

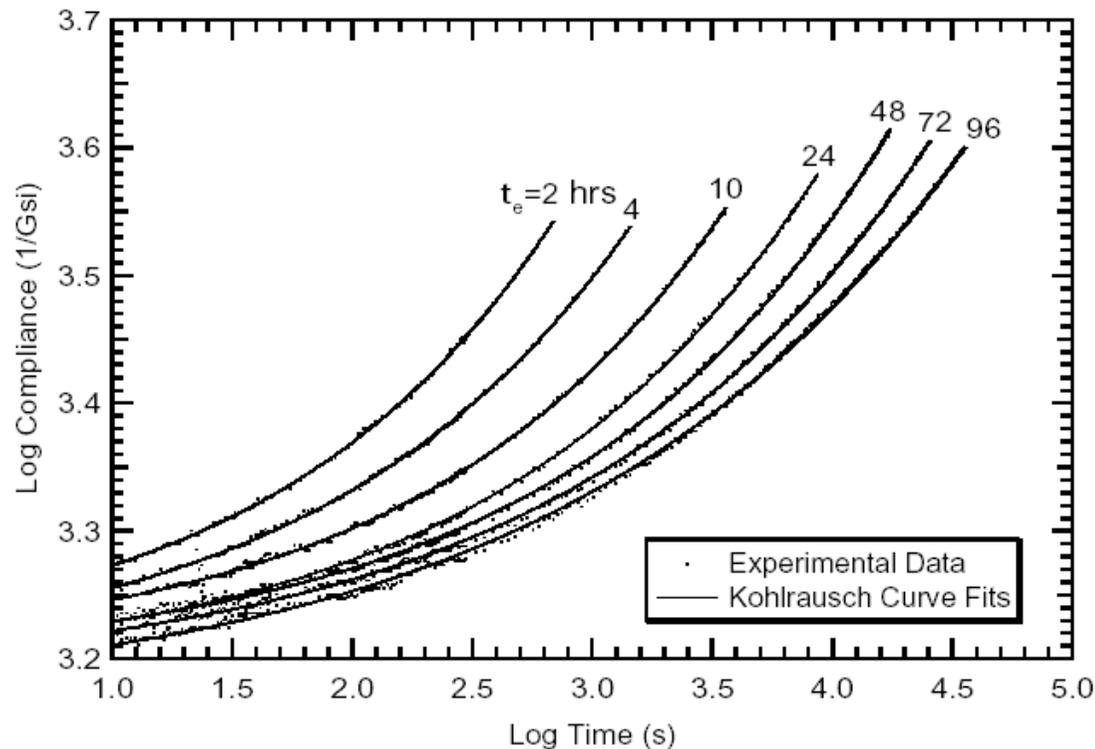


Relaxation hors équilibre

- Quelques résultats expérimentaux
- Modèles de pièges
- Croissance de domaines
- Modèles p-spin en champ moyen
- La relation fluctuation-dissipation (RFD)
- Approches numériques et expérimentales de la RFD

Réponse mécanique (compliance) d'un polymère vitreux

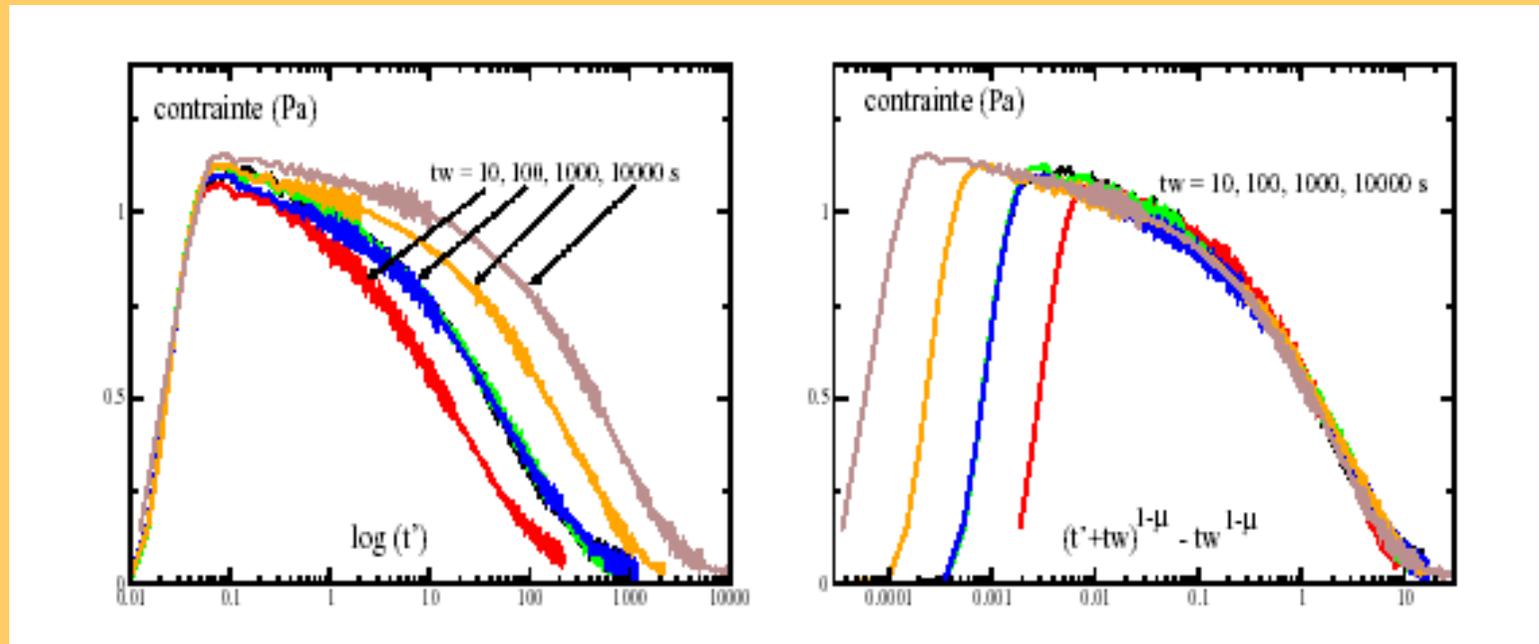
R. D. Bradshaw, L. C. Brinson
Department Of Mechanical Engineering
Northwestern University
2145 Sheridan Road
Evanston, IL 60206



