



Quelques “théories” de la vitrification

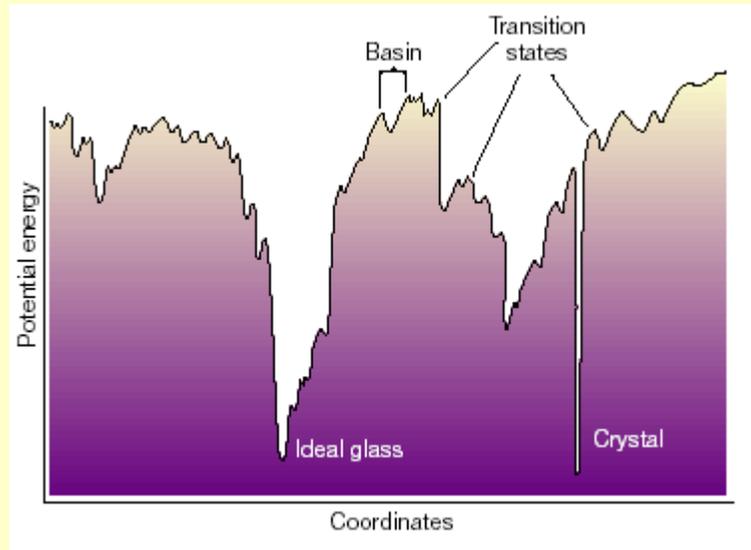
- Adams-Gibbs et approche ‘entropique’
- Couplage de modes
- Spins avec désordre en champ moyen: une approche unifiée ?
- Modèles de spins frustrés cinétiquement
- Modèle des domaines frustrés

Voir aussi [glassotron.html](http://www.glassotron.html) (L. Berthier et J.Kurchan)

<http://w3.ldv.univ-montp2.fr/~berthier/>

Théories « entropiques », Adams Gibbs

Paysage d'énergie (ou d'énergie libre ?)



Entropie de configuration =
 $\log(\text{nombre de minima d'énergie } u)$

$$s_c(u) = \frac{k_B}{V} \ln \Omega(u)$$

$f_v(\beta, u)$ énergie libre vibrationnelle du minimum d'énergie u

$$Z = \int du \exp(-\beta V(u + f_v(\beta, u) - T s_c(u)))$$

En supposant $f_v(\beta, u)$ indépendant de u , on obtient que les Minima occupés à la température $k_B T = 1/\beta$ correspondent à

$$\frac{\partial s_c}{\partial u} = \beta$$

Problème si $s_c(u)$ s'annule en dessous de u_{\min} avec une pente finie

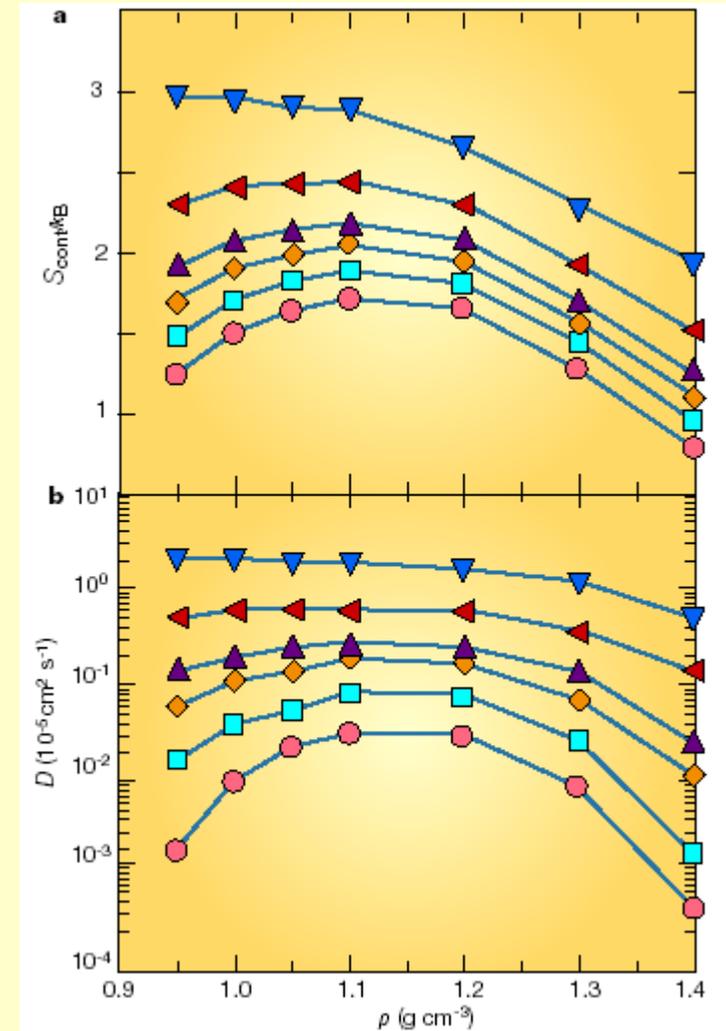
$$s_c(u) = (u - u_{\min})/T_0$$

On ne peut pas équilibrer un système avec une température inférieure à T_0

Hypothèse d'Adams-Gibbs

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{Ts_c(T)}\right)$$

Calcul pour H₂O (modèle SPCE, dynamique moléculaire) à différentes températures (F. Sciortino et al, Nature 406, 166 2000)



Justification de Adams-Gibbs ?

- N_d 'cooperative rearranging regions' (CRR) indépendantes.
- Nombre d'atomes dans une région = $N/N_d = z$
- Entropie de configuration $s_c = N_d k/V$
- Echelle de temps d'un réarrangement = $\tau_0 \exp(+z\delta/k_B T)$

