqüência com relação à lei de Debye. Analisando apenas o caso amorfo, notamos que, para valores de $\langle f \rangle$ grandes, $D(\omega)$ não desaparece quando $\omega \rightarrow 0$. Isto acontece porque o sólido está muito próximo ao limite isostático, onde a teoria de vibrações de sólidos pouco conectados prevê que a densidade de estados tenha um valor finito, Eq.(2.14). Para menores valores de $\langle f \rangle$, ainda observamos um excesso de modos de baixa freqüência com relação ao que esperaríamos para um sólido de Debye, mas notamos que há um deslocamento no valor máximo da $D(\omega)$. A teoria de vibrações de sólidos pouco conectados prevê também este comportamento: para $\phi < \phi_c$ há uma freqüência característica que escala com o excesso de coordenação δz , $\omega^* \sim B^{1/2} \delta z$, abaixo da qual a densidade de estados é decaída a zero, mesmo que ainda mais lentamente do que a Lei de Debye.

Para verificar se a freqüência característica obedece à lei de escala prevista, definimos ω^* como sendo $D(\omega^*) = D_{max}$ e mostramos na Fig.(3.8) em função de $\langle f \rangle$. No capítulo seguinte, voltaremos à esta figura para explicar a lei de escala encontrada. Mostraremos que ela está em acordo com a predição da teoria de sólidos pouco conectados e que revela uma característica microscópica do vidro de esferas duras.

As imagens espaciais destes modos de baixa freqüência podem ser visualizadas na Fig.(3.9). Observamos que estes modos são estendidos por todo o sistema e que o movimento das partículas é heterogêneo: há regiões do espaço onde os deslocamentos são maiores que em outras e há certas regiões onde as partículas praticamente não se deslocam.

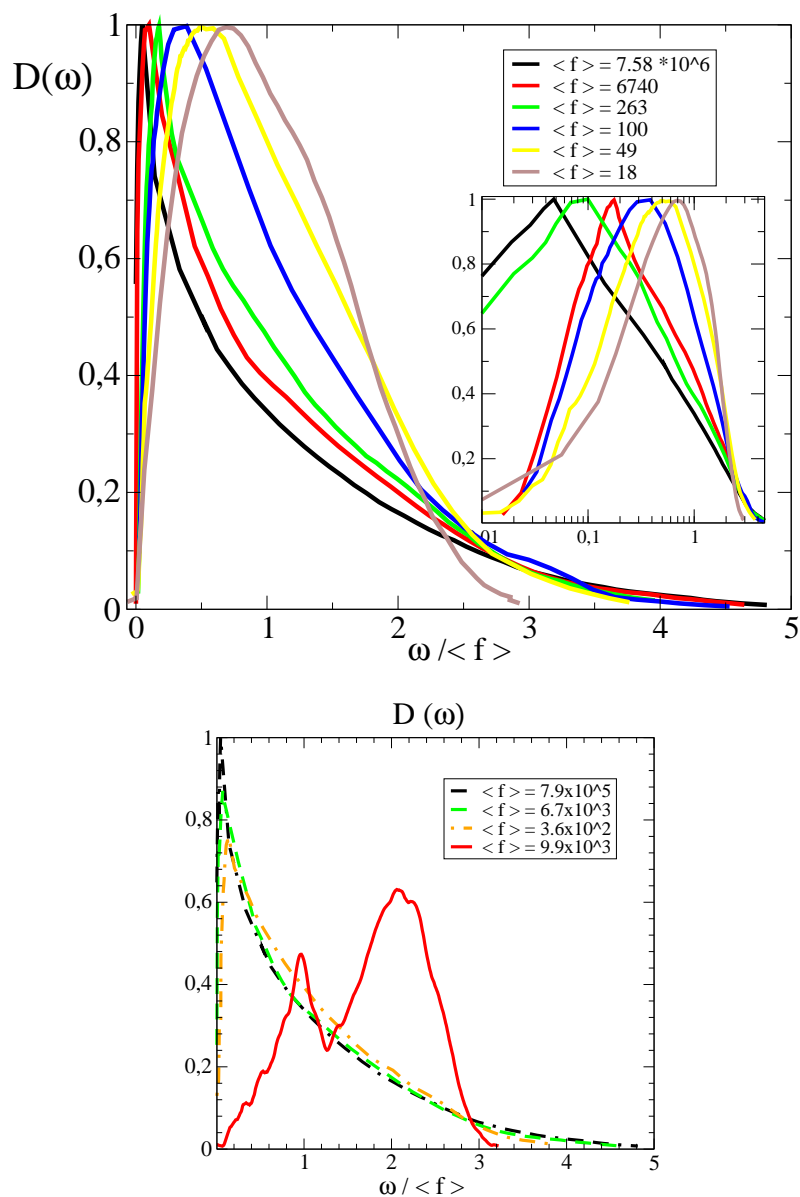


Fig. 3.7: Em cima: Exemplo de densidades de estados $D(\omega)$ para diferentes valores de $\langle f \rangle$. Todas as curvas foram feitas para um sistema com $N = 256$ partículas. No detalhe: Mesmas curvas representadas em escala logarítmica no eixo x para visualizar o que ocorre em baixa frequência. Embaixo: Algumas curvas da figura acima são reproduzidas para comparar com $D(\omega)$ no caso de um sólido cristalino. Nesta representação fica evidente o excesso de modos de baixa frequência do vidro de esferas duras com relação ao observado no cristal.

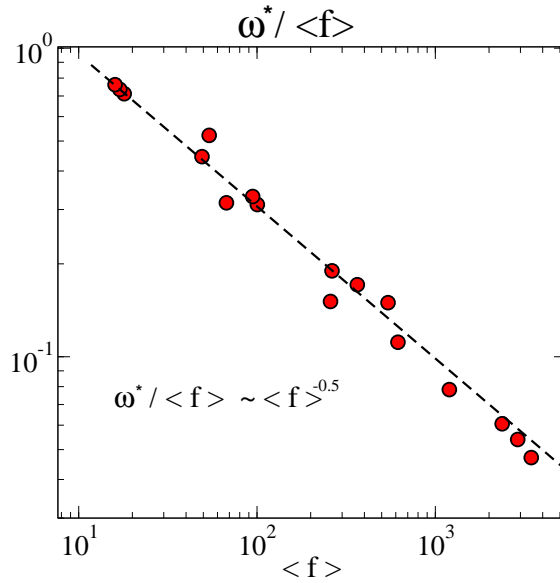


Fig. 3.8: Frequência característica ω^* vs $\langle f \rangle$. Pontos relativos a sistemas com $N = 256$ e $N = 1024$ partículas.

3.4 Considerações sobre metaestabilidade, rigidez e modos vibracionais

Um estado mecanicamente estável, ou rígido, é um estado onde todas as forças do sistema estão balanceadas. Do ponto de vista do seu potencial termodinâmico, o sistema se encontra em um mínimo desta função. Logo, todos os modos vibracionais têm frequência positiva.

Um estado metaestável deve conter *pelo menos* um estado mecanicamente estável. No entanto, como o sistema possui movimento térmico, ele pode se deslocar ao longo desta superfície definida pela função \mathcal{G} e encontrar outros mínimos de potencial. Por causa do nosso processo de média sobre as posições das partículas descrito no início deste capítulo, é possível que a posição $\{\vec{R}_i^m\}$ seja medida em um intervalo onde o sistema esteja visitando dois mínimos. Neste caso estaremos medindo um ponto de sela e portanto surge um modo instável. Note que o aparecimento deste modo instável não implica que o sistema não seja rígido, mas ele pode nos indicar como são os processos de relaxação deste sistema, justamente porque é uma medida de como ele se desloca ao longo da superfície de \mathcal{G} .

Um ponto importante a ser discutido são as medidas destes modos instáveis. Observamos que a Fig.(3.7) não apresenta modos instáveis (que apareceriam no eixo negativo das frequências, caso tivessem sido medidos) para nenhum valor de $\langle f \rangle$ medido. Poderíamos

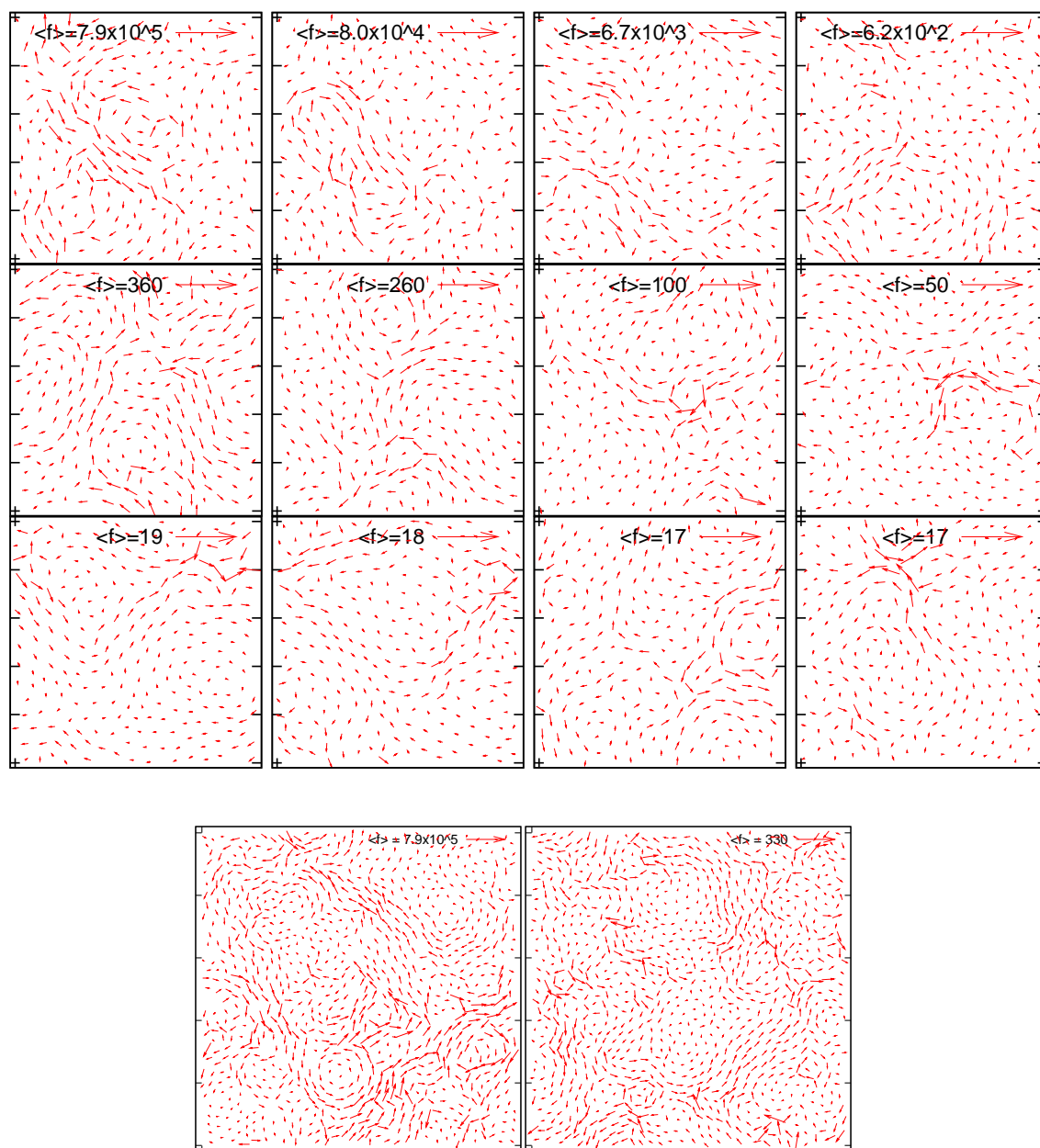


Fig. 3.9: Os primeiros 12 campos de deslocamento são exemplos de modos vibracionais para um sistema com $N = 256$. Os dois últimos exemplos correspondem a modos vibracionais para um sistema com $N = 1024$ partículas. Todos os exemplos correspondem a valores diferentes de força de contato média $\langle f \rangle$, os quais são especificados nas legendas de cada figura. As frequências correspondentes de cada modo são muito pequenas, variando entre $\omega/\langle f \rangle \approx 0.0125$ e 0.0375 .

esperar que estes modos aparecessem para valores de $\langle f \rangle$ menores, que correspondem à frações de volume menores e as partículas teriam mais mobilidade. Efetivamente, medimos alguns modos instáveis no limite de pequenas forças médias $\langle f \rangle$, no entanto, o nosso método de estudo contém intrinsecamente um problema que dificulta análise destes modos. A razão é que, como precisamos de um t_1 para definir a rede de forças de contato e o potencial termodinâmico, no limite em que $\langle f \rangle \rightarrow 20$, a definição de t_1 que respeite os critérios para manter a robustez das nossas medidas (apêndice A) fica mais delicado. Portanto, definir se os modos instáveis que aparecem são físicos ou são provenientes da nossa média, necessita a caracterização destes modos vibracionais. Este trabalho de caracterização é um tema possivelmente muito interessante, porque há diversos autores que os relacionam com os processos de relaxação estrutural (82) ou com o caráter de fluidez do sistema (46; 74). Voltaremos a este assunto no capítulo 6, onde apresentamos um exemplo que deixará mais clara esta discussão.

Neste capítulo mostramos que é possível fazer uma analogia entre um sistema de esferas duras em seu estado metaestável e um sistema elástico uma vez que seja feita uma média temporal. O potencial que descreve as interações entre as partículas é exatamente logarítmico no limite em que $\phi = \phi_c$, onde $\langle f \rangle$ diverge. A energia livre de Gibbs \mathcal{G} pode ser vista como a energia de um sistema de partículas à uma posição média $\{\vec{R}_i^m\}$ conectadas por molas cujas constantes elásticas κ não são constantes, mas variam logaritmicamente com a distância h entre as partículas. A existência deste potencial contínuo nos permite calcular os modos vibracionais do sistema e portanto aplicar os resultados derivados para sistemas pouco conectados que foram apresentados no capítulo 2. No resto da tese, usaremos o fato de que o sistema de esferas duras se comporta como um sistema elástico para aplicar a teoria de vibrações de sistema pouco conectados e compreender aspectos como a rigidez do sistema em sua fase amorfa e os mecanismos de relaxação da dinâmica durante a fase vítrea e na transição para o estado líquido.

4. Estabilidade do sistema de esferas duras

Neste capítulo, estudaremos as propriedades microscópicas que garantem a rigidez que caracteriza a fase vítrea. No capítulo 2, mostramos que a condição de rigidez para sistemas elásticos pouco conectados é derivada impondo que todos os modos vibracionais do sistema sejam estáveis. No capítulo 3, mostramos que uma aproximação para a energia livre de Gibbs de um sistema de esferas duras no seu estado metaestável pode ser escrita como $\mathcal{G} = -\beta^{-1} \sum_{\langle ij \rangle} \ln(\langle h_{ij} \rangle)$. Definimos um estado rígido como sendo um estado de mínimo do potencial termodinâmico e portanto onde todos os modos normais têm frequências positivas. Desta forma, a condição de rigidez derivada para sistemas elásticos pouco conectados, $\delta z > C_0 \sqrt{p/B}$, se aplica ao sistema de esferas duras e deve ser satisfeita em cada mínimo do seu potencial termodinâmico. Como B pode ser calculado para as esferas duras, $B \sim \langle f \rangle^2$ e $\langle f \rangle \sim p$, existe uma constante C_1 tal que:

$$\delta z \geq C_1 p^{-1/2}. \quad (4.1)$$

Note que este resultado relaciona a estabilidade mecânica à estrutura microscópica do sistema: a partir de uma propriedade microscópica – a coordenação z – é possível inferir a estabilidade mecânica observada empiricamente. É possível portanto entender a rigidez do sistema a partir de sua estrutura microscópica. Lembramos ainda que a condição de rigidez deve ser respeitada em cada subsistema de tamanho l^* e que este valor escala com o excesso de coordenação $l^* \sim \delta z^{-1}$. Além disso, o critério leva em conta o número de contatos *médio* do sistema. Desta forma, salientamos que a rigidez é analisada segundo um critério *global*.

Com base neste critério, mostraremos que a rigidez exibida na fase vítrea requer a formação de uma estrutura rígida com número de coordenação grande o suficiente para respeitar o critério de Maxwell, Eq.(2.13). Esta estrutura foi apresentada no capítulo anterior e corresponde a uma *rede*, onde as conexões entre as partículas são definidas pelas “forças de contato”, as quais se formam pela transferência de momentum entre as partículas.

Para testar o critério de rigidez, Eq.(4.1), derivado para as esferas duras, utilizamos dois sistemas diferentes. Os testes são realizados sobre sistemas para os quais se conhece a

estabilidade mecânica: cristais monodispersos quadrado e hexagonal em $2d$. Mostraremos que para estes sistemas o critério derivado para esferas duras funciona e em seguida vamos aplicá-lo ao vidro de esferas duras.

4.1 Estabilidade do cristal quadrado e do cristal hexagonal

Neste seção, analisamos a rigidez em dois casos já conhecidos: cristais monodispersos quadrado e hexagonal em $2d$. Sabe-se que o cristal hexagonal é um sistema rígido enquanto que a rede quadrada é um sistema instável (92; 108).

Com base no critério de rigidez recém derivado, condição (4.1), duas grandezas são importantes para analisarmos se um sólido é mecanicamente estável ou não: pressão p e coordenação z , $\delta z \geq C_1 p^{-1/2}$. Para o cristal hexagonal, a coordenação é 6. Logo, $\delta z = 6 - z_c = 6 - 4 = 2$. Como $p \sim \langle h \rangle^{-1}$, para valores de ϵ pequenos, temos $p \sim \epsilon^{-1}$. Note que $\delta z = 2$ é muito grande com relação ao valor de ϵ e a condição (4.1) é satisfeita: $\delta z \gg \epsilon^{1/2}$ e portanto o critério indica que o sistema é estável mecanicamente. O outro sistema é o cristal quadrado, onde $\delta z = 0$. Neste caso, para qualquer valor de $\epsilon > 0$, observamos que o critério Eq.(4.1) não é satisfeito.

Numericamente, o que ocorre é ilustrado na Fig (4.1). Partimos de uma configuração quadrada, onde $\delta z = 0$, diminuimos os seus diâmetros por uma quantidade $\epsilon > 0$ e lançamos a simulação do tipo evento dirigido. Em poucos passos computacionais, observamos que a configuração quadrada se destrói e o sistema final é um cristal hexagonal, o qual é mecanicamente estável. Portanto, o nosso critério de rigidez deduzido para as esferas duras está em acordo com o que esperávamos para estes dois sistemas conhecidos.

Calculamos as densidades de estados $D(\omega)$ destes sistemas porque são exemplos didáticos onde podemos inferir algumas características sobre os materiais. A figura Fig.(4.1-b) é um exemplo de $D(\omega)$ para um cristal quadrado e Fig.(4.1-c) para um cristal hexagonal. Notemos que a rede quadrada Fig.(4.1-b) apresenta um excesso de modos de baixa frequência em comparação ao comportamento de Debye ($D(\omega) \sim \omega$ para sistemas em $2d$) que vem do fato de que o sistema é pouco conectado *. Aparecem alguns modos instáveis. Para o cristal hexagonal, observamos o comportamento linear para baixas frequências, como esperado para um sólido cristalino, onde os fônons são aproximadamente ondas pla-

* É interessante observar que este cristal é um sistema completamente ordenado e apresenta o Pico de Bóson. Esta característica sustenta a nossa argumentação da seção 1.2.1 de que a desordem do material não deve ser a característica responsável pela existência de um excesso de modos vibracionais de baixa frequência.

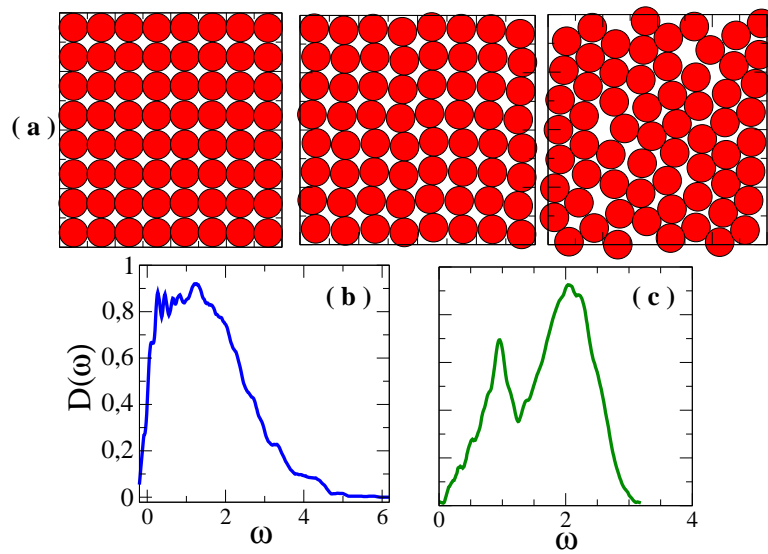


Fig. 4.1: (a) Colapso da rede quadrada e configuração final cristal hexagonal. (b) $D(\omega)$ vs. ω para $\epsilon = 10^{-4}$ para o cristal quadrado. O sistema apresenta um excesso de modos de baixa frequência e alguns modos negativos: há $2N = 2048$ modos normais dos quais 80 são negativos. (c) $D(\omega)$ vs. ω for $\epsilon = 10^{-4}$ para o cristal hexagonal. $D(\omega) \sim \omega$ para baixas frequências: o sistema se comporta como um sólido de Debye neste limite. Em ambos os casos, $t_1 = 4 \cdot 10^5$. $D(\omega)$ foi calculada usando a equação (3.10).

nas. Neste caso, não foram encontrados modos instáveis, o que está em acordo com o esperado para sistemas rígidos.

Mostramos que para estes exemplos conhecidos, o critério de rigidez Eq.(4.1) funciona. Na seção seguinte, vamos aplicá-lo para estudar a estabilidade do vidro de esferas duras.

4.2 Estabilidade do vidro de esferas duras: *rigidez marginal*

Medimos numericamente a coordenação z a força de contato média $\langle f \rangle$ para vários valores de ϕ diferentes. Para algumas frações de ocupação ϕ , ocorreram terremotos e foi possível definir mais de um estado metaestável. Cada um destes estados é caracterizado por um par $(z, \langle f \rangle)$, os quais são apresentados na Fig.(4.2). Note que esta medida é consistente com a *igualdade* da condição (4.1). Este fato sugere que o vidro de esferas duras vive no limite de *estabilidade marginal*.