« Time-aging »
superposition :

$$J(t, t_w) = J(t/t_w^\mu)$$

LES PROPRIETES DE REPONSE DEPENDENT DE « l'AGE »
 t_w DU SYSTEME, TEMPS PASSE DANS L'ETAT VITREUX



Relaxation de la contrainte dans une solution colloïdale dense après un échelon de déformation (step strain). (C. Derec, thèse Paris 2001)

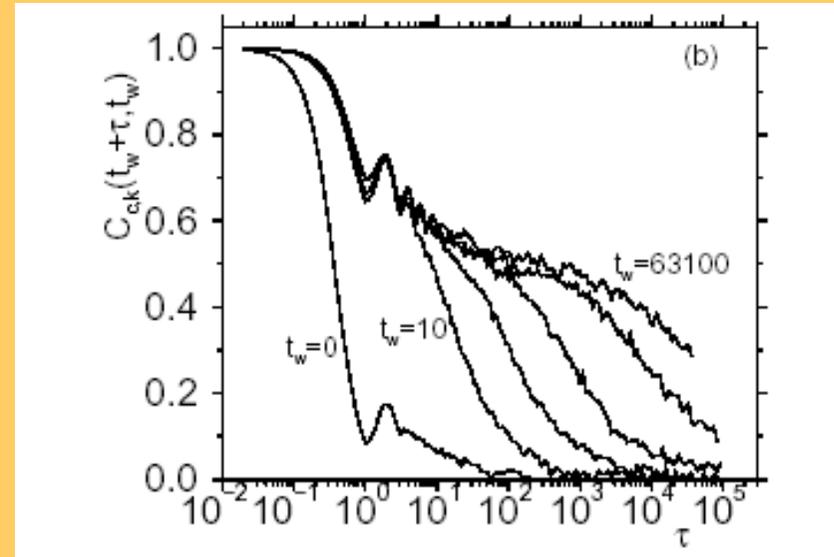
Eur. Phys. J. B 13, 319-333 (2000)

THE EUROPEAN
PHYSICAL JOURNAL B
EDP Sciences
© Società Italiana di Fisica
Springer-Verlag 2000

Fluctuations, response and aging dynamics in a simple glass-forming liquid out of equilibrium

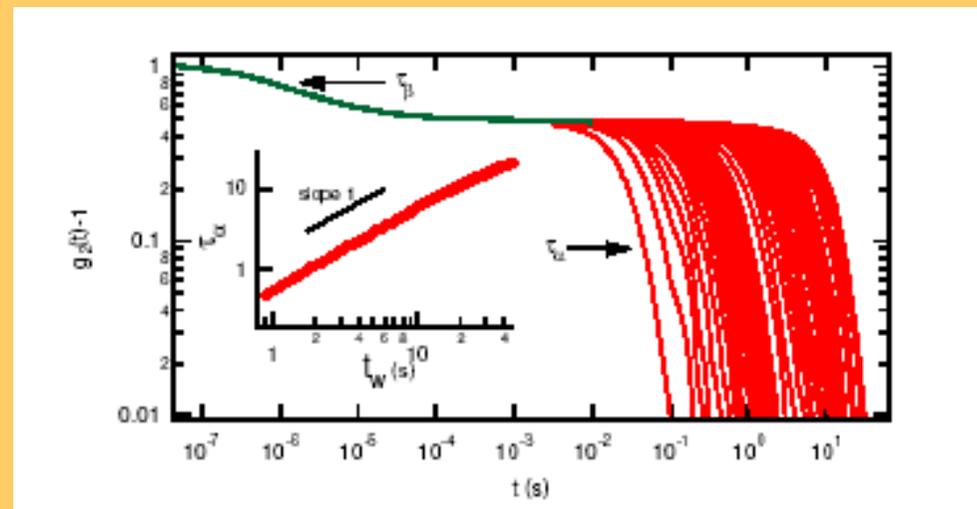
W. Kob¹ and J.-L. Barrat^{2,*}

Fonction de corrélations $C(t_w+t, t_w)$
dans un Lennard-Jones à $T=0.3$
 $C = f(t/t_w)$

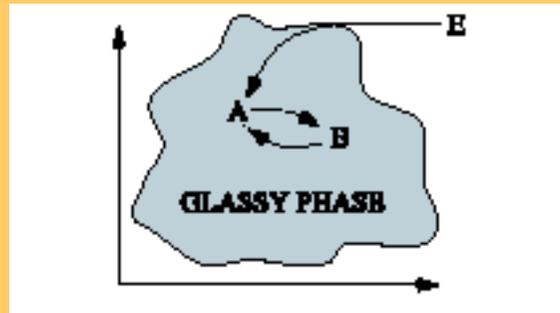


V. Viasnoff, thèse Paris 2002

Fonction de corrélation
dynamique mesurée par
diffusion de lumière dans une
solution colloïdale. Temps de
relaxation proportionnel à t_w

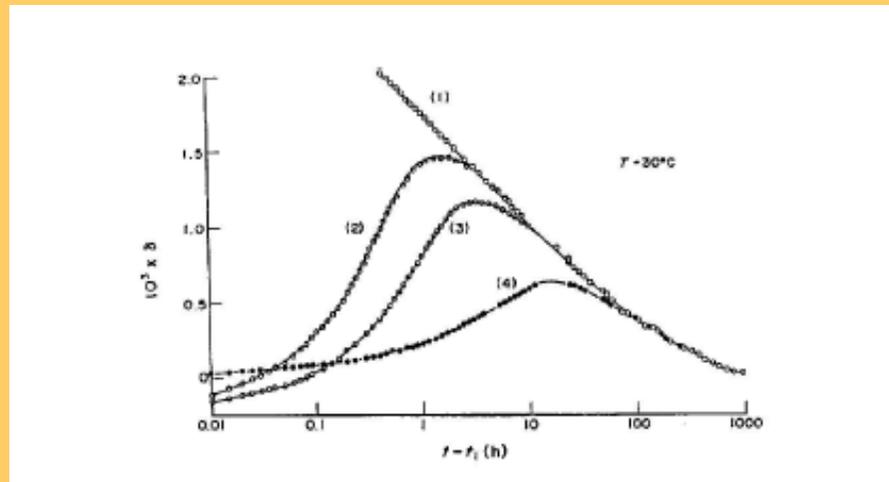


Effet Kovacs, mémoire, crossover...: l'état du verre ne peut pas être décrit par un ensemble de paramètres thermodynamiques simples (par exemple: densité, température)



Protocoles possibles ($T_E > T_A, T_B$)

$E \Rightarrow A$ ou $E \Rightarrow A \Rightarrow B \Rightarrow A$ ou $E \Rightarrow B \Rightarrow A$



Kovacs 1965 – volume en fonction du temps

(1): trempe de 40° à 30°

(4): trempe de 40° à 25° , puis réchauffement à 30°

« explication » TRES phénoménologique:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{N_1 - N_{1,eq}(T)}{\tau_1(T)}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2 - N_{2,eq}(T)}{\tau_2(T)}$$

$$V(t) = N_1(t)v_1(T) + N_2(t)v_2(T)$$

L'existence d'une distribution de temps de relaxation et de « variables internes » donne lieu à des phénomènes de relaxation complexes.