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{T s_c(T)}\right)$$

$$A = N\delta / V$$

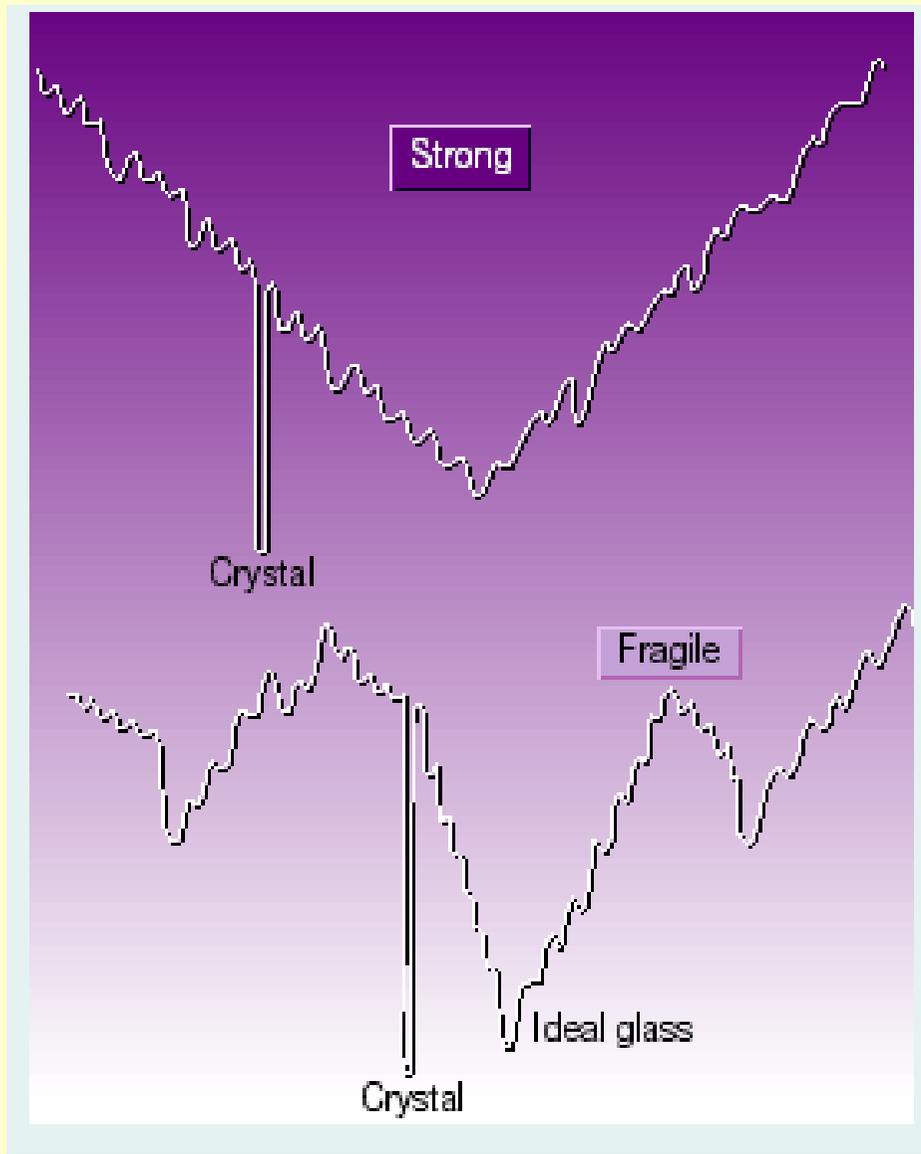


Image du « paysage d'énergie » largement utilisée pour essayer de donner une image qualitative de la différence fort/fragile, du vieillissement, etc..

Très qualitatif, rendu un peu quantitatif par les calculs de « structures inhérentes » (Stillinger) dans les simulations

Debenedetti Stillinger, Nature **410**, 259 (2001)

Les approches de 'couplage de modes'

L'approche simplifiée de Geszti

$$\eta = (V/k_B T) \int_0^t \langle \sigma_{xz}(t) \sigma_{xz}(0) \rangle dt$$

$$\sigma_{xz}(t) \sim \sum_k A(k) \rho(k, t)$$

$$\langle \rho(k, t) \rho(k, 0) \rangle \sim \exp(-k^2 D t)$$

Finalement:

$$\eta = \eta_0 + B(T)/D$$

En combinant avec la
relation de Stokes Einstein

$$D = k_B T / 6\pi\eta\sigma$$

On arrive à

$$\eta(T) = \eta_0 / (1 - 6\pi B(T) / \sigma)$$

« viscosity feedback » ; divergence à une valeur finie du
paramètre de contrôle T (ou pression ou densité).

Méthodes plus techniques:

- opérateurs de projection (Götze)
- approximation autocohérente à une boucle dans une méthode de perturbations (Mazenko)

$$\gamma \dot{q} = -\frac{\partial V(q)}{\partial q} + \xi(t)$$

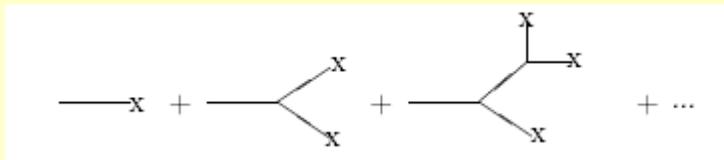
$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2k_B T \gamma \delta(t - t')$$

$$V(q) = \mu q^2 / 2 + g q^3 / 3$$

Illustration pour 1 degré de liberté brownien q(t)

Solution perturbative : $G_0 = (\gamma \partial_t + \mu)^{-1}$

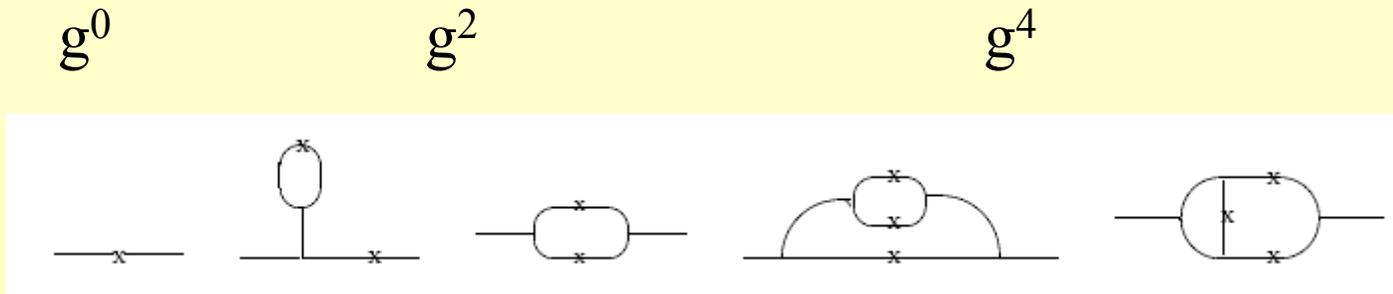
$$q(t) = (G_0 \otimes \xi)(t) - \frac{g}{2} (G_0 \otimes [G_0 \otimes \xi \bullet G_0 \otimes \xi])(t) + \dots$$

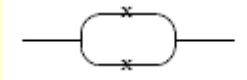
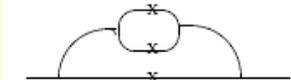


Fonction de corrélation $\langle q(t)q(t') \rangle$ à l'ordre 0

$$C_o(t, t') = \langle (G_o \otimes \xi)(t) \bullet (G_o \otimes \xi)(t') \rangle = 2\gamma k_B T \int_0^{t'} dt'' G_o(t, t'') G_o(t', t'')$$

Développement diagrammatique



MCA (Mode-coupling approximation) : on retient uniquement le diagramme  on remplace dedans G_o par G (on resomme ainsi les diagrammes du type )