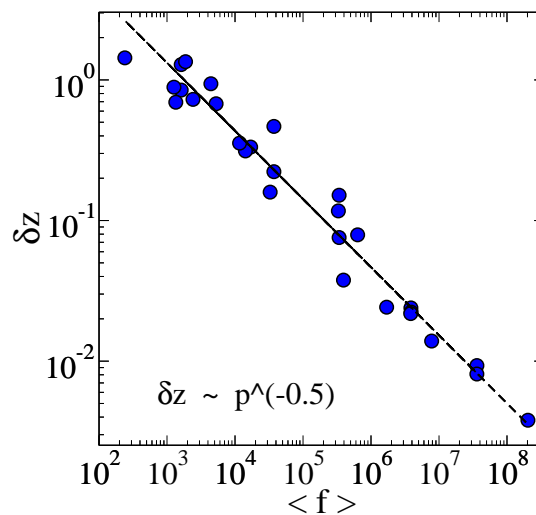


Fig. 4.2: Gráfico log-log de δz vs da força média $\langle f \rangle \sim p$. As medidas foram feitas para diferentes estados metaestáveis e para sistemas com tamanhos $N = 256$ (círculos) e $N = 1024$ (quadrados). A linha equivale à $\delta z = p^{-1/2}$, a qual é a igualdade do critério (4.1).

É importante entendermos uma consequência desta condição de estabilidade marginal: o sistema necessariamente apresenta um excesso de modos de baixa frequência. Isto é medido computacionalmente, como podemos verificar na Fig.(3.7), mas também podemos entendê-lo se pensarmos na derivação da condição de rigidez para um sistema pouco conectado, Eq.(2.18), feita no capítulo 2. Este critério foi derivado impondo que os modos

vibracionais anômalos fossem positivos, Eq.(2.17). Isto leva a um balanço entre z e p , o qual, no caso das esferas duras ocorre de maneira *limite*. Todos os modos vibracionais do sistema de esferas duras são estáveis já que o sistema é rígido na fase vítrea, mas há vários deles que estão no *limiar* da instabilidade. Ou seja, eles estão próximos de serem modos macios e portanto as flutuações na coordenação ou na pressão do material podem fazer que um modo macio apareça. A existência deste excesso de modos de baixa frequência terá um papel essencial na descrição da dinâmica do sistema no próximo capítulo.

4.2.1 Rigidez marginal e frequência característica ω^* dos modos anômalos

Neste ponto, podemos voltar à Fig.(3.8), a qual explicita uma lei de potência entre ω^* e $\langle f \rangle$. A medida mostra que $\omega^*/\langle f \rangle \sim \langle f \rangle^{-1/2}$. Na ocasião, dissemos que esta medida revela uma característica microscópica do vidro de esferas duras e agora estamos no momento de poder compreendê-la.

A teoria de vibrações de sólidos pouco conectados prevê a existência de uma frequência característica ω^* dos modos anômalos, dada por $\omega^* \sim B^{1/2}\delta z$. Mostramos na seção anterior que o vidro de esferas duras possui o valor exato de δz para sustentar sua pressão: $\delta z \sim p^{-1/2}$. Como $B \sim p^2$, isto implica que $\omega^* \sim B^{1/2}\delta z \sim p^{1/2}$. Desta forma, verificamos que a relação entre ω^* e $\langle f \rangle$ também revela a condição de rigidez marginal da fase vítrea do sistema.

4.3 Propriedades elásticas do vidro de esferas duras

O potencial termodinâmico derivado para as esferas duras corresponde à energia de um conjunto de partículas em uma dada posição $\{\vec{R}^m\}$. Assim, os resultados sobre as propriedades elásticas deduzidos para sistemas pouco conectados também se aplicam neste sistema. Qual é a resposta elástica do vidro de esferas duras a uma aplicação de tensão? E a um cisalhamento?

Para o módulo de compressão B , obtemos (23; 29):

$$B \sim \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \sim \frac{1}{h^2} \sim p^2. \quad (4.2)$$

Este resultado já tinha sido encontrado anteriormente (105; 99). O mesmo comportamento ocorre para um cristal de esferas duras (109). Na teoria de vibrações de sólidos pouco conectados, mostra-se que o módulo de cisalhamento depende de δz para um sis-

tema elástico pouco conectado, Eq.(2.21): $G \sim B\delta z$.

Assumindo que o vidro de esferas duras é marginalmente rígido, como nossos resultados numéricos sugerem, temos:

$$G \sim p^{3/2} \quad (4.3)$$

Os coeficientes de elasticidade do vidro de esferas duras indicam que, quando p é muito grande, o que ocorre quando a fração de ocupação ϕ é próxima à ϕ_c , é mais fácil cisalhar o sistema do que comprimi-lo. Esta propriedade é bastante interessante e está de acordo com a distribuição espacial dos modos vibracionais apresentados na Fig.(3.9). Notemos que, se há uma grande densidade de partículas, elas estão muito próximas umas das outras e o espaço livre para qualquer rearranjo entre elas é muito pequeno. Logo, o custo energético para comprimir este material deve ser enorme, pois as esferas são duras e não existem chances de interpenetração. Ao fazermos um cisalhamento, permitimos movimentos transversais entre as partículas e, como o sistema é desordenado e pouco conectado, elas conseguem se rearranjar. Se observarmos os modos de vibração do sistema, os deslocamentos transversais entre as partículas são comuns e o sistema sofre grandes rearranjos de partículas para grandes valores de pressão.

Neste capítulo, usamos os resultados do capítulo anterior, onde mostramos que um vidro de esferas duras se comporta como um sólido elástico pouco conectado para estudar o sistema. Usamos a teoria de vibrações de sólidos pouco conectados para estudar a estabilidade mecânica que caracteriza a fase vítrea e as propriedades elásticas do sistema. Mostramos que a rigidez que caracteriza a fase vítrea é relacionada a uma propriedade geométrica microscópica *não-local* do sistema: o *número de coordenação* z deve possuir um valor mínimo para cada subsistema de tamanho l^* , onde $l^* \sim \delta z^{-1}$ e portanto diverge à ϕ_c . Nossos dados numéricos sugerem que o vidro de esferas duras é apenas *marginalmente* estável, o que garante a existência de modos de vibração de baixa frequência. Parte dos resultados apresentados neste capítulo estão publicados em (61).

5. Dinâmica das esferas duras e os modos anômalos

No capítulo anterior, estudamos a razão microscópica da rigidez do vidro de esferas duras. Mostramos que a rigidez ocorre porque, para cada subsistema de tamanho $l > l^*$, a coordenação do material é suficiente para sustentar a sua pressão. O sistema é marginalmente estável e isto implica que há modos de vibração de baixa frequência, os modos anômalos. Quando perturbamos o sistema ao longo das direções de um modo de baixa frequência, a força de restauração é muito pequena e portanto é mais fácil fazê-lo ceder nestas direções. Por esta razão, é razoável pensar que estes modos de baixa frequência atuam no processo de relaxação do sistema. Qual seria a influência destes modos de baixa frequência na dinâmica do sistema?

Neste capítulo, investigaremos a dinâmica do sistema de esferas duras durante as fases de líquido super-resfriado e na fase vítrea. Primeiramente mostraremos como identificar as fases da dinâmica e algumas de suas características. Em seguida, estudamos como os modos vibracionais de baixa frequência se comportam durante a relaxação microscópica do sistema e como eles participam da sua relaxação estrutural, tanto na fase vítrea como na fase de líquido super-resfriado. Mostraremos que apenas uma pequena fração de modos são importantes para a relaxação microscópica, os quais são os de menor frequência. No que concerne a relaxação estrutural, quando ela ocorre, o sistema cede na direção de seus modos mais *macios*, ou seja, modos com mais baixas frequências: grande parte da amplitude dos deslocamentos observados podem ser decompostos em uma fração de modos muito pequena. Finalizaremos o capítulo mostrando que as heterogeneidades dinâmicas existentes no sistema de esferas duras podem ser vistas como consequência da heterogeneidade dos modos vibracionais anômalos do sistema. A partir desta observação, prevemos uma escala de comprimento dinâmica que diverge quando o sistema atinge a máxima ocupação ϕ_c , a qual foi recentemente medida computacionalmente (110).

5.1 As fases da dinâmica

Identificamos as fases da dinâmica por meio da função de autocorrelação de densidades das partículas do sistema. A autocorrelação de densidades é uma medida microscópica de quanto as partículas se movem com relação às suas posições iniciais. Relembramos sua definição:

$$C(\vec{q}, t_w + t, t_w) = \langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j(t_w+t) - \vec{R}_j(t_w))} \rangle \quad (5.1)$$

Lembramos que sistemas em equilíbrio não envelhecem e por isto não é importante a informação sobre o tempo de espera t_w para começar a medida; é relevante apenas a diferença $t - t_w$. Assim, a função de autocorrelação de densidades para sistemas em equilíbrio é dada por:

$$F(\vec{q}, t) = \langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j(t) - \vec{R}_j(0))} \rangle, \quad (5.2)$$

onde $\langle \rangle$ significa a média feita sobre todas as partículas, $\vec{R}_j(t)$ é a posição da partícula j no tempo t . Escolhemos a norma do vetor \vec{q} de maneira que a autocorrelação decaia a zero quando, quando, em média, as partículas se movem uma distância da ordem de seu diâmetro σ : $||\vec{q}|| = 2\pi/\sigma$.

Curvas típicas da função de autocorrelação de densidades para diferentes frações de volume ϕ são apresentadas na Fig.(5.1). Na Fig.(5.1-a), cada uma das curvas corresponde a valores de ϕ no intervalo onde o sistema está na fase de líquido super-resfriado, a qual ocorre aproximadamente para $0.77 < \phi < 0.786$. Cada uma delas é resultado de uma média feita sobre vários intervalos de tempo Δt , com $\Delta t > \tau$. Nesta fase, o tempo de relaxação τ , que definimos como $F(\vec{q}, \tau) = 0.3F(\vec{q}, 0)$, é finito. Reconhecemos os diferentes regimes de relaxação descritos descritos na seção 1.1.1: relaxação microscópica, β e α .

Na Fig.(5.1-b), são apresentadas algumas curvas com frações de volume ϕ correspondentes à fase vítrea, a qual ocorre aproximadamente para o intervalo $\phi_0 \approx 0.79 \leq \phi \leq \phi_c \approx 0.84$. Cada uma das curvas representa a correlação de densidades de uma única amostra, sem média em diferentes intervalos de tempo. Ao contrário do que ocorre na fase de líquido super-resfriado, não podemos definir o tempo τ , pois, dentro do intervalo de tempo de simulação, o sistema não atinge a etapa de relaxação α . Logo, sempre medimos o sistema para tempos $t_w < \tau$, o que implica que a função de correlação depende do tempo de espera t_w e que o sistema está fora do equilíbrio. Nas curvas da Fig.(5.1), $t_w = 0$.

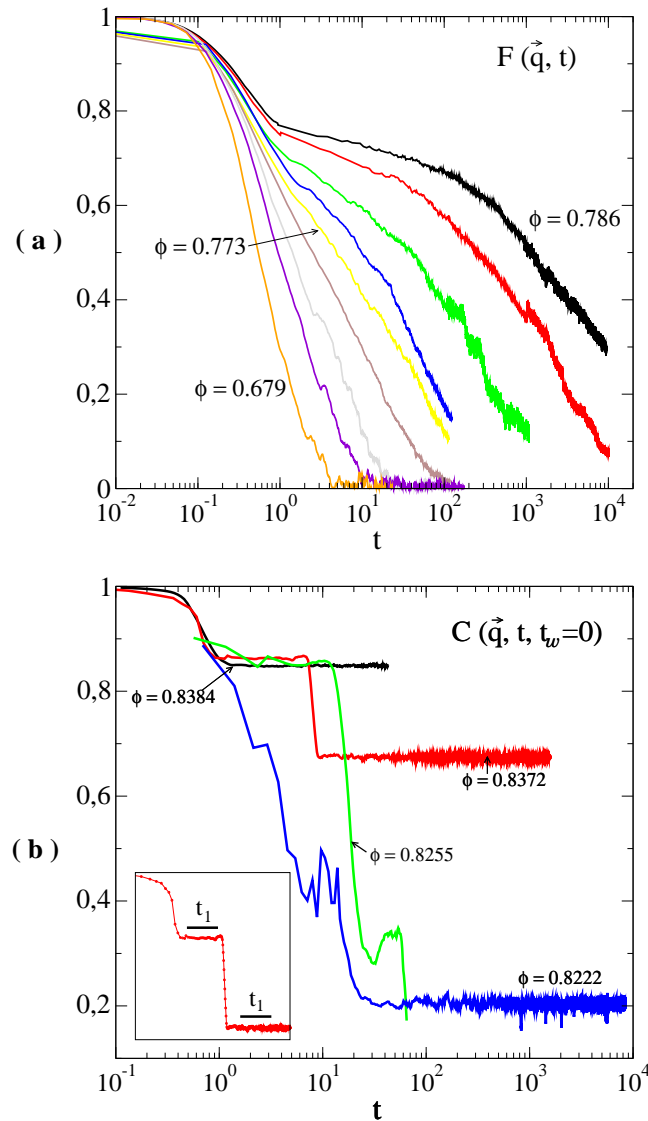


Fig. 5.1: (a) Exemplos da autocorrelação de densidades $F(\vec{q}, t)$ do sistema em equilíbrio. Cada curva é resultado de uma média sobre diversas amostras independentes e foram feitas para sistemas com $N = 64$ partículas. (b) Curvas de autocorrelação de densidades $C(\vec{q}, t, t_w)$ para o sistema na fase vítrea. Cada uma das curvas corresponde a uma medida feita em um único sistema, para os quais consideramos $t_w = 0$. Observamos eventos de relaxação abruptos, chamados terremotos: a correlação decai por uma fração finita quase instantaneamente. Medidas feitas em um sistema com $N = 256$ partículas. No detalhe: amplificação do terremoto correspondente à $\phi = 0.8372$. Os segmentos de linha com tamanhos t_1 são utilizados para definir a posição média das partículas durante um estado metaestável. Em todos os casos, $|\vec{q}| = 2\pi/\sigma$. Como o sistema é isotrópico, \vec{q} pode ter uma direção qualquer, e, com o objetivo de obter uma melhor estatística, fizemos a média sobre 12 direções diferentes.

5.1.1 Estados metaestáveis e terremotos

Observemos o que ocorre, por exemplo, para de $\phi = 0.8372$: a figura exhibe um platô durante um certo tempo, o que implica que as partículas se movem em torno de suas posições, mas não há movimento relativo entre elas. No decorrer do trabalho, faremos referência à esta dinâmica sobre o platô como sendo a dinâmica em torno de um estado metaestável. Num certo momento, a autocorrelação de densidades decai por um valor finito em um intervalo de tempo muito pequeno. Como é uma medida feita sobre a média de todas as partículas, a queda abrupta na medida de autocorrelação indica que diversas partículas se moveram ao mesmo tempo: este evento abrupto é o que chamamos de *terremoto*.

A posição média das partículas num estado metaestável l é representado por $|R^l\rangle \equiv \{\langle \vec{R}_j \rangle_t\}, j = 1 \dots N$, onde $\langle \rangle_t$ indica média temporal sobre um intervalo de tempo t_1 . Este intervalo está representado no detalhe da Fig.(5.1) pelos segmentos de linha e ele deve respeitar as condições definidas no apêndice A. O campo de deslocamento relativo a um terremoto $|\delta R^e\rangle$ entre dois estados metaestáveis sucessivos l e m é então definido como $|\delta R^e\rangle \equiv |R^m\rangle - |R^l\rangle$.

Estes eventos de relaxação abruptos bem como os estados metaestáveis não ocorrem somente na fase vítrea do sistema. Se olharmos para $F(\vec{q}, t)$ do sistema no equilíbrio *sem* fazer média sobre diferentes intervalos de tempo, veremos que o sistema também apresenta platôs interrompidos por quedas abruptas em sua função de correlação, como podemos observar na Fig.(5.2). A definição dos terremotos nesta fase é feita exatamente da mesma maneira que na fase vítrea. Os segmentos de linha relativos à média temporal sobre as posições são representados nesta mesma figura.

Quando olhamos no espaço real estes eventos, tanto na fase vítrea como na fase de líquido super-resfriado, eles correspondem ao movimento de diversas partículas espalhadas por todo o sistema, sendo que na fase vítrea um percentual maior de partículas é envolvido no movimento. Na Fig.(5.3) podemos observar um exemplo de terremoto em cada uma das fases descritas. Estes terremotos foram relatados anteriormente em outros sistemas vítreos: em sistemas coloidais usando-se espalhamento de luz (111) e em líquidos super-resfriados descritos pelo potencial de Lennard-Jones. Neste último caso, quando a temperatura é rapidamente abaixada, conduz-se o sistema à sua fase vítrea e observa-se que estes eventos envolvem algumas dezenas de partículas (112; 113).

A amplitude dos terremotos, $\|\delta R^e\|$, e das flutuações das posições das partículas em torno de um estado metaestável, $\|\delta R\|$, são representadas na Fig.(5.4). Definimos a amplitude das flutuações como sendo a média no tempo t_1 das flutuações instantâneas, $\langle \delta R^{f_{inst}} \rangle$. Formalmente, $|\delta R\rangle = \langle |\delta R^{f_{inst}} \rangle_{t_1}$, com $|\delta R^{f_{inst}}\rangle \equiv \{\vec{R}_j(t) - |R^l\rangle\}, j = 1 \dots N$.

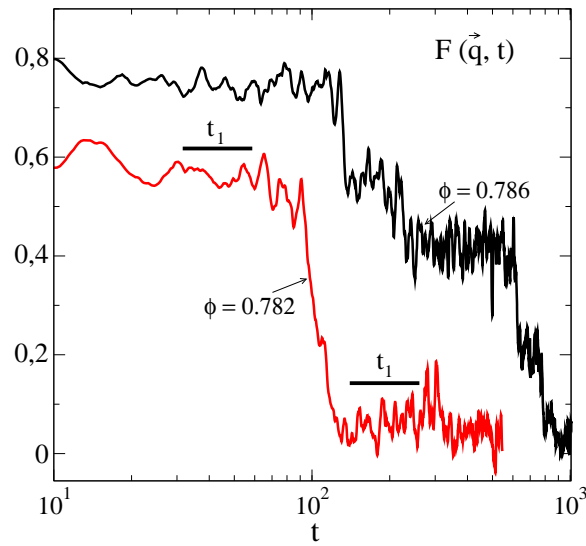


Fig. 5.2: Exemplos de $F(\vec{q}, t)$. Cada curva corresponde a medida feita em uma única amostra, sem fazer média em diferentes intervalos de tempo. Observam-se estados metaestáveis, os quais são interrompidos por quedas abruptas em $F(\vec{q}, t)$. Medida feita em um sistema com $N = 256$ partículas e $|\vec{q}| = 2\pi/\sigma$.

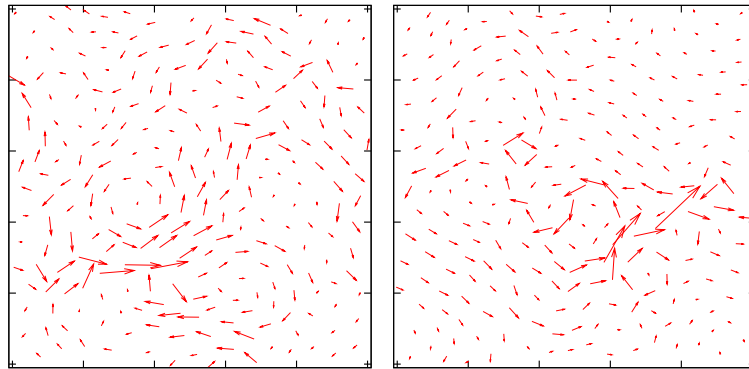


Fig. 5.3: Exemplos de terremotos em um sistema na fase vítrea (à esquerda) e na fase de líquido super-resfriado. Em ambos os casos, as flechas conectam as posições média das partículas em metaestados antes e depois do terremoto. À esquerda, as flechas foram multiplicadas por $4\times$ e à direita por $2\times$. Ambos os sistemas têm $N = 256$ partículas.

Ou seja, em cada tempo, calculamos quanto a posição de cada partícula, $\vec{R}_j(t)$, se desvia da sua posição média durante o intervalo t_1 . Fazemos a média sobre todas as partículas do sistema e sobre o tempo t_1 . Observamos que a amplitude das flutuações em volta de um estado metaestável decresce quando a força de contato média $\langle f \rangle$ aumenta. A lei de escala entre $\|\delta R\|$ e $\langle f \rangle$ é uma das previsões que fazemos usando os nossos resultados numéricos. Voltaremos à este ponto na seção 5.2.2. Com relação à amplitude dos terremotos, observamos que são tipicamente entre 10% e 20% dos diâmetros das partículas e decaem um pouco quando $\langle f \rangle$ aumenta.

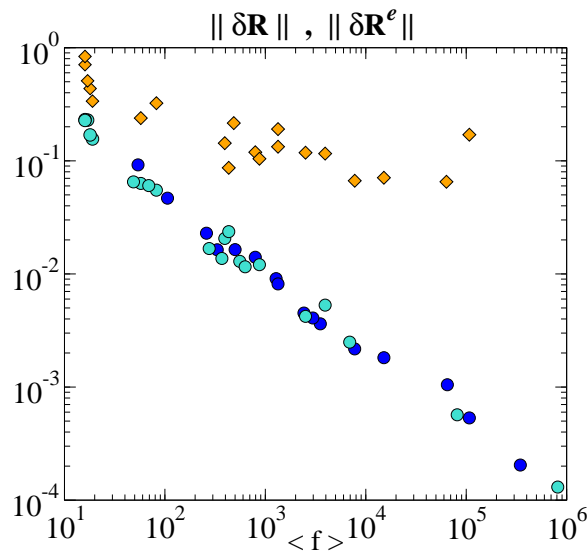


Fig. 5.4: Círculos correspondem à amplitude das flutuações das posições das partículas em torno dos estados metaestáveis, $\|\delta R\|$, e os diamantes são as amplitudes dos terremotos $\|\delta R^e\|$. Esta figura contém medidas feitas em sistemas com $N = 256$ e $N = 1024$ partículas.

Uma das questões fundamentais para compreendermos os mecanismos de relaxação de um material vítreo é compreender a natureza destes eventos abruptos. O que provoca o repentino rearranjo das partículas? O que acontece em nível microscópico com o sistema quando estes terremotos ocorrem? Outro ponto importante é o estudo da relaxação microscópica que ocorre para intervalos de tempos curtos. Para estudar o sistema a esta escala de tempo, analisaremos a dinâmica em torno dos estados metaestáveis.

A partir de agora, estudaremos a relaxação do sistema em diferentes escalas de tempo, comparando a dinâmica real do sistema a seus modos vibracionais.

