

Transition vitreuse & Frustration géométrique

François Sausset

Thèse effectuée sous la direction de Gilles Tarjus

au Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée

Université Pierre & Marie Curie - Paris 6

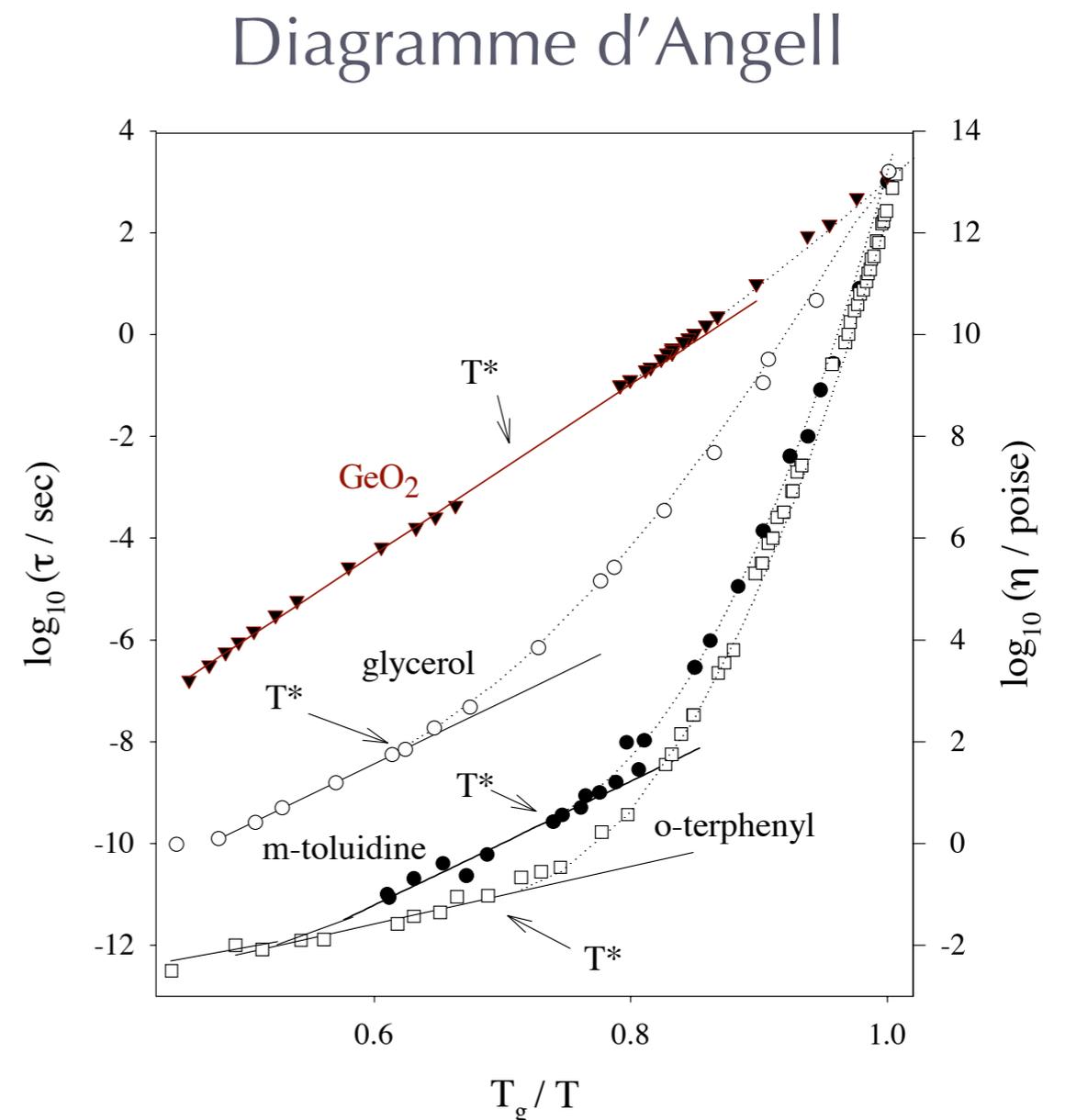
CNRS

Plan

- Transition vitreuse :
 - Manifestations expérimentales
 - Rappels théoriques
- Frustration géométrique :
 - Définition
 - Modèle
- Méthodologie
- Résultats :
 - Structure
 - Dynamique

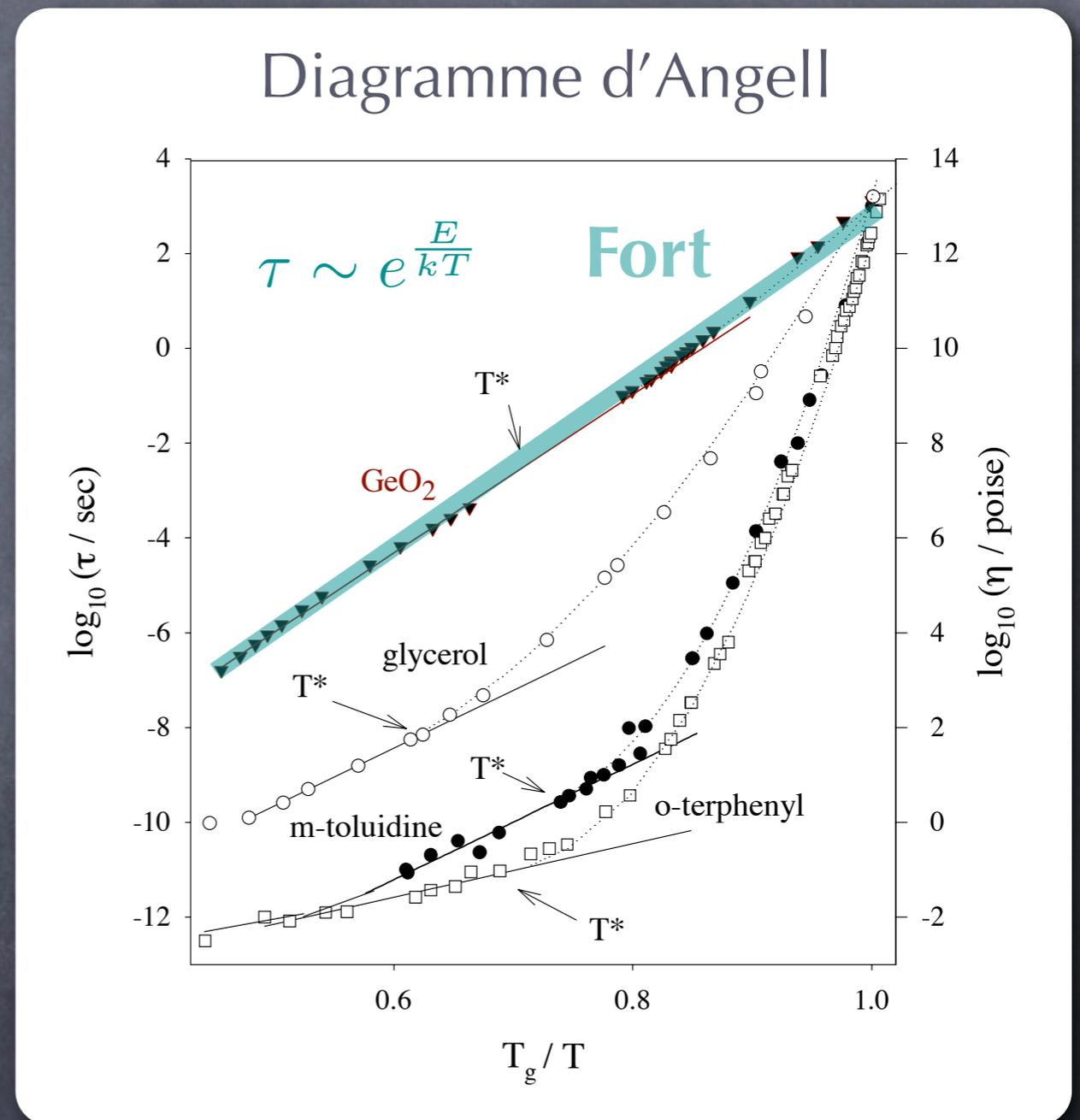
La transition vitreuse

- Passage continu lorsque la température décroît :
 - du liquide (à l'équilibre)
 - au verre (amorphe et hors d'équilibre)
 - via le liquide surfondu (métastable)
- Cristallisation évitée
- Accroissement rapide de la viscosité / temps de relaxation



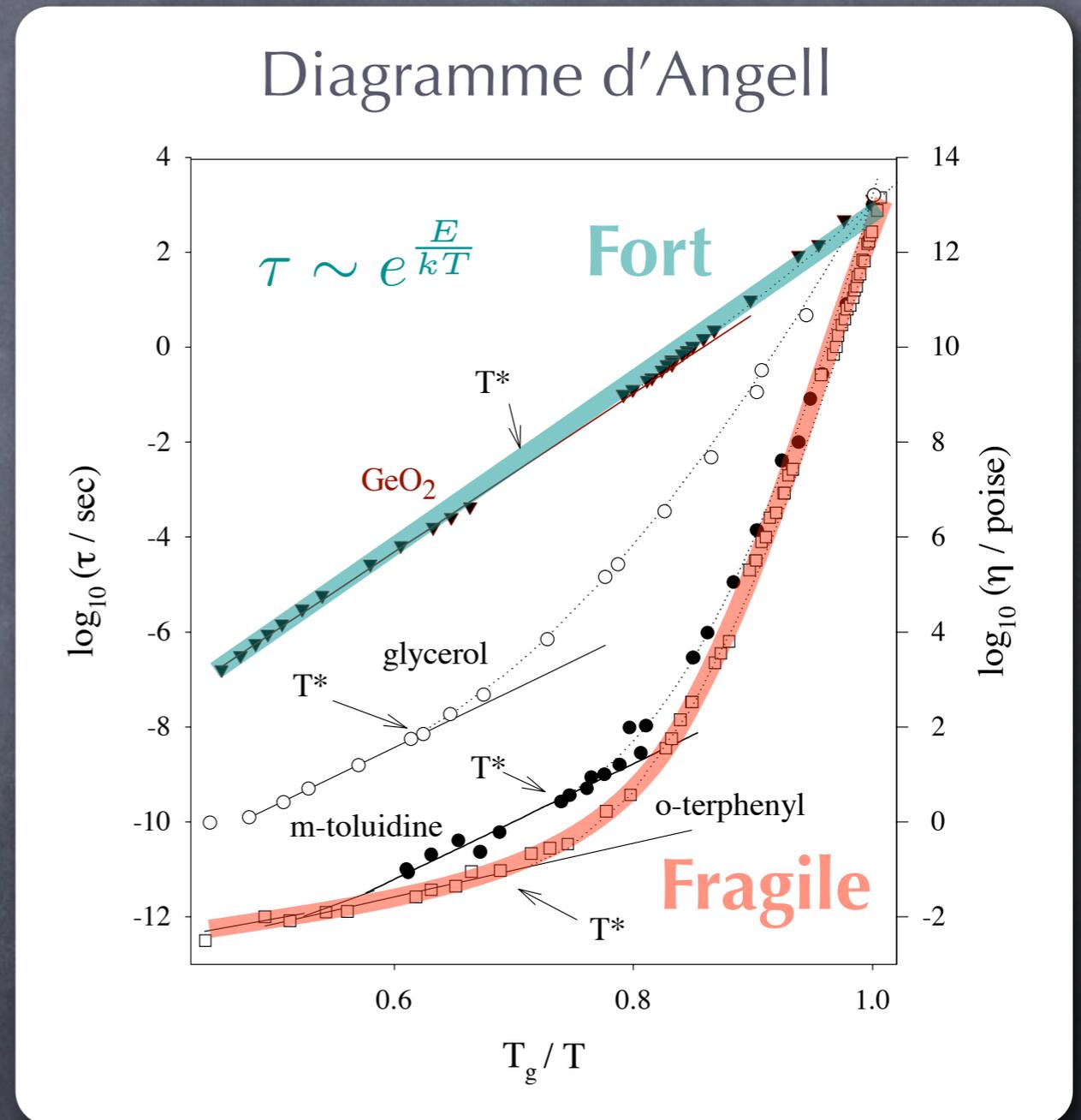
La transition vitreuse

- Passage continu lorsque la température décroît :
 - du liquide (à l'équilibre)
 - au verre (amorphe et hors d'équilibre)
 - via le liquide surfondu (métastable)
- Cristallisation évitée
- Accroissement rapide de la viscosité / temps de relaxation