Phénoménologie souvent écrite en terme d'une variable interne appelée température fictive.

Un modèle pour rationaliser les résultats: le modèle des pièges (J-P. Bouchaud)

J. Phys. I France 2 (1992) 1705-1713

SEPTEMBER 1992, PAGE 1705

Classification

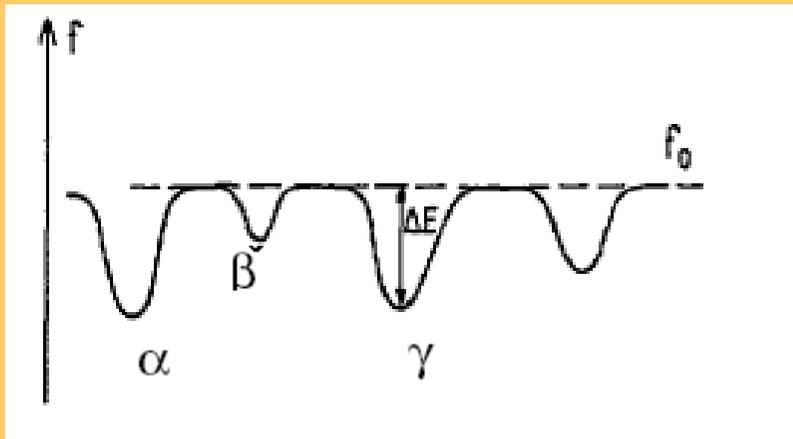
Physics Abstracts

75.40 — 05.40 — 64.70

Short Communication

Weak ergodicity breaking and aging in disordered systems

J. P. Bouchaud



Le temps pour s'échapper du piège α est

$$\tau_\alpha = \exp(+|E_\alpha|/k_B T)$$

La distribution des profondeurs de piège est

$$\rho(E) = \exp(-|E|/k_B T_c)$$

La distribution des temps de piègeage est donc

$$P(\tau) \sim \left(\frac{\tau_0}{\tau}\right)^{(1+T/T_c)}$$

$\rightarrow \langle \tau \rangle$ est infini pour $T < T_c$

Objet central: distribution en énergie des "systèmes" à l'instant t , $P(E, t)$

$$\frac{\partial P(E, t)}{\partial t} = -P(E, t)e^{-E/T} + \Gamma(t)\rho(E),$$

$$\Gamma(t) = \int_0^\infty dE' P(E', t) \exp(-E'/k_B T)$$

Corrélation définie par la fraction de particules qui ne changent pas d'énergie entre t et t' :

$$C(t, t') = \int_0^\infty d\epsilon P(\epsilon, t') \exp -[\Gamma_0 \exp -(\frac{\epsilon}{T})(t - t')]$$

$N(t_w)$ énergies visitées après t_w , E_{\max} le maximum de ces énergies visitées, τ_{\max} le temps de piégeage associé.

$$N(t_w) \int_{\tau_{\max}}^{\infty} d\tau \psi(\tau) \simeq 1$$

$$t_w = \sum_{j=1, N(t_w)} \tau_j \simeq N(t_w) \int_0^{\tau_{\max}} d\tau \tau \psi(\tau)$$

Où $\psi(\tau)$ est la distribution des temps de piégeage

$$\tau_{\max} \simeq t_w \text{ pour } T < T_c$$

Par une analyse plus détaillée (voir par exemple E. Bertin et al condmat/0306089)

$$C(t, t_w) = f(t/t_w) \text{ avec } f(u) = u^{-T/T_c} \text{ pour } u \gg 1$$

Technique: passer la transformée de laplace en temps $P(E, s)$.

$$sP(E, s) - P(E, t = 0) = -\exp(-E/T)P(E, s) - \Gamma(s)\rho(E)$$

En analysant le comportement s petit on arrive

$$P(E, s) \sim \frac{\exp(\beta E)}{(1 + s \exp(\beta E))(s \exp(\beta E))^{T/T_c}}$$

Donc $P(E, t)$ est une fonction de $t \exp(\beta E)$ et $C(t, t')$ est une fonction de t/t'

Si l'histoire en température est complexe, l'évolution de $P(E,t)$ l'est aussi.
Exemple tiré de