Dans le cadre des liquides on peut appliquer le même schéma d'approximation à des équations du type 'hydrodynamique fluctuante' (Kawasaki, Mazenko)

$$m \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{f}(\mathbf{r}, t) + \dots$$

$$H(\{\rho\}) = k_B T \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[\ln \left(\frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0} \right) - 1 \right]$$

$$- \frac{1}{2} k_B T \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) (\rho(\mathbf{r}) - \rho_0) (\rho(\mathbf{r}') - \rho_0).$$

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r}) \nabla \delta H(\{\rho\}) / \delta \rho(\mathbf{r})$$

$$\hat{c}(\mathbf{k}) = \rho_0^{-1} - S(\mathbf{k})^{-1}$$

On arrive finalement à un système fermé pour les fonctions de corrélation:

$$\phi(q, t) = \langle \rho_{\mathbf{q}}(t) \rho_{-\mathbf{q}}(0) \rangle / NS(q)$$

$$\ddot{\phi}(q, t) + \Omega_0(q)\dot{\phi}(q, t) + \int_0^t M(q, t-s)\dot{\phi}(q, s)ds = 0$$

$$\Omega_0(q) = q^2 k_B T / m S(q)$$

$$M^{MC}(q, t) = \int d^3 q' V(q, q') \phi(q', t) \phi(q - q', t)$$

Les $V(q, q')$ dépendent de la structure du liquide $S(q)$, donc de la température ou densité.

Modèle simplifié, $S(q) = \lambda \delta(q-q_0)$:

$$\ddot{\phi}(t) + \Omega_0^2 \phi(t) + \lambda_2 \Omega_0^2 \int_0^t \phi(t-s)^2 \dot{\phi}(s) ds = 0$$

En transformée de Laplace

$$\phi(z) = 1 / (z + \Omega_0^2 / (z + M(z)))$$

On cherche un éventuel
comportement 'non ergodique': $\phi(z) \sim f/z$

$$f/(1-f) = M(f)/\Omega_0^2 = \lambda_2 f^2$$

Solution non ergodique si $\lambda_2 > \lambda_{2c} = 4$

Equation différentielle non linéaire avec terme de mémoire.

Possibilité d'analyses sophistiquées (Götze). Par exemple au 'point critique' $\lambda_2 = \lambda_{2c} = 4$

$$\phi(z)/(1 - z\phi(z)) = z/\Omega_0^2 + M(z) \quad \phi(z) = f_c z^{-1} + G(z)$$

$$z^{-1}(f_c/(1 - f_c) - \lambda_2 f_c^2 - \lambda_2 LT(G(t)^2) + zG(z)^2(1 - f_c)^{-3} = \\ G(z)(2\lambda_2 f_c - (1 - f_c)^{-2} + z/\Omega_0^2 + O(z^2 G(z)^3))$$

Pour $\lambda_2 = \lambda_{2c} = 4$ on a

$$\lambda LT(G(t)^2)(z) - zG(z)^2 = \text{constant} \times (z/\Omega_0^2 + O(z^2 G(z)^3))$$

avec $\lambda = 1/2$

Solution:

$$G(t) = A/(\Omega_0 t)^a, \quad G(z) \sim z^{a-1}$$

$$\lambda \Gamma(1 - 2a) = \Gamma(1 - a)^2$$

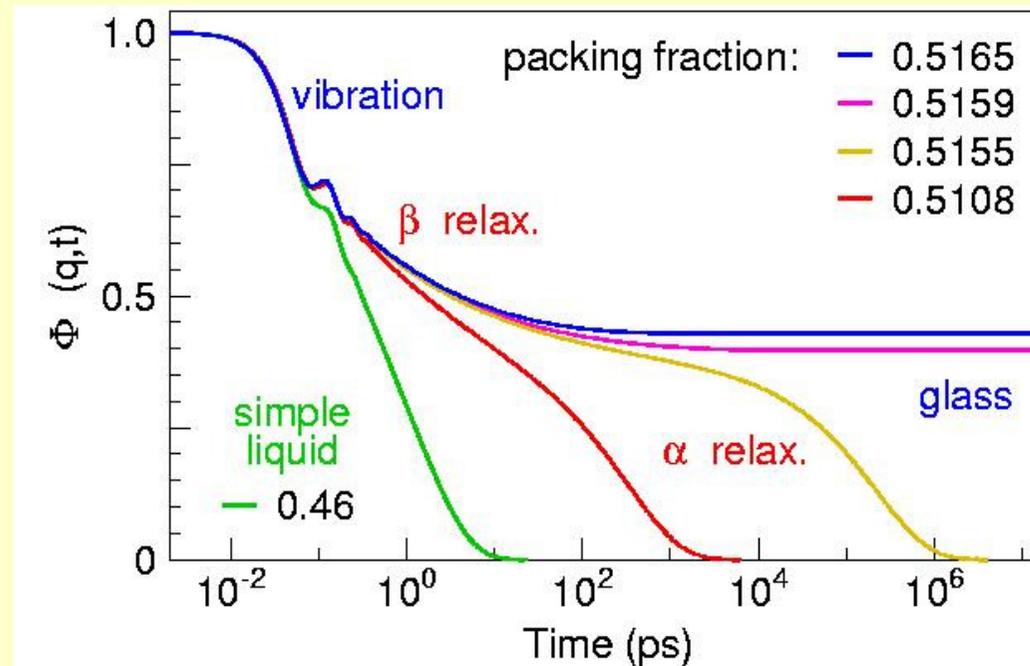
$$\phi(t) = f_c + A/(\Omega_0 t)^a$$

La fonction de corrélation approche le plateau via une loi de puissance, exposant a non universel.

De manière générale les solutions font intervenir différentes échelles de temps, dépendant de la distance $\varepsilon = \lambda_2 - \lambda_{2c}$ au point critique.

Propriétés génériques des solutions des équations complètes

- Solution numérique, sphères dures



- Il existe une température (densité) T_c à laquelle le temps de relaxation diverge
- Près de T_c le temps de relaxation diverge de $\tau \propto (T-T_c)^{-\gamma}$

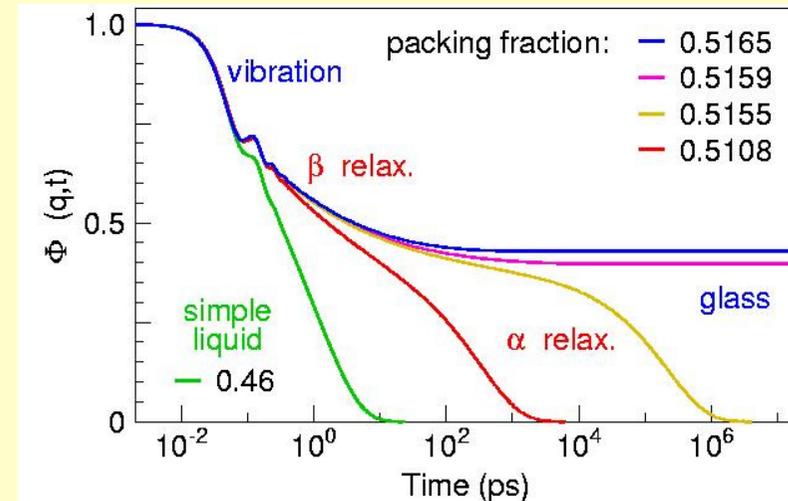
Propriétés génériques – approche du plateau

(relaxation β) – échelle de temps $\tau_\epsilon \sim \epsilon^{-1/2a}$

- Au voisinage du plateau

$$\pm B/z + zG(z)^2 - \lambda \text{LT}[G(t)^2](z) = 0$$

où B et λ peuvent être calculés à partir des équations complètes .