La transition vitreuse

- Passage continu lorsque la température décroît :
 - du liquide (à l'équilibre)
 - au verre (amorphe et hors d'équilibre)
 - via le liquide surfondu (métastable)
- Cristallisation évitée
- Accroissement rapide de la viscosité / temps de relaxation



Manifestations dynamiques

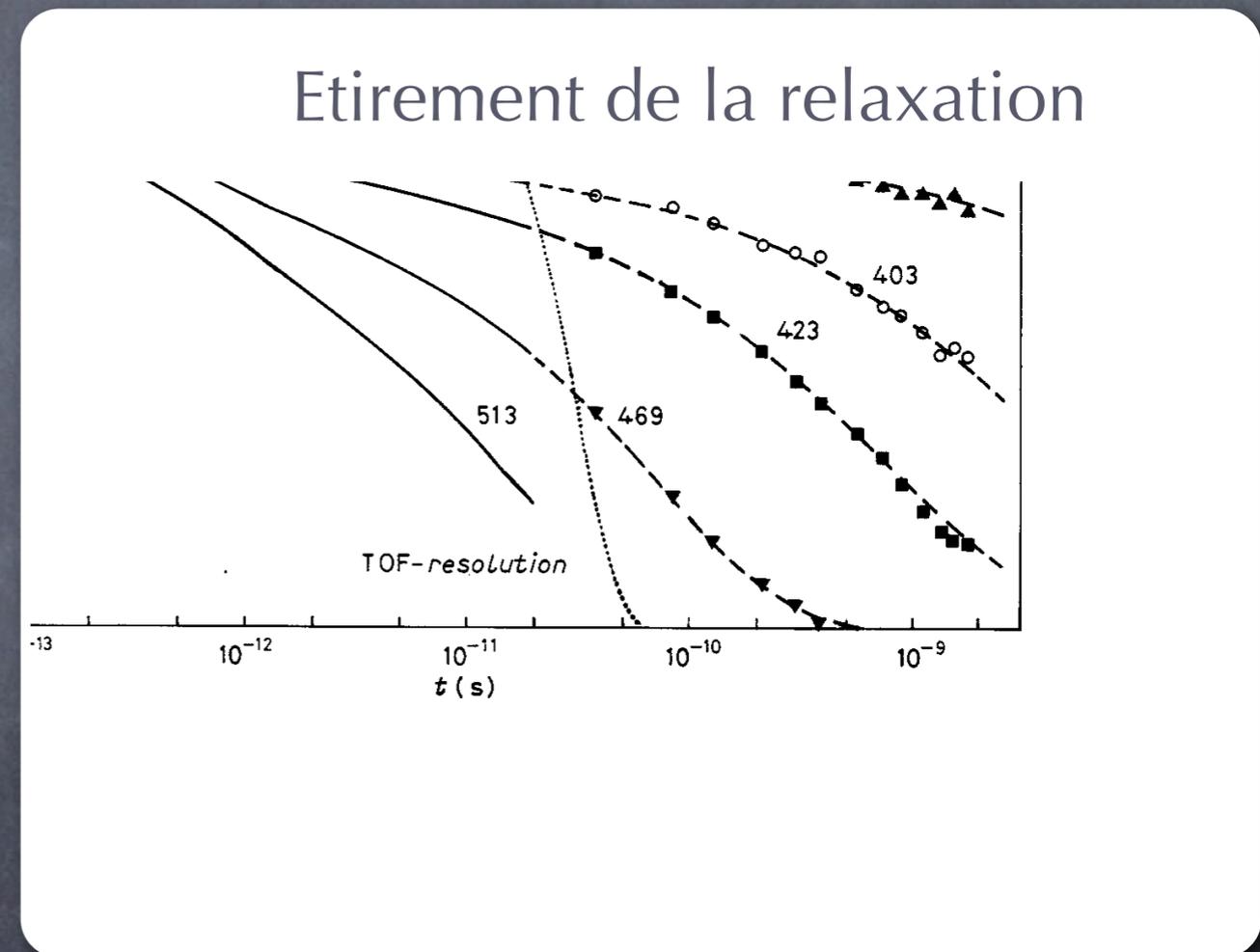
- Relaxation non-exponentielle :

- Relaxation partielle
- Plateau
- Relaxation principale en exponentielle étirée

- Hétérogénéités dynamiques :

- spatiales
- temporelles

- Découplage des temps de relaxation



Manifestations dynamiques

- Relaxation non-exponentielle :
 - Relaxation partielle
 - Plateau
 - Relaxation principale en exponentielle étirée
- Hétérogénéités dynamiques :
 - spatiales
 - temporelles
- Découplage des temps de relaxation

Hétérogénéités dynamiques

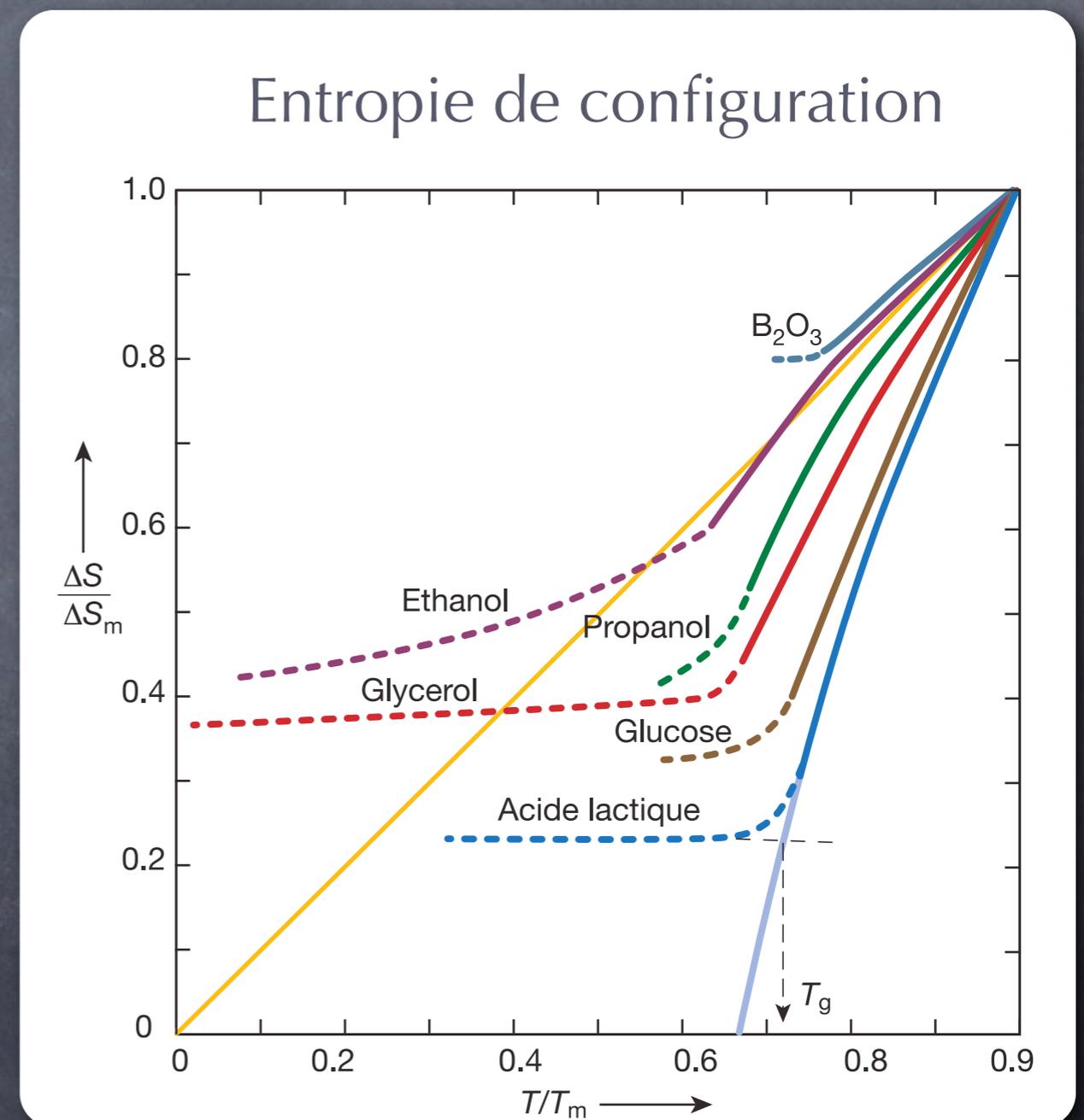
Manifestations thermodynamiques

- Structure (de paire) varie peu dans le liquide
- Décroissance significative de l'entropie

Facteur de structure

Manifestations thermodynamiques

- Structure (de paire) varie peu dans le liquide
- Décroissance significative de l'entropie



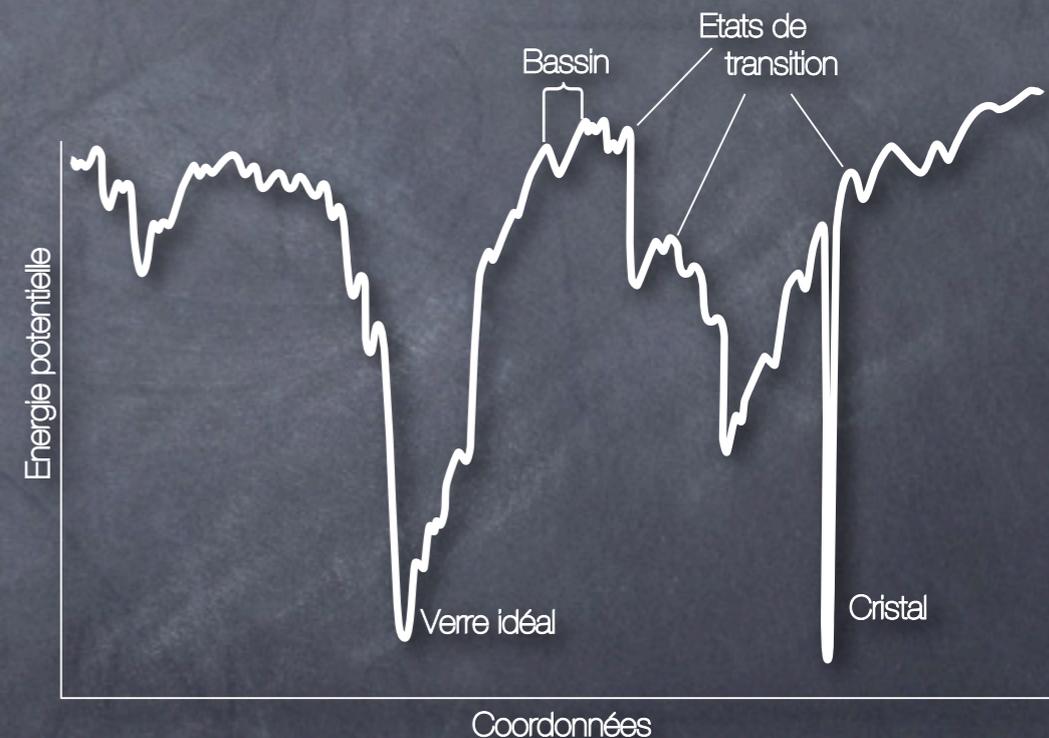
Les approches théoriques purement dynamiques