VOLUME 89, NUMBER 6

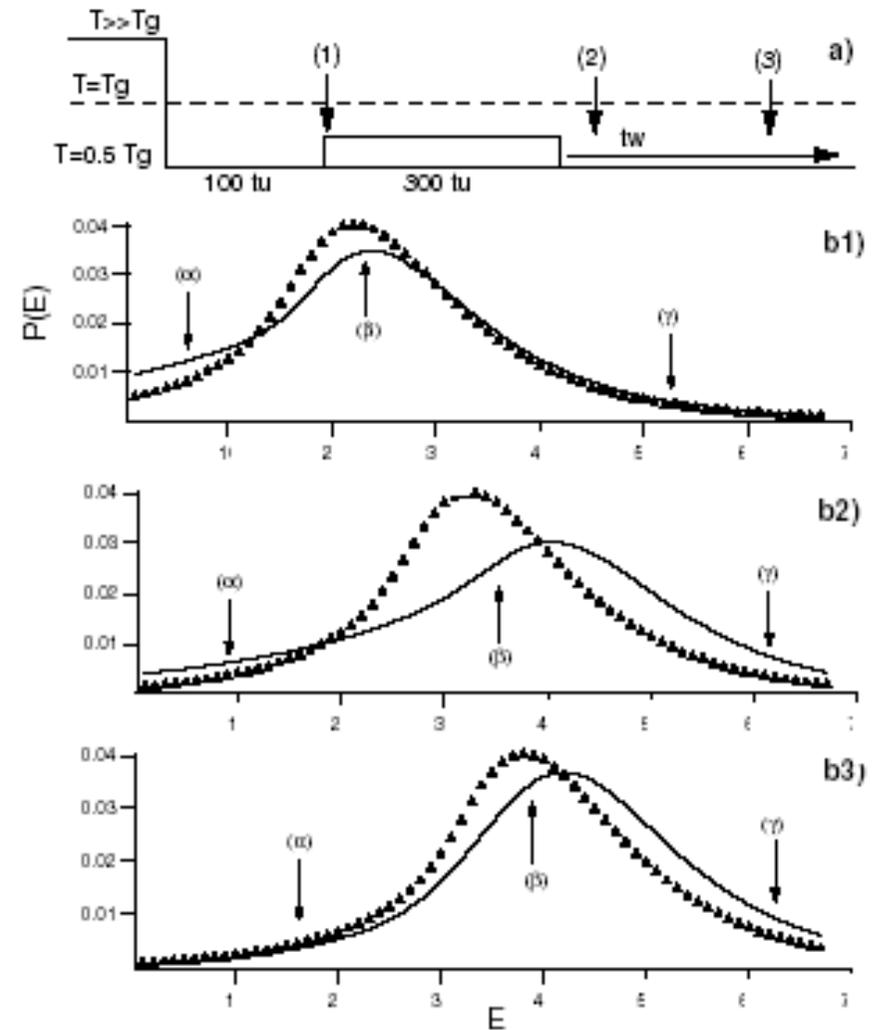
PHYSICAL REVIEW LETTERS

5 AUGUST 2002

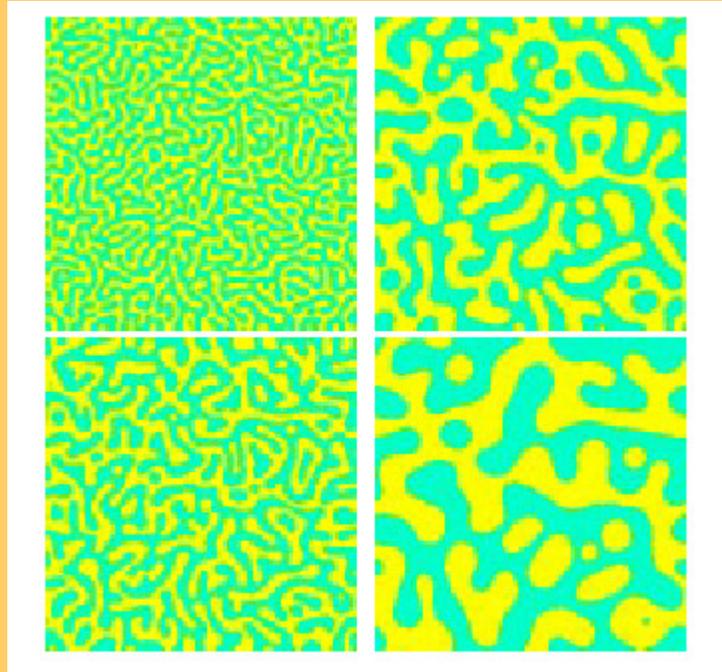
Rejuvenation and Overaging in a Colloidal Glass under Shear

Virgile Viasnoff and François Lequeux

Effet de type « Kovacs » également « expliqués » par le modèle (voir Bertin et al condmat/0306089)



Une première alternative: croissance de domaines



$$L(t) \sim t^\alpha$$

$$C(t, t') \sim f(L(t)/L(t'))$$

Dans certains modèles (Ising 1d) on peut observer des effets « Kovacs », le paramètre est la distribution de tailles de domaines.

Les résultats « champ moyen » du modèle p-spin

VOLUME 71, NUMBER 1

PHYSICAL REVIEW LETTERS

5 JULY 1993

Analytical Solution of the Off-Equilibrium Dynamics of a Long-Range Spin-Glass Model

L. F. Cugliandolo and J. Kurchan

Deux équation couplées pour la réponse $R(t,t')$ et la corrélation $C(t,t')$:

$$\begin{aligned}\overline{G}_o^{-1}(t)R(t,t') &= \int_{t'}^t dt'' \Sigma(t,t'')R(t'',t'), \\ \overline{G}_o^{-1}(t)C(t,t') &= \int_0^{t'} dt'' D(t,t'')R(t',t'') + \int_0^t dt'' \Sigma(t,t'')C(t',t'')\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Sigma(t,t') &= g^2 C(t,t')R(t,t'), \\ D(t,t') &= 2\gamma k_B T \delta(t-t') + \frac{g^2}{2} C^2(t,t')\end{aligned}$$

Solution partiellement analytique en distinguant temps courts ($|t - t'| \ll t$) et longs $|t - t'| \sim t$

Séparation en 2 régimes

$$R(t, t') = R_{st}(t - t') + R_{ag}(t, t')$$

$$C(t, t') = C_{st}(t - t') + C_{ag}(t, t')$$

Solution (Pour détails voir L. Cugliandolo, Ecole des Houches 56, condmat/0210312, ou L. Cugliandolo, J. Kurchan, J. Phys. A **27**, 5749 (1994))

-Invariance des équations dans la limite "temps longs" par la transformation $C(t, t') \rightarrow C(h(t), h(t'))$ $R(t, t') \rightarrow \partial_t h(t') R(h(t), h(t'))$

-Etude des propriétés de la fonction f telle que pour $t_1 < t_2 < t_3$, $C(t_3, t_1) = f(C(t_2, t_1), C(t_3, t_2))$

Temps courts

$$C_{st}(t, t') = C(t - t')$$

$$R_{st}(t - t') = \frac{1}{k_B T} \frac{\partial C_{st}(t - t')}{\partial t'}$$

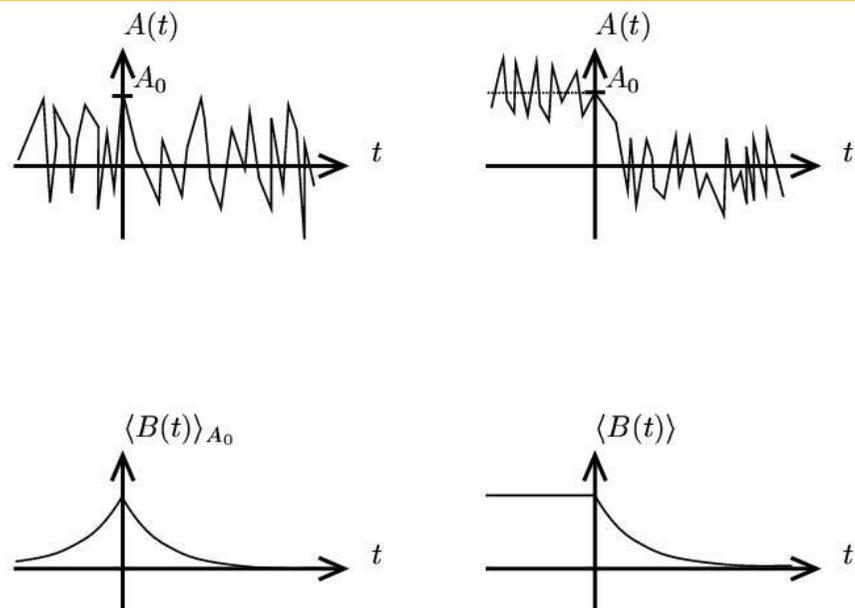
Temps longs

$$C_{ag}(t, t') = f(h(t)/h(t'))$$

$$R_{ag}(t, t') = \frac{1}{k_B T_{eff}} \frac{\partial C_{ag}(t, t')}{\partial t'}$$