5.2 Dinâmica microscópica

Para estudar o que ocorre na dinâmica em escalas de tempo que correspondem à relaxação microscópica, estudamos a dinâmica do sistema em torno de seus estados metaestáveis. Dado um estado metaestável l , calculamos a matriz dinâmica do sistema \mathcal{M} , obtemos os modos vibracionais $|\delta R^\alpha\rangle$, e, para cada um deles, calculamos a *função de autocorrelação de amplitude do modo normal* α , $C_\alpha(t)$, como definido abaixo:

$$C_\alpha(t) = \langle \langle \delta R(t + t_\omega) | R^\alpha \rangle \cdot \langle \delta R(t_\omega) | R^\alpha \rangle \rangle_{t_\omega}, \quad (5.3)$$

onde $|\delta R(t + t_\omega)\rangle = |R(t + t_\omega)\rangle - |R^l\rangle$, com $|R^l\rangle$ sendo a posição média das partículas no estado metaestável l , $|R(t + t_\omega)\rangle$ é a posição das partículas no tempo $t + t_\omega$ e $\langle \rangle_{t_\omega}$ indica média em diferentes t_ω . $\langle \delta R(t + t_\omega) | R^\alpha \rangle$ é a projeção do vetor deslocamento $|\delta R(t + t_\omega)\rangle$ no modo normal $|R^\alpha\rangle$ e, analogamente, $\langle \delta R(t_\omega) | R^\alpha \rangle$ é a projeção de $|\delta R(t_\omega)\rangle = |R(t_\omega)\rangle - |R^l\rangle$ em $|R^\alpha\rangle$.

Note que, para um sólido cristalino, a aproximação de que seus átomos oscilam em torno de uma posição de equilíbrio submetidos a um potencial harmônico é bastante razoável no regime de baixas temperaturas. Vimos que, usando esta aproximação, os fônons são bem representados por ondas planas, cuja distribuição obedece à Lei de Debye, o que está em ótimo acordo com os experimentos. Neste caso, os modos de vibração de um cristal exibem um comportamento oscilatório, com amplitudes que decaem quadraticamente com as frequências ω dos modos (ver o exemplo do cristal hexagonal no apêndice B). Para um sólido cristalino, os modos vibracionais não se acoplam, de forma a superposição linear destes modos é válida. Poderíamos imaginar que, assim como muitas características dos materiais amorfos diferem drasticamente daquelas encontradas em cristais, os modos vibracionais de um amorfo se acoplam e este comportamento oscilatório não ocorre. Na seção seguinte veremos que, de forma bastante surpreendente, o comportamento dos modos vibracionais em um vidro e em um líquido super-resfriado de esferas duras durante a relaxação microscópica se assemelha ao comportamento dos modos vibracionais dos materiais cristalinos.

5.2.1 Os modos vibracionais são fracamente acoplados

Curvas típicas de $C_\alpha(t)$ são apresentadas para alguns modos vibracionais α de baixa frequência e alguns valores específicos de $\langle f \rangle$ que correspondem às fases vítrea e de líquido super-resfriado na Fig.(5.5). Mostramos poucos modos, mas o comportamento

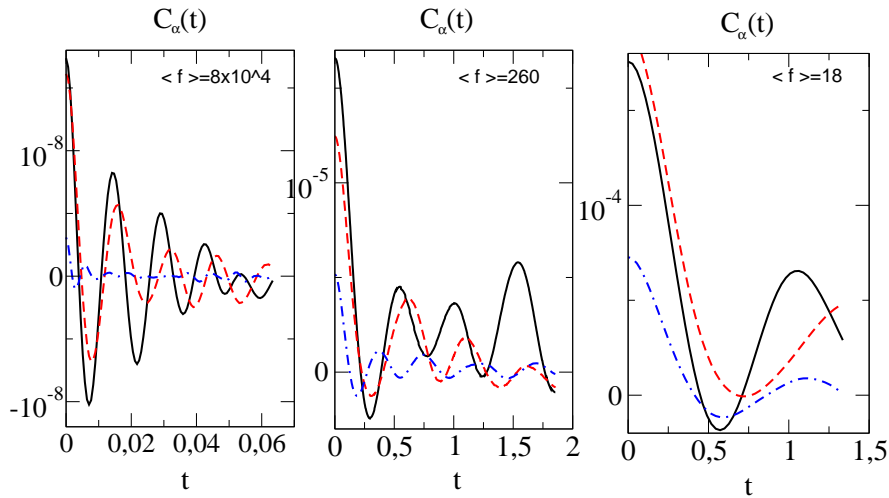


Fig. 5.5: Algumas curvas típicas de $C_\alpha(t)$ para valores de $\langle f \rangle$ que correspondem ao sistema profundamente na fase vítrea até sua fase de líquido super-resfriado. Todos os modos α apresentados têm baixa frequência. Medida feita para sistemas com $N = 256$ partículas.

oscilatório ocorre para praticamente todos os modos vibracionais medidos.

Observando $C_\alpha(t)$ para cada modo, percebemos que a amplitude de oscilação decresce com o tempo, o que ocorre porque há diversos modos coexistindo na dinâmica. Mas o fato de que a oscilação persiste durante todo o intervalo de medida sugere que o acoplamento entre os modos é muito pequeno. Se as não linearidades fossem importantes na dinâmica, a amplitude dos modos vibracionais decairia a zero muito rapidamente. Durante a relaxação microscópica, observamos portanto que a superposição linear dos modos normais é válida.

Podemos definir um tempo de relação $\tau(\omega)$ característico de cada modo $|R_\alpha\rangle$. Definimos $\tau(\omega)$ como o tempo que leva para que a correlação de um modo de frequência ω decaia a 0.9* de sua correlação inicial e os representamos como função da frequência ω dos modos, Fig.(5.6-a). Observamos ainda que os modos de mais baixa frequência possuem componente maior na dinâmica do que os modos com frequências maiores. Para medir a amplitude de cada modo na dinâmica, medimos valor da correlação temporal dos modos no tempo inicial $C_\alpha(t = 0) = A_\alpha^2$ como função de sua frequência, Fig.(5.6-b). Nossos

* Outras definições foram testadas. Por exemplo usamos como critério o tempo necessário para que o modo atinja a primeira vez o seu valor mínimo e também o tempo necessário para que $C_\alpha(t)$ atinja diferentes valores, como 0.8 e 0.6. O resultado $\tau(\omega) \sim 1/\omega$ se reproduz independente do critério.

dados numéricos são coerentes com as relações $A_\alpha^2 \sim 1/\omega^2$ e $\tau_\omega \sim 1/\omega$ durante toda a fase vítrea.

Poderíamos ainda imaginar que as não-linearidades da dinâmica se tornariam importantes à medida em que nos aproximamos da transição vítrea, $\langle f \rangle \approx 20$, mas de fato não é isto o que ocorre: as mesmas relações são válidas também da na fase de líquido super-resfriado, como mostram as figuras da direita em Fig.(5.6).

Os resultados encontrados para a dinâmica dos modos de vibração podem ser resumidos em três principais pontos:

- A oscilação dos modos decai lentamente, o que indica que as não linearidades são pequenas. Vale, portanto, a superposição linear dos modos vibracionais.
- o tempo de relaxação de cada modo vibracional é inversamente proporcional à sua frequência: $\tau(\omega_\alpha) \sim 1/\omega_\alpha$ e
- A amplitude dos modos vibracionais decai muito rapidamente com sua frequência, $A_\alpha^2 \sim 1/\omega^2$, implicando que a contribuição dos modos decresce muito rápido quando suas frequências aumentam. Logo, apenas uma pequena fração de modos é importante para a relaxação microscópica.

No que segue, vamos utilizar os resultados encontrados nesta seção para explicar a relação entre o deslocamento quadrático médio das partículas em torno de um estado metaestável, $\langle \delta R^2 \rangle$ e a força de contato média $\langle f \rangle$ que caracteriza tal estado. Mostraremos que o fato de o sistema relaxar ao longo dos modos anômalos explica a acentuada amplitude de flutuação $\langle \delta R^2 \rangle$ com relação ao observado em cristais (114; 82; 115).

5.2.2 Deslocamento quadrático médio $\langle \delta R^2 \rangle$

Uma característica marcante de materiais vítreos é a grande flutuação na posição das partículas em torno de suas posições de equilíbrio. Em cristais, observa-se que o deslocamento quadrático médio das partículas tem uma dependência linear com a temperatura, o que é compreendido pela suposição de que as partículas oscilam em torno de suas posições de equilíbrio submetidas a um potencial harmônico (26). Em vidros, a dependência de $\langle \delta R^2 \rangle$ com T é mais acentuada que a relação linear, fenômeno que está relacionado à anomalia no *fator de Debye-Waller* (114; 82; 116; 115; 117; 118; 34). Nesta seção, mostraremos que esta anomalia também ocorre no vidro de esferas duras e que a suposição de que o sistema relaxa ao longo dos modos anômalos nos permite compreendê-la.

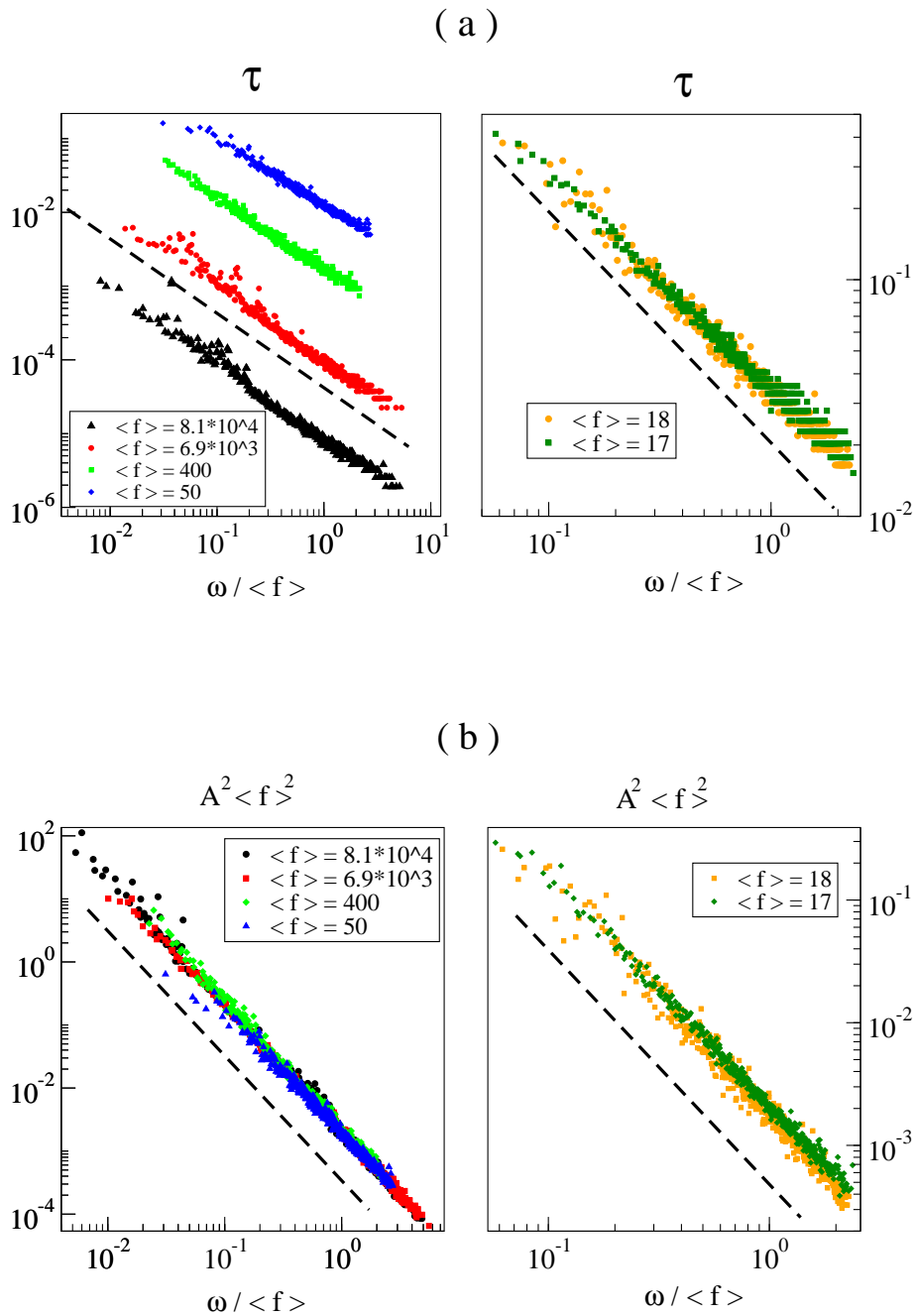


Fig. 5.6: Em cima: Amplitude quadrática inicial A_α^2 vs $\omega / \langle f \rangle$ para diversos estados metaestáveis com forças de contato médias $\langle f \rangle$ indicadas na legenda. A linha pontilhada corresponde à função $1/\omega^2$. Embaixo: Tempo de relaxação característico $\tau(\omega)$ vs $\omega / \langle f \rangle$ para os mesmos estados metaestáveis da figura anterior. A linha pontilhada corresponde à função $1/\omega$. Nas figuras da esquerda, $\langle f \rangle$ correspondem a estados metaestáveis na fase vítrea e, à direita, os valores de $\langle f \rangle$ são correspondentes aos estados metaestáveis existentes na fase de líquido super-resfriado. Curvas calculadas para um sistema com $N = 256$ partículas.

A posição da partícula i , \vec{R}_i , pode ser escrita como a superposição linear dos modos vibracionais do sistema:

$$\vec{R}_i = \sum_{\omega_j} A_{\omega_j} \cos(\omega_j t + \phi) \vec{R}_i(\omega_j), \quad (5.4)$$

onde ω_j é a frequência do modo normal, ϕ é uma fase qualquer e $\vec{R}_i(\omega_j)$ é a componente de posição da partícula no módulo de frequência ω_j . Se calcularmos o desvio quadrático médio desta posição, $\langle \vec{R}_i^2 \rangle$, supondo que as amplitudes A_{ω_j} são não acopladas, temos:

$$\langle \vec{R}_i^2 \rangle \sim \sum_{\omega_j} \langle A_{\omega_j}^2 \rangle \langle \vec{R}_i(\omega_j)^2 \rangle \quad (5.5)$$

Vimos na seção anterior que $A^2 \sim 1/\omega_j^2$. Dado que os modos vibracionais são estendidos dos pelo sistema, é razoável supor que a componente do movimento da partícula i no modo de frequência ω_j seja homoganeamente distribuída ao longo do volume V do sistema: $\langle \vec{R}_i(\omega_j)^2 \rangle \sim 1/V$. Com isto, escrevemos $\langle \vec{R}_i^2 \rangle$ como:

$$\langle \vec{R}_i^2 \rangle \sim \int_0 \frac{N(\omega_j)}{\omega_j^2} \frac{1}{V} d\omega_j \sim \int_0 \frac{D(\omega_j)}{\omega_j^2} d\omega_j \geq \int_{\omega^*} \frac{D(\omega_j)}{\omega_j^2} d\omega_j, \quad (5.6)$$

com $N(\omega_j)$ sendo o número de modos com frequência ω_j e $N(\omega_j)/V = D(\omega_j)$. A última desigualdade da expressão acima parte do seguinte argumento. Vimos que os modos de mais baixa frequência são os que mais contribuem para a relaxação microscópica. Logo, os modos com $\omega < \omega^*$ têm também contribuição significativa para $\langle \vec{R}_i^2 \rangle$, mas como $\omega = 0$ resulta em uma divergência na integral, calculamos a lei de escala do deslocamento quadrático médio sem somá-los diretamente na expressão matemática. Portanto, sabemos que $\langle \vec{R}_i^2 \rangle$ vale *pelo menos* dado pelo termo à direita na expressão 5.6.

Sabemos, da teoria de vibrações de sólidos pouco conectados, que $D(\omega)$ para um sistema com baixo número de coordenação não depende de ω como em cristais, mas tem um valor típico de $1/\sqrt{k}$ para $\omega \geq \omega^*$. Vimos que, para as esferas duras, $k \sim \langle f \rangle^2$ e $\omega^* \sim \langle f \rangle^{1/2}$. Assim, a Eq.(5.6) pode ser escrita:

$$\langle \vec{R}_i^2 \rangle \geq \frac{D(\omega^*)}{\omega^*} \sim \langle f \rangle^{-3/2} \sim (\phi_c - \phi)^{3/2}. \quad (5.7)$$

A lei de escala (5.7) está em excelente acordo com os nossos dados numéricos, Fig.(5.7). Note que, se supuzemos que os modos de mais baixa frequência são ondas planas, sua

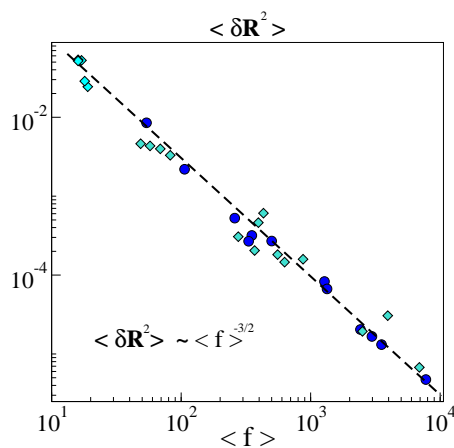


Fig. 5.7: Flutuação na posição média das partículas, $\langle \vec{R}_i^2 \rangle$, para cada estado metaestável caracterizado por $\langle f \rangle$. A linha pontilhada é o ajuste da expressão 5.7 e se mostra em excelente acordo com nossos dados numéricos.

distribuição obedece à lei de Debye: $D(\omega) \sim \omega$, onde a constante de proporcionalidade pode ser calculada usando que a integral sobre todos os modos vale $2N$. Isto resulta em um fator que depende de $\langle f \rangle^{-2}$. Assim, o resultado de (5.6) é $\langle \vec{R}_i^2 \rangle \sim \langle f \rangle^{-2}$ (há uma correção de $\log V$ para o sistema em duas dimensões). Salientamos que $\langle \vec{R}_i^2 \rangle \sim \langle f \rangle^{-3/2} \gg \langle f \rangle^{-2}$, o que implica que, ao relaxar ao longo dos modos anômalos, as partículas podem se deslocar mais do que se deslocariam caso as oscilações de baixa frequência fossem ondas planas. Em outras palavras, as partículas conseguem se mover mais na fase vítrea do que elas se moveriam no estado cristalino. Este resultado significa portanto que esta anomalia no fator de Debye-Waller, que caracteriza as flutuações das partículas em torno de suas posições médias, pode ser compreendida em termos dos modos anômalos.

5.3 Modos anômalos e relaxação estrutural

Nesta seção, estudaremos os eventos de relaxação estrutural que ocorrem no sistema ao longo da sua fase vítrea e de líquido super-resfriado. Na seção (5.1), mostramos que ocorrem terremotos e que eles correspondem ao rearranjo de várias partículas ao mesmo tempo. Destacamos que, para compreender os mecanismos de relaxação de um material vítreo, precisamos entender a natureza e as causas destes eventos abruptos. Neste momento, tentaremos compreendê-los e interpretá-los comparando-os aos modos vibracionais do sistema.

A idéia, em linhas gerais, é calcular a matriz dinâmica \mathcal{M} durante os estados metaestáveis existentes *antes* de cada terremoto. Durante estes estados é possível definir

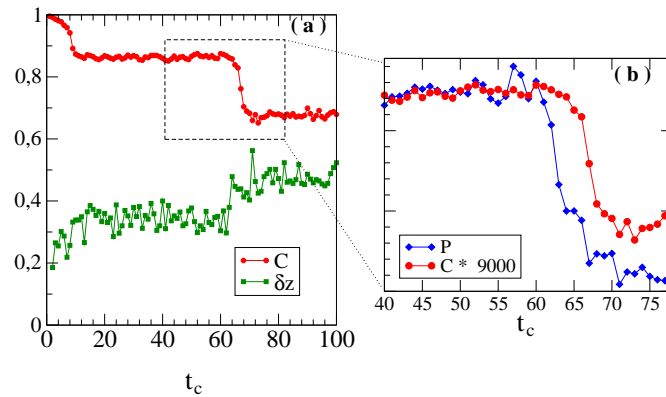


Fig. 5.8: Exemplo de $C(\vec{q}, t)$, pressão p e coordenação z para um sistema à $\phi = 0.8372$ e $N = 256$. Observamos que z aumenta –(a)– quando o terremoto ocorre e que a pressão diminui –(b). A figura (b) é uma amplificação do intervalo de tempo onde ocorre o terremoto. $C(\vec{q}, t)$ foi reescalada de tal maneira que seu platô coincide com o platô da medida de p . O eixo x é expresso em termos de tempos computacionais. Nesta figura, $1t_c$ indica 1000 passos computacionais.

uma rede de contatos e a posição média das partículas, conforme definimos na seção 3.3. Assim, ao diagonalizar \mathcal{M} , temos os modos normais $|\delta R^\alpha\rangle$ do sistema para compará-los aos vetores deslocamentos correspondentes aos terremotos.

5.3.1 Fase vítrea: dinâmica intermitente

A cada vez que ocorre um terremoto, a pressão do sistema decai por uma certa quantidade e a coordenação aumenta, como mostra a Fig.(5.8). Um fato notável é que a diminuição de pressão e o aumento de coordenação ocorre de tal maneira que o sistema mantém sua condição de rigidez marginal, conforme a Fig.(4.2) apresentada no capítulo anterior sugere. Portanto, ao longo de todo o regime de envelhecimento do sistema, estão presentes modos normais de baixa frequência e são estes modos que mais contribuirão para a relaxação estrutural do sistema, conforme mostraremos nesta seção.

Começamos por explorar o exemplo de terremoto apresentado na Fig.(5.3), modo à esquerda. Calculamos os modos vibracionais $|\delta R^\alpha\rangle$ durante o estado metaestável que antecede o evento de relaxação e definimos o campo de deslocamento deste terremoto, $|\delta R^e\rangle$. Projetamos $|\delta R^e\rangle$ nos modos de vibração e calculamos $c_\alpha = \langle \delta R^e | \delta R^\alpha \rangle / \langle \delta R^e | \delta R^e \rangle$,

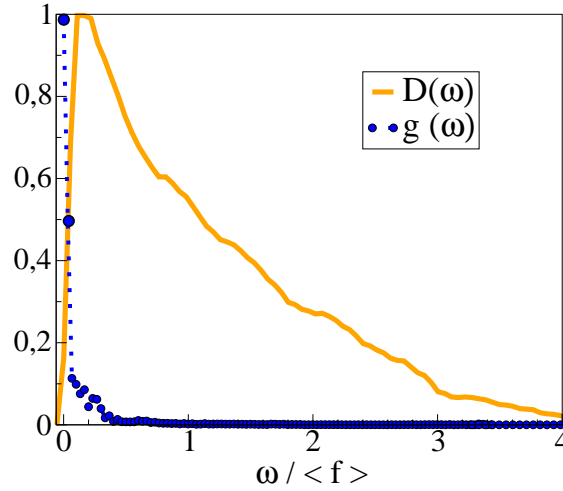


Fig. 5.9: $D(\omega)$ calculada no estado metaestável anterior ao terremoto da Fig.(5.3) vs. $\omega/\langle f \rangle$, a frequência angular rescalada por $\langle f \rangle$. Curva pontilhada: $g(\omega)$ vs. $\omega/\langle f \rangle$.

onde $\langle \delta R^e | \delta R^\alpha \rangle \equiv \sum_i \delta \vec{R}_i^e \cdot \delta \vec{R}_i^\alpha$. Os coeficientes c_α satisfazem $\sum_\alpha c_\alpha^2 = 1$ já que os modos normais formam uma base unitária.