- Absence de transition de phase thermodynamique sous-jacente
- Théorie de couplage de modes :
 - Transition ergodique / non-ergodique
 - Pas de processus activés
- Modèles à contraintes cinétiques :
 - Basés sur la «facilitation»
- Pas de description des effets thermodynamiques



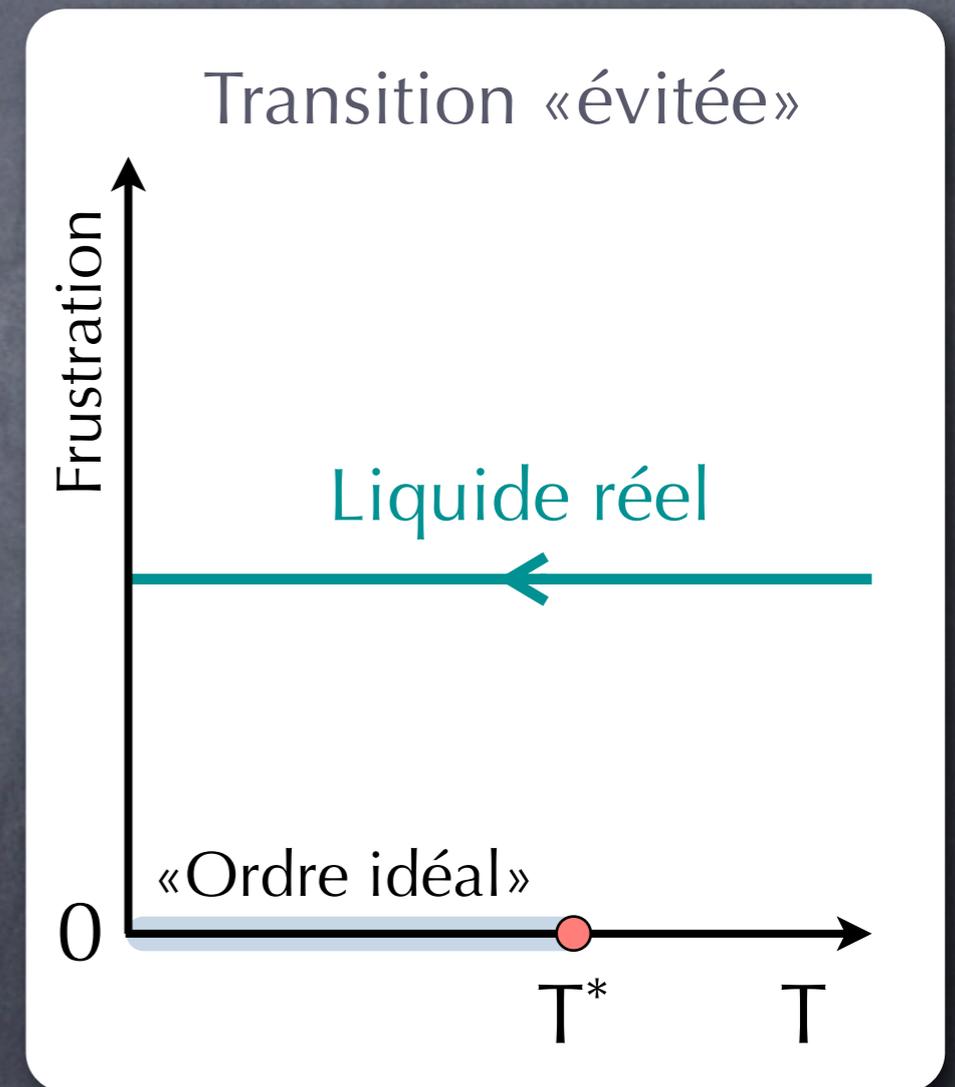
Les approches théoriques thermodynamiques

- Transition de phase sous-jacente
- Paysage d'énergie libre
 - Entropie de configuration → ADAM-GIBBS
- Transition aléatoire de premier ordre
 - Unifie le «Couplage de modes» & ADAM-GIBBS
 - Divergence d'une longueur statique
- Frustration
 - Transition «évitée» en présence de frustration
 - Distance de la transition \approx coopérativité



Les approches théoriques thermodynamiques

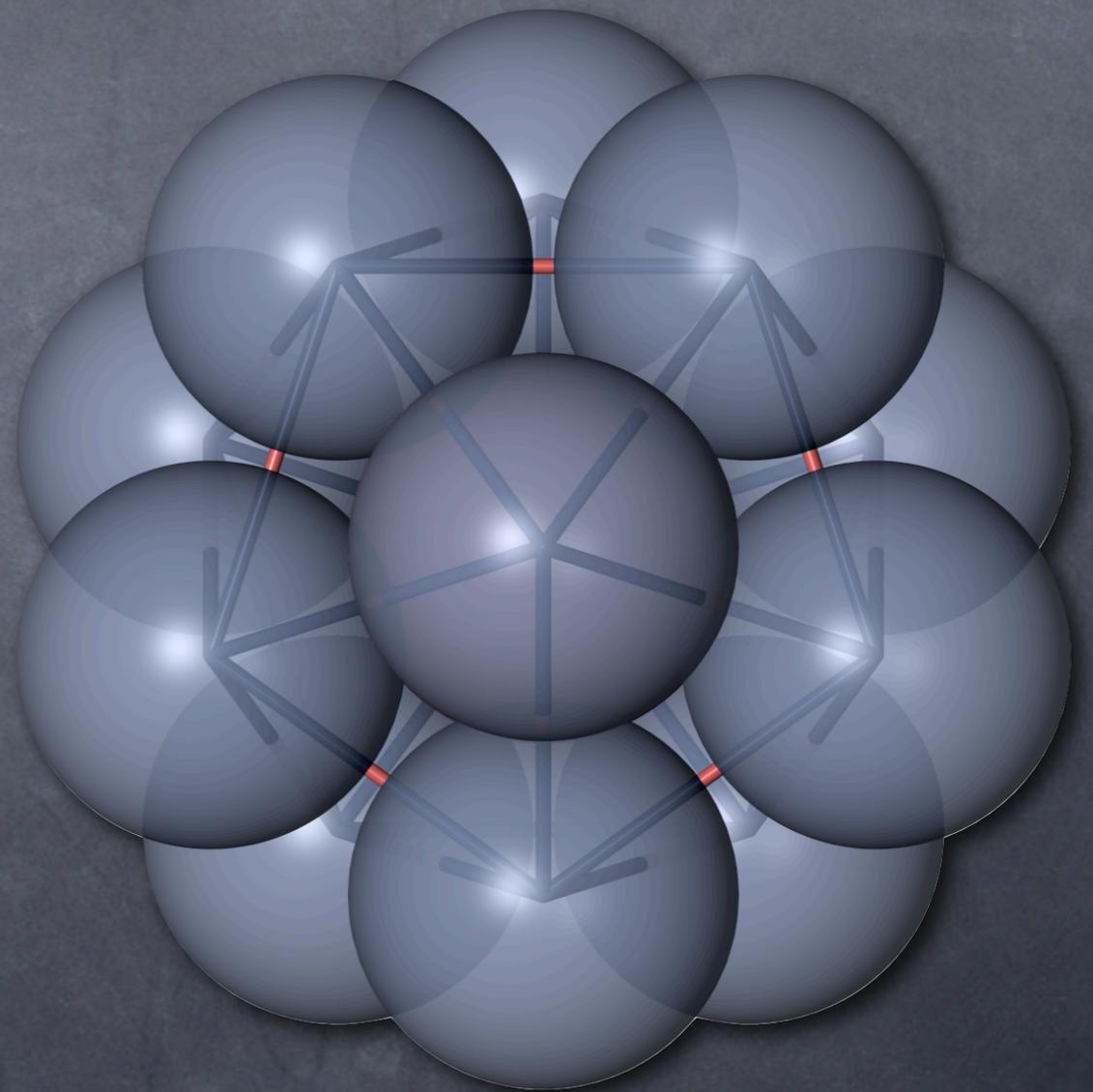
- Transition de phase sous-jacente
- Paysage d'énergie libre
 - Entropie de configuration → ADAM-GIBBS
- Transition aléatoire de premier ordre
 - Unifie le «Couplage de modes» & ADAM-GIBBS
 - Divergence d'une longueur statique
- Frustration
 - Transition «évitée» en présence de frustration
 - Distance de la transition \approx coopérativité



Frustration :

Impossibilité de satisfaire simultanément les différentes contraintes locales

- Deux origines possibles :
 - Désordre gelé : verres de spins
 - Propriétés de l'espace → frustration homogène appelée «géométrique»
- Frustration géométrique
 - Ordre localement préféré \neq ordre cristallin
 - Impossibilité d'étendre cet ordre à l'ensemble de l'espace → frustration
 - Possibilité de construire un système de référence non-frustré (SADOC-MOSSERI)



Motivations

- Rôle de la frustration dans la transition vitreuse ?
- Origine de la coopérativité ?
- Existence d'une longueur caractéristique associée au ralentissement visqueux ?
- Longueur d'origine dynamique ou structurelle ?
- Intérêt d'un modèle minimal microscopique :
 - où la frustration est clairement définie
 - à fragilité contrôlée et aussi grande que l'on veut
 - permettant d'accéder aux longueurs caractéristiques

Le choix du plan hyperbolique

Plan Euclidien :