Point important: 2 régimes différents pour le « rapport fluctuation dissipation » (RFD). Equilibre aux temps courts, relation différente (mais simple) aux temps longs

RAPPEL : RFD à l'équilibre (Onsager)



A_0 préparé par application d'une perturbation $-fA$ entre $-\infty$ et 0

A_0 fluctuation spontanée

$$\langle B(t) \rangle_{A_0} = \frac{C_{BA}(t)}{C_{AA}(0)} A_0$$

$$\int \langle B(t) \rangle_{A_0} A_0 p(A_0) dA_0 = C_{BA}(t).$$

⇓

$$\frac{\int_{-\infty}^0 R_{BA}(t-s) ds}{\int_{-\infty}^0 R_{AA}(-s) ds} = \frac{C_{BA}(t)}{C_{AA}(0)}$$

⇒

$$\forall^0 = \int_0^{-\infty} B^{\forall\forall}(-s) ds$$

$$\langle B(t) \rangle_{A_0} = f \int_{-\infty}^0 R_{BA}(t-s) ds.$$

Calcul réponse linéaire ⇒

$$R_{BA}(t) = -\frac{1}{k_B T} \frac{dC_{BA}(t)}{dt}$$

**Dans le système « vieillissant »
réponse et corrélation sont liées par:**

$$R_{ag}(t, t') = \frac{1}{k_B T_{eff}} \frac{\partial C_{ag}(t, t')}{\partial t'}$$

La distribution dans l'espace des phases produit le même résultat qu'une distribution de Gibbs correspondant à la température effective.

2 échelles de temps pour la relaxation => 2 températures

Suggestion (Franz Virasoro, J. Phys A **33**, 891 (2000)):

$$\frac{\partial s_c}{\partial u} = \frac{1}{k_B T_{eff}}$$

à tester numériquement..

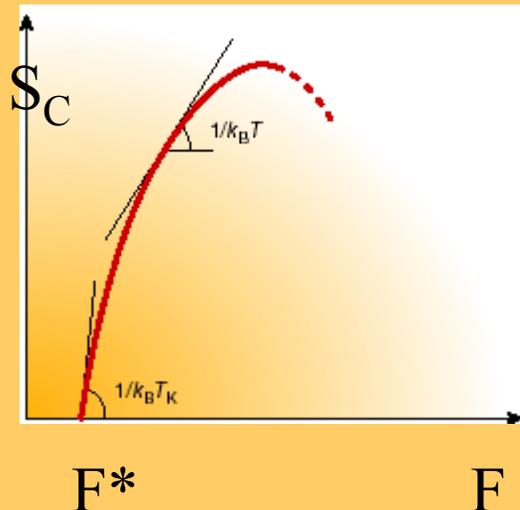
Idée générale de Franz-Virazoro (voir aussi Sciortino Tartaglia)

Observable \bar{B} "coarse grained" sur l'échelle de temps rapide.

$\langle \bar{B}^2 \rangle = q$ valeur du plateau de la fonction de corrélation ($q = \lim_{t \rightarrow \infty} C_{st}(t)$)

Application du principe d'Onsager de régression des fluctuations:

$$\bar{B}(t, t_w) = \int_{-\infty}^{t_w} R_{ag}(t, u) f(u) du = \frac{C_{ag}(t, t_w)}{q} \bar{B}(t_w, t_w)$$



Supposons $\Omega(F, B) = \Omega(F) \exp(-\frac{\bar{B}^2}{2q})$
 Pour garder des états accessibles lorsque $T < T_K$ il faut
 augmenter F^* de $\Delta F = k_B T_K \frac{\bar{B}^2}{2q}$
 \Rightarrow distribution $\exp(-T_K \frac{\bar{B}^2}{2qT})$

$\bar{B}(t_w, t_w) = (T/T_K) q f$ pour une perturbation fB avant t_w

Idée reste sans doute valable si on a blocage cinétique à $T > T_K$

La représentation paramétrique du RFD

$$R(t, t') = \frac{1}{k_B T_{eff}(C)} \frac{\partial C(t, t')}{\partial t'}$$

où

$$T_{eff}(C) = T \text{ pour } C > q \quad (\text{quasi équilibre})$$

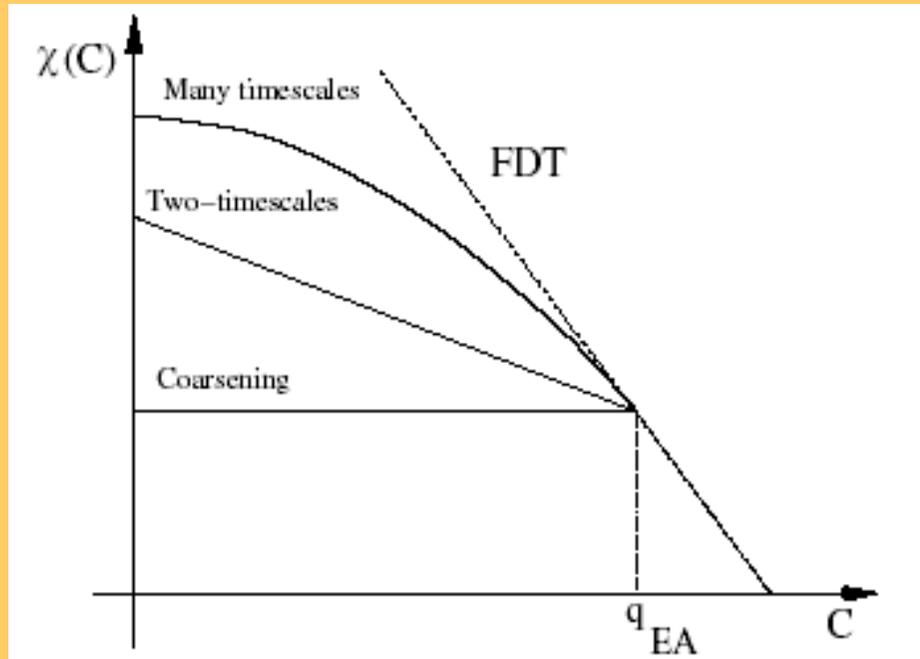
$$T_{eff}(C) = T/X \text{ pour } C < q \quad (\text{vieillessement})$$

dans la limite asymptotique $t, t' \rightarrow \infty$

$$\chi(t, t') = \int_{t'}^t R(t, s) ds = \int_{C(t, t')}^{C(t, t)} \frac{dC}{k_B T_{eff}(C)}$$

