

# ¿Por qué son rígidos los vidrios?

Tomás S. Grigera

INIFTA y Departamento de Física — Universidad Nacional de La Plata /  
CONICET

Córdoba, 19 de octubre de 2010

En colaboración con:

- ▶ C. Cammarota, A. Cavagna, I. Giardina, G. Parisi (Roma)
- ▶ P. Verrocchio, G. Gradenigo (Trento)
- ▶ G. Biroli, J.-P. Bouchaud (Paris)

# Vidrio vs. líquido

El vidrio (estructural) es un líquido que ha sido llevado fuera del (meta)equilibrio termodinámico.

Introducción:  
fenomenología

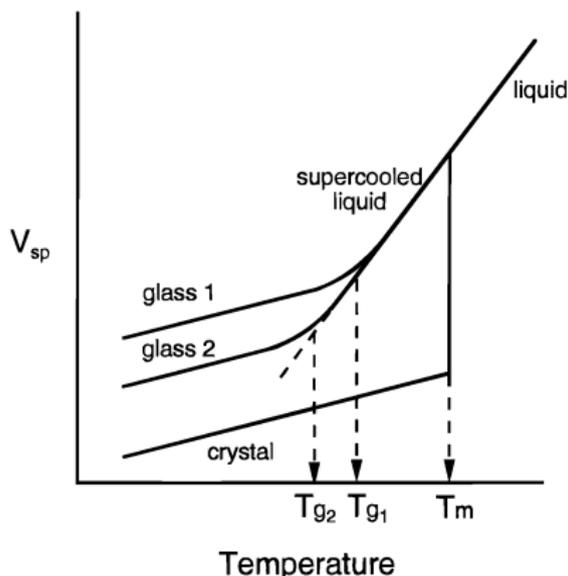
Tiempos y  
distancias

RFOT / mosaico

Resultados  
numéricos

Separación de fases

Conclusiones

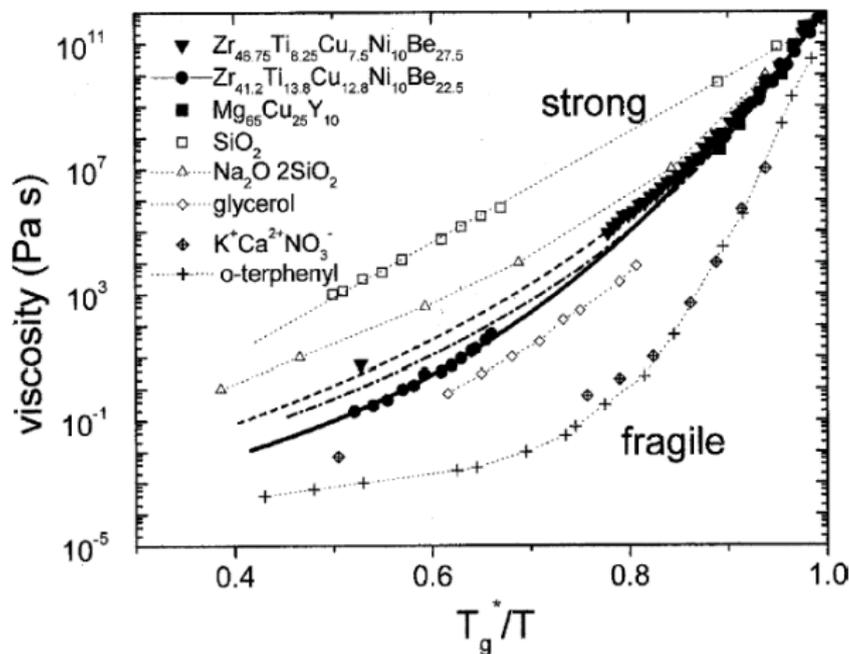


[Ediger et al. JCP 1996]

# Vitrificación

Rigidez y  
termodinámica

Tomás S. Grigera



[R. Busch, JOM 52, 39 (2000)]

Viscosidad altísima: el vidrio es mecánicamente un **sólido**.  
Esta rigidez es de "naturaleza casi milagrosa" [P. W. Anderson].