- Pour un système donné B et λ sont donnés et donc on obtient au voisinage du plateau la propriété de factorisation

$$\phi(q, t) = f(q) + \epsilon^{1/2} e(q) G(t/\tau_\epsilon)$$

- aux temps courts $G(x) \propto x^{-a}$
- aux temps longs $G(x) \propto x^b$ (**von Schweidler**)
- a, b et λ vérifient la relation

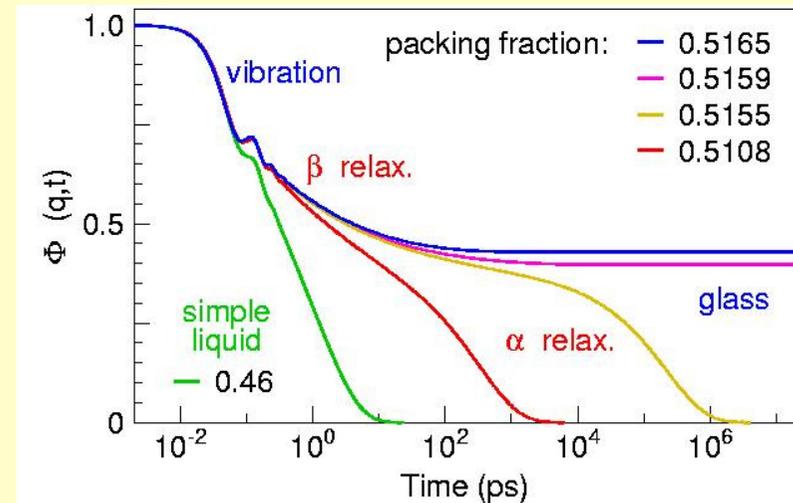
$$\Gamma(1-a)^2/\Gamma(1-2a) = \Gamma(1+b)^2/\Gamma(1+2b) = \lambda$$

- L'exposant γ de $\tau \propto (T-T_c)^{-\gamma}$ est donné par $\gamma = 1/2a + 1/2b$

Propriétés génériques – relaxation terminale (relaxation α)

– échelle de temps $\tau'_\epsilon \sim \epsilon^{-1/2a-1/2b}$

- Dans la relaxation α la forme des courbes ne dépend pas de T for $T > T_c$; “**time-temperature superposition principle**”
- Bonne approximation Kohlrausch-Williams-Watts (exponentielle étirée)



$$\phi(t) = A \exp(- (t/\tau)^\beta)$$

N.B. pas solution exacte!

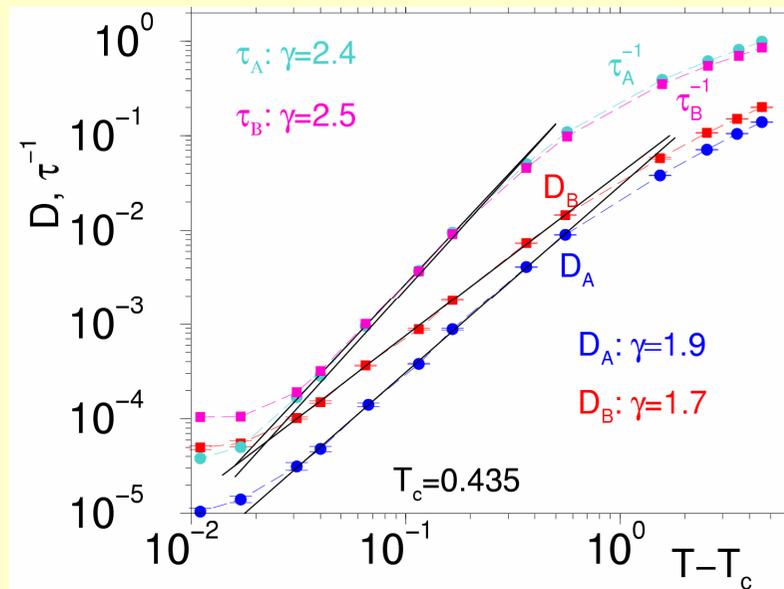
- Pour $T < T_c$, la hauteur f du plateau augmente comme $(T_c - T)^{1/2}$

Comparaison avec expériences/simulation:

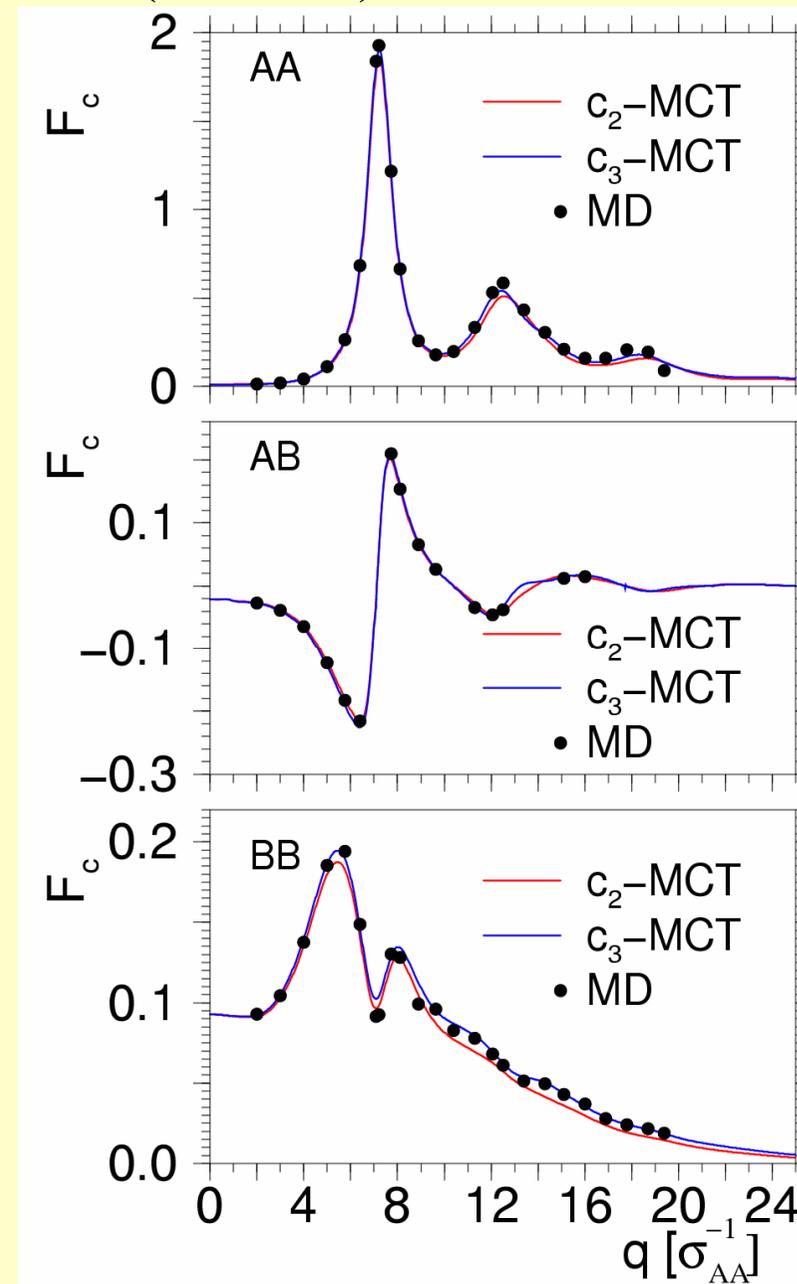
- T_c n'existe pas en pratique
- Prédiction numérique pour T_c loin de T_g
- Bonne description du comportement dans les premiers stades du ralentissement (jusqu'à 10^{-8} s typiquement) , probablement mieux pour systèmes colloïdaux.
- Caractère prédictif: transition vitreuse 'réentrante' dans les systèmes colloïdaux attractifs