Si on représente χ fonction de C , on obtient une pente égale à $1/T_{eff}$

Exemples de résultats théoriques



Comportements différents pour croissance de domaines, verres de spin (modèle Sherrington Kirkpatrick), modèle p -spin

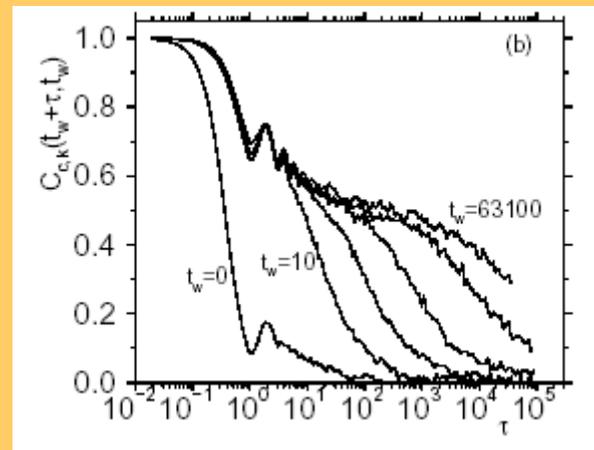
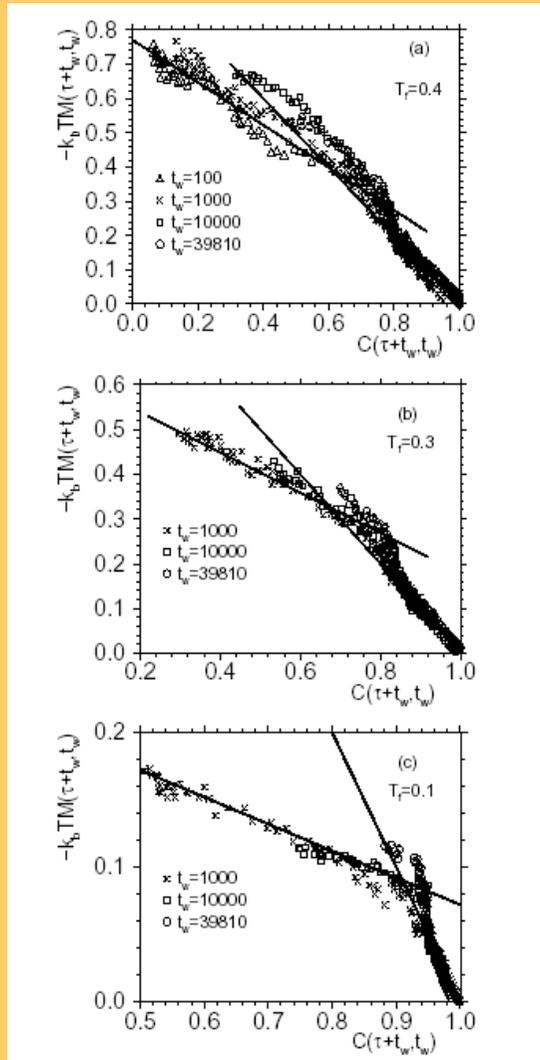
INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING JOURNAL OF PHYSICS A: MATHEMATICAL AND GENERAL
 J. Phys. A: Math. Gen. 36 (2003) R181–R290 PII: S0305-4470(03)33121-X

TOPICAL REVIEW

Violation of the fluctuation–dissipation theorem in glassy systems: basic notions and the numerical evidence

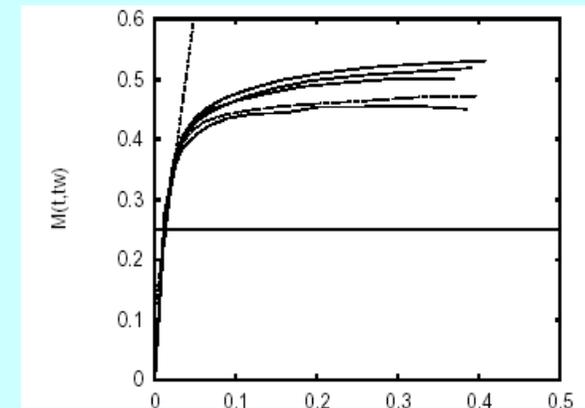
A Crisanti¹ and F Ritort²

Lennard-Jones binaire: bon accord avec le scénario à « 2 températures » au cours du « vieillissement »



Comparaison: croissance de domaines

(Berthier et al, EPJB 11,635)



H. Kopp and J.-L. Berthier

Fluctuations, response and aging dynamics in a simple glass-forming liquid out of equilibrium

Published online 2000
© Society for the History of Science
EDS, Science

PHYSICAL JOURNAL B
THE EUROPEAN

EPJ B 13 (13) 319-333 (2000)

Approche « thermodynamique » cohérente avec l'approche « fluctuation réponse »