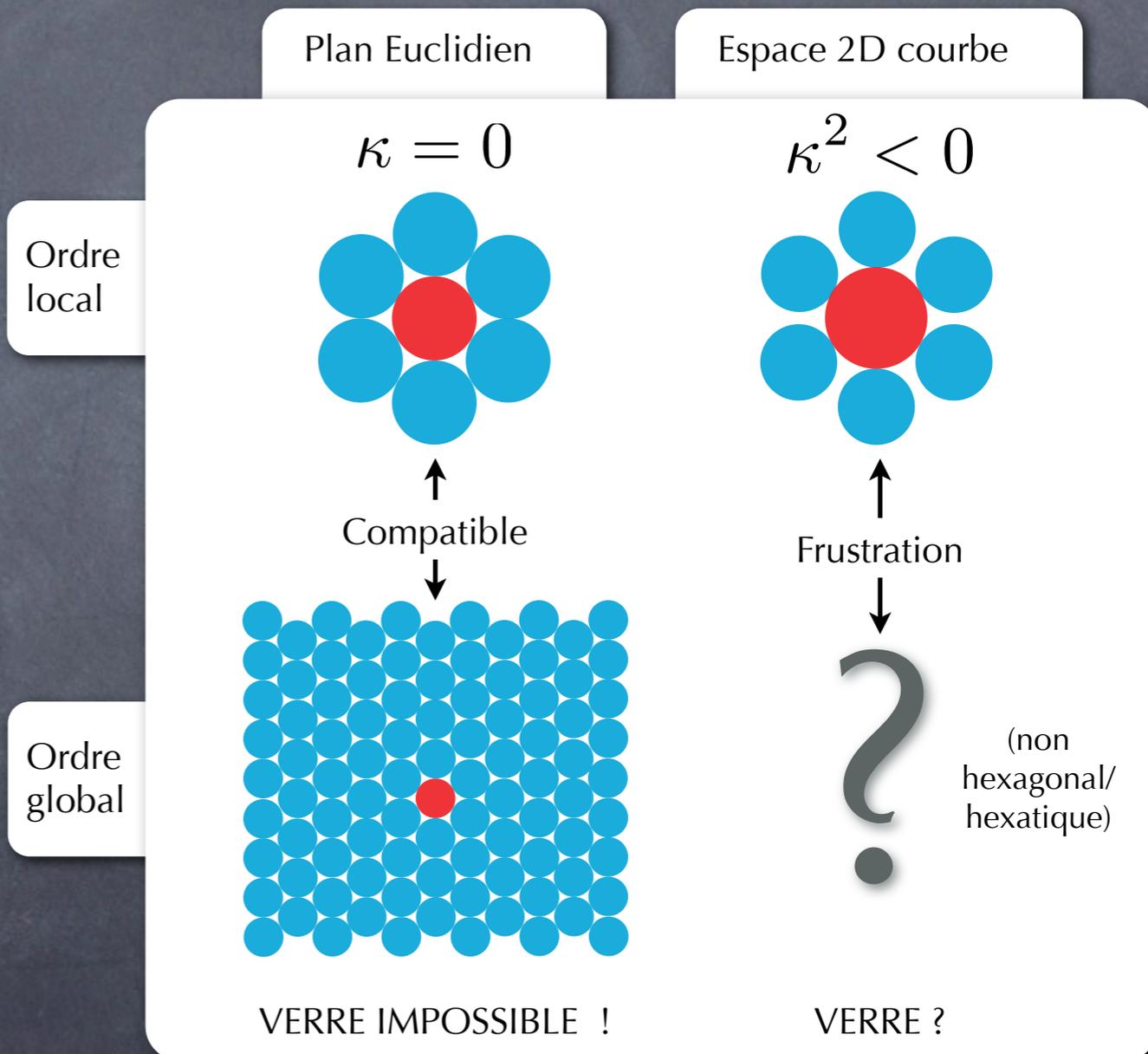
- Pas de verre possible
- Cristallisation via :
 - 2 transitions continues (KTHNY)
 - 1 transition faiblement du 1^{er} ordre

Courbure \leftrightarrow frustration (D. NELSON)

- Limite l'extension de l'ordre hexagonal
- Induit une densité irréductible de

défauts topologiques : $n_{défauts} = \frac{3\kappa^2}{\pi}$

Courbure négative \rightarrow espace infini (limite thermodynamique possible)



Le choix du plan hyperbolique

- Plan Euclidien :

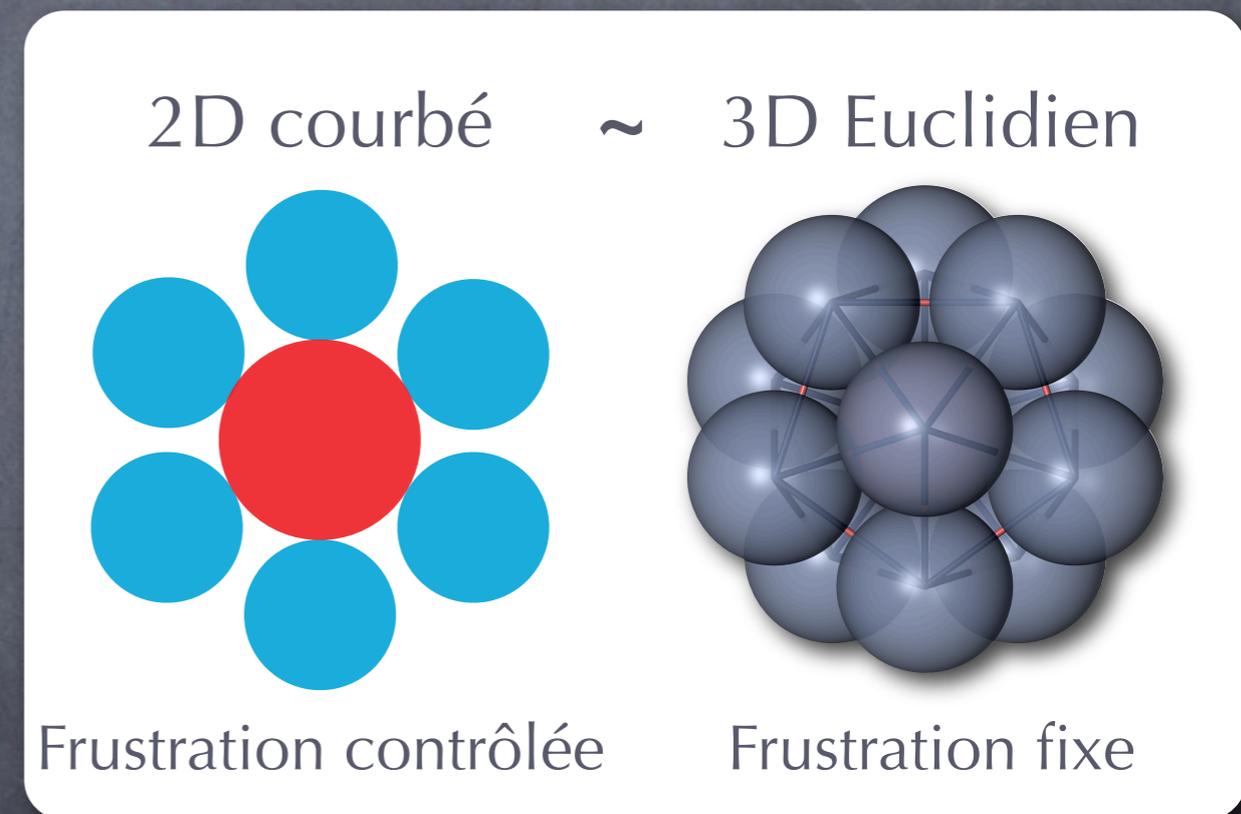
- Pas de verre possible
- Cristallisation via :
 - 2 transitions continues (KTHNY)
 - 1 transition faiblement du 1^{er} ordre

- Courbure \leftrightarrow frustration (D. NELSON)

- Limite l'extension de l'ordre hexagonal
- Induit une densité irréductible de

défauts topologiques : $n_{défauts} = \frac{3\kappa^2}{\pi}$

- Courbure négative \rightarrow espace infini (limite thermodynamique possible)



Le choix du plan hyperbolique

Plan Euclidien :

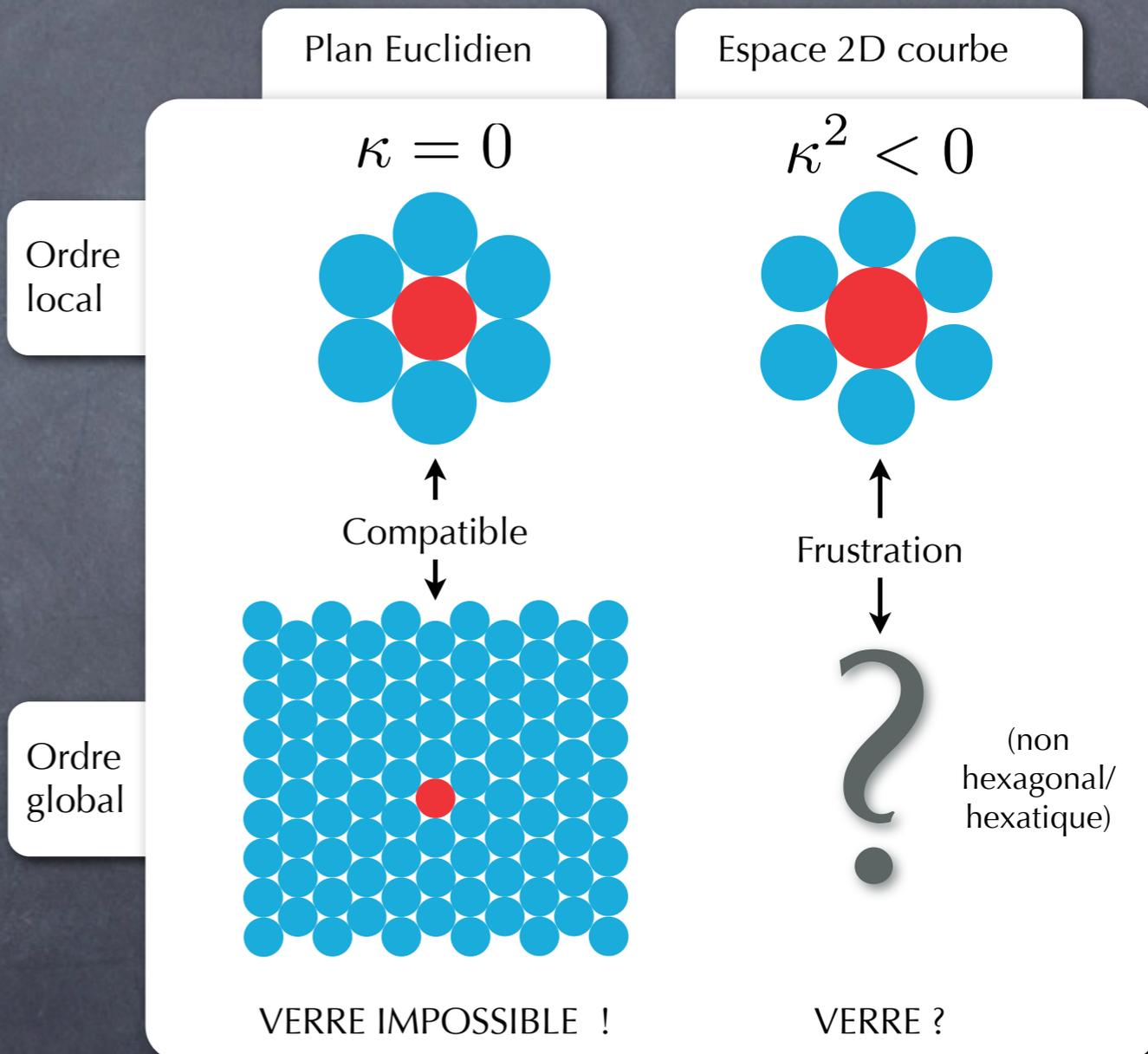
- Pas de verre possible
- Cristallisation via :
 - 2 transitions continues (KTHNY)
 - 1 transition faiblement du 1^{er} ordre

Courbure \leftrightarrow frustration (D. NELSON)

- Limite l'extension de l'ordre hexagonal
- Induit une densité irréductible de

défauts topologiques : $n_{défauts} = \frac{3\kappa^2}{\pi}$

Courbure négative \rightarrow espace infini (limite thermodynamique possible)