Exemple de résultats pour LJ binaire (W. Kob)

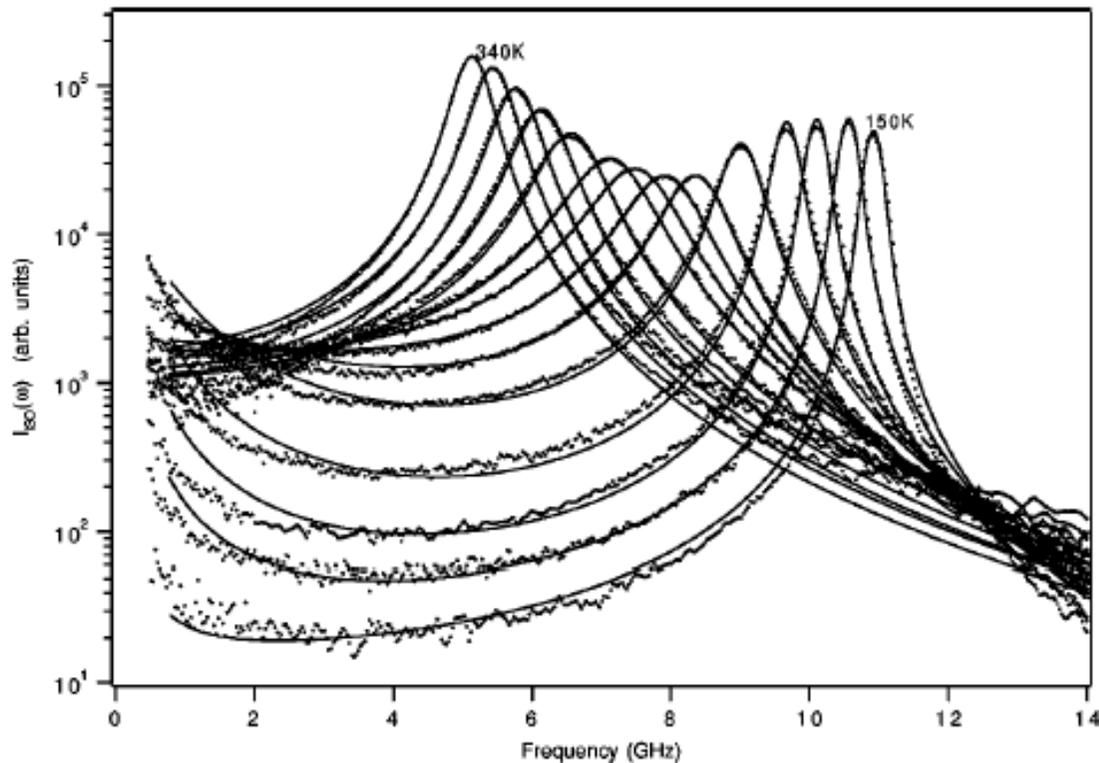
- Paramètre $f(q)$ (Edwards-Anderson parameter)
- Amplitude critique $h(q)$ et hypothèse de factorisation.



- T_c calculé 0.92, simulation 0.435
- exposant γ calculé 2.35



Exemple de comparaison avec expérience (Diffusion de lumière, Cummins)



Fits avec 3
paramètres
ajustables

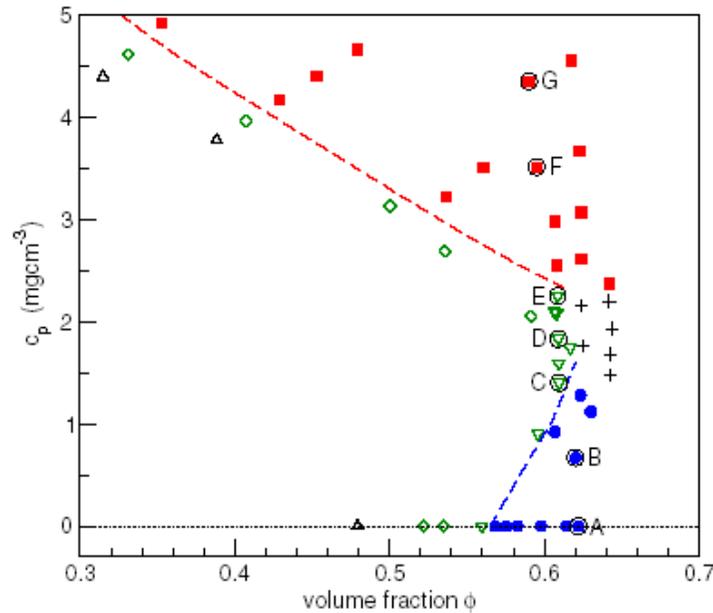
PHYSICAL REVIEW E, VOLUME 65, 051503

Brillouin-scattering study of propylene carbonate: An evaluation of phenomenological and mode coupling analyses