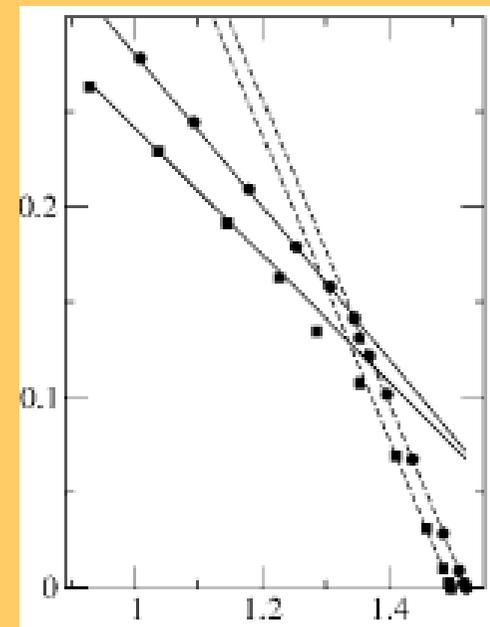
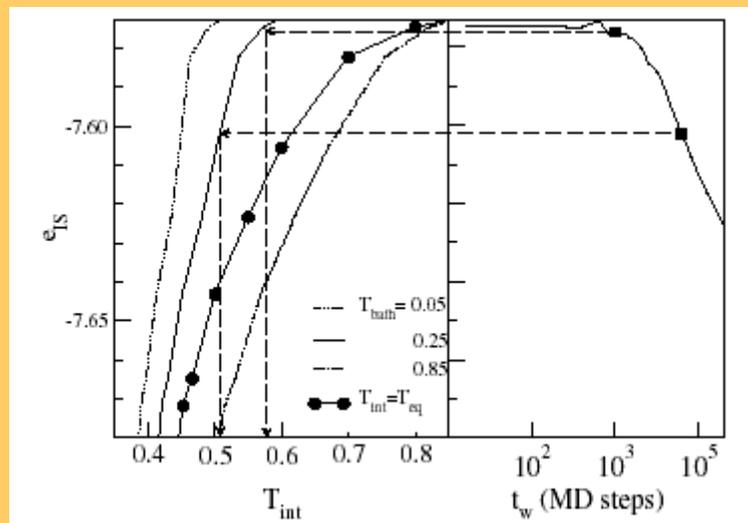
VOLUME 86, NUMBER 1

PHYSICAL REVIEW LETTERS

1 JANUARY 2001

Extension of the Fluctuation-Dissipation Theorem to the Physical Aging of a Model Glass-Forming Liquid

Francesco Sciortino and Piero Tartaglia



e_{IS} = énergie de la structure inhérente
(minimum local de l'énergie)

$e_{IS}(T)$ déterminé dans des simulations d'équilibre.

Dans une simulation de vieillissement, on s'attend à mesurer $T_{eff} = T(e_{IS}(t_w))$

Et quelques résultats expérimentaux

- [338] Refregier P and Ocio M 1987 Measurement of spontaneous magnetic fluctuations *Rev. Phys. Appl.* 22 367–74
- [339] Bouchiat H 1990 Experimental studies of the spin glass dynamics: towards a better understanding of the spatial correlations in the spin glass phase? *Physica A* 163 284–90
- [340] Herisson D and Ocio M 2002 Fluctuation–dissipation ratio of a spin glass in the aging regime *Phys. Rev. Lett.* 88 257202
- [341] Cugliandolo L F, Gempel D R, Kurchan J and Vincent E 1999 A search for fluctuation–dissipation theorem violations in spin-glasses from susceptibility data *Europhys. Lett.* 48 699–705
- [342] Grigera T S and Israeloff N E 1999 Observation of fluctuation–dissipation-theorem violations in a structural glass *Phys. Rev. Lett.* 83 5038
- [343] Bellon L, Ciliberto S and Laroche C 2001 Violation of the fluctuation–dissipation relation during the formation of a colloidal glass *Europhys. Lett.* 53 511–17
- [344] Bellon L and Ciliberto S 2002 Experimental study of the fluctuation–dissipation-relation during an aging process *Preprint cond-mat/0201224*

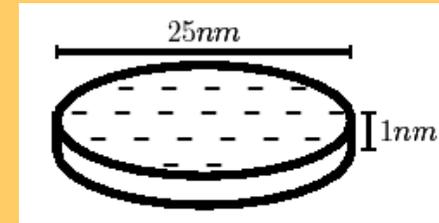
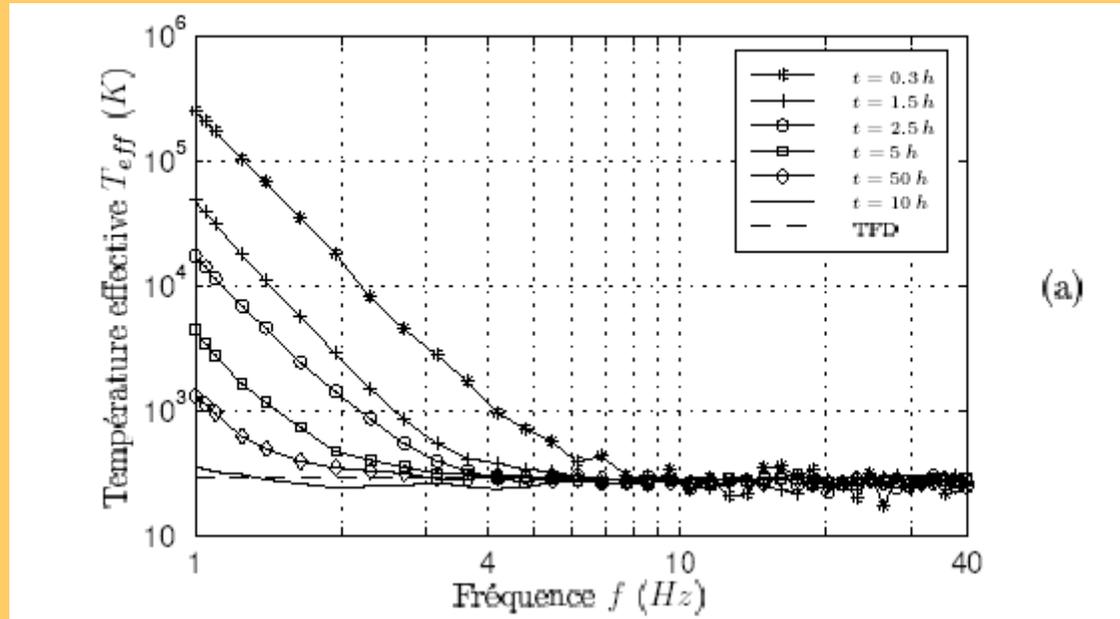
7 références sur 344:
plus facile de faire la
théorie..