Géométrie hyperbolique

- Plan hyperbolique H^2 :

- Courbure Gaussienne négative constante

- Métrique : $d^2s = d^2r + \left(\frac{\sinh(\kappa r)}{\kappa}\right)^2 d^2\theta$

- Rapport périmètre/aire d'un disque:

$$\frac{2\pi\kappa^{-1} \sinh(\kappa r)}{4\pi\kappa^{-2} \sinh^2\left(\frac{\kappa r}{2}\right)} \xrightarrow{\kappa r \rightarrow \infty} \kappa$$

- Ne peut être plongé dans l'espace tridimensionnel Euclidien → utilisation de représentations

- Représentation conforme : *Disque de Poincaré*

- Géodésiques : arcs de cercles

- «Absolu» (infini) : cercle unité

Escher, *Circle limit IV*, 1960



Géométrie hyperbolique

• Plan hyperbolique H^2 :

– Courbure Gaussienne négative constante

– Métrique : $d^2s = dr^2 + \left(\frac{\sinh(\kappa r)}{\kappa}\right)^2 d^2\theta$

– Rapport périmètre/aire d'un disque:

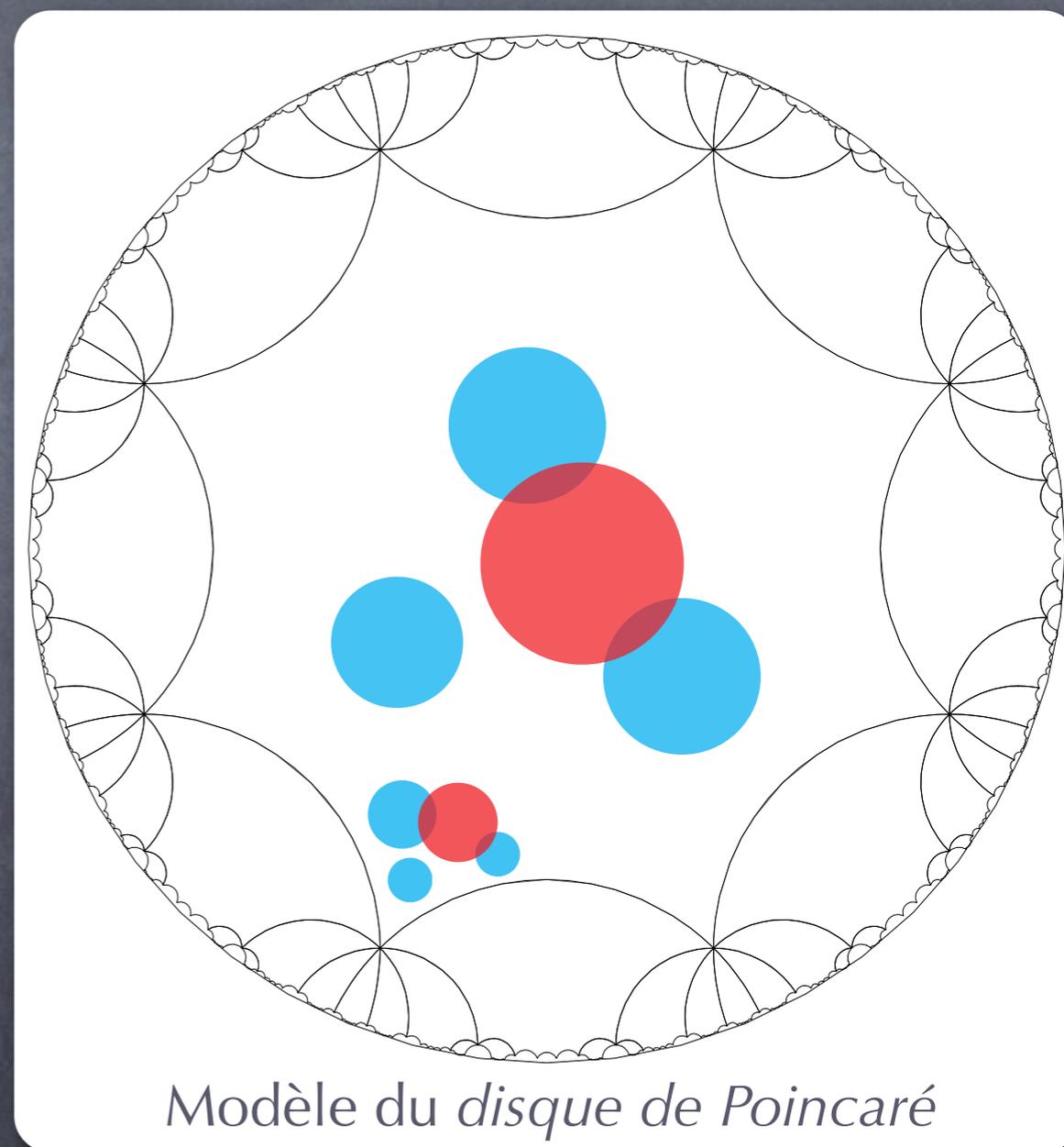
$$\frac{2\pi\kappa^{-1} \sinh(\kappa r)}{4\pi\kappa^{-2} \sinh^2\left(\frac{\kappa r}{2}\right)} \xrightarrow{\kappa r \rightarrow \infty} \kappa$$

– Ne peut être plongé dans l'espace tridimensionnel Euclidien → utilisation de représentations

• Représentation conforme : *Disque de Poincaré*

– Géodésiques : arcs de cercles

– «Absolu» (infini) : cercle unité



Introduction du modèle

- Modèle microscopique où la **frustration** est **explicite**

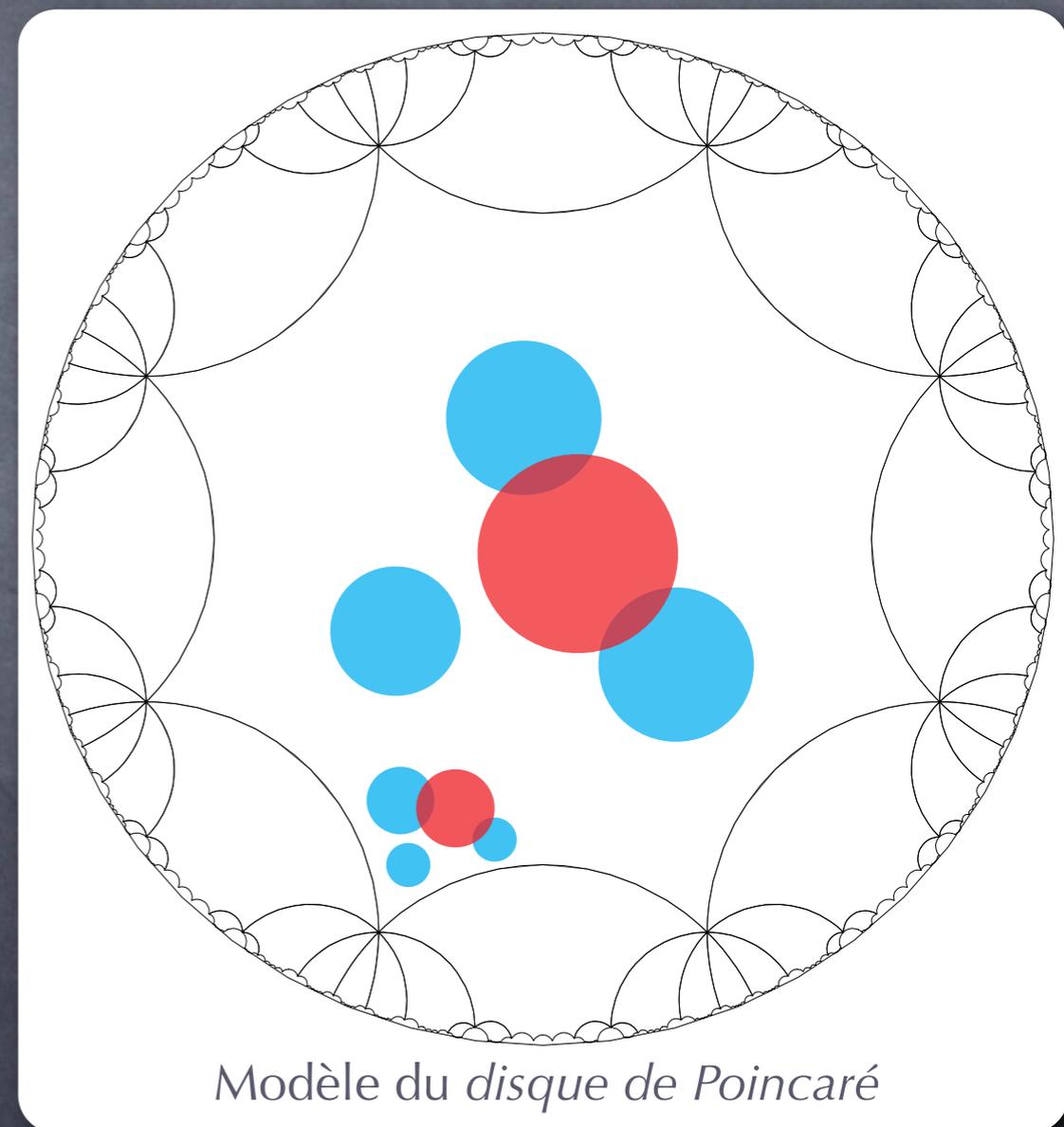
- Liquide de LENNARD-JONES :

- monodisperse
- isotrope

$$U(s) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{s} \right)^6 \right)$$

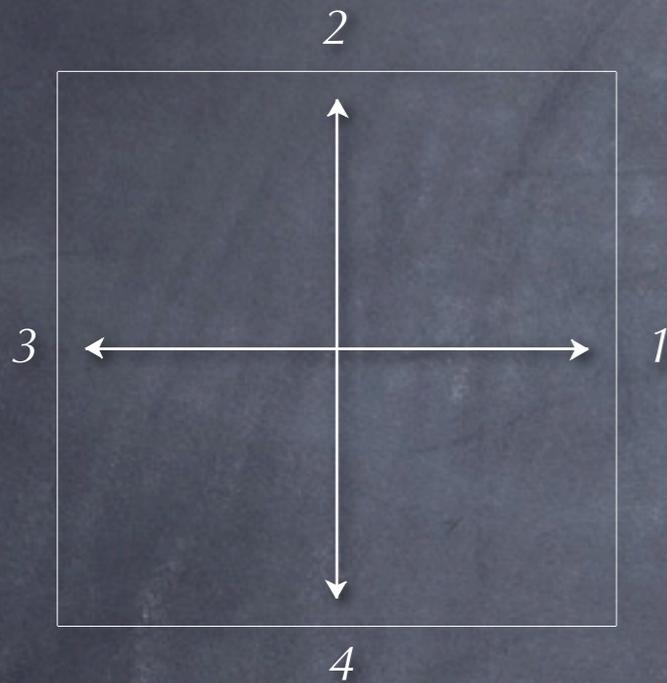
- Paramètres de contrôle :

- Frustration (via la courbure) : $\kappa\sigma$
- Température : T
- Densité : $\rho = \frac{16N \sinh^2 \left(\frac{\kappa\sigma}{4} \right)}{S}$