Introducción:  
fenomenología

Tiempos y  
distancias

RFOT / mosaico

Resultados  
numéricos

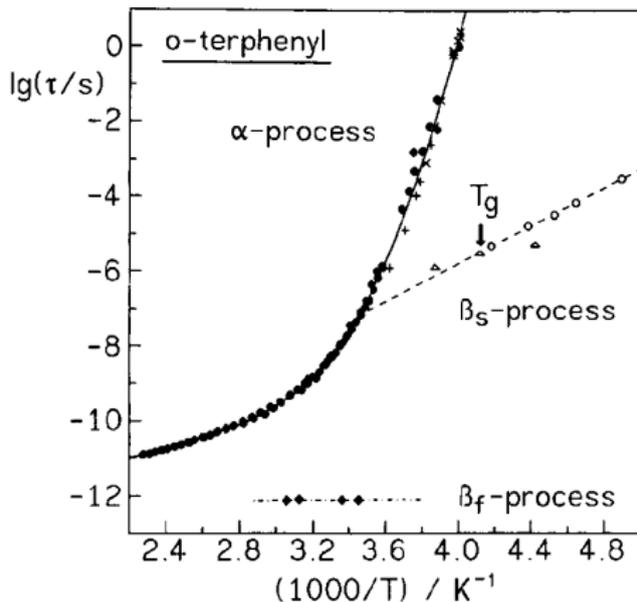
Separación de fases

Conclusiones

# Crecimiento del tiempo de relajación

## Fragilidad

$\tau$  es super-Arrhenius ("fragilidad"):  $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta}{T-T_0}\right)$ .



[Ediger, Angell & Nagel, J. Phys. Chem. **100**, 13200 (1996)]

Notar la aparente (extrapolada) divergencia en  $T_0$ .

# ¿Es sólo un fenómeno dinámico?

Así lo sostienen algunas visiones teóricas

- ▶ Mode-coupling theory tradicional (mean-field)
- ▶ Modelos con vínculos cinéticos
- ▶ Teorías de “defectos”; Chandler-Garrahan

Sin embargo, parece lógico pensar que los tiempos largos están asociados a correlaciones largas (fenómenos críticos,  $\tau \sim \xi^z$ .)

Y además...

# Propiedades termodinámicas

Rigidez y  
termodinámica

Tomás S. Grigera

Introducción:  
fenomenología

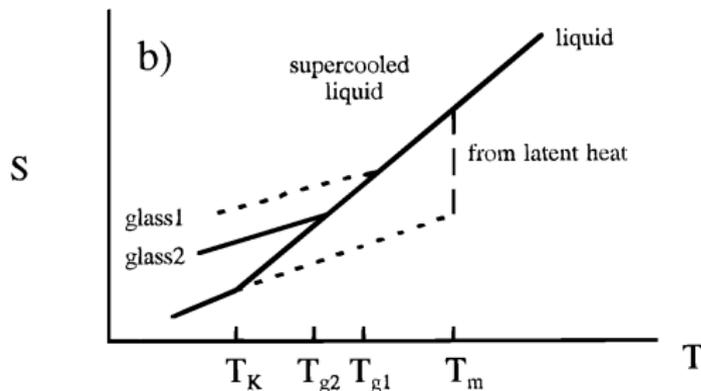
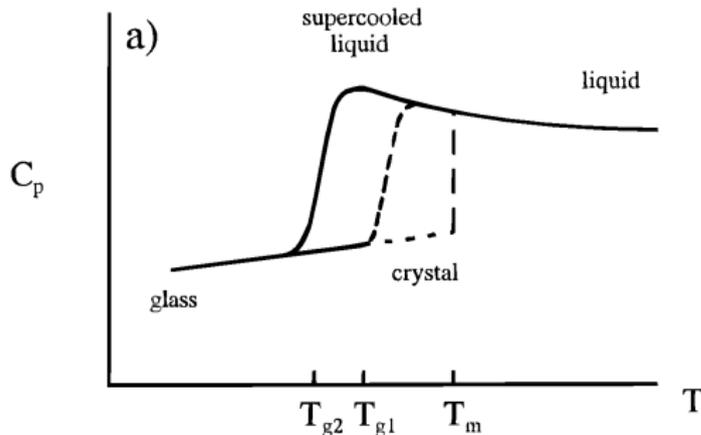
Tiempos y  
distancias