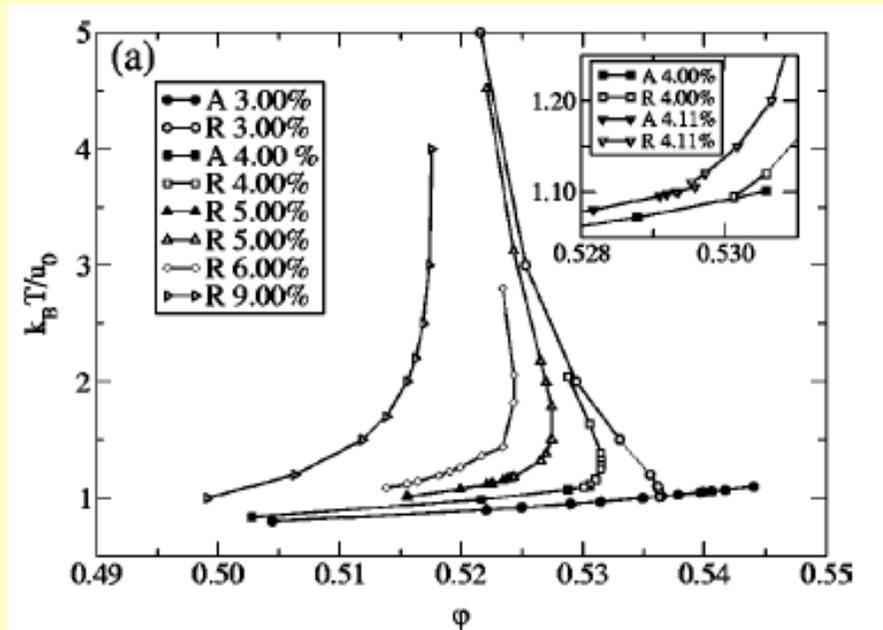
Alexander Brodin,¹ Martin Frank,^{1,2} Sabine Wiebel,² Guoqing Shen,^{1,*} Joachim Wuttke,² and H. Z. Cummins¹

Transition réentrante dans les colloïdes attractifs

Expérience



Théorie



‘Unsticking’ a colloidal glass, and sticking it again

W C K Poon¹, K N Pham, S U Egelhaaf and P N Pusey

J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) S269–S275

PHYSICAL REVIEW E, VOLUME 63, 011401

K. Dawson,¹ G. Foffi,¹ M. Fuchs,² W. Götze,² F. Sciortino,³

M. Sperl,² P. Tartaglia,³ Th. Voigtmann,² and E. Zaccarelli¹

Modèles 'p-spin' en champ moyen – Une approche unifiée ?

$\vec{\phi}$ vecteur N composantes (ϕ_1, \dots, ϕ_N) sur une sphère ($|\vec{\phi}|^2 = 1$)

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} + \mu \phi_i = -\frac{\partial V}{\partial \phi_i} + \xi_i(t)$$

$$V(\vec{\phi}) = g \sum_{i < j < k} J_{ijk} \phi_i \phi_j \phi_k \quad \underline{p=3}$$

J_{ijk} variable aléatoire de moyenne nulle, de variance

$$[J_{ijk}^2]_J = 1/N^{p-1} = 1/N^2$$

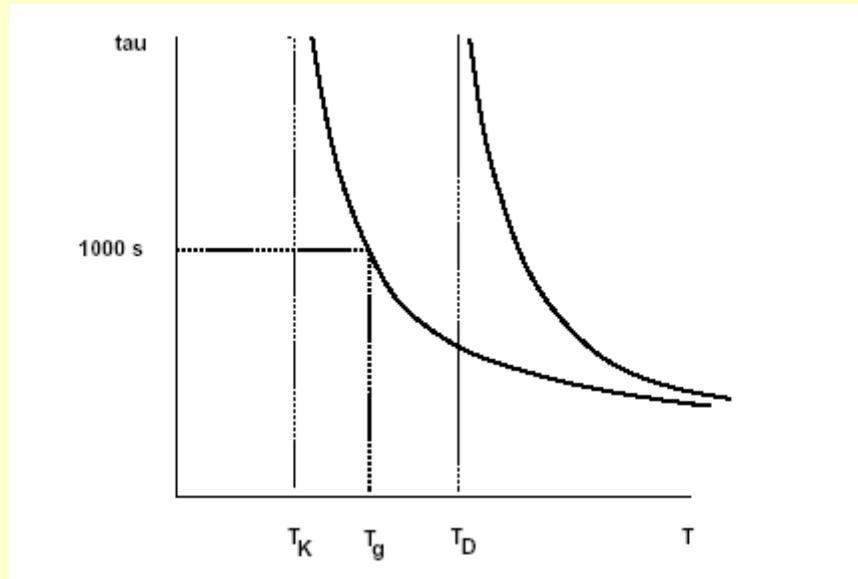
$$\phi_i(t) = (G_o \otimes \xi_i)(t) - J_{ijk} G_o \otimes (G_o \otimes \xi_j \bullet G_o \otimes \xi_k)(t) + \dots$$

Dans la limite « champ moyen » (N infini)

l'approximation 'MCT' est exacte pour ce système

Le modèle présente

- une transition dynamique à T_d ; transition décrite par équation non linéaire du couplage de mode des liquides.
- une transition statique (entropie s'annule avec pente finie) à T_K



Les deux aspects sont des résultats de l'approximation « champ moyen », néanmoins il en reste sans doute quelque chose en dimension finie.. (Mézarid –Parisi)

Kinetically frustrated spin models

Introduits par Fredrickson et Andersen en 1984. Depuis beaucoup de modèles semblables, pour une revue voir

ADVANCES IN PHYSICS, 2003, VOL. 52, No. 4, 219–342



Glassy dynamics of kinetically constrained models

F. RITORT¹ and P. SOLLICH^{2*}

Idée générale: à basse T il existe une concentration faible de régions mobiles. Pour permettre à la structure de relaxer il faut que ces régions mobiles se promènent dans le système, ce qui prend longtemps..

Le modèle de Fredrickson-Andersen: spins $n_i=0,1$ sur réseau. Pas d'interactions, Hamiltonien « trivial »

$$H = \sum_{i=1}^N n_i,$$

$n_i = 1$ zone mobile $n_i = 0$ zone lente

Règle du jeu: évolution $1 \rightarrow 0$ ou $0 \rightarrow 1$ possible seulement si le spin i a au moins un voisin mobile. Taux de transition vérifiant bilan détaillé

$$\begin{aligned} 0 \rightarrow 1 \text{ taux } w_i(0 \rightarrow 1) &= (1 - \prod_{j,i}(1 - n_j)) \exp(-1/T) \\ 1 \rightarrow 0 \text{ taux } w_i(1 \rightarrow 0) &= (1 - \prod_{j,i}(1 - n_j)) \end{aligned}$$

À l'équilibre concentration de zones mobiles:

$$c(T) = \langle n_i \rangle = (1 + \exp(1/T))^{-1}$$

A basse T , la relaxation se fait par la diffusion des zones mobiles isolées.