Conditions aux limites périodiques

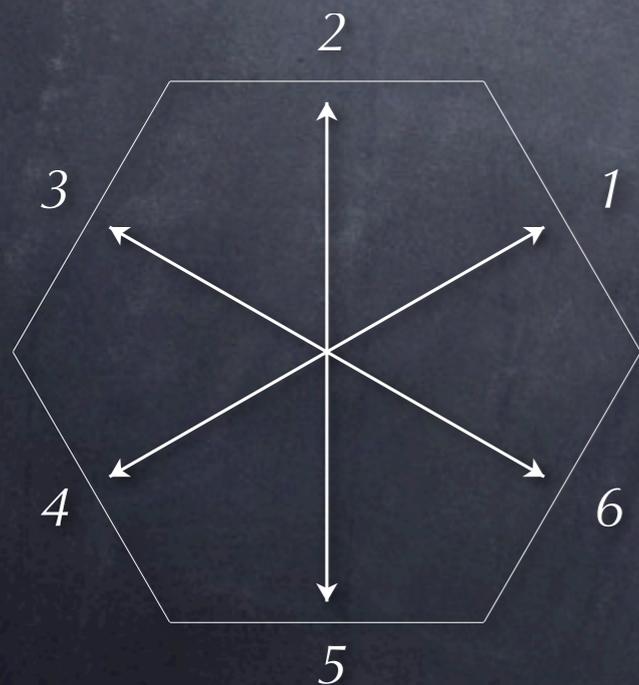
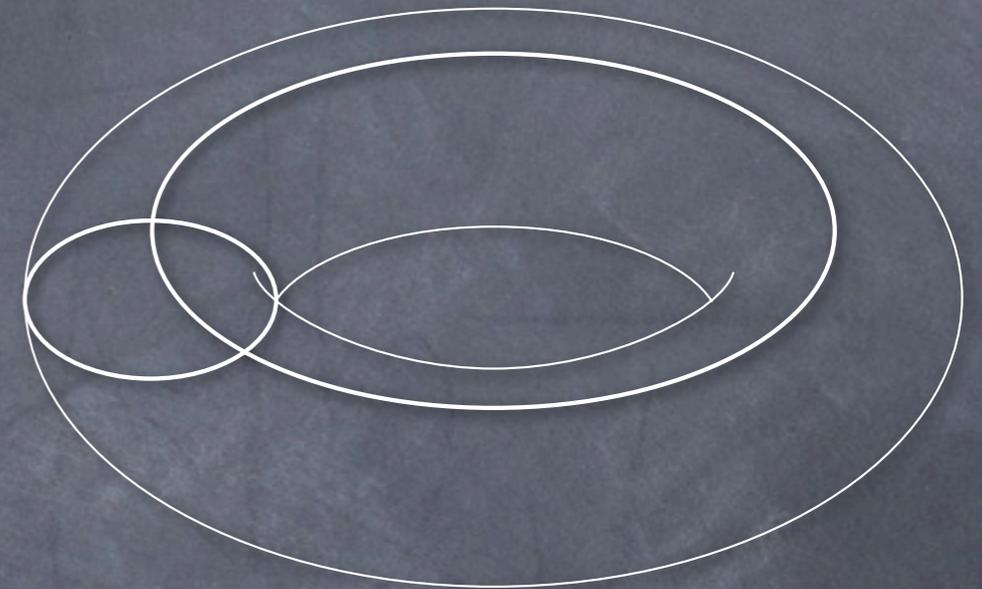
Cas Euclidien



$$(x_1, y_1) \sim (x_2, y_2)$$

si

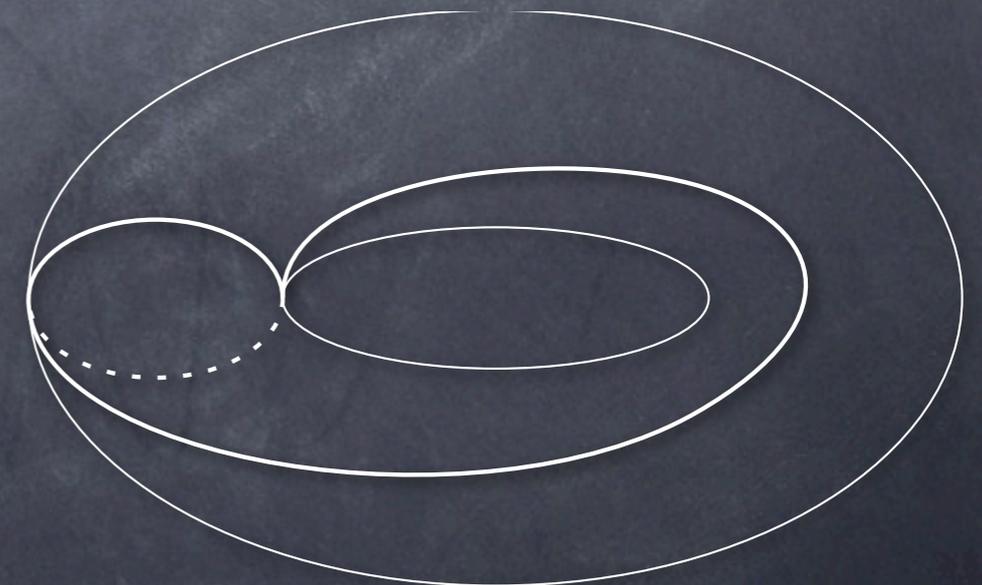
$$\begin{cases} x_2 = x_1 + a n_x \\ y_2 = y_1 + a n_y \end{cases}$$



$$(x_1, y_1) \sim (x_2, y_2)$$

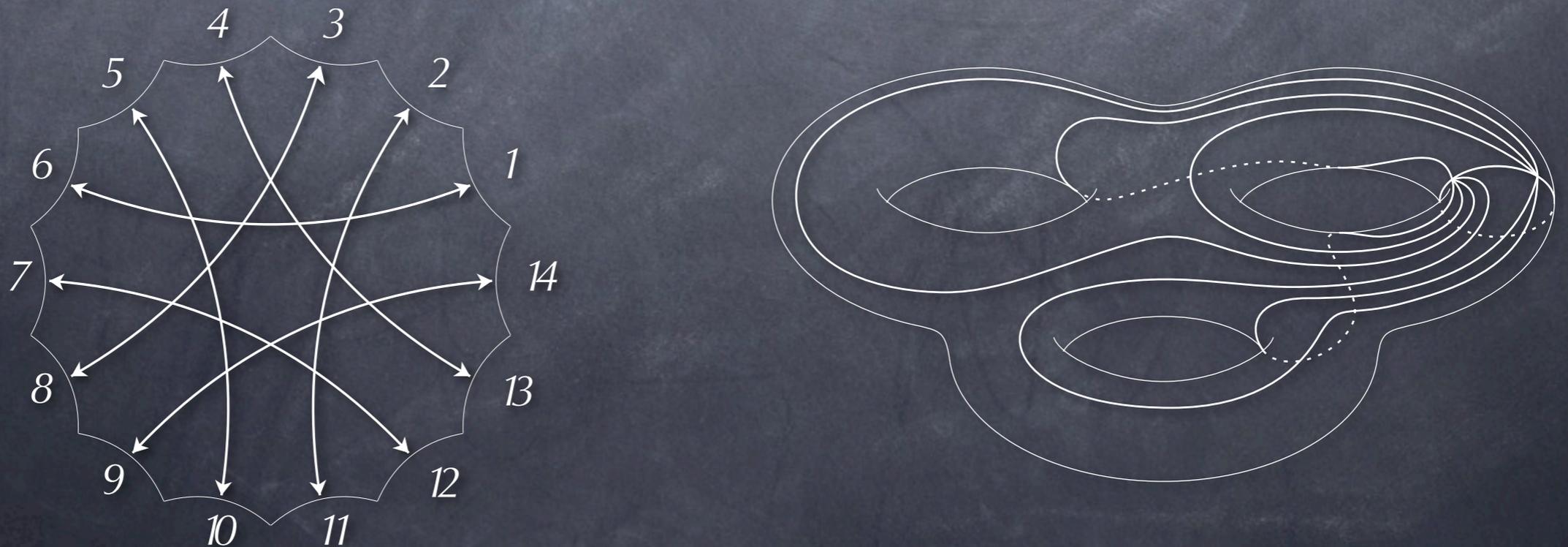
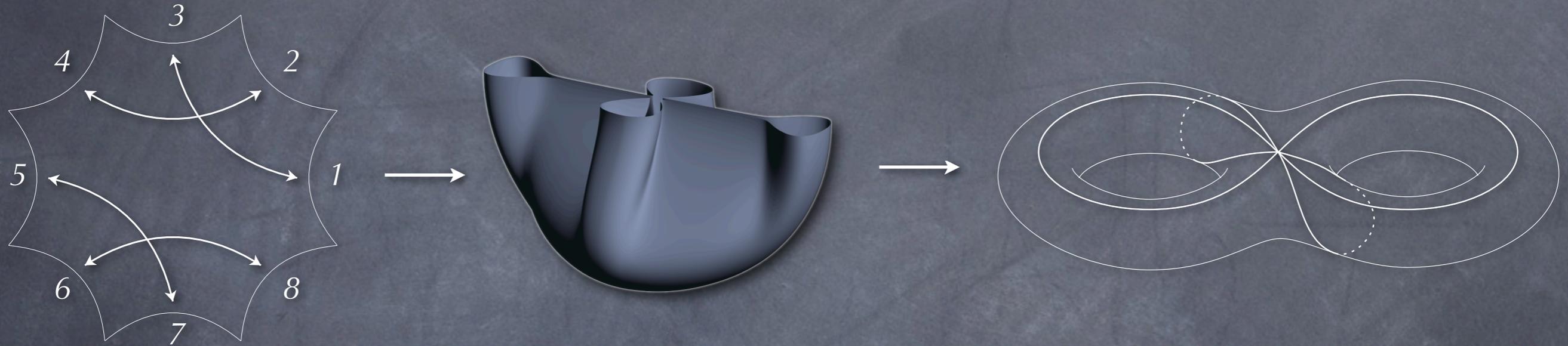
si

$$\begin{cases} x_2 = x_1 + \frac{3a}{2} n_x \\ y_2 = y_1 + \frac{\sqrt{3}a}{2} n_y \end{cases}$$