RFOT / mosaico

Resultados  
numéricos

Separación de fases

Conclusiones



# Relación entre dinámica y estructura

Rigidez y termodinámica

Tomás S. Grigera

Introducción:  
fenomenología

Tiempos y distancias

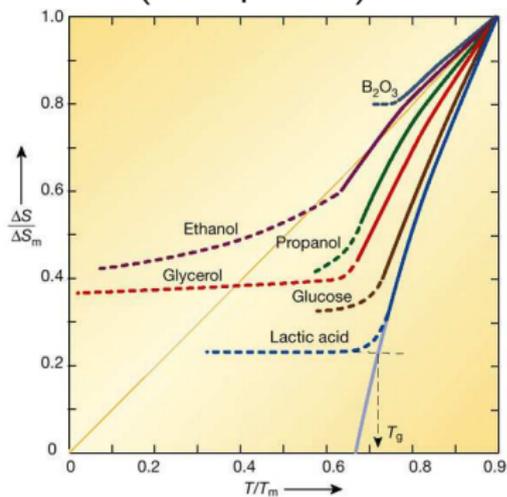
RFOT / mosaico

Resultados numéricos

Separación de fases

Conclusiones

$S_C \rightarrow 0$  cuando  $\tau \rightarrow \infty$   
(extrapolado)

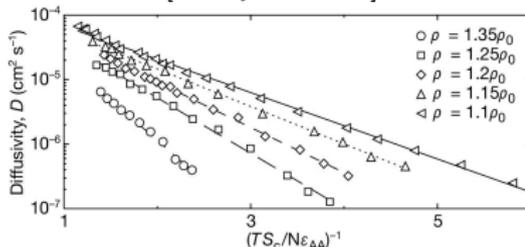


[DeBenedetti & Stillinger, Nature **410**, 259 (2001).]

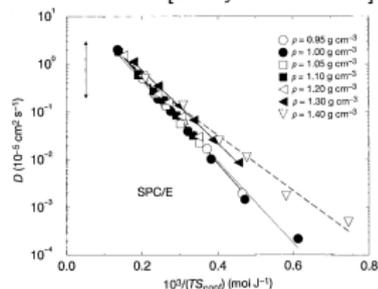
Relación entre  $\tau$  y  $S_C$ :

$$\tau \sim \exp\left(\frac{C}{TS_C}\right)$$

[Adam y Gibbs 1965]



Lennard-Jones [Sastry Nature 2001]



agua SPC/E [Scala et al Nature 2000]

# ¿Termodinámica del estado líquido?

Los líquidos sobreenfriados “frágiles” presentan

- ▶ Relajación temporal no exponencial (en funciones de correlación y respuesta).
- ▶ Efectos de envejecimiento (y memoria) en la fase fuera del equilibrio (vidrio).
- ▶ Crecimiento muy rápido (super-Arrhenius) del tiempo de relajación al bajar  $T$  (divergencia Vogel-Fulchner).
  - ▶ Cercanía de la divergencia V-F y el punto de Kauzmann (posible conexión entre dinámica y termodinámica).