Coefficient de diffusion d'une zone: $D = \exp(-1/T)$

Distance entre zones : $1/c$ (en $d=1$)

Temps de relaxation: $D \times (1/c)^2$

$$\tau(T) = \exp(3/T)$$

Comportement Arrhenius « fort »

Le modèle Est : spins $n_i=0,1$ sur réseau. Pas d'interactions, Hamiltonien « trivial »

$$H = \sum_{i=1}^N n_i,$$

$\underline{n_i=1}$ zone mobile ; $\underline{n_i=0}$ zone lente

Règle du jeu: évolution $1 \rightarrow 0$ ou $0 \rightarrow 1$ possible seulement si le spin i a son voisin de gauche mobile. Taux de transition vérifiant bilan détaillé

$$\begin{aligned} 0 \rightarrow 1 \text{ taux } & w_i(0 \rightarrow 1) = n_{i-1} \exp(-1/T) \\ 1 \rightarrow 0 \text{ taux } & w_i(1 \rightarrow 0) = n_{i-1} \end{aligned}$$

À l'équilibre concentration de zones mobiles:

$$c(T) = \langle n_i \rangle = (1 + \exp(1/T))^{-1}$$

$$\tau(T) = \exp(1/T^2 \ln(2))$$

Comportement
« fragile » !

VOLUME 83, NUMBER 16

PHYSICAL REVIEW LETTERS

18 OCTOBER 1999

**Glassy Time-Scale Divergence and Anomalous Coarsening
in a Kinetically Constrained Spin Chain**

Peter Sollich^{1,*} and Martin R. Evans²

100000..0001 domaine de longueur $d=2^k$

$n(k)$ = nombre de spins à exciter pour relaxer celui de droite

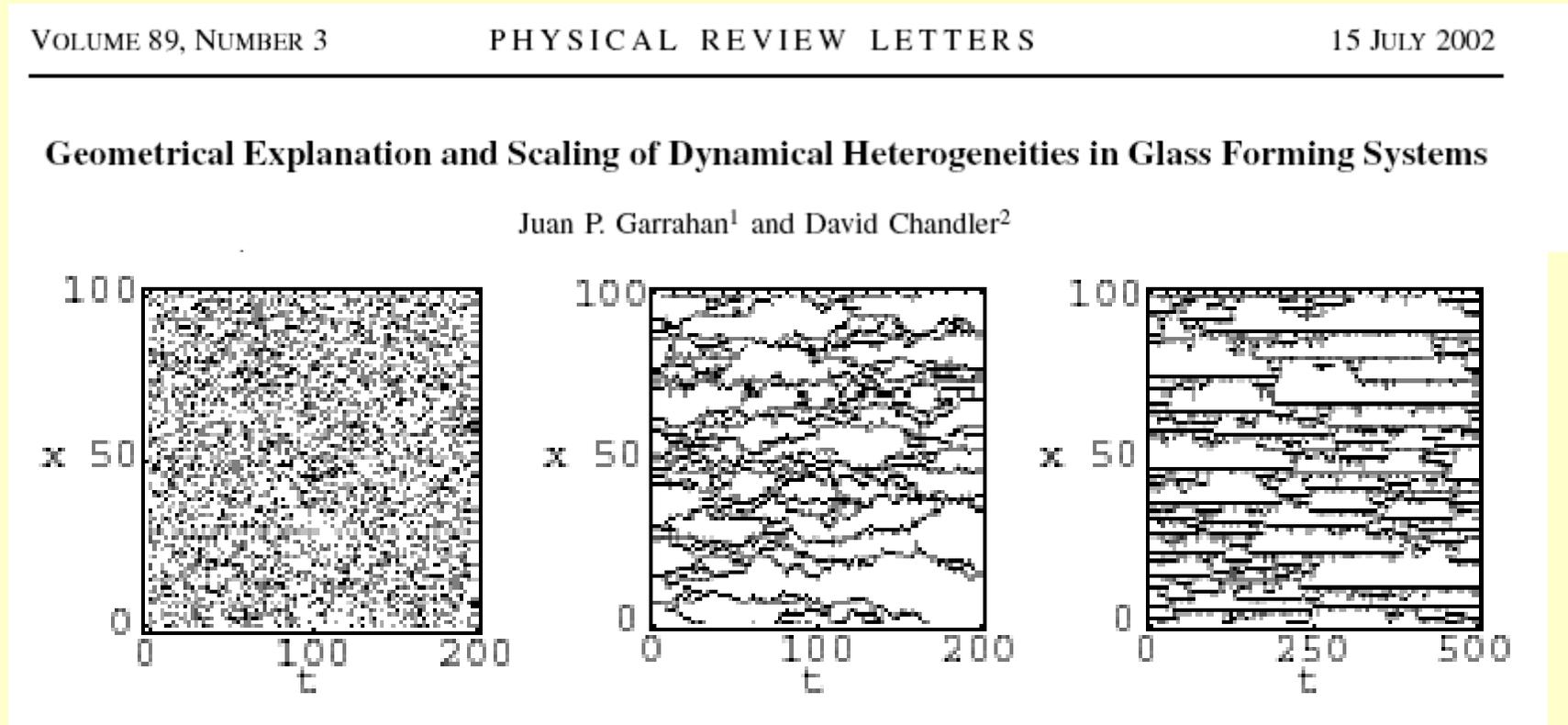
$$n(k) = n(k-1) + 1 = k+1$$

temps $t(d) = \exp(n(k)/T) = \exp(\ln(d)/T \ln(2))$

en prenant $d=1/c = \exp(1/T)$ on arrive au résultat

Résultats ajustables à volonté en changeant les règles du jeu

Modèles permettent de comprendre les « hétérogénéités dynamiques » comme des régions corrélées en espace/temps



non contraint

FA

Est

Les configurations « statiques » (ligne verticale) sont les mêmes dans les 3 cas!

Echelle de longueur définie à partir d'un «spin moyenné »

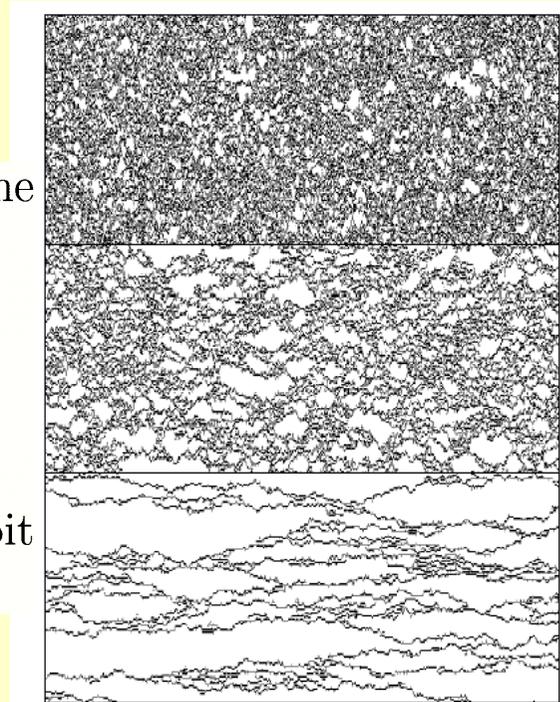
$$\sigma_i(t, \Delta t) = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} n_i(s) ds$$

$\sigma_i(t, \Delta t)$ est proche de 1 si i est dans une région mobile, proche de 0 si i dans région lente l'instant t .