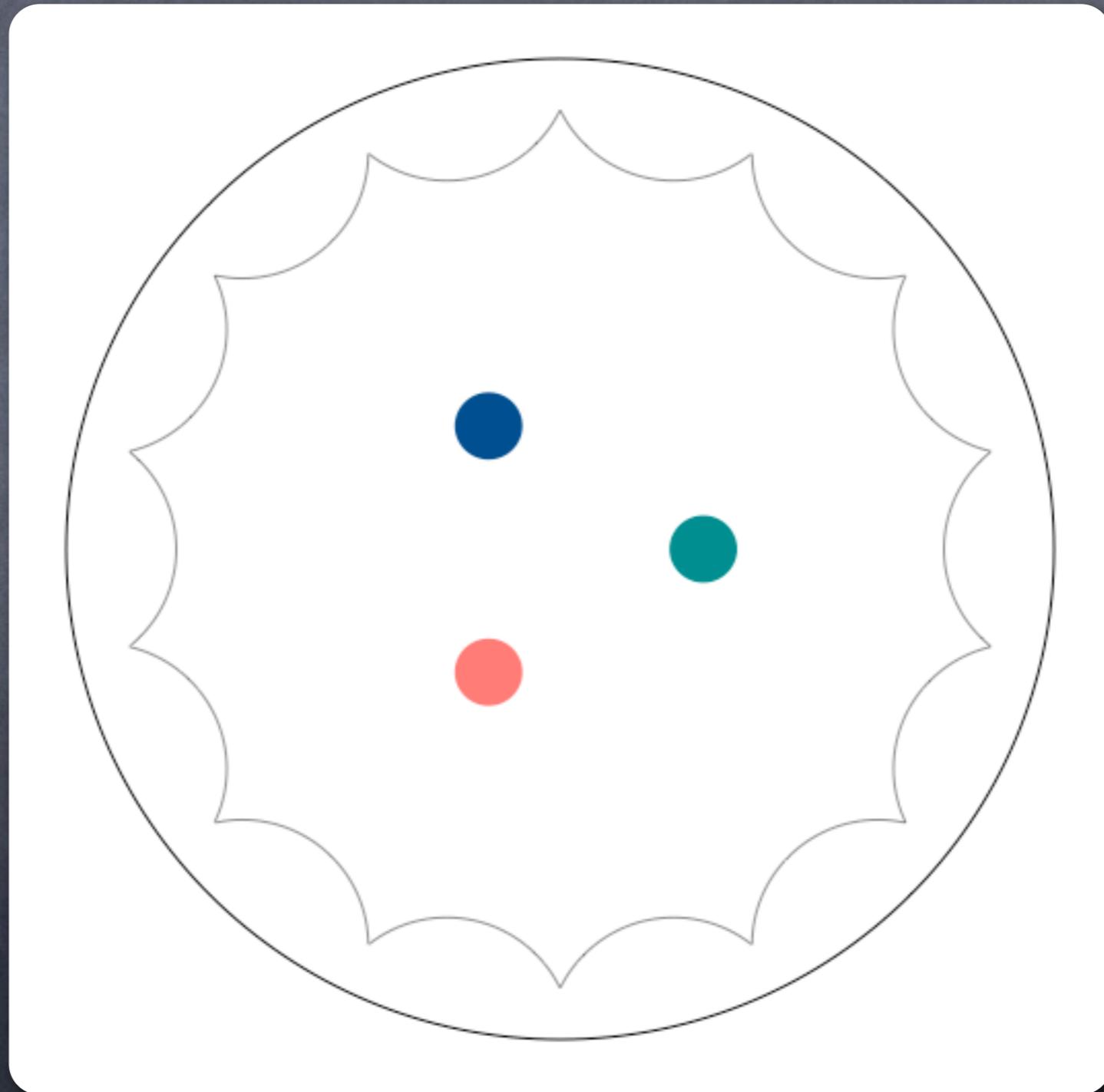
Conditions aux limites périodiques

Cas hyperbolique



Conditions aux limites périodiques

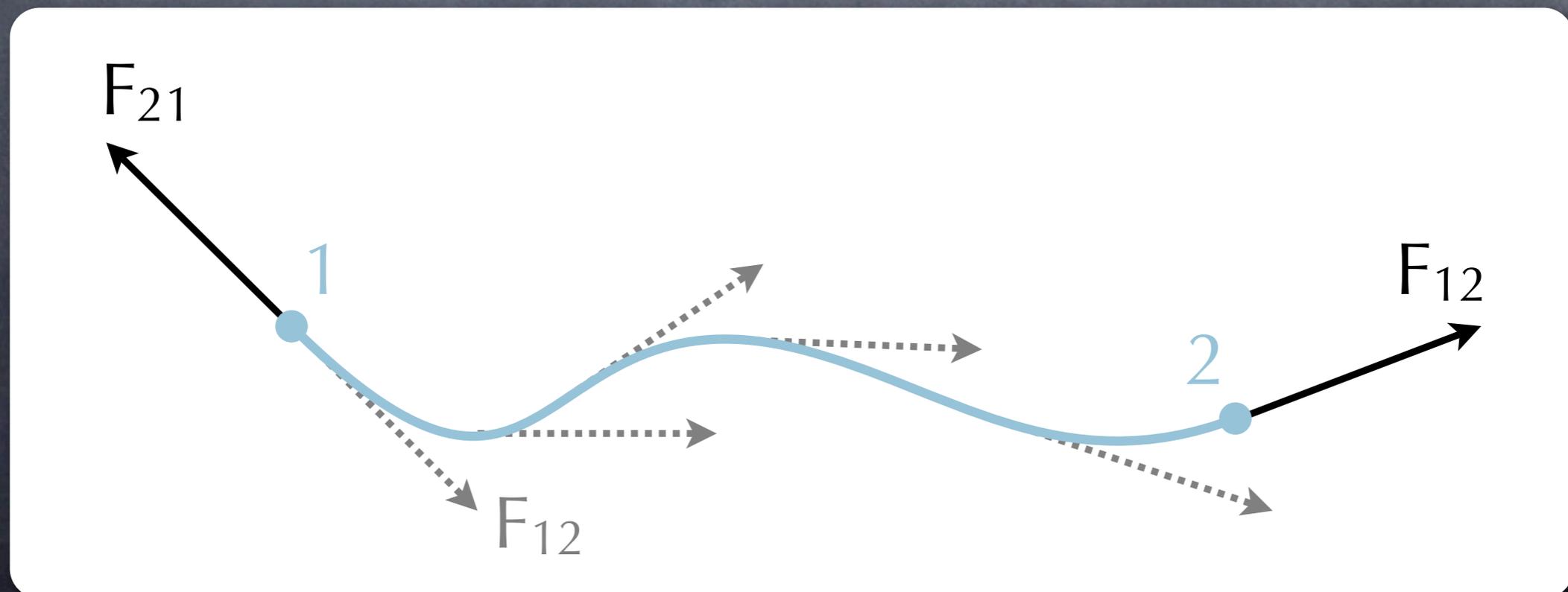
Cas hyperbolique



Dynamique moléculaire

Difficultés pratiques

- Vecteurs définis uniquement dans l'espace tangent
- Transport parallèle des vecteurs le long des géodésiques
- Généralisation de l'algorithme de VERLET
- Implémentation des conditions aux limites périodiques



Observables

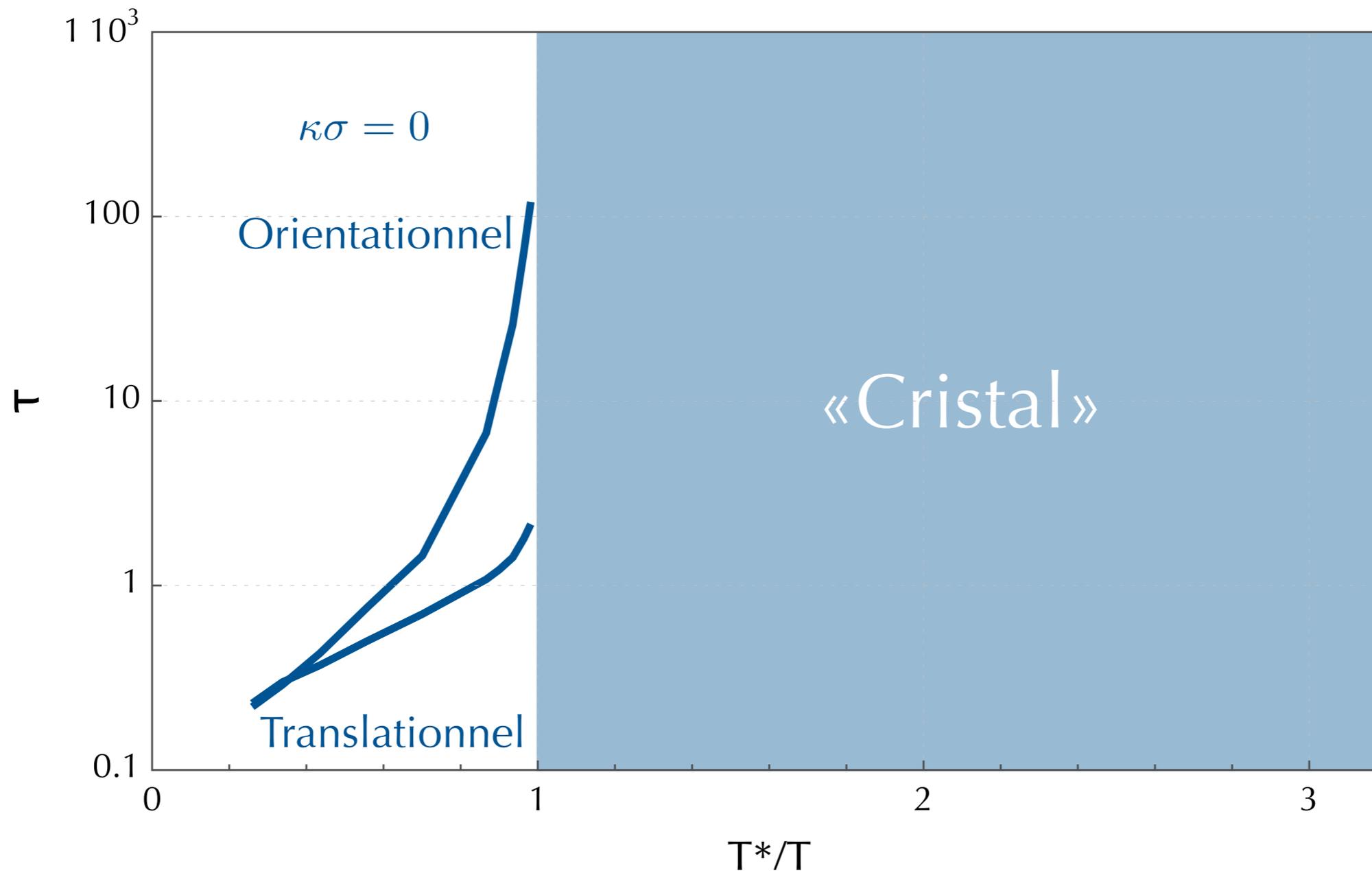
- Statique
- Fonction de distribution de paires :

$$g(|\vec{r}|) = \frac{1}{\rho N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i + \vec{r}_j) \right\rangle$$
 - Défauts topologiques : triangulation de DELAUNAY
 - Fonction de corrélation spatiale hexatique : $G_6(r)_\Gamma = \frac{\langle \psi_6^*(r) \psi_6(0) \rangle_\Gamma}{g(r)}$
- Dynamique
- Diffusion : $\left\langle \kappa^{-2} \ln \left(\frac{1 + \cosh(\kappa r(t))}{2} \right) \right\rangle = Dt$
 - Fonction de diffusion intermédiaire incohérente :

$$F_s(k, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle P_{-\frac{1}{2} + i \frac{k}{\kappa}} (\cosh(\kappa d_j(0, t))) \rangle$$
 - Susceptibilité dynamique : $\chi_4^{NVE}(t) = N [\langle f_s^2(k, t) \rangle - F_s^2(k, t)]$