*“Glassy dynamics is physics more than chemistry”*

*[J.-P. Bouchaud 2004]*

# Relación entre dinámica y estructura

Idea [Adam-Gibbs (1965)]:

- ▶ Los reacomodamientos son cooperativos: una partícula no puede moverse independientemente de sus vecinos.
- ▶ Es necesario mover coordinadamente regiones enteras (“cooperatively rearranging regions”) de tamaño  $\xi(T)$ .
- ▶ La barrera asociada al reacomodamiento crece con el tamaño de la región ( $\Delta \sim \xi^\psi$ )  $\rightarrow \tau \sim \exp[\xi^\psi / T]$ .
- ▶ Explica también la conexión con la entropía: el número de estados accesibles es  $\sim N_e^{N_r} \rightarrow S \sim N_r / V \sim \xi^{-d}$ .

# Relación entre dinámica y estructura

Idea [Adam-Gibbs (1965)]:

- ▶ Los reajustes son cooperativos: una partícula no puede moverse independientemente de sus vecinos.
- ▶ Es necesario mover coordinadamente regiones enteras (“cooperatively rearranging regions”) de tamaño  $\xi(T)$ .
- ▶ La barrera asociada al reajuste crece con el tamaño de la región ( $\Delta \sim \xi^\psi$ )  $\rightarrow \tau \sim \exp[\xi^\psi / T]$ .
- ▶ Explica también la conexión con la entropía: el número de estados accesibles es  $\sim N_e^{N_r} \rightarrow S \sim N_r / V \sim \xi^{-d}$ .

Sin embargo

- ▶ Una teoría rigurosa de esas ideas no es nada trivial.
- ▶ No hay ningún *orden* evidente asociado a esa longitud.
- ▶ De hecho, hasta hace muy poco no había rastros de  $\xi$  (longitud **estática**); sólo de una longitud **dinámica**  $\xi_d$ .

# Random First-Order Theory

Hacia una teoría termodinámica de la transición vítrea

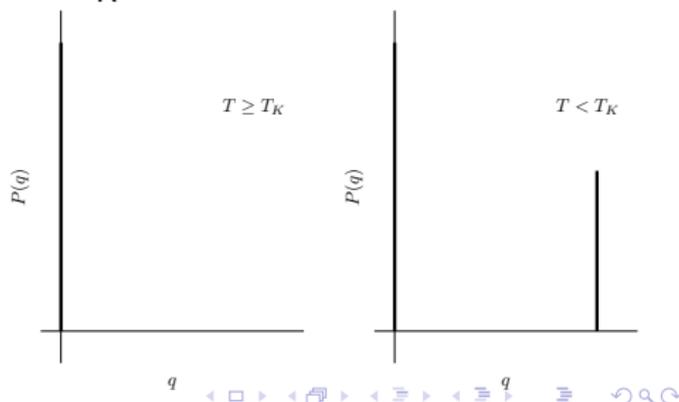
El  $p$ -spin (campo medio, fully-connected) [Kirkpatrick, Thirumalai, Wolynes. . .]

$$H = \sum_{ijk} J_{ijk} \sigma_i \sigma_j \sigma_k, \quad \sum_i \sigma_i^2 = N,$$

$$P(J_{ikj}) \propto \exp[-J_{ijk}^2 / 2N\sigma_0^2].$$

Tiene una transición termodinámica 1-RSB (replica symmetry breaking) a  $T = T_K$ .

$$q_{\sigma\tau} = \frac{1}{N} \sum_i \sigma_i \tau_i$$



# Transición dinámica en $p$ -spin

Pero la **ruptura de ergodicidad** aparece a  $T$  mayor:  $T_c > T_K$ .

Para  $T < T_c$ , el estado de equilibrio  
**no es puro**, sino que consta de  
muchos componentes ergódicos:

$$\mathcal{N} \sim \exp[N\Sigma(T)].$$

# Transición dinámica en $p$ -spin

Pero la **ruptura de ergodicidad** aparece a  $T$  mayor:  $T_c > T_K$ .