En calculant la fonction de corrélation

$$C(|i - j|, \Delta t) = \langle \sigma_i(t, \Delta t) \sigma_j(t, \Delta t) \rangle$$

on obtient une longueur de corrélation dynamique $\ell(\Delta t)$, qui croit quand T diminue (pour un choix fixe de $\Delta t/\tau(T)$)

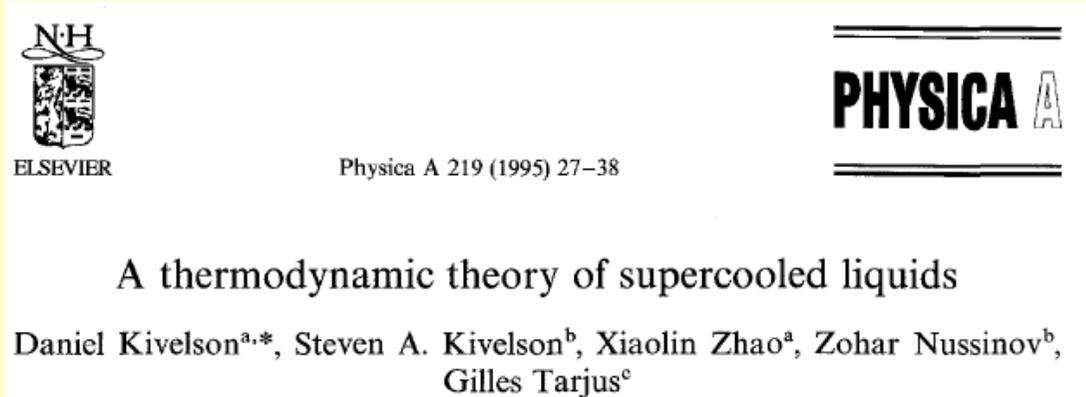


Description intéressante, mais
beaucoup de présupposés

Real space origin of temperature crossovers in supercooled liquids

Ludovic Berthier^{1,2} and Juan P. Garrahan¹

Domaines limités par frustration (Tarjus-Kivelson)



Variation sur le thème:

- Domaines de taille $L(T)$ qui augmente quand T diminue
- $E(L) \sim L^\alpha$
- Distribution de L , donc de E
- Temps $\tau \sim \exp(E(L)/T)$

Hypothèse: le système approche un instabilité spinodale, mais la croissance de domaines est limitée par un effet de frustration

Exemples possibles:

-ordre icosaédrique préféré localement, mais frustré en 3d.

-système magnétique avec interactions ferromagnétiques à courte portée, antiferro (ou dipolaires) à longue portée

En l'absence de frustration

$$\xi = a|T - T^*|^{-\nu}$$

La frustration limite la croissance à une taille R

$$MKR^5 = k_B T (M^2 / \xi^2) R^3$$

- M paramtre d'ordre
- K constante caractérisant les interactions "longue portée" frustrantes"
- R^5 : pour interactions longues portée en $1/R$ (élastiques)

Finalemment, $R \sim 1/\xi\sqrt{K}$

On associe chaque domaine une énergie de réarrangement

$E(R) = \gamma R^2$ avec $\gamma = k_B T / \xi^2$ tension interfaciale

et on utilise $\tau = \exp(E(R)/k_B T)$ ce qui donne finalement

$$\ln(\tau/\tau_0) = K^{-1/2}(T^* - T)^{4\nu}$$

Bon fits pour viscosités en prenant $\nu = 2/3$

Possibilité de raffiner en introduisant distributions de tailles, découplage translation/rotation, etc.. Voir :

JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 112, NUMBER 23

15 JUNE 2000

A heterogeneous picture of α relaxation for fragile supercooled liquids

Pascal Viot and Gilles Tarjus

*Laboratoire de Physique Théorique des Liquides, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu,
Paris 75005, France*

Daniel Kivelson

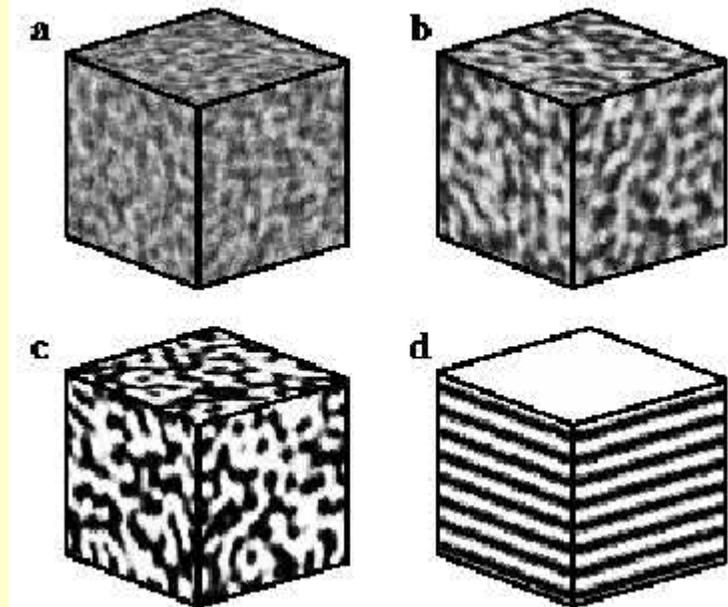
Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, Los Angeles, California 90095

Un petit problème...

Modèle minimal réalisant les hypothèses FLD (Reichman et Geissler, Phys. Rev. E. 2003)

$$\beta\mathcal{H}[\phi(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \left[\phi(\mathbf{r}) (\tau + k_0^{-2}(\nabla^2 + k_0^2)^2) \phi(\mathbf{r}) + \frac{\lambda}{4!} \phi^4(\mathbf{r}) \right]$$

Donne lieu à formation de phase lamellaire et **dynamique critique** associée (copolymères blocs, films minces magnétiques), pas vraiment dynamique vitreuse



Quelques conclusions...

- **« LA » théorie n'existe pas; c'est vrai aussi pour d'autres problèmes (cristallisation, nucléation, croissance hétéroépitaxiale, plasticité, dynamique des polymères..)**
- **Il existe beaucoup d'approches et de points de vue complémentaires qui mettent l'accent sur différents aspects. Tous ont leur utilité.**
- **NB: pas mentionnés volume libre (voir D. Long et F. Lequeux pour version récente), modèles de pièges, modèles de pavage, modèles de gaz sur réseaux.....**
- **Probablement pas besoin d'en inventer de nouveaux..**