Para verificar como a contribuição dos modos depende de sua frequência neste evento, definimos $g(\omega) = \langle c_\alpha^2 \rangle_\omega$, onde a média é feita sobre todos os α de tal forma que $\omega^\alpha \in [\omega, \omega + d\omega]$. A Fig.(5.9) apresenta $D(\omega)$ calculado no estado metaestável que antecede o terremoto e a medida $g(\omega)$ superpostas, mostrando claramente que a contribuição dos modos decresce muito rapidamente com a sua frequência. Isto significa que, ao relaxar, o sistema cede ao longo das direções mais macias da paisagem de energia livre.

Para tornar esta observação sistemática, introduzimos um índice i que classifica os coeficientes c_α por ordem decrescente: $c_1 > c_2 \dots > c_{2N}$. E então definimos:

$$F(k) \equiv \sum_{i=1}^k c_i^2. \quad (5.8)$$

$F(k)$ indica qual a fração do deslocamento total está contida nos k modos que mais contribuem. Se $F(k) = 1 \forall k$ então apenas um modo contribui. Se $F(k) = k/2N$ significa que todos os modos contribuem igualmente. Então definimos $k_{1/2}$ como sendo o número mínimo de modos necessários para reconstituir 50% dos deslocamentos. Ou seja: o menor k para o qual $F(k) > 1/2$. A Fig.(5.10) mostra $F(k)$ para 6 terremotos e $F_{1/2} \equiv k_{1/2}/(2N)$

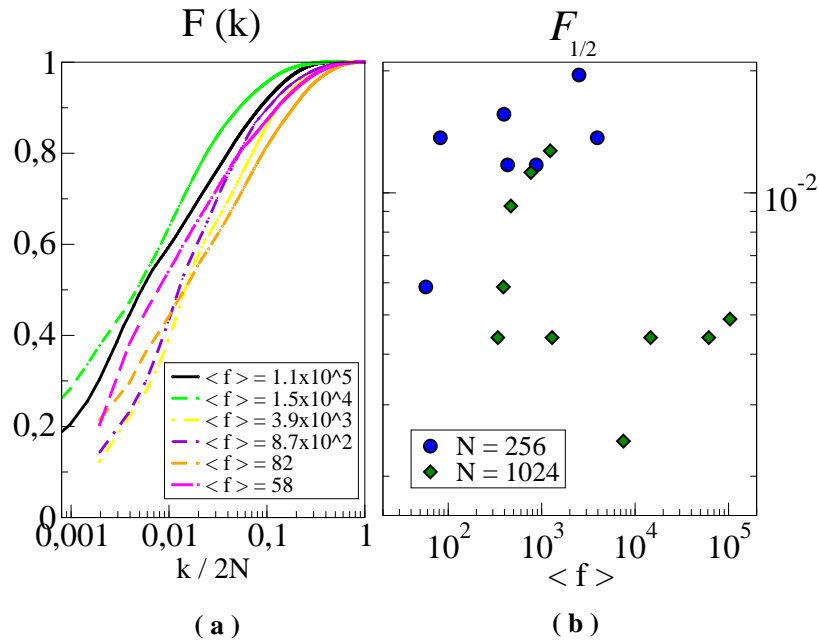


Fig. 5.10: (a): Exemplos de $F(k)$ vs. $k/2N$ para sistemas com diferentes forças de contato médias $\langle f \rangle$, as quais foram medidas durante o estado metaestável anterior ao terremoto. (b): $F_{1/2}$ vs. $\langle f \rangle$ para $N = 256$ (círculos) e $N = 1024$ (diamantes) partículas. Note a escala no eixo y : $F_{1/2}$ é sempre menor do que 2% durante toda a fase vítrea.

para os 17 terremotos estudados na fase vítrea. A Fig.(5.10-b) apresenta um resultado muito interessante: $F_{1/2} < 2\%$ para todos os eventos estudados durante toda a fase vítrea. Ou seja, sistematicamente, quando o sistema relaxa, apenas uma pequena fração de modos vibracionais contribui para o evento.

A Fig.(5.11) apresenta a média de $g(\omega)$ sobre os 10 terremotos medidos no sistema de $N = 1024$ partículas durante a fase vítrea. Ela nos permite inferir que: (i) os modos de baixa frequência são os que mais contribuem e (ii) a contribuição decai rapidamente quando a frequência aumenta. Podemos portanto concluir que o sistema sistematicamente escolhe as direções mais macias da energia livre quando sofre um evento de relaxação estrutural.

A parte de cima da Fig.(5.12) apresenta 3 exemplos de terremotos e a parte de baixo o campo vetorial de deslocamento resultante da composição de 1% dos modos que mais contribuem para cada um destes terremotos. Dentro de cada figura, mostramos o valor da força de contato média $\langle f \rangle$, a qual é medida no estado metaestável anterior ao terremoto. Todos os campos de deslocamento real, $\|\delta R^e\|$, são estendidos pelo sistema e se projetam em poucos modos vibracionais: apenas 1% dos modos vibracionais, os quais são de mais

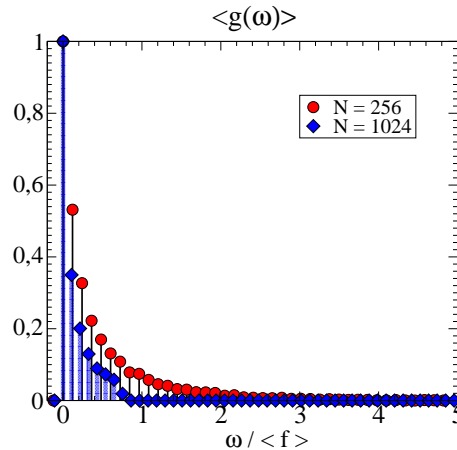


Fig. 5.11: Média de $g(\omega)$ sobre 10 terremotos definidos para diferentes valores de $\langle f \rangle$ correspondentes à fase vítrea. A figura mostra claramente que a contribuição dos modos para os eventos de relaxação estruturais decai rapidamente com a frequência dos modos durante a fase vítrea.

baixa frequência do sistema, reproduzem quase todo o deslocamento relativo ao terremoto.

5.3.2 Líquido super-resfriado: relaxação α

A análise feita na fase vítrea da dinâmica é estendida para estudarmos o líquido super-resfriado. Conforme mostramos na seção (5.1), equilibramos o sistema para frações de volume correspondentes à aproximadamente $0.77 \leq \phi \leq 0.786$. Vimos que, se analisarmos a função de autocorrelação para cada amostra em separado, os eventos abruptos e os estados metaestáveis são observados. Estes eventos abruptos e coletivos foram descritos anteriormente (113; 119), indicando que a dinâmica é intermitente a escalas de tempo $t > \tau$, ou seja, para tempos correspondentes à relaxação α . Para estudá-los, utilizamos exatamente o mesmo procedimento recém-descrito: calculamos os modos vibracionais durante os estados metaestáveis[†] que antecedem os terremotos e então projetamos o vetor deslocamento relativo ao terremoto nos modos vibracionais do sistema.

Recentes simulações (120) sugerem que, próximo à transição vítrea, os eventos de relaxação correspondem a rearranjos de 30-50 partículas aproximadamente. Para analisar tais eventos, começamos estudando sistemas com $N = 64$ partículas. Num segundo momento, faremos uma análise dos efeitos de tamanho finito sobre nossos resultados.

[†] Lembramos que precisamos fazer uma média temporal nas posições das partículas sobre um intervalo de tempo t_1 para definir a matriz dinâmica \mathcal{M} . Este t_1 deve ser muito menor do que τ , condição que fica claramente mais difícil de ser respeitada quando ϕ diminui na fase de líquido super-resfriado. No apêndice A mostraremos que os resultados discutidos nesta seção não se alteram frente à variação de t_1 .

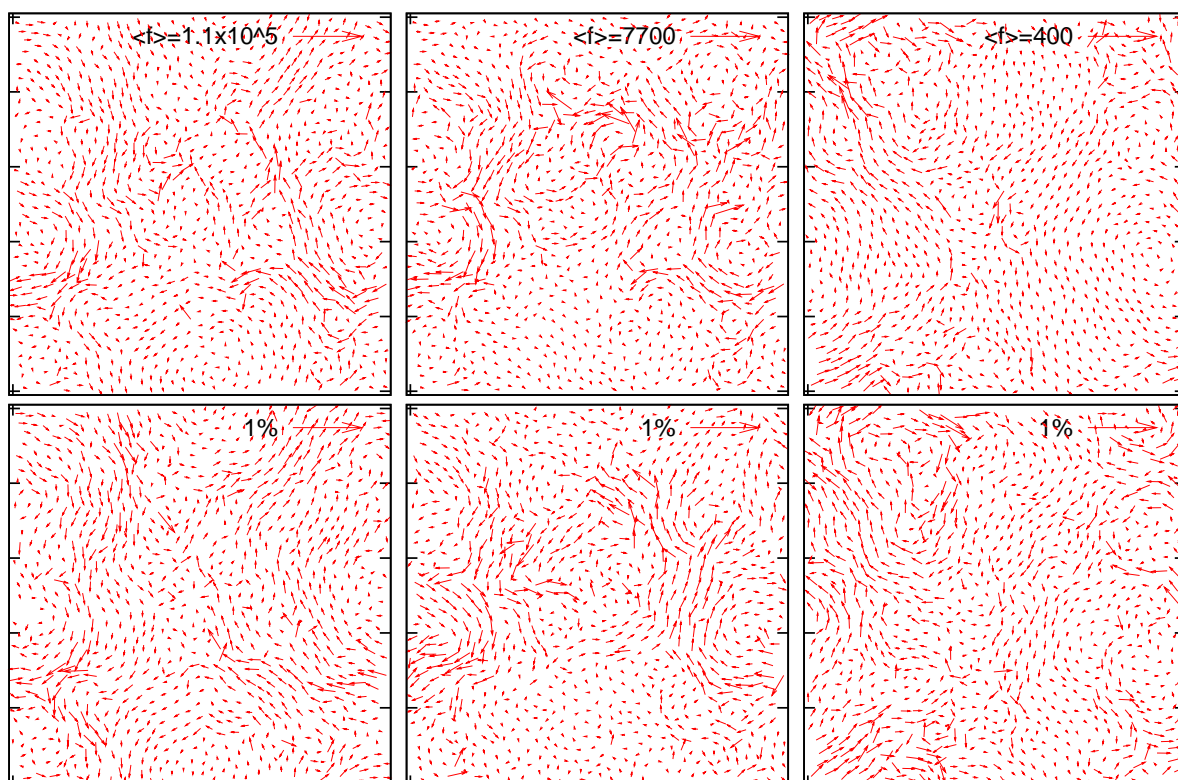


Fig. 5.12: Parte de cima: exemplos de terremotos durante a fase vítrea. O valor de $\langle f \rangle$ na legenda de cada figura é calculado no estado metaestável anterior ao terremoto. As flechas foram multiplicadas por 4 em todos os casos. Parte de baixo: Vetores de deslocamento resultantes da composição de 1% dos modos vibracionais que mais contribuem para a dinâmica. Todos os exemplos correspondem a um sistema com $N = 1024$ partículas.

Para este tamanho de sistema, estudamos 5 frações de ocupação ϕ e, para cada ϕ , definimos 7 terremotos e medimos $F(k)$ e $F_{1/2}$ de cada um dos eventos. A média de $F_{1/2}$ sobre todos os terremotos são apresentadas em função de ϕ na Fig.(5.13-a). Encontramos $\langle F_{1/2} \rangle \leq 4\%$ para todos os ϕ estudados, implicando que também nesta fase de líquido super-resfriado apenas uma pequena fração de modos de baixa frequência contribui para os eventos de relaxação. Uma observação interessante é que esta fração decai à medida em que ϕ aumenta, sugerindo que o número de direções ao longo das quais o sistema pode ceder ao relaxar diminui quando ele se aproxima da transição vítrea. Note que, para o maior ϕ equilibrado, $\phi \approx 0.786$, $\langle F_{1/2} \rangle \leq 2\%$. Isto implica que os eventos de relaxação próximos à fase vítrea, os quais são completamente coletivos e envolvem quase todas as partículas do sistema, se projetam basicamente em um ou dois modos vibracionais. Um exemplo pode ser visto na Fig.(5.14-a), onde mostramos à esquerda o terremoto e à direita o modo vibracional que mais contribui a este evento. É importante salientar que este modo é também o de mais baixa frequência do sistema.

Voltemos agora a nossa atenção a um sistema de tamanho $N = 256$ para discutir a validade dos nossos resultados. Para testar os efeitos de tamanho finito, estudamos 12 eventos de relaxação para cada um dos 5 valores de ϕ analisados para sistemas com $N = 256$. Novamente, para cada um destes eventos, medimos $F(k)$ e $F_{1/2}$ e apresentamos os nossos resultados de $\langle F_{1/2} \rangle$ em função de ϕ na Fig.(5.13-a). Observa-se que o resultado qualitativo é o mesmo, embora o sistema maior apresente um aumento de 0.5% na medida de $\langle F_{1/2} \rangle$ com relação ao sistema com $N = 64$ partículas. No entanto, relata-se na literatura que a transição vítrea ocorre antes para sistemas menores (121; 122; 123). Este é também o caso do sistema de esferas duras, como podemos ver no detalhe da Fig.(5.13-b). Para analisar o valor $\langle F_{1/2} \rangle$ com relação à proximidade da transição vítrea em diferentes tamanhos de sistema, graficamos $\langle F_{1/2} \rangle$ em função de ϕ , Fig.(5.13-b). Observamos que a fração $\langle F_{1/2} \rangle$ é sistemática e levemente menor para o sistema de $N = 256$ partículas.

A Fig.(5.14-b) mostra 3 eventos de relaxação para sistemas com $N = 256$. Esta figura compara os eventos reais (na parte de cima) com os modos vibracionais que mais contribuem para eles. Comparando os eventos de relaxação em (a) e (b) desta figura, observa-se que, para o sistema com $N = 64$ partículas, praticamente todas as partículas se movem quando o sistema relaxa. No caso do sistema com $N = 256$ partículas, uma parte delas permanecem imóvel durante o evento de relaxação, sugerindo a existência de um comprimento característico que não depende do tamanho do sistema. É interessante observar que, mesmo no caso onde as regiões de rearranjo das partículas não varrem o sistema inteiro, o número de modos vibracionais que contribuem para o evento é muito pequeno. Isto indica que, mesmo quando os eventos de relaxação ocorrem em regiões que

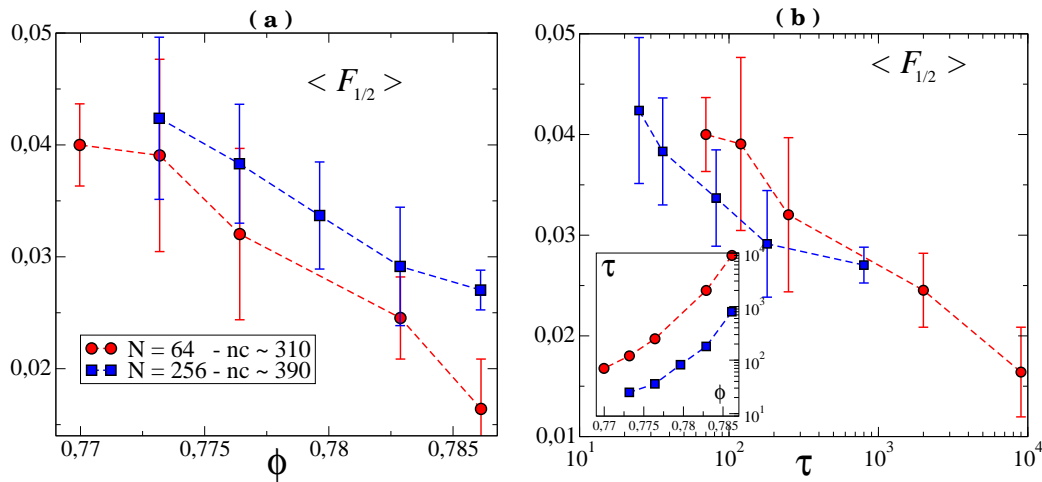


Fig. 5.13: (a): $\langle F_{1/2} \rangle$ vs ϕ . O número médio de colisões por partícula, $nc \approx 2t_1/N$ é aproximadamente o mesmo para os dois casos. (b): $\langle F_{1/2} \rangle$ vs τ . No detalhe: tempo de relaxação τ vs ϕ . Em todos os casos, o sistema com $N = 64$ partículas é representado por círculos e $N = 256$ por quadrados.

estão imersas em um sistema onde todas as demais partículas estão praticamente imóveis, estes eventos também se projetam sobre modos vibracionais de baixa frequência.

Com base nestas medidas, verificamos que os eventos de relaxação estruturais do sistema também na fase de líquido super-resfriado ocorrem de maneira a buscar as direções mais macias da energia livre e o número destas direções *diminui* quando o tempo de relaxação aumenta, ou seja, quando a transição vítrea se aproxima.

5.4 Heterogeneidades dinâmicas: consequência

“natural” da heterogeneidade dos modos anômalos

Uma das características mais distintivas dos líquidos super-resfriados é que sua dinâmica é heterogênea no espaço (2; 19; 33). Isto significa que a dinâmica do material pode ser algumas ordens de magnitude mais rápida em uma parte da amostra do que em outras. Este aspecto da relaxação estrutural destes materiais tem sido muito estudado principalmente porque a origem destas heterogeneidades pode estar intimamente ligada à origem da redução da dinâmica próximo à transição vítrea. Especula-se que a dinâmica fique cada vez mais lenta porque há um comprimento de correlação dinâmico que cresce próximo à transição, o que obrigaria um número cada vez maior de partículas a relaxar simultaneamente. Nesta seção argumentaremos que a explicação para as heterogeneidades dinâmicas presentes no sistema de esferas duras surgem como uma consequência natural

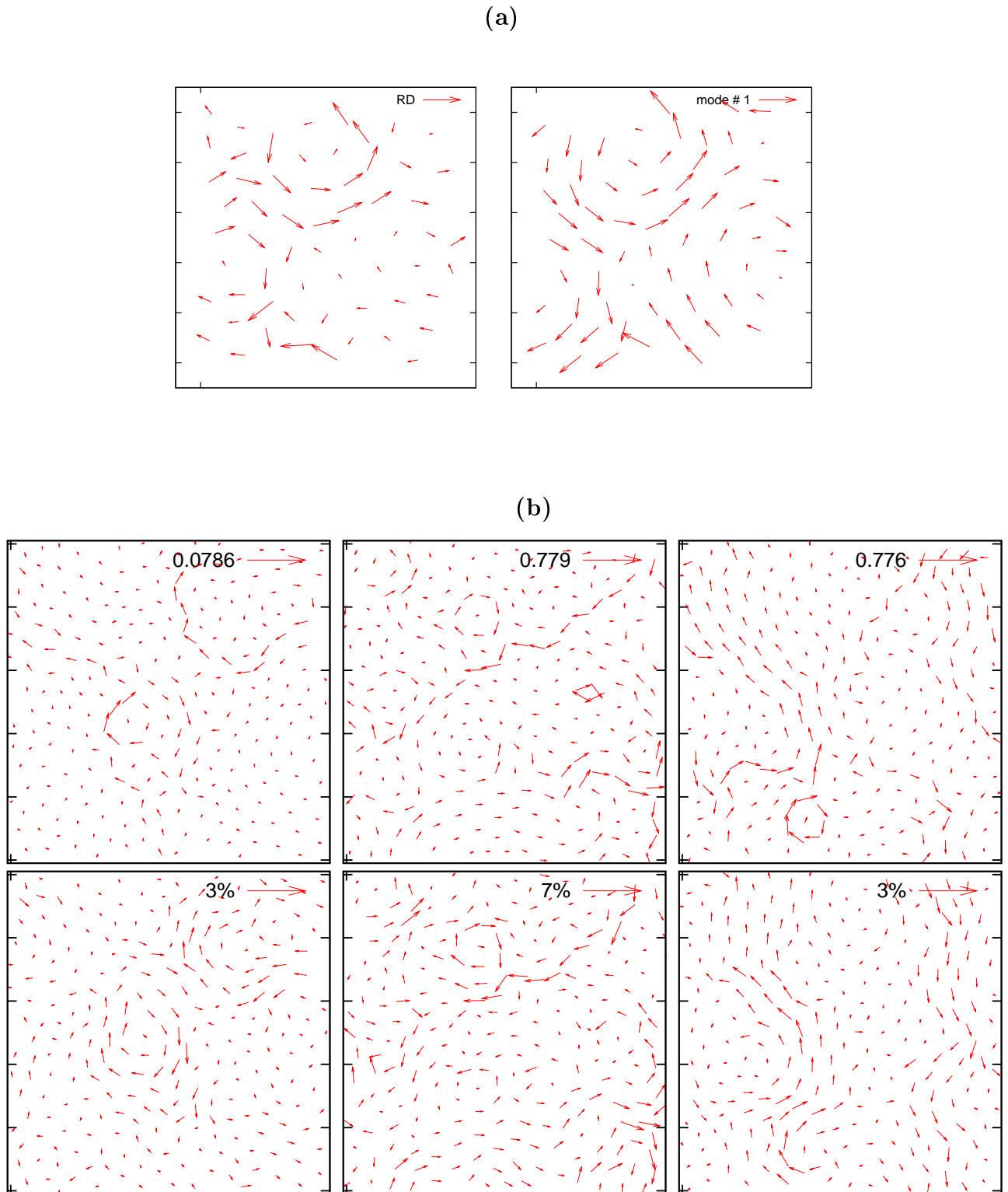


Fig. 5.14: (a) À direita um exemplo de terremoto para um sistema na fase de líquido super-resfriado e com $N = 64$ partículas. As partículas de maior mobilidade percorrem o sistema todo. À esquerda, o modo vibracional que mais contribui para o evento à direita. Este é também o modo de mais baixa frequência do sistema. (b) Três exemplos de terremotos durante a fase o super-resfriado para sistemas com $N = 256$ partículas. Na parte de cima mostramos os eventos reais – e o valor de ϕ em cada caso – e na parte de baixo os 1% dos modos que mais contribuem para os respectivos eventos de relaxação. Note que há regiões onde as partículas se movem mais que em outras e que há a formação de movimentos do tipo corda e alguns redemoinhos.

da estrutura espacial dos modos vibracionais de mais baixa frequência do sistema, o que nos permite prever uma escala de comprimento de correlação dinâmico que diverge à $\phi = \phi_c$.