Para  $T < T_c$ , el estado de equilibrio  
**no es puro**, sino que consta de  
muchos componentes ergódicos:

$$\mathcal{N} \sim \exp[N\Sigma(T)].$$

- ▶ en  $T_c$  se rompe la ergodicidad  
(transición *dinámica*).



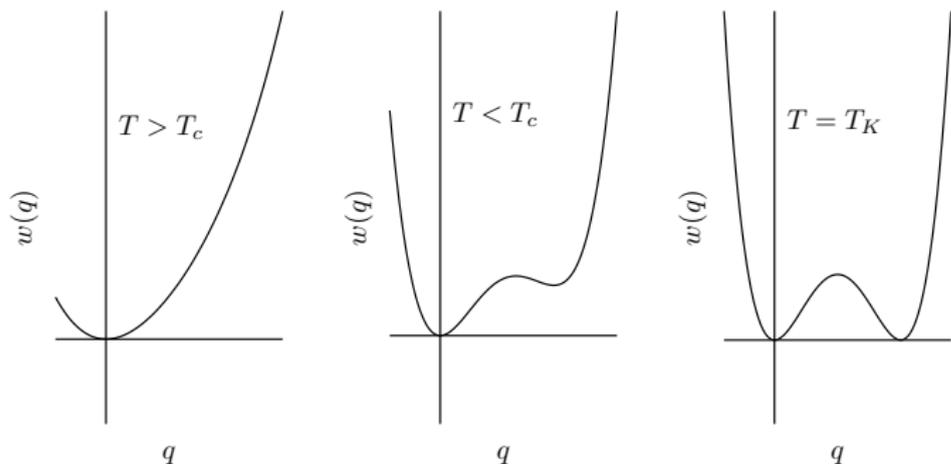


# Energía libre a $q$ fijo

Los estados metaestables **no** se ven en la  $P(q)$  porque son exponencialmente muchos  $\Rightarrow$  la probabilidad de encontrar dos veces el mismo es 0.

Pero si tomo **una configuración de referencia fija**  $\sigma$ :

$$P_{\sigma}(q) \propto \exp[-\beta Nw(q)].$$



¿Qué sentido puede tener lo anterior en  $d$  finita?

En campo medio, los estados metaestables tienen vida infinita

**pero** en  $d$  finita la ergodicidad sólo se rompe en una transición de fase.

¿Qué sentido puede tener lo anterior en  $d$  finita?

En campo medio, los estados metaestables tienen vida infinita

**pero** en  $d$  finita la ergodicidad sólo se rompe en una transición de fase.

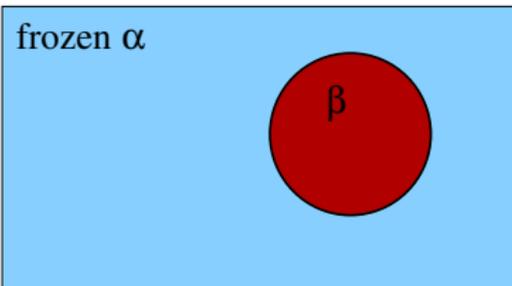
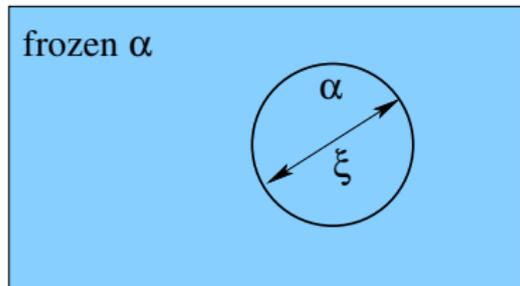
Wolynes, Bouchaud, Biroli, ... (RFOT)

- ▶ sigue habiendo muchos estados, pero tienen vida media finita
- ▶ o bien: sólo se ven muchos estados escalas espaciales cortas ( $l < \xi$ )

Imagino preparar al sistema en un estado  $\alpha$ , e inmovilizar todas las partículas excepto una esfera de radio  $\xi$ .