Laponite : mesures diélectriques et mécaniques

Polycarbonate: mesures diélectriques

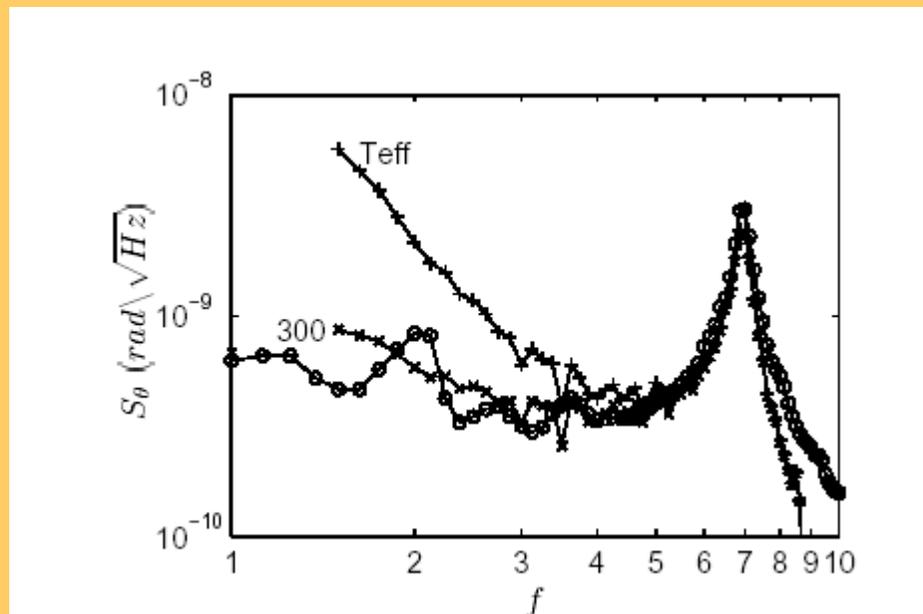
(S. Ciliberto, L. Bellon, L. Buisson, C. Laroche)

Il existe des violations de FDT, mais elles semblent assez différentes de ce qui est prédit théoriquement ou observé numériquement



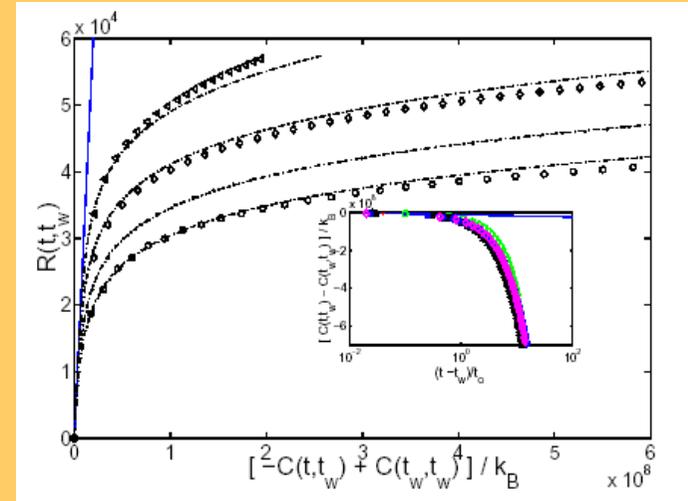
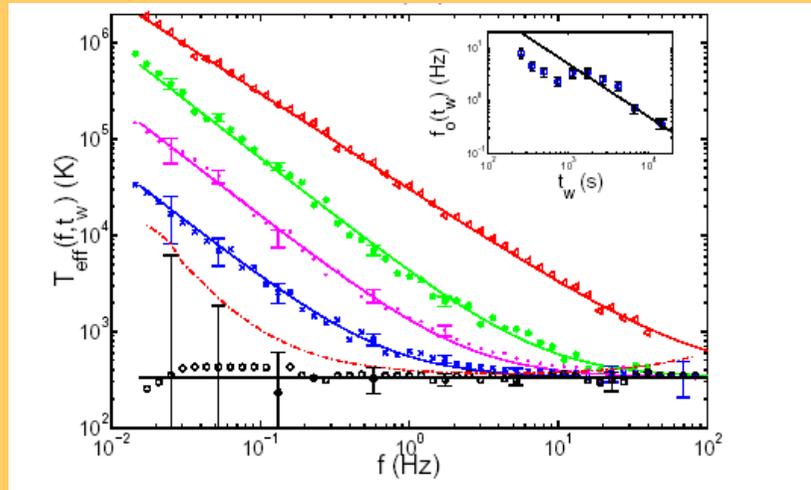
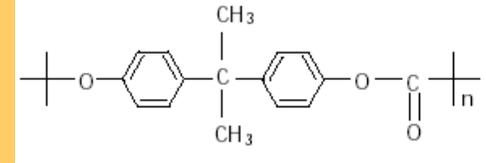
$$T_{\text{eff}}(\omega, t_w) = \frac{S(\omega, t_w) \pi \omega}{\text{Im} [\chi_{Vq}(\omega, t_w)] 2k_B}$$

Mesure diélectrique:
température effective très élevée

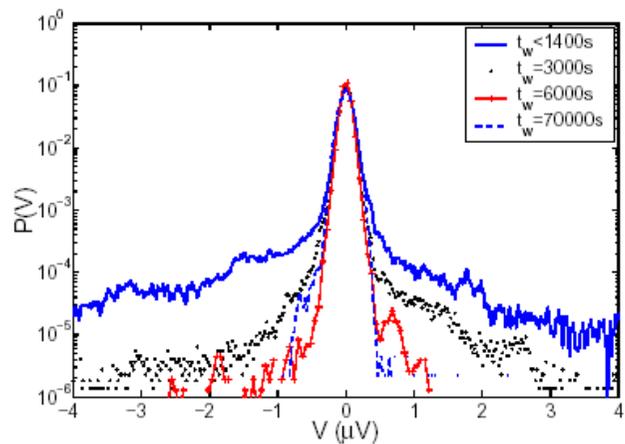


Mesure mécanique –
pas de violation de FDT

Polycarbonate (thèse L. Buisson) – mesures électriques



Température effective grande - FD d'équilibre valable jusqu'à $f=1/t_w$



Pdf du bruit fortement
non gaussienne (modèle
de pièges ?)

Conclusion

- **Relaxations hors équilibre complexes, mais donnent peu d'information utile microscopiquement**
- **Pas de cadre théorique général**
- **Modèle des pièges permet une description qualitative des résultats d'expériences de type effet mémoire**
- **Relation de fluctuation-dissipation modifiée prédite par les théories de champ moyen. Bien confirmé par simulations mais pas par expériences.**
- **Quelques résultats étonnants pour la RFD dans SiO₂ (Sciortino, PRL 2003)**
- **Les résultats expérimentaux semblent plus proche des prédictions des modèles de piège: échelles de longueur/temps différentes du champ moyen ?**
- **RFD dans les modèles de piège dépend fortement d'hypothèses sur observables (voir Sollich et al, J Phys Cond Mat, 2002)**