Neste capítulo, mostramos quantitativamente que os eventos de relaxação estruturais do sistema se projetam sobre um número muito pequeno de modos vibracionais. Provamos que estes modos são os de baixa frequência e que portanto os movimentos reais do sistema são muito próximos a seus modos vibracionais mais macios. Lembramos que os modos vibracionais de baixa frequência representam as direções de fragilidade do sistema (29; 92), pois a força de restauração é muito pequena quando há um deslocamento ao longo destes modos, de forma que as flutuações que existem no sistema fazem com que as partículas se desloquem mais facilmente ao longo destas direções. Agora, se analisarmos espacialmente os modos vibracionais de baixa frequência, como nos exemplos da Fig.(3.9), perceberemos que eles são completamente heterogêneos: há regiões onde as partículas se movem bastante e há outras onde as partículas permanecem praticamente imóveis[‡]. Em resumo: dado que as direções de fragilidade do sistema são heterogeneamente distribuídas no espaço, é natural que a relaxação estrutural do sistema ocorra desta maneira heterogênea. Logo, a dinâmica é heterogênea porque os modos mais macios do sistema o são.

5.4.1 Escala de comprimento dinâmico e modos anômalos

Note que parte do nosso argumento é que os modos vibracionais de baixa frequência são heterogêneos e que isto pode ser verificado *qualitativamente* pelas figuras. No entanto, a teoria de vibrações de sólidos pouco conectados mostra que os modos de vibração em excesso existentes em sólidos pouco conectados são modos anômalos. Tais modos foram teoricamente caracterizados, (28; 27; 29) e apresentados no capítulo 2, mostrando-se que eles têm uma escala de comprimento característico l^* que cresce quando δz diminui, $l^* \sim \delta z^{-1}$, e portanto diverge quando $\phi \rightarrow \phi_c$. Logo, a observação de que os modos mais macios dominam a relaxação sustenta a existência de um tamanho característico l^* das regiões de rearranjo das partículas durante o processo de relaxação do sistema. De acordo com a nossa verificação de que o sistema vive no limite de rigidez, $\delta z \sim p^{-1/2}$, prevemos que estas regiões de escala cooperativa devem ser tanto maiores quando maior for a pressão no sistema: $l^* \sim p^{1/2} \sim (\phi_c - \phi)^{-1/2}$. Isto nos indica que, quanto mais imerso o sistema estiver na fase vítrea, maior é a escala de cooperação entre as partículas. Uma consequência direta é que, para que o sistema relaxe, um maior número de partículas deve simultaneamente se rearranjar, o que claramente deixa a dinâmica mais lenta.

[‡] É interessante comparar os modos vibracionais de baixa frequência do sistema amorfo com os modos normais de um cristal no apêndice B).

Um trabalho recente de Olsson e Teitel (110) mede numericamente uma escala de comprimento l^* em sistemas à temperatura nula. Eles aplicam cisalhamento a um sistema de esferas macias para frações de volume em torno da transição de *jamming* e medem uma escala de comprimento de coorelação $l^* \sim (\phi_c - \phi)^{-\nu}$, onde o expoente vale $\nu = 0.6 \pm 0.1$, o que está em excelente acordo com a nossa predição.

No sistema de esferas duras, embora ainda não tenhamos quantificado esta escala de cooperação l^* , as imagens espaciais dos modos vibracionais de baixa frequência e dos eventos de relaxação reais sugerem a existência de uma região de rearranjo em acordo com a nossa predição, além de estarem também em acordo com a literatura:

- A Fig.(3.9) apresenta 12 modos vibracionais de baixa frequência para um sistema com $N = 256$ partículas. Os valores de $\langle f \rangle$ são tais que percorrem desde valores profundos na fase vítrea até valores correspondentes ao líquido super-resfriado. Notamos que, à medida em que $\langle f \rangle$ diminui em direção à fase de líquido super-resfriado, menos partículas se movem, mas as que se movem se deslocam mais.

Na parte de baixo desta mesma figura, há dois exemplos para sistemas com $N = 1024$ partículas correspondentes à modos vibracionais na fase vítrea, mas em regiões diferentes dela. À esquerda, o sistema tem um excesso de coordenação $\delta z \approx 0.01$, enquanto que o modo à direita corresponde a um sistema com $\delta z \approx 0.7$. Notamos que o modo da esquerda envolve mais partículas que o modo da direita.

- A Fig.(5.14) mostra eventos de relaxação no espaço real e os modos vibracionais que mais contribuem para tais eventos para sistemas com $N = 64$ e $N = 256$ partículas. Se nos fixarmos na comparação entre tamanhos diferentes de sistemas, notamos que, para o sistema menor o evento de relaxação (o qual neste caso é praticamente igual a um único modo anômalo) se estende por todo o sistema. Para sistemas maiores, há regiões onde as partículas são praticamente imóveis e algumas ‘ilhas’ de movimento. Esta comparação sugere que há tamanhos característicos de regiões de rearranjo, o que está em acordo com o fato de que as regiões de cooperação dependem apenas de δz e não crescem quando o sistema aumenta.

A predição de l^* crescente próxima à transição vítrea é consistente com as medidas feitas em simulações e em experimentos reais (16; 17; 20). No entanto, normalmente observa-se que as escalas de cooperação são da ordem de 10 – 20 diâmetros moleculares (124; 2), o que é muito pequeno para comparar as diferentes teorias e confirmar alguma delas. Note que um teste mais definitivo poderia ser feito experimentalmente para frações ϕ próximas ao valor de ocupação máximo ϕ_c , onde presumivelmente o comprimento de

escala diverge. Para isto, sugerimos um teste experimental com colóides. Nestes sistemas, é possível medir a pressão osmótica, a qual é muito grande para frações $\phi \approx \phi_c$ e portanto as regiões de rearranjo do sistema ao eventos de relaxação devem envolver um grande número de partículas.

5.4.2 Caracterização e propriedades estatísticas dos modos anômalos

Para finalizar, gostaríamos de discutir a importância de conhecer as propriedades estatísticas dos modos vibracionais de baixa frequência, tais como a formação de redemoinhos, o que por exemplo poderia ser caracterizado pelos rotacionais destes campos de deslocamento. Outro aspecto interessante que foi bastante relatado na literatura é a existência de movimentos do tipo corda, como no exemplo da Fig(1.6), durante a dinâmica intermitente dos sistemas vítreos e associados aos processos de relaxação. Observamos em diversos casos a existência de tais movimentos nos modos vibracionais (como por exemplo na Fig(5.14-b) ao meio) e seria importante estudar a capacidade destes modos de formar linhas ou cordas. A vantagem de entender as propriedades estatísticas destes modos é poder interpretar os campos de deslocamento em experimentos reais em termos dos modos vibracionais do sistema. Por enquanto, a nossa abordagem prevê a existência de modos de baixa frequência em sistemas pouco conectados e que tais modos são responsáveis pela relaxação do sistema, mas as nossas caracterizações são em termos da coordenação z e pressão p do sistema. A pressão é geralmente fácil de ser medida em sistemas reais, mas a coordenação é bem menos evidente [§]. Se conseguirmos caracterizar os modos vibracionais em termos das propriedades do campo vetorial, poderemos medir os eventos reais de relaxação em sistemas vítreos e verificar se eles apresentam as mesmas propriedades.

5.5 Discussão

Uma maneira interessante de racionalizar sobre a dinâmica é a formulação termodinâmica dos materiais vítreos, como vimos na seção 1.4. Ou seja, é a proposta de Goldstein de que a dinâmica do sistema a baixas temperaturas pode ser bem descrita em termos das propriedades de sua energia potencial. Esta idéia é motivada pela analogia entre vidros e materiais cristalinos. Os vidros são materiais em que se mantêm em equilíbrio mecânico por longos intervalos de tempo, durante os quais podemos propor uma teoria onde a

[§] Um trabalho experimental recente que comprova a existência de um comportamento crítico à transição de *jamming* em sistemas granulares define experimentalmente como medir z (125).

dinâmica do sistema consiste em oscilar em torno de sua posição de equilíbrio, exatamente como fazemos para tratar sólidos cristalinos (26; 93). No regime de baixas temperaturas, o sistema vive próximo a seu mínimo de energia potencial e portanto as propriedades desta superfície complexa podem ser associadas à dinâmica do sistema. Embora esta proposta tenha estimulado o estudo estatístico das propriedades desta paisagem de energia e possibilitado um grande avanço na compreensão da dinâmica destes sistemas, estas técnicas de análise não podem ser aplicadas a sistemas como esferas duras e colóides, pois a energia potencial é nula para eles. No entanto, a definição de uma função de energia livre de Gibbs derivada no capítulo anterior permite a aplicação desta idéia a estes sistemas.

Neste capítulo, ao compararmos a dinâmica do sistema aos seus modos vibracionais, estamos propondo uma técnica para investigar o que chamamos de *paisagem de energia livre* do sistema de esferas duras. Nós aplicamos o método para estudar a dinâmica microscópica do sistema e sua relaxação estrutural, tanto na fase vítrea como na de líquido super-resfriado. Observamos que uma fração muito pequena dos modos vibracionais contribuem para a relaxação microscópica e que esta contribuição é tanto menor quanto maior for a energia dos modos. Quando o sistema sofre eventos de relaxação estruturais, verificamos que estes eventos se projetam sobre poucos modos vibracionais e que estes modos são os de mais baixa frequência. Como os modos vibracionais descrevem a curvatura da paisagem de energia livre, as nossas medidas sugerem que o sistema cede ao longo das direções mais planas da paisagem de energia livre.

Normalmente, a descrição da dinâmica em termos do seu potencial de energia não permite uma descrição da natureza dos movimentos das partículas. No entanto, dado à comparação da dinâmica real com seus os modos vibracionais, este novo método é capaz de caracterizar o movimento das partículas quando o sistema relaxa. Sendo os modos anômalos estendidos e coletivos, a nossa abordagem traz uma explicação natural para a dinâmica heterogênea observada em sistemas vítreos e nos permite prever uma escala de crescimento dinâmico l^* que diverge para frações de volume ϕ próximas ao valor máximo de ocupação ϕ_c . Tal escala de comprimento foi recentemente verificada numericamente (110) e é possível de ser experimentalmente testada em colóides. Esta escala de comprimento dinâmica prevista fornece uma explicação para o tamanho típico das regiões que se rearranjam.

Parte dos resultados apresentados neste capítulo foram aceitos para publicação (126).

6. Conclusões e Perspectivas

6.1 Resumo e discussão

Maxwell ponderou, há mais de 150 anos, que o critério global de rigidez de um sistema é mais exigente que o critério de estabilidade local. Em particular, para um sistema a d dimensões, a partir de um critério *local* concluiríamos que são necessárias $d + 1$ partículas em contato para sustentar uma partícula. No entanto, se, *em média*, este for o número de coordenação de um sistema, Maxwell provou que ele não será estável, pois são necessários pelo menos $z_c = 2d$ contatos por partícula para que o sistema seja rígido. Abaixo deste número de coordenação, aparecem os *modos macios*, os quais têm frequência zero e permitem que o sistema relaxe ao longo de suas direções sem força de restauração. Portanto, a estabilidade mecânica de um sólido exige a estabilidade frente a movimentos *coletivos* e esta informação está contida nos modos de vibração do sistema. Assim, as propriedades de vibração de um sistema estão intimamente conectadas à sua estabilidade mecânica.

Esta conexão é diretamente estabelecida na teoria de vibrações de sólidos pouco conectados (27; 28; 29). Um sólido pouco conectado é aquele para o qual o número de coordenação z é próximo ao limite de estabilidade z_c , o limite isostático. Os autores mostram que a baixa conectividade de um sólido implica a existência de um excesso de modos de baixa frequência com relação ao comportamento de Debye, o chamado pico de Bóson. Este Pico é supostamente uma característica muito relevante em sólidos amorfos, de forma que entender sua origem e saber a que estes modos correspondem se tornou imperativo para a compreensão das características destes materiais. Para sólidos pouco conectados, os autores associaram a existência destes modos à proximidade do material ao limite de estabilidade mecânica. Ou seja: quando o sistema está exatamente no limite isostático, ele é rígido e portanto não existem modos macios. No entanto, dado que ele está próximo a perder sua estabilidade, os modos de baixa frequência deve ser modos na iminência de instabilidade e portanto parecidos com os modos macios. Desenvolvendo rigorosamente esta idéia, mostra-se que tais modos são muito diferentes dos modos vibracionais de baixa frequência existentes em cristais – as ondas planas – pois eles são complementemente heterogêneos. Além disso, estes *modos anômalos* possuem um comprimento de escala característico

l^* que diverge quando o sistema atinge o limite isostático, $l^* \sim \delta z^{-1}$. Como um material rígido não pode possuir modos instáveis, impõem-se a estabilidade dos modos anômalos e, a partir disto, surge uma relação entre pressão p e coordenação z que deve ser respeitada para que o sistema seja rígido: o critério de Maxwell estendido.

A parte original desta tese começa no capítulo 3, onde nos perguntamos como aplicar estas idéias para entender as propriedades de um vidro de esferas duras. Dado que este sistema experimenta uma fase vítrea entre as densidades ϕ_0 , onde o tempo de relaxação estrutural τ é maior do que os tempos de simulação e ϕ_c , onde sua pressão diverge, ele é um modelo para estudar propriedades estáticas e a dinâmica de um sistema vítreo.

Este sistema é pouco conectado para frações de volume ϕ próximas à ϕ_c (23; 92; 44) e portanto a teoria de vibrações de sólidos pouco conectados se aplica às esferas duras. No entanto, para calcular seus modos vibracionais é necessária a existência de um potencial contínuo entre as partículas, já que precisamos expandi-lo em torno das posições de equilíbrio. Obviamente este não é o caso para as esferas duras, já que o sistema apresenta um potencial completamente descontínuo. O primeiro resultado importante foi a obtenção de um potencial efetivo para o sistema. Mostramos que, durante um estado metaestável, podemos realizar uma média temporal sobre as posições das partículas e obter um potencial efetivo, o qual é exato no limite isostático. Para derivá-lo analiticamente, calculamos a função de partição \mathcal{Z} do sistema quando ele se encontra no limite isostático, à $\phi = \phi_c$, e, a partir de \mathcal{Z} , definimos a energia livre de Gibbs \mathcal{G} deste sistema. Mostramos que as correções a este potencial são pequenas fora deste limite, da ordem de δz , de forma que ele continua sendo válido para valores de ϕ durante toda a fase vítrea de líquido super-resfriado.

Ao longo destes intervalos de metaestabilidade, o sistema se encontra em um mínimo de sua energia livre e portanto o critério de rigidez derivado pela teoria de vibrações de sólidos pouco conectados se aplica. Mostramos que o vidro de esferas duras é mecanicamente estável porque há a formação de uma rede de contatos que respeita a relação de coordenação z e pressão p em cada subsistema de tamanho l^* . Os nossos dados numéricos são compatíveis com a igualdade do critério de rigidez desta rede, ou seja: o sistema tem a coordenação *exata* para sustentar a sua pressão. Este resultado permite entender a estrutura microscópica do vidro de esferas duras: $\delta z \sim p^{-1/2} \sim (\phi_c - \phi)^{1/2}$. O fato de que a coordenação tem um valor *limite* para sustentar a sua estrutura significa que qualquer flutuação nas grandezas p e z pode fazer com que o sistema perca sua rigidez. Logo, esta *rigidez marginal* implica a existência de um excesso de modos de baixa frequência, os quais são modos muito próximos aos modos macios e foram efetivamente medidos nas simulações. Para calcular tais modos, observamos mais uma vez que, durante os intervalos onde

o sistema se encontra em um mínimo de sua energia livre, é possível expandir \mathcal{G} em torno das posições de equilíbrio das partículas e calcular a matriz dinâmica do sistema. Para o sistema de esferas duras, os modos vibracionais descrevem a curvatura da superfície de energia livre.

Dado que estes modos de baixa frequência são modos na *iminência* de serem macios, eles representam as direções de fragilidade do sistema: flutuações de pressão e coordenação podem fazer com que as partículas se desloquem ao longo deles sem realizar trabalho. É natural, portanto, se perguntar qual é a influência destes modos nos processos de relaxação do sistema. E a partir daí fizemos uma análise comparativa entre a dinâmica real do sistema e seus modos de vibração. Esta análise pode ser interpretada como uma maneira de estudar a influência da “superfície” de energia livre à dinâmica do sistema, em analogia à idéia de Goldstein sobre a superfície de energia potencial (68).

Primeiramente estudamos a dinâmica em escalas de tempo correspondentes à relaxação microscópica do sistema. Para isto, calculamos a autocorrelação de amplitude dos modos vibracionais da dinâmica. Mostramos que a autocorrelação dos modos oscila durante todo o intervalo de medida, sugerindo que os modos tenham um acoplamento muito pequeno. O tempo característico de relaxação de cada modo decai com sua frequência e suas amplitudes quadráticas decaem quadraticamente com ela. Este último resultado significa que os modos vibracionais que mais contribuem para a relaxação microscópica são os modos de baixa frequência e que a contribuição decai muito rápido quando a frequência aumenta. Além disso, estes fatos nos permitem compreender a acentuada flutuação das posições das partículas em torno de suas posições de equilíbrio, $\langle \delta R^2 \rangle$, com relação ao comportamento observado em cristais. Mostramos que $\langle \delta R^2 \rangle \sim p^{3/2} \sim (\phi_c - \phi)^{-3/2}$, o que é muito maior do que a flutuação que seria medida caso estes modos de baixa frequência fossem ondas planas, $\langle \delta R^2 \rangle \sim (\phi_c - \phi)^{-2}$. Note que este resultado justifica a anomalia na dinâmica microscópica, já que o deslocamento quadrático médio das partículas se relaciona ao fator de Debye-Waller (114; 82; 116; 115; 117; 118; 34).

Para estudar a dinâmica intermitente do vidro de esferas duras, comparamos a dinâmica real relativa aos eventos de relaxação estrutural, os terremotos, com os modos vibracionais. O procedimento é simples: calculamos os modos de vibração do sistema no estado metaestável anterior ao terremoto e projetamos o campo de deslocamento relativo ao terremoto nestes modos de vibração. Mostramos que os eventos de relaxação estrutural se projetam em uma fração muito pequena dos modos de vibração do sistema, os quais são os de mais baixa frequência. Este fato sugere que, ao relaxar durante a fase vítrea, o sistema busca as direções mais macias da superfície de energia livre.

Esta análise foi estendida ao líquido super-resfriado. O sistema visita diversos estados

metaestáveis durante esta fase (119) e portanto o mesmo método pode ser aplicado. As nossas medidas mostram que os eventos de relaxação nesta fase também se projetam sobre uma fração muito pequena dos modos vibracionais de baixa frequência e que esta fração é tanto menor quanto mais próximo à ϕ_0 o sistema esteja. Assim, interpretamos que, durante sua fase de líquido super-resfriado, os eventos de relaxação do sistema correspondem ao deslocamento das partículas ao longo das direções mais planas da paisagem de energia livre, bem como ocorre na fase vítrea.

É importante notar que as nossas conclusões *não* implicam que os eventos de relaxação sejam espacialmente os mesmos na fase vítrea e na fase de líquido super-resfriado; nossos resultados mostram que eles se projetam, em ambas as fases, em um número muito pequeno de modos vibracionais de baixa frequência. No entanto, os modos de vibração não são espacialmente os mesmos ao longo da fase vítrea e na fase de líquido super-resfriado. A teoria apresentada no capítulo 2 prevê uma escala de comprimento l^* dos modos anômalos que diverge limite isostático $\phi = \phi_c$, $l^* \sim \delta z^{-1}$. Portanto, a observação de que os modos de mais baixa frequência dominam a relaxação da dinâmica sugere que exista uma escala de comprimento dinâmico no sistema de esferas duras e que ela é decorrente da escala de comprimento l^* dos modos anômalos do sistema. A nossa medida de rigidez marginal nos permite ainda prever um tamanho característico das regiões que se rearranjam: $l^* \sim p^{1/2} \sim (\phi_c - \phi)^{-1/2}$. Esta escala de comprimento l^* foi recentemente verificada em um trabalho numérico (110) e pode ser testada em colóides a grandes ϕ , onde as regiões de rearranjo durante os eventos de relaxação são presumivelmente muito grandes.

Os resultados obtidos nesta tese corroboraram numa proposta de descrição da transição vítrea em termos da estabilização dos modos anômalos, a qual será discutida na seção seguinte. Para finalizar este trabalho, apresentaremos um modelo simples que nos permite testar alguns mecanismos de relaxação que ocorre nos sistemas vítreos em termos da estabilização dos modos vibracionais.

Enfim, antes de discutirmos estas perspectivas, salientamos que nossos método de análise da dinâmica e resultados podem ser estendidos a mais dimensões e a outros sistemas. As ferramentas utilizadas para descrever o sistema em $2d$ são facilmente estendidas para sistemas em $3d$. Em $3d$, a matriz dinâmica pode ser calculada e, a partir dela, os modos vibracionais são encontrados. Os modos anômalos foram caracterizados para sistemas em qualquer dimensão. Assim, a comparação entre a dinâmica e seus modos vibracionais continua sendo possível. O cenário proposto pode também ser aplicado a outros sistemas vítreos que não apenas do tipo descrito por esferas duras. Em sistemas descritos pelo potencial de Lennard-Jones, mostrou-se que há um excesso de modos de baixa frequência

e que tais modos correspondem a modos anômalos (?). No entanto, diferentemente das esferas duras, estes sistemas têm interação de longo alcance. Nestes casos, o número de coordenação deve ser considerado não apenas em função das partículas em contato direto, mas deve ser calculado um número efetivo de coordenação z_{ef} definido para cada sistema em questão. Na referência (?), os autores mostram que, quando é possível definir uma “hierarquia de contatos”, onde os contatos mais fracos podem ser tratados como uma perturbação a um sistema isostático, a análise com modos anômalos pode ser também aplicada a sistemas vítreos com interação de longo alcance. Nestes casos, l^* tem um valor máximo e não diverge na fase vítrea como no caso das esferas duras.

6.2 Perspectivas

6.2.1 Descrição da transição vítrea como a estabilização dos modos anômalos

Nesta seção, propomos uma explicação do que é a transição vítrea para o sistema de esferas duras. Basicamente, a idéia é que há uma estabilização dos modos anômalos à $\phi = \phi_R$, o que geometricamente implica a formação de uma rede de contatos rígida.

Relembrando a discussão da seção 3.4, um estado metaestável deve possuir pelo menos um estado mecanicamente estável, ou seja, onde a energia livre é um mínimo. Isto necessariamente implica que o critério de rigidez, $\delta z \geq C_1 p^{-1/2}$, seja satisfeito em cada um destes mínimos. Para melhor entender geometricamente o que ocorre, podemos pensar em termos do intervalo h entre as partículas: $p \sim \langle f \rangle \sim 1/h$. Logo, o critério de rigidez pode ser escrito como:

$$\delta z \geq C_1 h^{1/2}. \quad (6.1)$$

Para uma dada fração de volume $\phi < \phi_R$, o sistema tem baixo número de coordenação e não satisfaz ao critério de rigidez. Neste caso, uma parte do espectro de modos vibracionais é instável e o sistema pode então ceder livremente ao longo destes modos. Quando ϕ aumenta, a distância h entre as partículas diminui. A partir de uma certa $\phi = \phi_R$, o critério de rigidez deve ser satisfeito por razões geométricas: o número de coordenação z deve ter um valor superior máximo z_{max}^* pois uma dada partícula não pode colidir com partículas que não sejam seus vizinhos diretos. Então necessariamente $z \leq z_{max}$ e

* z_{max} pode ser calculado por exemplo medindo-se a densidade de partículas $g(r)$ de um sistema e integrando-se nas distâncias equivalentes ao primeiro pico. $z_{max} \approx 6$ para sistemas em $2d$ e $z_{max} \approx 12$ para $3d$.