Si  $\xi^d \Sigma \gg 1$  (existen muchos estados metastables), entonces

$$\mathcal{Z} = \sum_{\beta} e^{-\beta f_{\beta}} \approx \exp[-\beta f_{\alpha}] + \exp[-\beta f^*] \exp[\Sigma R^d - \beta \Upsilon R^{\theta}]$$





# Estudio numérico a $q$ fijo

MC de esferas blandas

Dividimos el espacio en cajitas  
centradas en  $\mathbf{r}_i$ . **Número de  
ocupación:**

$$n(\mathbf{r}_i, t) = \int_{\mathbf{r}'_i \in v(\mathbf{r}_i)} d^3 r' \rho(\mathbf{r}', t) = 0, 1.$$

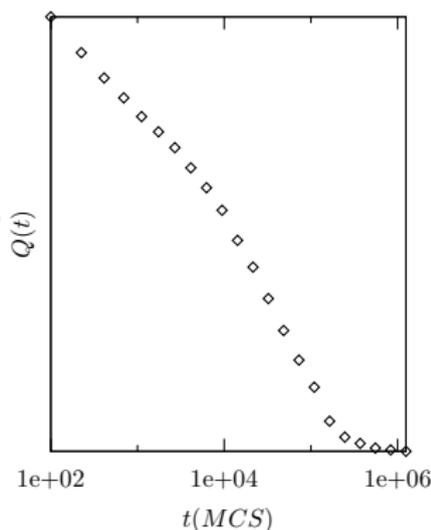
**Overlap** (correlación temporal)  
*local:*

$$q(\mathbf{r}_i, t) \equiv n(\mathbf{r}_i, t)n(\mathbf{r}_i, 0)$$

Overlap **global:**

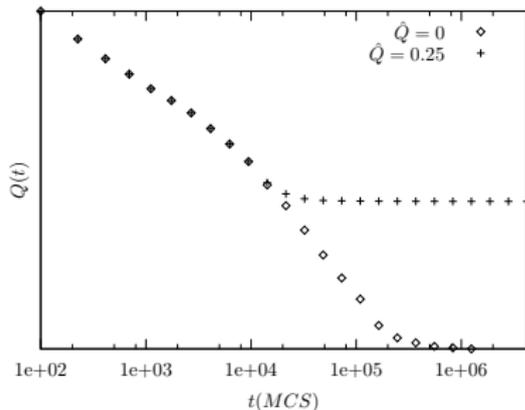
$$Q(t) = \int d^3 r q(\mathbf{r}, t).$$

$Q(t) \sim$  función de scattering intermedia  $F(k, t)$ .



$Q$  vs.  $t$  para mezcla binaria de  
esferas blandas (Monte Carlo,  
sin vínculo).

Imponemos una cota inferior al overlap:  $Q \geq \hat{Q}$ .