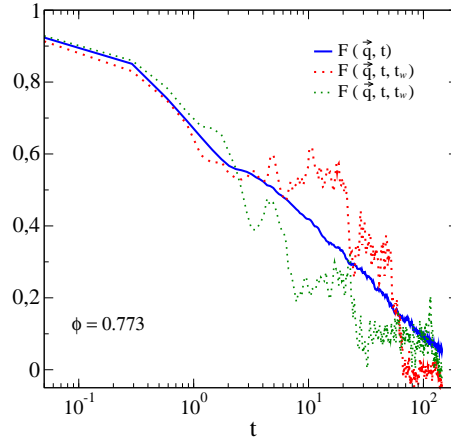


Fig. 6.1: Função $F(\vec{q}, t)$ para um sistema de $N = 256$ partículas. A curva corresponde ao valor de $\phi \approx \phi_R$. É o primeiro valor de ϕ para o qual começa a existir um platô em $F(\vec{q}, t)$. Nesta figura, observa-se que o platô na curva média (curva contínua) é decorrente das visitas aos estados metaestáveis, os quais são identificados pelos platôs nas curvas de autocorrelação sem fazer média temporal (curvas pontilhadas).

portanto, quando o sistema é comprimido, em algum momento h é tal que satisfaz ao critério (6.1).

Para as esferas duras em $2d$, podemos estimar ϕ_R : a partir dos nossos dados numéricos, calculamos o valor do coeficiente C_1 na Eq.(6.1) e, sabendo-se que $\delta z = z_{max} - z_c = 2 = C_1 h_R^{1/2}$ e $h_R \approx \epsilon_R$, estimamos: $\phi_R = \phi_C(1 - h_R)^2$. Usando este procedimento, calculamos $\phi_R \approx 0.778$. Observando a Fig.(5.1), uma das curvas assinaladas com a flecha corresponde aproximadamente ao ϕ_R estimado. Note que esta curva corresponde ao primeiro valor de ϕ para o qual começamos a observar um platô na autocorrelação de densidades. Este platô ocorre exatamente porque o sistema passa a visitar os estados metaestáveis. Na Fig.(6.1) mostramos o primeiro valor de ϕ para o qual começa a aparecer o platô para um sistema de $N = 256$ partículas. Nesta figura, observamos que o platô na curva média (linha contínua) é decorrente da existência de platôs nas curvas de correlação sem média (linhas tracejadas). Ou seja, o sistema visita estados metaestáveis, que são identificados na função de autocorrelação por platôs e, após um certo tempo, há um evento de relaxação. Curvas parecidas foram relatadas em (119).

Os estados metaestáveis visitados pela dinâmica a partir de $\phi \geq \phi_R$ devem necessariamente ter modos anômalos estabilizados, ou seja, $\omega_{AM} > 0$. Estes estados mecanicamente rígidos são mínimos locais da energia livre \mathcal{G} e portanto, para relaxar, o sistema precisa

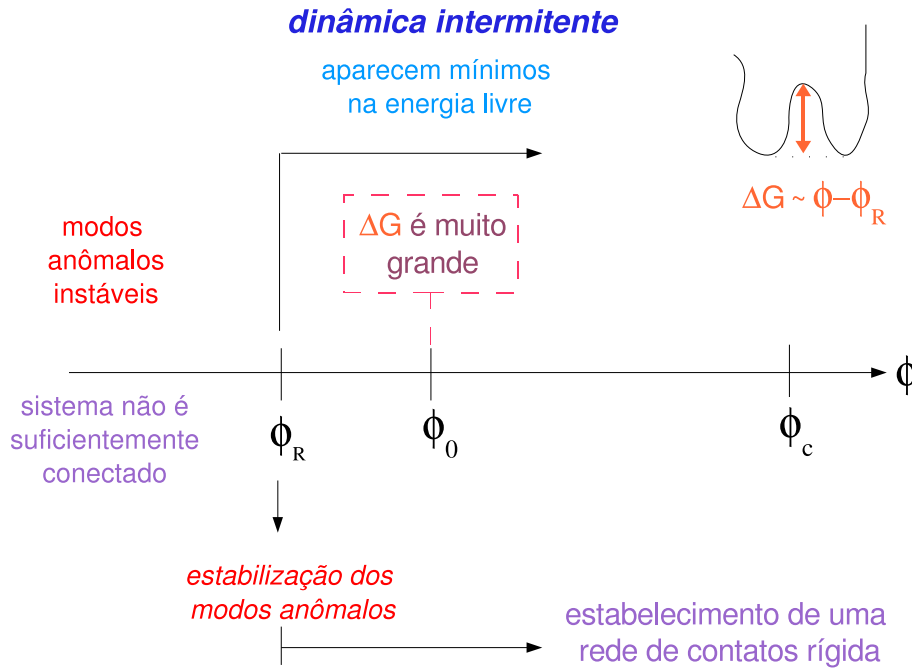


Fig. 6.2: Esquema da transição vítrea como a estabilização dos modos anômalos.

saltar barreiras de energia livre $\Delta\mathcal{G}$ existentes entre um mínimo e outro[†]. As barreiras $\Delta\mathcal{G}$ são ainda muito pequenas à $\phi = \phi_R$ e conseguimos observar a relaxação do sistema e podemos estudá-lo em equilíbrio. No entanto, à $\phi = \phi_0$, as barreiras se tornam muito grandes e não é mais possível observar a relaxação do sistema em escalas de tempo durante as quais o estudamos: isto seria a definição da transição vítrea. Para sustentar esta idéia, faremos uma estimativa de quanto as barreiras $\Delta\mathcal{G}$ crescem quando a dinâmica começa a ser ativada.

Ativação

À ϕ_R , a energia livre tem vales planos e as partículas podem explorá-los por difusão. Para $\phi \geq \phi_R$, os vales começam a se curvar e aparecem os mínimos de \mathcal{G} . Supondo que o sistema relaxe ao longo dos modos anômalos, as barreiras entre os estados metaestáveis podem ser estimadas como:

$$\Delta\mathcal{G} \approx \frac{\omega_{AM}^2 X^2}{2}, \quad (6.2)$$

onde X^2 é a distância quadrática típica entre estados metaestáveis. X^2 pode ser escrito como $X^2 = Nx^2$ com $N \approx l^{*d}$ sendo o número de partículas envolvidas nos rearranjos e x

[†] Relatos de dinâmica ativada a frações de volume (temperatura) abaixo (acima) da transição vítrea existem em outros trabalhos (119; 86; 120).

a distância típica que uma partícula viaja entre dois estados metaestáveis. Para estimar x , usamos a seguinte idéia: assumimos que dois estados metaestáveis tenham suas redes de contato bastante diferentes. Assim, ao passarem de um estado metaestável a outro, é suficiente que as partículas se desloquem uma distância da ordem do intervalo h para que a rede de contatos modifique substancialmente. Como supomos que as partículas se deslocam ao longo de modos anômalos, temos que considerar a escala de comprimento l^* do modo anômalo. Desta forma, estimamos $x \approx l^*h$ [‡] e a Eq.(6.2) é escrita como:

$$\Delta\mathcal{G} \approx \frac{\omega_{\text{AM}}^2 N l^{*2} h^2}{2} \approx \frac{\omega_{\text{AM}}^2 N}{\omega^{*2} 2}. \quad (6.3)$$

Transição vítrea e estrutura microscópica do vidro

Para grande ϕ , o tempo de relaxação $\tau \approx \exp(\Delta\mathcal{G})$ se torna muito grande, de forma que não é mais possível equilibrar o sistema. Suponhamos que τ_{tx} seja o tempo característico de relaxação do sistema quando a densidade é aumentada a uma dada taxa tx . A estrutura do vidro é determinada impondo que $\tau = \tau_{tx}$, pois o sistema não tem tempo de explorar regiões onde o tempo de relaxação é maior. Usando Eq.(6.3) e o fato de que $N \sim (l^*)^d \sim (\delta z)^{-d}$ temos:

$$\frac{\omega_{\text{AM}}^2}{\omega^{*2}} \approx \log(\tau_{tx})(\delta z)^d \quad (6.4)$$

Para um dado τ_{tx} , a Eq.(6.4) define uma linha no plano δz vs h : $\log(\tau_{tx})(\delta z)^{d+2} = \delta z^2 - Ah$. Lembrando do diagrama de rigidez apresentado no capítulo 2, Fig.(2.9), a linha que separa o sistema rígido do sistema instável, chamada de linha de rigidez marginal, foi obtida ao impor-se $\omega_{\text{AM}} > 0$: $\delta z^2 = Ah$. Assim, note que a diferença entre a linha definida por Eq.(6.4) e a linha de rigidez marginal é da ordem de δz^d . Portanto, quando o sistema está imerso na fase vítrea, necessariamente as duas curvas vão colapsar, pois $\delta z \rightarrow 0$. A principal consquência disto é que a estrutura microscópica do vidro é tal que o sistema é marginalmente rígido:

$$\delta z \sim \sqrt{h} \sim (\phi_C - \phi)^{1/2}. \quad (6.5)$$

A Eq.(6.5) já tinha sido verificada numericamente no capítulo 4. E agora, usando Eq.(6.5), voltamos à estimativa das barreiras ed \mathcal{G} :

$$\Delta\mathcal{G} \approx N \sim (\phi_C - \phi)^{-d/2}. \quad (6.6)$$

[‡] Note que $x \approx l^*h$ pode ser substancialmente maior do que h , mas será bem menor do que o diâmetro da partícula. Se considerarmos por exemplo que $l^* = 5$ e $h \approx 0.03$ próximo da transição vítrea, teremos $x = 0.15$, o que tem a mesma ordem de grandeza dos eventos observados em simulações (como por exemplo na referência (120), onde eles estimam $x \approx 0.3$).

Note que a expressão 6.6 pode ser vista como a lei de Vogel-Fulcher (127), normalmente utilizada pra descrever o comportamento da viscosidade para vidros frágeis. É interessante notar que o tamanho das regiões de rearranjo, $N \approx l^{*d}$, afetam o tempo de relaxação de maneira exponencial, o que significa que o rápido aumento de τ com $\phi \geq \phi_R$ é devido à grande extensão espacial dos modos marginais.

Note que, nesta proposta, a transição vítrea *não* é um ponto crítico da dinâmica. Na verdade, para $\phi = \phi_0$ não ocorre uma mudança abrupta que possa ser associada a uma transição de fases termodinâmica, nem mesmo a uma transição topológica. A transição topológica ocorreria à $\phi = \phi_R < \phi_0$. Além disso, à $\phi = \phi_0$ a escala de comprimento l^* é finita e isto explica a razão pela qual o tempo de relaxação τ *não* diverge na transição vítrea, conforme a MCT prevê e nunca se observou em experimentos ou simulações.

Na próxima seção, estudaremos um modelo simples para o qual uma pequena variação de ϕ provoca um abrupto aumento no tempo de relaxação τ . Neste caso, conseguimos prever o ponto de transição de modos instáveis / estáveis e associar sua dinâmica diretamente à estabilidade de seus modos vibracionais.

6.2.2 Transição do tipo modos instáveis/estáveis: o modelo do quadrado com bordas reflexivas

Nesta seção apresentamos um modelo simples que nos permite testar alguns mecanismos de relaxação que observamos em sistemas vítreos. A semelhança deste sistema com a dinâmica vítrea é que uma pequena variação do parâmetro de controle provoca um grande aumento nas escalas de tempo da dinâmica. O quadrado com bordas reflexivas (QBR) é um sistema que apresenta uma transição do tipo modos estáveis/instáveis. Neste sistema, conseguimos controlar a transição e associar sua dinâmica à estabilidade de seus modos vibracionais.

A idéia parte do critério de Maxwell estendido, o qual garante que, se existe pressão em um sistema, a sua coordenação deve respeitar a seguinte relação: $\delta z \geq C_1 p^{-1/2}$. Usamos o exemplo do quadrado no capítulo 3 para testar o critério de rigidez no sistema de esferas duras. Naquele momento, argumentamos que o sistema vive exatamente no limite isostático $z = z_c$ e portanto a aplicação de qualquer pressão faz com que ele perca a rigidez. No sistema de esferas duras, a pressão p é diretamente proporcional à força de contato $\langle f \rangle \sim h^{-1} \approx \epsilon^{-1}$ entre as partículas. Logo, para qualquer valor de ϵ que seu raio

seja reduzido para lançar a dinâmica, o sistema perderá a sua estabilidade. Este sistema que estamos propondo agora difere deste cristal quadrado por um detalhe muito relevante: as condições de contorno *não* são periódicas.

No caso do QBR, a coordenação do sistema deve ser contada da seguinte maneira: cada partícula tem exatamente 4 vizinhos, mas as partículas de um lado do quadrado não são contato das partículas do outro lado. Como as condições de fronteira não são periódicas, as partículas que tocam as bordas são refletidas para dentro do sistema, conservando energia e momentum. Notem que o número de coordenação deve aumentar exatamente com o número de partículas que tocam a borda. Ou seja: $\delta z \sim L^{-1}$, onde L é o lado do quadrado. Assim, o sistema não vive mais no limite isostático e portanto ele deve resistir à aplicação de uma certa pressão enquanto $\delta z \sim L^{-1} \geq \epsilon^{1/2}$. Note que, para um dado valor de L , existe um ϵ^* acima do qual o sistema perde sua rigidez. Assim, para valores de $\epsilon \approx \epsilon^*$, começam a existir modos vibracionais instáveis.

Para estudar a dinâmica do sistema, fixamos seu tamanho em $N = 64$, organizamos as partículas de maneira que elas formam um quadrado perfeito e ocupam o máximo de espaço para esta configuração, $\phi_c \approx 0.78$. As partículas se tocam exatamente e então variamos seus diâmetros por uma quantidade ϵ e lançamos a simulação do tipo que foi descrita anteriormente. A diferença é que as condições de fronteira não são periódicas, mas reflexivas.

Para identificar as fases da dinâmica, procedemos como no caso amorfo, medindo a autocorrelação de densidades $F(\vec{q}, t)$. Exatamente como no caso do vidro de esferas duras, o QBR apresenta um dramático aumento em suas escalas de tempo quando ϕ aumenta próximo à ϕ_0 , como pode ser visto na Fig.(6.3).

É importante salientar que o QBR é um sistema que difere do vidro de esferas duras em um aspecto importante. No caso amorfo, o sistema vive em equilíbrio mecânico durante longos intervalos tempo, os quais são interrompidos por terremotos. Tais eventos o fazem relaxar repentinamente, mas, uma vez que eles ocorram, o sistema reencontra um outro estado onde ele é rígido novamente. No caso do QBR, é possível mantê-lo mecanicamente estável durante um certo tempo ajustando sua coordenação e pressão de maneira a respeitar o critério de rigidez. Porém, uma vez que este sistema sofra um evento de relaxação, ele decai para um estado de mínimo de energia livre, onde apresenta uma configuração de cristal hexagonal. A partir desta configuração estável, o sistema não retorna mais ao seu estado metaestável de cristal quadrado. A nossa comparação é portanto útil antes de que o quadrado colapse para um cristal hexagonal.

Comparando a autocorrelação de densidades deste sistema, Fig(6.3), com a do sistema amorfo, Fig.(5.1), observamos algumas características comuns. Seguindo a notação

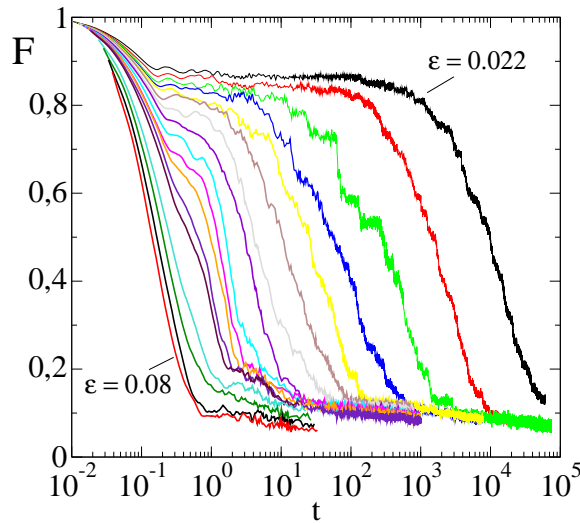


Fig. 6.3: $F(\vec{q}, t)$ para alguns valores de ϵ no caso em que o quadrado é simétrico. Cada uma das linhas é a média sobre diversas condições iniciais diferentes. As posições das partículas são sempre as mesmas, mas variamos as velocidades iniciais de tal maneira que a velocidade média das partículas seja nula. O vetor \vec{q} é escolhido para este sistema de forma que sua amplitude equivale a $3\pi/\sigma$, onde σ é o diâmetro das partículas e a direção é escolhida como no caso amorfo. Sistema com $N = 64$ partículas.

utilizada na figura Fig.(1.4), a relaxação do sistema apresenta uma primeira parte correspondente à relaxação microscópica. Mais tarde, decai a um valor finito e permanece num platô por um intervalo de tempo que corresponde à relaxação β e mais tarde atinge a etapa de relaxação α . Próximo a um certo valor de fração de volume $\phi \approx \phi_0$, os tempos de relaxação τ_α aumentam muito rapidamente com ϕ , indicando uma abrupta redução na dinâmica, bem como observado em sistemas vítreos.

Para entender a dinâmica do quadrado em termos de seus modos vibracionais, medimos $D(\omega)$ em três regiões distintas de sua dinâmica: (I) para $\phi < \phi_R$, onde a autocorrelação de densidades decai exponencialmente, (II) para frações de volume correspondentes ao platô na função $F(\vec{q}, t)$, mas ainda observamos a sua relaxação α , $\phi_R < \phi < \phi_0$ e (III) para valores de ϕ onde o colapso da rede quadrada não é mais observado, $\phi > \phi_0$. Estas três regiões são apresentadas na Fig.(6.4) com a respectiva medida de $D(\omega)$ para cada uma delas.

Esta figura apresenta algumas características notáveis. A densidade de estados $D(\omega)$ para o caso $\epsilon = 0.001$, que corresponde à região III descrita acima, apresenta apenas modos estáveis. As frequências destes modos são relativamente altas em comparação com o caso $\epsilon = 0.024$, onde observa-se que o espectro se desloca em direção às frequências

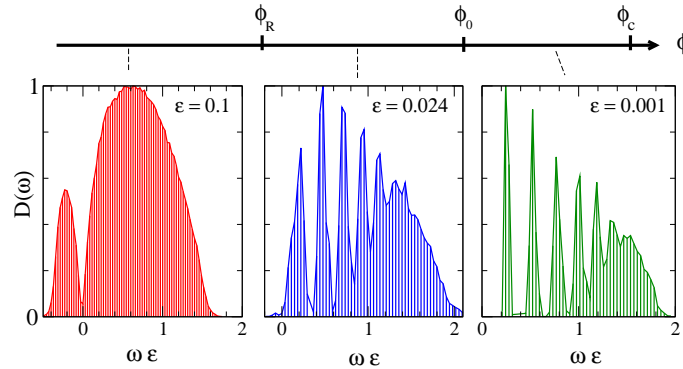


Fig. 6.4: Densidade de estados $D(\omega)$ para o sistema em cada uma das regiões descritas no texto. $D(\omega)$ correspondente à região I apresenta vários modos instáveis, $D(\omega)$ da região II apresenta diversos modos próximos ao limiar de instabilidade e alguns poucos instáveis, enquanto que a região III apresenta todos os modos vibracionais completamente estabilizados. Nos casos referentes à fase rígida, $\epsilon = 0.024$ e $\epsilon = 0.001$, observamos diversos picos na $D(\omega)$ que têm origem na simetria do sistema. Por ser um sistema com muitas simetrias, o QBR apresenta diversos modos vibracionais degenerescentes. A frequência ω foi renormalizada por ϵ e $D(\omega)$ foi normalizado de maneira que seu valor máximo vale 1.

negativas. Nesta região, há um excesso de modos com frequências muito próximas de zero. Na figura correspondente ao $\epsilon = 0.1$, observam-se diversos modos instáveis.

A Fig.(6.4) mostra claramente que o sistema sofre uma transição de instabilidade/estabilidade dos modos vibracionais. Para interpretar esta transição em termos da paisagem de energia livre do sistema e associá-la à sua dinâmica, propomos um cenário como descrito na seção anterior: na região I, o sistema não é suficientemente conectado e portanto há uma parte do espectro do modos vibracionais que é instável. O início da região II, $\phi = \phi_R$, corresponde ao ponto onde o sistema começa a visitar estados metaestáveis. Assim, o sistema começa a encontrar pontos de mínimo da energia livre e, para relaxar, precisa saltar barreiras $\Delta\mathcal{G}$. A dinâmica começa a ser intermitente e é por esta razão que surge o platô na $F(\vec{q}, t)$: a dinâmica fica mais lenta do que na região I. No entanto, durante a região II, o platô dura um tempo finito; ou seja, as barreiras $\Delta\mathcal{G}$ devem ser relativamente pequenas de maneira que ainda conseguimos observar o sistema relaxar estruturalmente. Geometricamente, para $\phi \geq \phi_R$ há o surgimento de uma rede de contatos rígida. A região III ocorre a partir de um certo $\phi > \phi_0$ e também corresponde à fase rígida do sistema, mas com barreiras $\Delta\mathcal{G}$ muito grandes, de forma que o tempo que leva para ele relaxar é maior do que o tempo durante o qual o estudamos. Assim, podemos estudá-lo

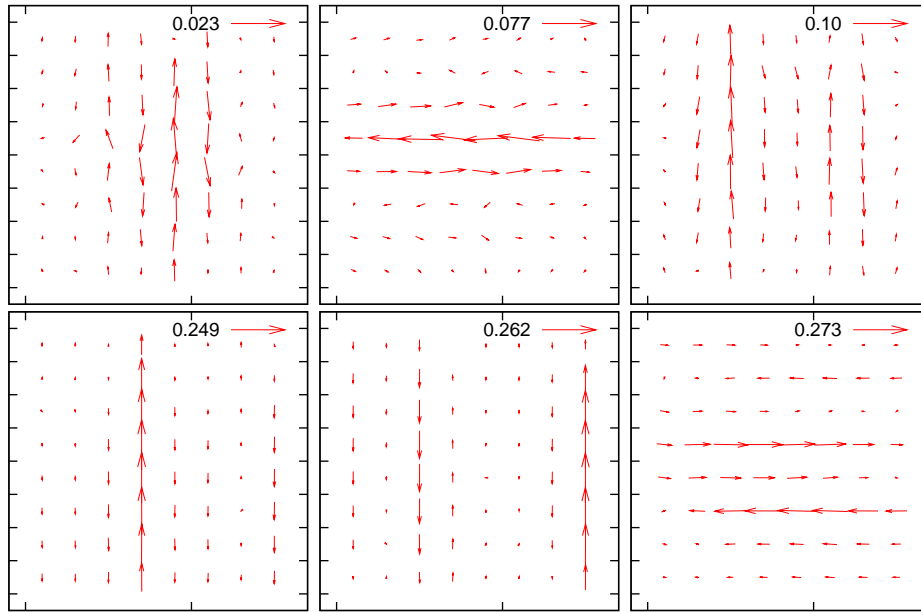


Fig. 6.5: Em cima: três modos vibracionais para $\epsilon = 0.024$ correspondentes à região II. Embaixo: três modos vibracionais para $\epsilon = 0.001$, onde o sistema se encontra na região III. Todos os modos são de mais baixa frequência para o respectivo valor de ϵ , excluindo-se os modos degenerescentes, os quais são iguais aos apresentados mas se deslocam na direção perpendicular.

apenas quando ele está fora do equilíbrio. As frequências dos modos vibracionais são bem maiores do que aquelas encontradas na região II. e não há modo instável.

Para intuir o que se passa em termos de espaço real no sistema, olhamos os modos vibracionais de mais baixa frequência para os valores de $\epsilon = 0.024$, Fig.(6.5) em cima e $\epsilon = 0.001$, Fig.(6.5) embaixo. Notamos que os modos macios de um cristal quadrado com bordas *periódicas* correspondem ao movimento de colunas (ou linhas) inteiras de partículas que se deslocam juntas. Quando fixam-se as bordas, as partículas que tocam as extremidades do sistema não podem se mover e os modos vibracionais resultantes são apenas próximos a modos macios, ou modos *marginais*. Acreditamos que estes modos sejam os responsáveis pela relaxação β do sistema.

O estudo do QBR está inacabado. A idéia seria calcular \mathcal{G} e entender analiticamente como os modos vibracionais marginais e os modos instáveis nos permitem entender os processos de relaxação existentes em uma dinâmica onde uma pequena variação de parâmetro (o valor de ϵ) provoca uma grande diferença nos tempos de relaxação da dinâmica. Sali-entamos ainda que as imagens espaciais dos modos de vibração do sistema são acessíveis por este método. Assim, podemos compreender que tipo de evento no espaço real corresponderia aos chamados ‘eventos ativados’ que são presumivelmente dominantes próximo

à transição vítrea.

Apêndice

A. Detalhes numéricos

Esta sessão é dedicada à explicação de alguns detalhes das nossas medidas. Já explicamos brevemente como a simulação é realizada. Pelo fato de que a simulação do tipo “*event driven*” é um método bem estabelecido e simples (101; 102), acreditamos não haver necessidade de maiores detalhes. Por outro lado, há alguns detalhes importantes no que concerne as nossas medidas. Gostaríamos de precisá-los.

A.1 Robustez dos resultados frente ao parâmetro t_1

Na seção (3.1) introduzimos o nosso método de estudo do sistema de esferas duras e para isto definimos a janela de tempo t_1 . Ao final dela, comentamos brevemente que os nossos resultados são independentes deste parâmetro t_1 desde que duas condições sejam respeitadas: (i) $\tau_c \ll t_1 \ll \tau_\alpha$ e (ii) terremotos não ocorrem durante o intervalo de tempo t_1 . Nesta seção, quantificaremos a condição (i). Para isto, primeiramente medimos a relação entre δz vs p para diferentes valores de t_1 , Fig(A.1).

Para comparar diferentes tamanhos de sistemas, introduzimos o parâmetro n_c : $n_c = 2t_1/N$, onde n_c é o número médio de choques de cada partícula durante o intervalo t_1 e o fator 2 vem do fato de que *duas* partículas se chocam a cada tempo computacional. Na figura, mostramos valores de n_c entre 150 e 1600. Para valores de n_c menores que isto, a estatística é pobre e muitas vezes subestima os valores de coordenação z quando a pressão é grande. Podemos inclusive observar que, para $n_c \approx 150$, os valores de grande pressão não aparecem na figura. Isto ocorre porque z medido foi menor que 4, portanto $\delta z < 0$ e não aparecem na figura em *log-log*. Por outro lado, quando n_c é muito grande, o valor de z pode ser superestimado. Notamos que $n_c \approx 1600$ é muito grande. Portanto, para ter resultados robustos e com boa estatística, definimos que $200 \leq n_c \leq 1000$. Para quaisquer valores de t_1 que respeite este intervalo, nossos dados numéricos estão de acordo com $\delta z \sim p^{-1/2}$, conforme tínhamos mostrado no capítulo 4.

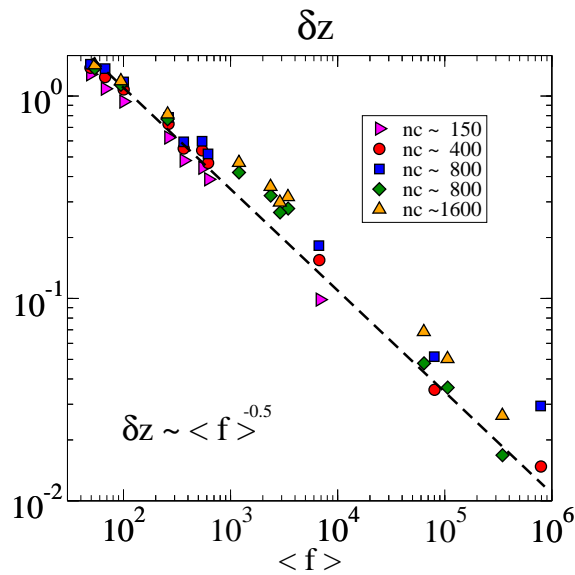


Fig. A.1: Medida de δz vs p para diferentes valores de t_1 . Na legenda, são apresentados os valores de n_c de cada curva. As três primeiras curvas foram feitas para sistemas com tamanhos $N = 256$ e as duas outras para $N = 1024$. A linha pontilhada equivale à condição de estabilidade marginal, $\delta z \sim p^{-1/2}$.

Líquido super-resfriado

Para definir a matriz dinâmica precisamos fazer uma média sobre as posições durante um intervalo de tempo t_1 . Conforme discutimos acima, t_1 deve ser muito menor do que τ e provamos que, durante toda a fase vítrea os resultados são invariáveis frente à modificação deste parâmetro desde que respeitado o intervalo de n_c que é relativamente grande. Na fase de líquido super-resfriado, cumprir as condições sobre t_1 fica mais complicado à medida em que ϕ diminui. Para testar se resultados de $\langle F_{1/2} \rangle$ apresentados na seção 5.3.2 são robustos, fizemos a medida usando 3 valores de t_1 : $t_1 = 10^4$, $t_1 = 2 \times 10^4$ e $t_1 = 5 \times 10^4$ passos de tempo, Fig.(A.2). As diferenças entre os diferentes t_1 são pequenas, da ordem de 0.5%. Espera-se que, quanto maior for t_1 dentro desta faixa apresentada, o resultado deve ser mais preciso, já que a estatística é melhor.

A.2 Definição das partículas-chocalhos (“rattlers”)

Ao longo do trabalho, nos referimos inúmeras vezes às *partículas-chocalho*, salientando que são partículas que não participam da rigidez do sistema. Nesta seção mostramos qual é o nosso critério para excluí-las.

Para valores de ϕ próximos à ϕ_c , é muito fácil identificá-las, pois elas ficam bem mais

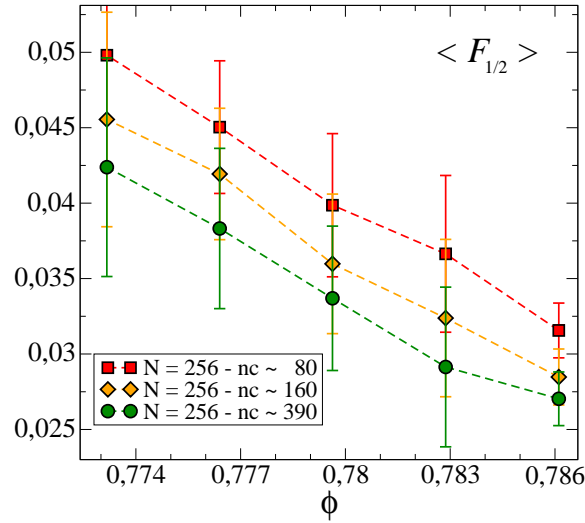


Fig. A.2: $\langle F_{1/2} \rangle$ vs ϕ for $t_1 = 10^4$ (square), $t_1 = 2 \times 10^4$ (diamond), $t_1 = 5 \times 10^4$ (circle) for $N = 256$.

distantes de seus vizinhos que a distância média entre as partículas em contato. O fato delas estarem distantes tem duas consequências: (i) o momentum que elas trocam com as partículas mais próximas é desprezível e (ii) a probabilidade de se chocarem no intervalo de tempo durante o qual definimos a rede de contatos é muito pequena. Como consequência de (ii), as partículas-chocalhos têm baixíssimo número de coordenação ou mesmo não têm contato algum.

A Fig.(A.3) foi a medida utilizada para identificar as partículas-chocalho no sistema. A referida figura apresenta a distribuição da razão entre o número de choques total n_i^{choq} que a partícula i teve com seus n_i^c contatos durante o intervalo de tempo t_1 : $f_i^* = n_i^{choq}/n_i^c$. Normalizamos f^* pela razão entre o número de choques total N_{tot}^{choq} entre todas as partículas e o número total de contatos N_{tot}^c do sistema durante o intervalo de tempo t_1 , $F^* = N_{tot}^{choq}/N_{tot}^c$.

As legendas dentro da figura estão expressas em termos de força média $\langle f \rangle$, mas, para que o leitor tenha uma melhor noção do valor de ϕ referente a estas curvas e entender o quão próxima cada uma está de ϕ_c , é conveniente explicarmos em termos de valores de ϵ . As curvas com linhas contínuas correspondem a $\epsilon = 10^{-5}$ e 10^{-4} , e portanto são valores de ϕ muito próximos à ϕ_c . Para estes valores de ϕ próximos à ϕ_c , observamos claramente um pico em zero: são partículas que possuem a razão f_i^*/F^* nula. Neste limite, fica muito claro a separação entre as partículas-chocalhos e as demais partículas do sistema.

Quando ϕ diminui, a distribuição de f^*/F^* não apresneta uma distinção entre as

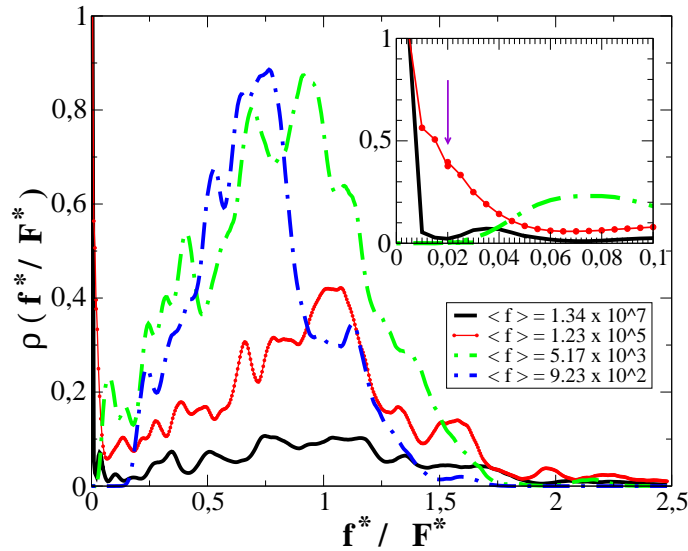


Fig. A.3: Distribuição de f^*/F^* para 4 valores de ϵ diferentes. Para ϵ correspondendo a frações de volume muito próximas à ϕ_c , o sistema apresenta um pico f^* em zero, indicando as partículas que possuem poucos contatos ou nenhum.

partículas. Ou seja, mesmo que haja partículas com pequena f^* , elas são em grande quantidade e devem participar da rigidez do sistema. Portanto não podemos excluí-las. Note que o nosso critério considera não apenas o número de partículas que estão em contato com uma dada partícula i , mas também o número de vezes que ela se chocou com cada um destes contatos. Esta informação é importante porque uma partícula pode ter um número relativamente grande de contatos, mas isto não necessariamente significa que ela seja importante para manter a rigidez do sistema. Podemos pensar por exemplo num caso onde uma dada partícula se choca uma única vez com três diferentes partículas. Nesta situação, seu número de coordenação de é $z = 3$, mas ela tem $n_i^{choq} = 3$, enquanto que o valor médio é $n_c \leq 200$ choques por partícula, conforme vimos na seção anterior. Isto significa que esta partícula sofreu muito menos choques do que a média, o que implica que ela deve estar muito distante de seus contatos e não participa da rigidez do sistema.

Olhando para Fig(A.3), definimos o critério de exclusão das partículas-cocalho no limite em que a distinção entre elas e as demais partículas do sistema é muito clara, ou seja, em limites de grande fração de ocupação ϕ . Nosso critério é indicado no detalhe desta figura por uma flecha: uma partícula i é considerada uma partícula-chocalho se possuir f_i^* é menor ou igual a 2% de F^* . Ou seja: se $f_i^* \leq 0.02F^*$, então a partícula i é uma partícula-chocalho.

Para testar a robustez dos nossos resultados, fizemos novamente a medida de δz vs $\langle f \rangle$

para diferentes critérios de exclusão das partículas-chocalho. Comparamos os resultados utilizando 3 critérios: caso onde consideramos todas as partículas, como se não houvesse partículas-chocalho no sistema e usando dois limites, $f_i^* \leq 0.01F^*$ e $f_i^* \leq 0.05F^*$. Podemos observar que os resultados para pequenos valores de $\langle f \rangle$ (ou grande δz) se equivalem em todos os critérios, pois neste limite não existem partículas-chocalhos. Quando $\langle f \rangle$ aumenta (ou δz diminui), observamos que os pontos referentes ao caso onde consideramos todas as partículas não aparecem no gráfico. Isto ocorre porque, $\delta z < 0$ quando as partículas-chocalhos não são excluídas e por isto tais pontos não aparecem no gráfico em escala *log-log*. Notemos que a condição de Maxwell para a rigidez (Eq.2.13) não é necessariamente obedecida caso as partículas-chocalhos sejam consideradas na medida de z .

É importante observarmos que ambos os limites (2% e 5%) no critério de exclusão das partículas-chocalho conduzem precisamente ao mesmo resultado: $\delta z \sim \langle f \rangle^{-1/2}$.

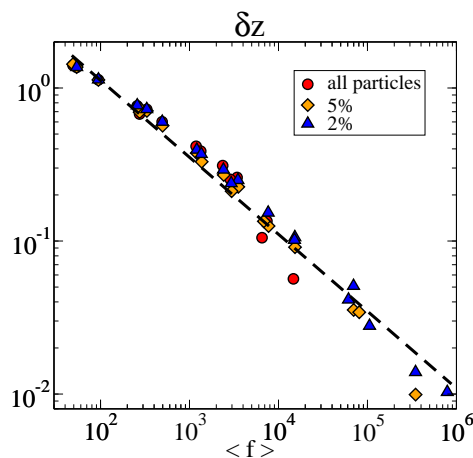


Fig. A.4: Cálculo de δz vs $\langle f \rangle$ utilizando-se diferentes critérios de exclusão das partículas-chocalhos e comparando-se com o caso onde nenhuma partícula é excluída. O caso onde todas as partículas são consideradas desvia-se completamente dos demais casos quando δz é muito próximo de zero. A razão deste comportamento é discutida no texto. Os demais critérios conduzem ao mesmo resultado, mostrando que a medida é robusta frente a escolha do parâmetro de exclusão das partículas-chocalhos.

A.3 Medida da coordenação z

Ao final do intervalo t_1 , cada partícula tem uma lista de contatos e podemos então definir o número de coordenação do sistema:

$$z = \frac{N_{tot}^c}{N - NR} + \frac{6}{N - NR}, \quad (\text{A.1})$$

onde N_{tot}^c é o número total de contatos no sistema medidos na simulação durante o intervalo de tempo t_1 , N é o número de partículas do sistema e NR é o número partículas-chocalhos encontradas durante t_1 . A razão pela qual excluimos as NR partículas-chocalho das nossas medidas é que estamos interessados no valor da coordenação que seja relevante para a rigidez do sistema. O critério de Maxwell para rigidez é baseado no número de contatos entre as partículas. Logo, se existe um número de partículas que não está em contato com nenhuma outra ou que possui um contato muito fraco com a outra partícula (o que no nosso caso significa que elas se chocaram muito poucas vezes), então esta partícula não participa da rigidez da estrutura.

O termo $6/(N - NR)$ na expressão (A.1) corresponde à correção de tamanho finito. Quando deduzimos a condição de estabilidade de Maxwell, Eq.2.13, o fizemos considerando um sistema infinito ($N \rightarrow \infty$). Naquele momento, era importante compreender a idéia de Maxwell ao derivar seu critério e decidimos apresentar apenas o essencial. Neste momento, no entanto, detalharemos um pouco mais a derivação porque é importante para que nossos resultados sejam reproduzíveis.

Para analisar a rigidez de um sistema, não são importantes os graus de liberdade globais, como translação de todas as partículas ou rotação de todas elas ao mesmo tempo. Estes graus de liberdade devem portanto ser excluídos da análise do sistema de equações (2.12), e temos como número total de graus de liberdade (GL): $Nd - d(d + 1)$. O número de vínculos do sistema de equações é dado por N_c contatos. Notemos que este valor de N_c não é igual ao valor N_{tot}^c que medimos nas simulações. Neste último caso, como consideramos todos os contatos de cada partícula, somamos duas vezes cada contato. Logo, $N_{tot}^c = 2N_c$. Quando impuzemos que o sistema de equações *não* pode ter solução para que seja rígido, concluimos que a condição matemática é que o sistema de equações deve ter mais vínculos do que GL: $N_c \geq Nd - d(d + 1)$. Manipulando esta equação, temos:

$$\frac{N_{tot}^c}{N} + \frac{d(d + 1)}{N} \leq 2d \quad (\text{A.2})$$

Portanto, quando o sistema é finito, é necessário somar o termo $d(d + 1)/N$ ao valor de coordenação N_{tot}^c/N para obter o valor de coordenação que seja significativo para as análises de rigidez do sistema. Como no nosso caso $d = 2$, a expressão final de z é dada por (A.1).

A.4 Força de contato média $\langle f \rangle$ e pressão p

Ao longo da tese, dissemos que a pressão p do sistema é diretamente proporcional à força de contato média $\langle f \rangle$, definida matematicamente pela Eq.(.). Nesta seção mostrarmos explicitamente esta afirmação.

A pressão pode ser calculada somando-se os termos da diagonal do tensor pressão, $p = d^{-1} \sum_{\alpha} p_{\alpha\alpha}$, onde:

$$p_{\alpha\beta} = -L^{-d} \sum_{i>j} r_{ij\alpha} \frac{r_{ij\alpha}}{r_{ij}} \frac{dV}{dr_{ij}}, \quad (\text{A.3})$$

com $r_{ij\alpha}$ sendo a α -ésima componente de do vetor distância \vec{r}_{ij} entre os centros das partículas em contato. Como definimos um potencial efetivo, Eq.(3.10), a pressão do sistema tem um valor bem definido:

$$p = \frac{1}{2L^2} \sum_{i>j} \vec{f}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \approx \frac{Nz}{4L^2} \langle r \rangle \langle f \rangle, \quad (\text{A.4})$$

onde $\langle r \rangle$ é a distância média entre as partículas em contato durante o intervalo de tempo t_1 . Para mostrar que o termo $Nz\langle r \rangle/4L^2 \approx 1$, medimos numericamente, para diversos valores de ϕ , $\langle r \rangle$ e z . C

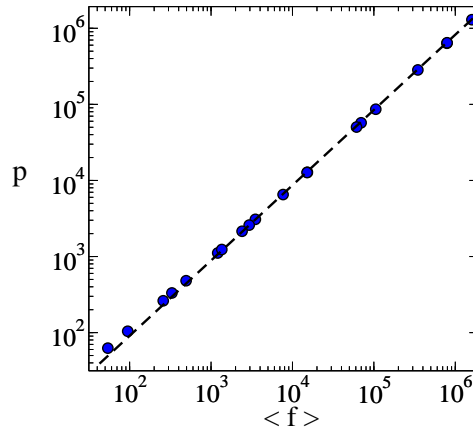


Fig. A.5: Relação entre p e $\langle f \rangle$. A linha é um ajuste linear. Observamos que as duas grandezas são diretamente proporcionais durante toda a fase vítrea, desviando-se um pouco próximo à transição vítrea que acontece para $\langle f \rangle \approx 20$.

B. Cristal Hexagonal

Nesta seção apresentaremos alguns resultados da dinâmica de um cristal hexagonal. O nosso interesse em estudar este sistema é comparar os resultados obtidos para o sistema amorfo com um caso onde a dinâmica é melhor conhecida, como nos cristais.

O sistema estudado é um cristal hexagonal de esferas duras em duas dimensões. Partimos de uma configuração hexagonal onde a ocupação do espaço é máxima $\phi_{cris} \approx 0.9$ e as partículas se tocam. Diminuímos seus diâmetros por um valor ϵ , atribuímos às partículas velocidades aleatórias e lançamos a simulação do tipo evento dirigido.

Este sistema é completamente estável para valores de ϵ que sejam compatíveis com o critério $\delta z \geq \epsilon^{1/2}$. Escolhemos $\epsilon = 10^{-4}$ e calculamos a matriz dinâmica num intervalo de $t_1 = 10^5$. Alguns modos vibracionais de mais baixa frequência são apresentados na Fig.(B.1). Eles são ondas planas, conforme esperaríamos para um sistema cristalino (? 93). Note que as ondas planas são modos vibracionais estendidos pelo sistema de maneira homogênea, em claro contraste com os modos do sistema amorfo apresentados por exemplo no capítulo 3.

Para conhecer a dinâmica dos modos vibracionais e compará-la com os resultados obtidos para o vidro de esferas duras, seção 5.2, medimos a função de autocorreção da amplitude dos modos normais $C_\alpha(t)$, Fig.(B.2). Observa-se que os modos oscilam durante todo o intervalo de medida, bem como no caso amorfo. Neste caso, observamos alguns 'envelopes' dentro dos quais há oscilações de maiores frequências. Este fenômeno é conhecido como batimento, ocorrendo quando duas ondas de frequências próximas se superpõem e ocorre uma transferência alternada de energia entre os modos (128).