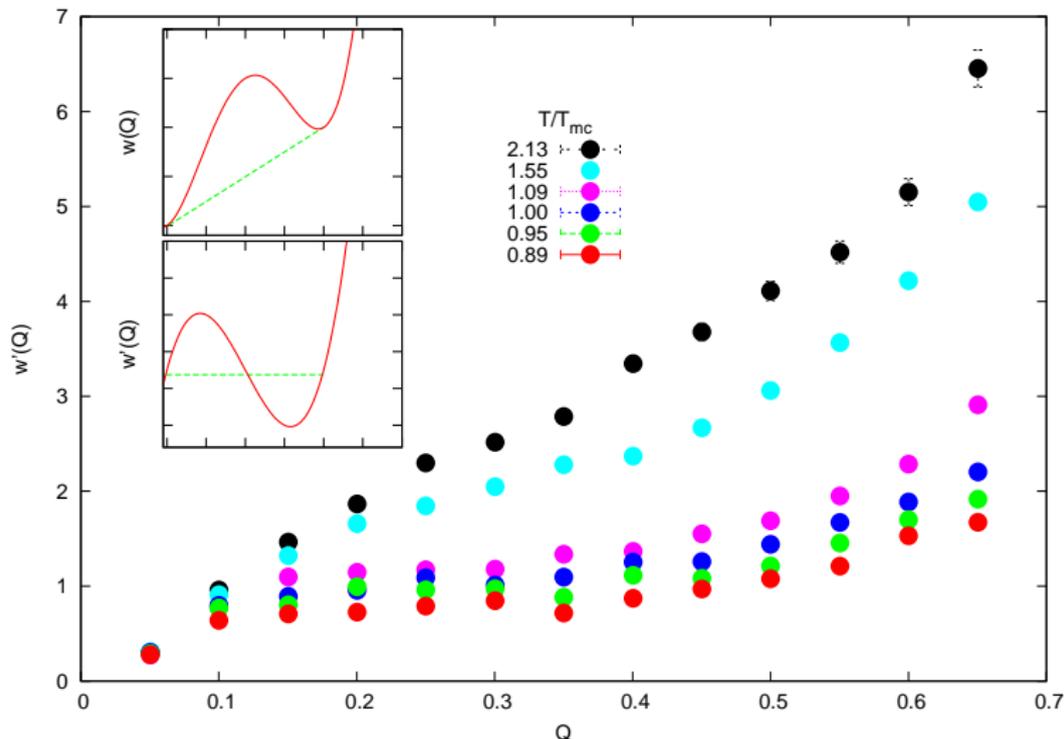
Se puede mostrar que

$$W'(\hat{Q}) \sim N^{-1} \langle Q - \hat{Q} \rangle^{-1}.$$

de modo que las *fluctuaciones* de  $Q$  permiten estimar la derivada de la energía libre tal que

$$P(Q) = \exp[-NW(Q)] \Theta(Q - \hat{Q}).$$

# Potencial $w'(q)$



[Cammarota, Cavagna, TSG, Giardina, Gradenigo, Parisi, Verrocchio  
PRL 2010]

Introducción:  
fenomenología

Tiempos y  
distancias

RFOT / mosaico

Resultados  
numéricos

Separación de fases

Conclusiones

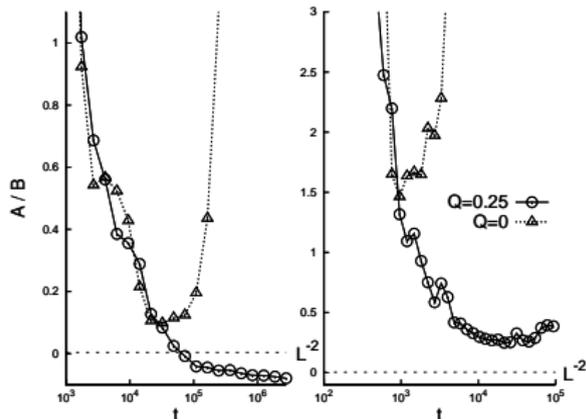
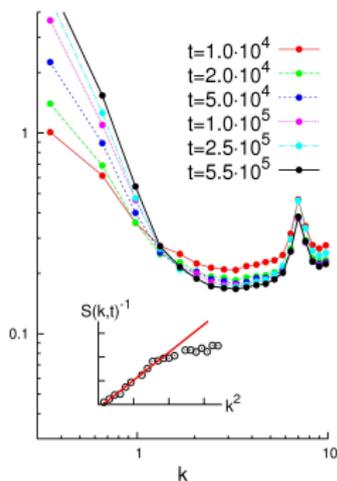
¿Qué sucederá con la distribución espacial de  $q(\mathbf{r}, t)$ ?