As medidas de $\tau(\omega)$ vs ω e A_α^2 vs ω para este sistema, Fig.(B.3), apresentam as mesmas relações que encontramos para o vidro de esferas duras: $A_\alpha^2 \sim 1/\omega^2$ e $\tau_\omega \sim 1/\omega$. No que concerne a medida de τ_ω , observamos que os pontos são mais dispersos do que no caso amorfo, Fig.(5.6-b). O que ocorre é que os modos relaxam com o inverso de sua frequência e, conforme vimos, os vidros têm um excesso de modos de baixa frequência com relação ao cristal e portanto neste último caso os modos relaxam mais rapidamente. Isto implica que os modos de mais alta frequência do cristal relaxam muito rapidamente de forma que é difícil ter precisão numérica nesta medida. No entanto, a dependência $\tau_\omega \sim 1/\omega$ é clara observando a figura e é possível compreendê-la analiticamente se supuzemos uma

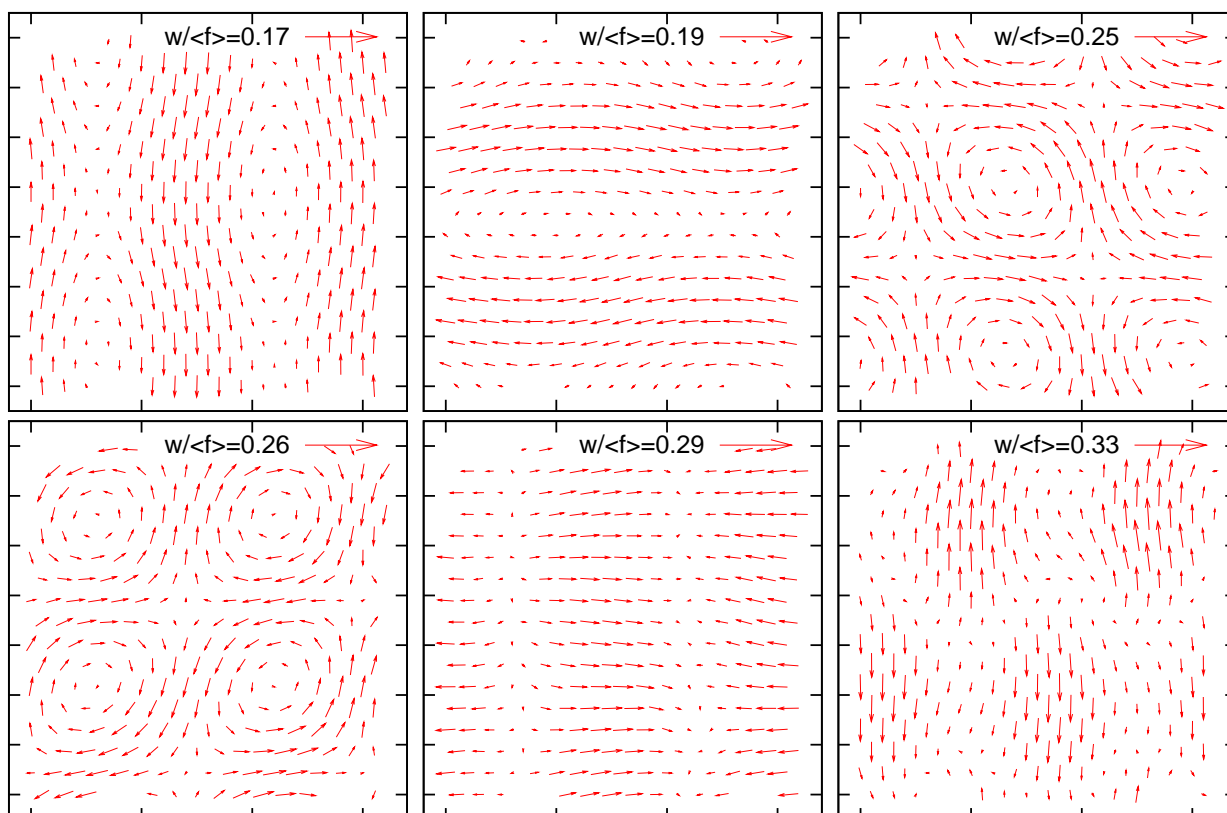


Fig. B.1: Algumas ondas planas do cristal hexagonal de esferas duras. Por causa da simetria do sistema, há vários modos degenerescentes, mas mostramos aqui apenas os modos que não possuem mesma frequência. Simulação feita para um sistema com $N = 256$ partículas.

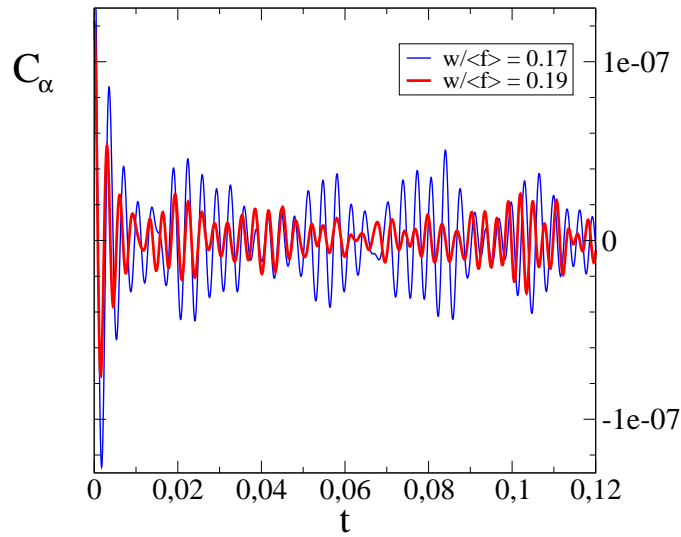


Fig. B.2: Curvas de $C_\alpha(t)$ para dois dos modos de mais baixas frequências do cristal. Os modos oscilam durante todo o intervalo de medida e apresentam batimentos.

aproximação harmônica para as oscilações do sistema. Mostraremos em uma dimensão, mas a mesma idéia é válida em duas. Em cristais, já vimos que uma boa aproximação é supor que cada partícula oscila em torno de sua posição de equilíbrio com uma força restauradora que obedece à lei de Hook: $F = -kx$. Neste caso, as equações de movimento para cada partícula são do tipo $\ddot{x} + \omega x = 0$, com $\omega = \sqrt{k/m}$. Logo, a solução é oscilatória $x \sim \cos(\omega t)$. Como vale o princípio de superposição linear dos modos, cada modo deve relaxar como $\tau \sim 1/\omega$, conforme medimos.

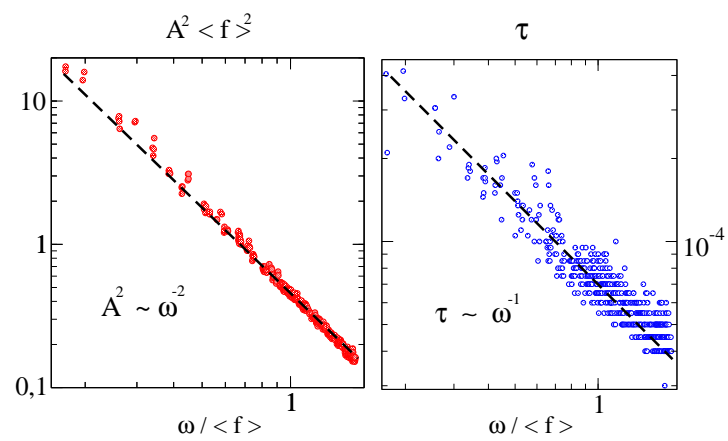


Fig. B.3: À esquerda, A^2 vs ω e à direita τ vs ω para o cristal hexagonal. As dependências de A^2 e τ com ω são iguais a do vidro de esferas duras.

C. Derivação da expressão usada no capítulo 2

Dado dois vetores \vec{A} , \vec{B} quaisquer, podemos calcular δR como definido abaixo:

$$\delta R = \|\vec{A} + \vec{B}\| - \|\vec{A}\|$$

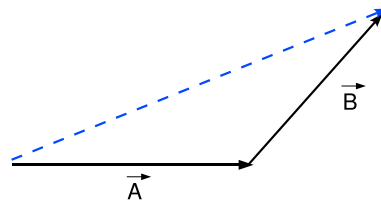


Fig. C.1: Dois vetores \vec{A} , \vec{B} com ângulos quaisquer entre eles.

Definindo $A = \|\vec{A}\|$ módulo de \vec{A} e $B = \|\vec{B}\|$ módulo de \vec{B} , podemos escrever:

$$\begin{aligned}\delta R &= [(\vec{A} + \vec{B}) \cdot (\vec{A} + \vec{B})]^{1/2} - A \\ \delta R &= A \left(1 + \frac{2\vec{A} \cdot \vec{B}}{A^2} + \frac{B^2}{A^2} \right)^{1/2} - A\end{aligned}$$

Definimos:

$$x = \frac{2\vec{A} \cdot \vec{B}}{A^2} + \frac{B^2}{A^2}$$

Usando a aproximação de que o módulo de \vec{B} é pequeno, usamos a expansão de $f(x) = (1+x)^{1/2}$ em torno de $x=0$: $(1+x)^{1/2} \approx 1 + x/2 - x^2/8$. E assim reescrevemos a expressão anterior:

$$\delta R \approx A \left(\frac{\vec{A} \cdot \vec{B}}{A^2} + \frac{B^2}{A^2} - \frac{1}{2} \frac{(\vec{A} \cdot \vec{B})^2}{A^4} \right)$$

A expressão acima pode finalmente ser expressa como:

$$\delta R \approx \vec{B} \cdot \vec{n} + \frac{1}{2A} \vec{B} \cdot \vec{n}^\perp, \quad (\text{C.1})$$

onde $\vec{n} = \frac{\vec{A}}{A}$ é o vetor unitário e \vec{n}^\perp é o vetor ortogonal a ele.

Bibliografia

- [1] L. Kadanoff, *Reviews of Modern Physics* **71**, (1999).
- [2] M. D. Ediger, *Annual Review of Physical Chemistry* **51**, 99 (2000).
- [3] C. A. Angell, *Science* **267**, 1924 (1995).
- [4] P. Debenedetti and F. Stillinger, *Nature* **410**, 259 (2001).
- [5] A. L. Greer, *Science* **267**, 1947 (1995).
- [6] A. I. Salimon, M. F. Ashby, Y. Brechet, and A. L. Greer, *Materials science and engineering a-structural materials properties microstructure and processing* **375**, 385 (2004).
- [7] T. Kokubo, *Biomaterials* **12**, 155 (1991).
- [8] S. H. Doremus, *Jornal of materials science* **27**, 285 (1992).
- [9] P. Sepulveda, J. R. Jones, and L. L. Hench, *Journal of biomedical materials research* **59**, 340 (2002).
- [10] M. Vallet-Regi, C. V. Ragel, and A. J. Salinas, *European Journal of inorganic chemistry* **6**, 1029 (2003).
- [11] in *Les Houches 2002 Summer school - Slow relaxation and nonequilibrium dynamics in condensed matter.*, J-L. Barrat, M. Feigelman, J. Kurchan (PUBLISHER, ADDRESS, 2002).
- [12] R. L. Leheny *et al.*, *The Journal of Chemical Physics* **105**, 7783 (1996).
- [13] A. van Blaaderen and P. Wiltzius, *Science* **270**, 1177 (1995).
- [14] H. C. Andersen, *PNAS* **102**, 6686 (2005).
- [15] M. M. Hurley and P. Harrowell, *Phys. Rev. E* **52**, 1694 (1995).

-
- [16] C. Donati, S. C. Glotzer, and P. H. Poole, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5064 (1999).
- [17] C. Bennemann, C. Donati, J. Baschnagel, and S. Glotzer, *Nature* **399**, 246 (1999).
- [18] E. V. Russell and N. E. Israeloff, *Nature* **408**, 695 (2000).
- [19] E. Weeks *et al.*, *Science* **287**, 627 (2000).
- [20] L. Berthier *et al.*, *Science* **310**, 5755 (2005).
- [21] C. Toninelli *et al.*, *Physical Review E* **71**, 041505 (2005).
- [22] K. A. S., A. A.R, S. C. Glotzer, and D. J. Durian, *Nature Physics* **3**, 260 (2007).
- [23] C. S. O'Hern, L. E. Silbert, A. J. Liu, and S. R. Nagel, *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* **68**, 011306 (2003).
- [24] C. S. O'Hern, S. A. Langer, A. J. Liu, and S. R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 075507 (2002).
- [25] L. E. Silbert, A. J. Liu, and S. R. Nagel, *Physical Review Letters* **95**, 098301 (2005).
- [26] C. Kittel, in *Introduction to solid state physics*, edited by J. Willey and son (New York, ADDRESS, 1976).
- [27] M. Wyart, S. R. Silbert, and T. A. Witten, *Europhysics Letters* **72**, 486 (2005).
- [28] M. Wyart, L. E. Silbert, S. R. Nagel, and T. A. Witten, *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* **72**, 051306 (2005).
- [29] M. Wyart, *Annales de Physique* **30**, 1 (2005).
- [30] R. Speedy, *Molecular Physics* **95**, 169 (1998).
- [31] W. van Megen, T. C. Mortensen, S. R. Williams, and J. Müller, *Phys. Rev. E* **58**, 6073 (1998).
- [32] B. Doliwa and A. Heuer, *Phys. Rev. E* **61**, 6898 (2000).
- [33] W. v. B. Kegel, *Science* **287**, 290 (2000).
- [34] A. Widmer-Cooper and P. Harrowell, *Physical Review Letters* **96**, 185701 (2006).
- [35] S. Glotzer, *Journal of Non-Crystalline Solids* **274**, 342 (2000).

-
- [36] J. Arenzon, *Braz. J. Phys.* **36**, 614 (2006).
- [37] L. Berthier and J. P. Garrahan, *Journal of Chemical Physics* **119**, 4367 (2003).
- [38] L. Berthier, *Physical Review E* **69**, 020201 (2004).
- [39] J.-P. Bouchaud and G. Biroli, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **72**, 064204 (2005).
- [40] C. Donati *et al.*, *Physical Review Letters* **80**, 2338 (1998).
- [41] G. Seeley and T. . Keyes, *Journal of Chemical Physics* **91**, 5581 (1989).
- [42] A. I. Chumakov *et al.*, *Physical Review Letters* **92**, 245508 (2004).
- [43] M. E. Cates, J. P. Wittmer, J.-P. Bouchaud, and P. Claudin, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1841 (1998).
- [44] A. V. Tkachenko and T. A. Witten, *Phys. Rev. E* **62**, 2510 (2000).
- [45] T. Nakayama, *Reports on progress in Physics* **65**, 1195 (2002).
- [46] T. Keyes, *J. Phys. Chem. A* **101**, 2921 (1997).
- [47] V. L. Gurevich, D. A. Parshin, J. Pelous, and H. R. Schober, *Phys. Rev. B* **48**, 16318 (1993).
- [48] U. Buchenau, Y. M. Galperin, V. L. Gurevich, and H. R. Schober, *Phys. Rev. B* **43**, 5039 (1991).
- [49] S. Ciliberti, P. D. L. Rios, and F. Piazza, *Physical Review Letters* **96**, 198103 (2006).
- [50] W. Götze and M. R. Mayr, *Phys. Rev. E* **61**, 587 (2000).
- [51] T. S. Grigera, V. Martín-Mayor, G. Parisi, and P. Verrocchio, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 085502 (2001).
- [52] S. Ciliberti *et al.*, *Journal of Chemical Physics* **119**, 8577 (2003).
- [53] A. D. Caplin, G. Grüner, and J. B. Dunlop, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1138 (1973).
- [54] W. Schirmacher, G. Diezemann, and C. Ganter, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 136 (1998).
- [55] S. N. Taraskin, Y. L. Loh, G. Natarajan, and S. R. Elliott, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1255 (2001).

-
- [56] T. S. Grigera, V. Martín-Mayor, G. Parisi, and P. Verrocchio, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2167 (2002).
- [57] M. Mezard, G. Parisi, and A. Zee, *Nuclear Physics B* **559**, 689 (1999).
- [58] A. Cavagna, J. P. Garrahan, and I. Giardina, *Phys. Rev. B* **61**, 3960 (2000).
- [59] R. B. Safarik, D. J. Schwarz and M. F. Hundley, *Physical Review Letters* **96**, 195902 (2006).
- [60] C. A. Angell, *Journal of Physics-Condensed Matter* **16**, S5153 (2004).
- [61] C. Brito and M. Wyart, *Europhysics Letters* **76**, 986 (2006).
- [62] in *Proceedings of the Fifty Third Scottish Universities Summer School in Physics: Soft and Fragile matter - Nonequilibrium dynamics, metastability and flow.*, M. E. Cates, M. R. Evans (PUBLISHER, ADDRESS, 1999).
- [63] F. Zamponi, *Philosophical Magazine* **87**, 485 (2007).
- [64] A. Donev, S. Torquato, F. H. Stillinger, and R. Connelly, *Journal of Applied Physics* **95**, 989 (2004).
- [65] A. Donev, F. H. Stillinger, and S. Torquato, *Physical Review Letters* **96**, 225502 (2006).
- [66] V. Prasad, D. Semwogerere, and E. R. Weeks, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 113102 (2007).
- [67] P. Pusey and W. v. Meegen, *Nature* **320**, 340 (1986).
- [68] M. Goldstein, *Journal of Chemical Physics* **51**, 3728 (1969).
- [69] M. Goldstein, **43**, 1852 (1965).
- [70] B. Doliwa and A. Heuer, *Phys. Rev. E* **67**, 031506 (2003).
- [71] B. Doliwa and A. Heuer, *Phys. Rev. E* **67**, 030501 (2003).
- [72] M. Vogel, B. Doliwa, A. Heuer, and S. Glotzer, *Journal of Chemical Physics* **129**, 4404 (2004).
- [73] Y. Gebremichael, M. Vogel, and S. Glotzer, *Journal of Chemical Physics* **120**, (2004).

-
- [74] T. Keyes, *Journal of Chemical Physics* **101**, 5081 (1994).
- [75] T. S. Grigera, A. Cavagna, I. Giardina, and G. Parisi, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 055502 (2002).
- [76] T. S. Grigera, *J. Chem. Phys.* **124**, 064502 (2006).
- [77] K. Broderix *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5360 (2000).
- [78] A. Cavagna, I. Giardina, and G. Parisi, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 108 (1999).
- [79] A. Cavagna, *Europhys. Lett.* **53**, 490 (2001).
- [80] E. Leutheusser, *Phys. Rev. A* **29**, 2765 (1984).
- [81] U. Bengtzelius, W. Gotze, and S. Sjolander, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 5915 (1984).
- [82] W. Gotze and L. Sjogren, *Reports on progress in Physics* **55**, 241 (1992).
- [83] W. Kob and H. C. Andersen, *Phys. Rev. E* **48**, 4364 (1993).
- [84] J. Bouchaud, L. Cugliandolo, J. Kurchan, and M. M, *Physica A* **226**, 243 (1996).
- [85] L. Angelani *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5356 (2000).
- [86] L. Berthier and J. P. Garrahan, *Phys. Rev. E* **68**, 041201 (2003).
- [87] G. Fabricius and D. A. Stariolo, *Phys. Rev. E* **66**, 031501 (2002).
- [88] G. H. Fredrickson and H. C. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1244 (1984).
- [89] J. P. Garrahan and D. Chandler, *PNAS.* **100**, 9710 (2003).
- [90] J. P. Garrahan and D. Chandler, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 035704 (2002).
- [91] J. C. Maxwell, *Philos. Mag.* **27**, 294 (1864).
- [92] S. Alexander, *Physics Reports* **296**, 65 (1998).
- [93] N. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, ADDRESS, 1976).
- [94] P. Dean, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 127 (1972).
- [95] J. C. Phillips, *Journal of Non-Crystalline Solids* **43**, 37 (1981).

- [96] M. F. Thorpe, *Journal of Non-Crystalline Solids* **57**, 355 (1983).
- [97] C. F. Moukarzel, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1634 (1998).
- [98] A. Horn, *American Journal of Mathematics* **76**, 620 (1954).
- [99] G. Parisi and F. Zamponi, *The Journal of Chemical Physics* **123**, 144501 (2005).
- [100] S. I. Henderson and W. van Meegen, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 877 (1998).
- [101] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, NY,, ADDRESS, 1987).
- [102] <http://homepage.univie.ac.at/franz.vesely/cp0102/dx/node99.html>.
- [103] H. C. Andersen, *Journal of Chemical Physics* **72**, 2384 (1980).
- [104] A. Ferguson, B. Fisher, and B. Chakraborty, *Europhysics Letters* **66**, 277 (2004).
- [105] A. Donev, S. Torquato, and F. H. Stillinger, *Physical Review E* **71**, 011105 (2005).
- [106] L. Tonks, *Phys. Rev.* **50**, 955 (1936).
- [107] <http://www.netlib.org/lapack/>.
- [108] A. Donev, S. Torquato, F. H. Stillinger, and R. Connelly, *Journal of Computational Physics* **197**, 139 (2004).
- [109] D. Frenkel and A. J. C. Ladd, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1169 (1987).
- [110] P. Olsson and S. Teitel, arXiv:0704.1806v1 (unpublished).
- [111] C. L. B. H. T. V. Duri A, Ballesta P, *Fluctuation and noise letters* **5**, L1 (2005).
- [112] K. Walter, J.-L. Barrat, F. Sciortino, and P. Tartaglia, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 6385 (2000).
- [113] W. Kob and J.-L. Barrat, *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* **13**, 319 (2000).
- [114] C. Roland and K. Ngai, *Journal of Chemical Physics* **104**, 2967 (1996).
- [115] K. Bhattacharya, U. Buchenau, and K. W. Kehr, *Phys. Rev. B* **49**, 8696 (1994).
- [116] A. Widmer-Cooper and P. Harrowel, *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 5098 (2006).

-
- [117] S. Mair, J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 25 (1982).
- [118] M. Megens and W. L. Vos, Phys. Rev. Lett. **86**, 4855 (2001).
- [119] S. Büchner and A. Heuer, Phys. Rev. Lett. **84**, 2168 (2000).
- [120] G. A. Appignanesi, J. A. R. Fris, R. A. Montani, and W. Kob, Physical Review Letters **96**, 057801 (2006).
- [121] J. Horbach, W. Kob, K. Binder, and C. A. Angell, Phys. Rev. E **54**, R5897 (1996).
- [122] R. Sear, Journal of Chemical Physics **113**, 4732 (2000).
- [123] K. Kim and R. Yamamoto, Phys. Rev. E **61**, R41 (2000).
- [124] U. Tracht *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 2727 (1998).
- [125] T. S. Majmudar, M. Sperl, S. Luding, and R. P. Behringer, Physical Review Letters **98**, 058001 (2007).
- [126] C. Brito and M. Wyart, J. Stat. Mech. (2007).
- [127] W. Kob, Les Houches 2002 Summer school - Slow relaxation and nonequilibrium dynamics in condensed matter. (2002).
- [128] H. M. Nussenzveig, in *Curso de física básica*, edited by E. E. Blucher (PUBLISHER, ADDRESS, 2002), Vol. 2.