1. ¿ $q$  uniforme?
2. ¿Regiones de  $q$  alto y bajo mezcladas al azar?
3. ¿Regiones de  $q$  alto y bajo separadas espacialmente?



# Separación de fases

$S(k, t)$  arroja una la longitud de correlación es del orden del tamaño de la muestra  $\implies$  separación.



$T$  baja ( $T \sim T_{MC}$ )

$T$  alta

$$A/B = \xi_d^{-2}(t)$$

Introducción:  
fenomenología

Tiempos y  
distancias

RFOT / mosaico

Resultados  
numéricos

Separación de fases

Conclusiones

# ¿Por qué se separan las fases?

Energía superficial

Rigidez y  
termodinámica

Tomás S. Grigera

Introducción:  
fenomenología

Tiempos y  
distancias

RFOT / mosaico

Resultados  
numéricos

**Separación de fases**

Conclusiones

# ¿Por qué se separan las fases?

## Energía superficial

Coarsening con parámetro de orden conservado:  $\xi(t) \sim t^{1/3}$ ,  
 $\Delta E$  de un dominio  $\propto \xi^\theta$ , número de dominios  $\propto L^d/\xi^d$ .

$$\Delta E(t) \sim \xi(t)^{\theta-d} \sim t^{(\theta-d)/3}.$$

En el caso standard (e.g.  
Ising)  $\theta = d - 1 \implies$

$$\Delta E(t) \sim \frac{1}{t^{1/3}}.$$

Introducción:  
fenomenología

Tiempos y  
distancias

RFOT / mosaico

Resultados  
numéricos

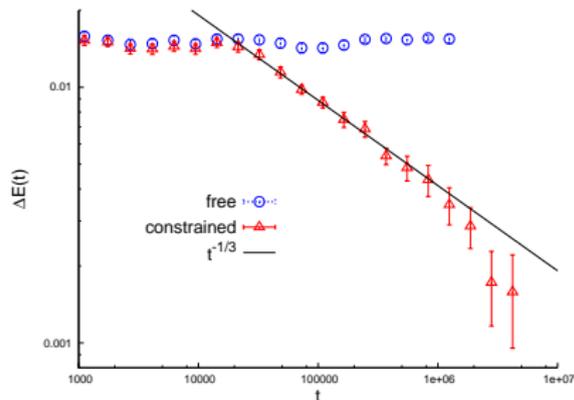
Separación de fases

Conclusiones

## ¿Por qué se separan las fases?

## Energía superficial

Coarsening con parámetro de orden conservado:  $\xi(t) \sim t^{1/3}$ ,  
 $\Delta E$  de un dominio  $\propto \xi^\theta$ , número de dominios  $\propto L^d / \xi^d$ .



$$\Delta E(t) \sim \xi(t)^{\theta-d} \sim t^{(\theta-d)/3}.$$

En el caso standard (e.g.  
Ising)  $\theta = d - 1 \implies$

$$\Delta E(t) \sim \frac{1}{t^{1/3}}.$$

$$\Delta E(t) = E(t) - E_0, \quad E(t) = E_0 + \gamma t^{-1/3} \quad (\text{ajuste})$$

La energía asintótica del sistema con vínculo es **menor** que la de equilibrio.

Introducción:  
fenomenologíaTiempos y  
distancias

RFOT / mosaico

Resultados  
numéricos

Separación de fases

Conclusiones

- ▶ Creemos que es necesaria una teoría *termodinámica* de la transición vítrea.
- ▶ RFOT podría ser tal teoría. Indicios numéricos:
  - ▶ Energía libre plana en función del overlap.
  - ▶ A bajas temperaturas, se separan regiones de alto y bajo overlap en el **espacio real**.
  - ▶ A alta temperatura no hay separación  $\rightarrow$  espinodal.
  - ▶ Evidencias de tensión superficial no nula entre estados.