Cas Euclidien : dynamique

Diagramme D'ARRHENIUS du temps de relaxation translationnel τ

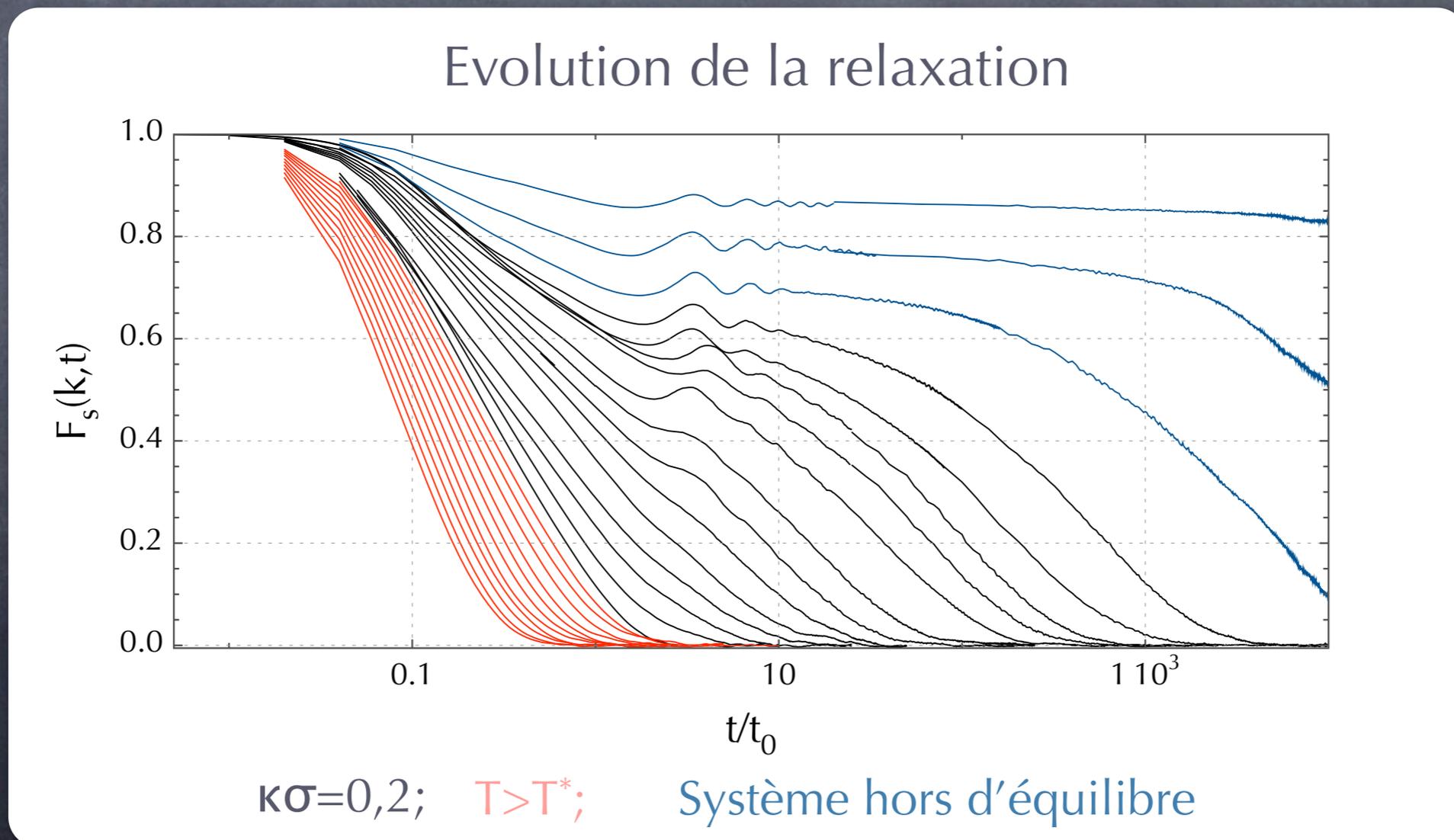


Cas frustré : dynamique

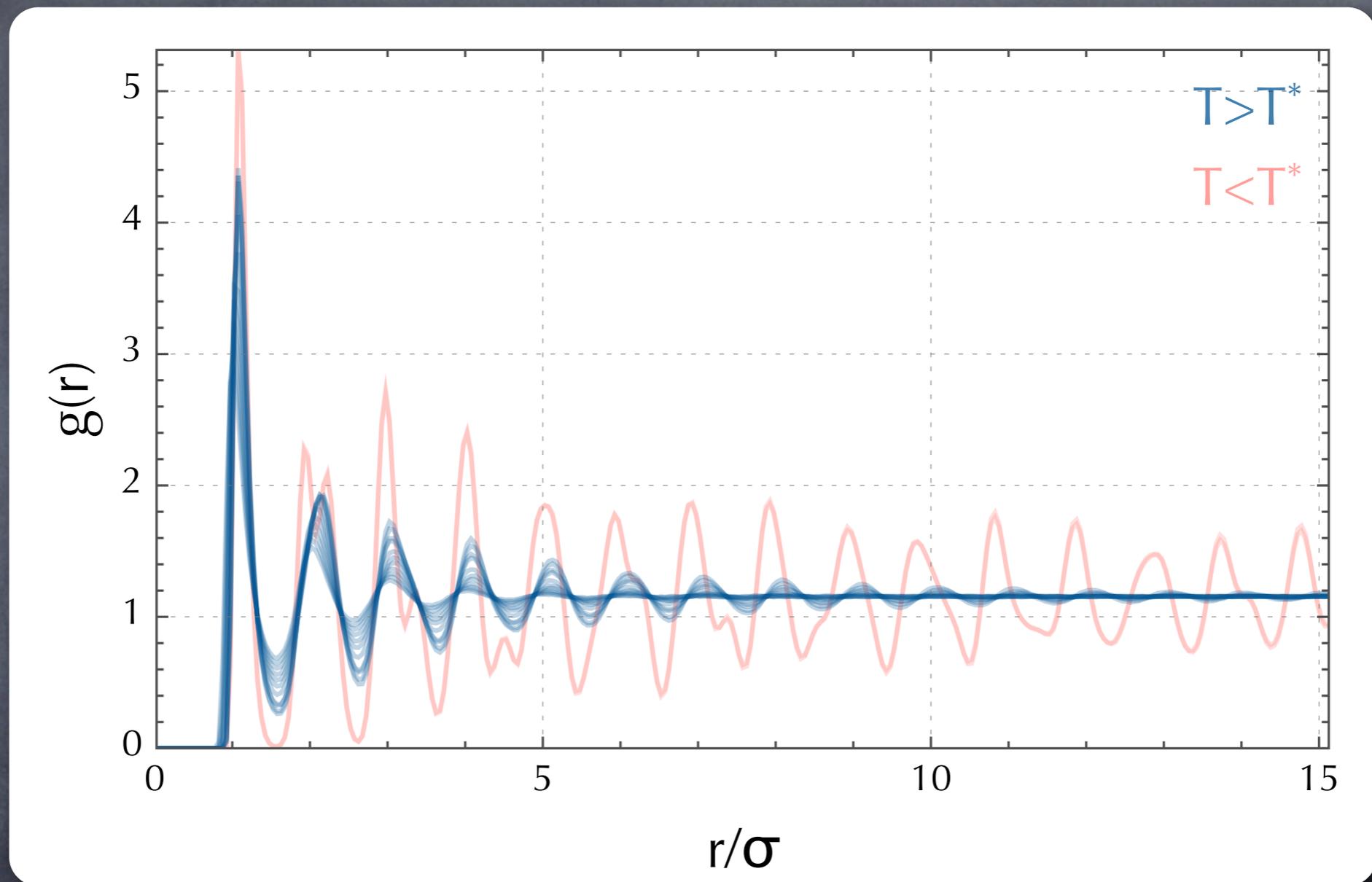
Cristallisation évitée

• Relaxation sur des temps finis, même pour $T < T^*$

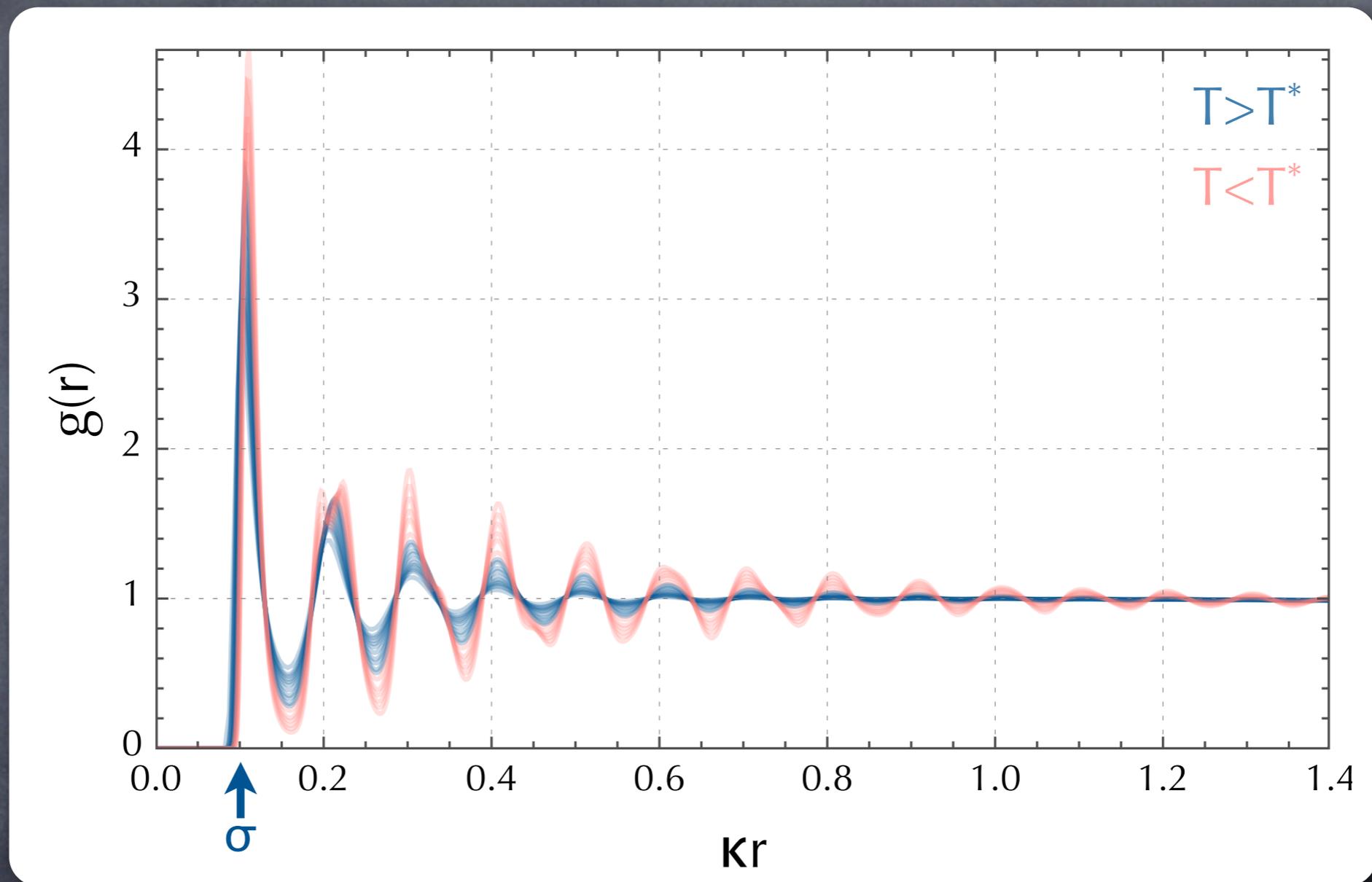
• Etat hors d'équilibre → formation d'un **VERRE**



Cas Euclidien : structure



Cas frustré : structure

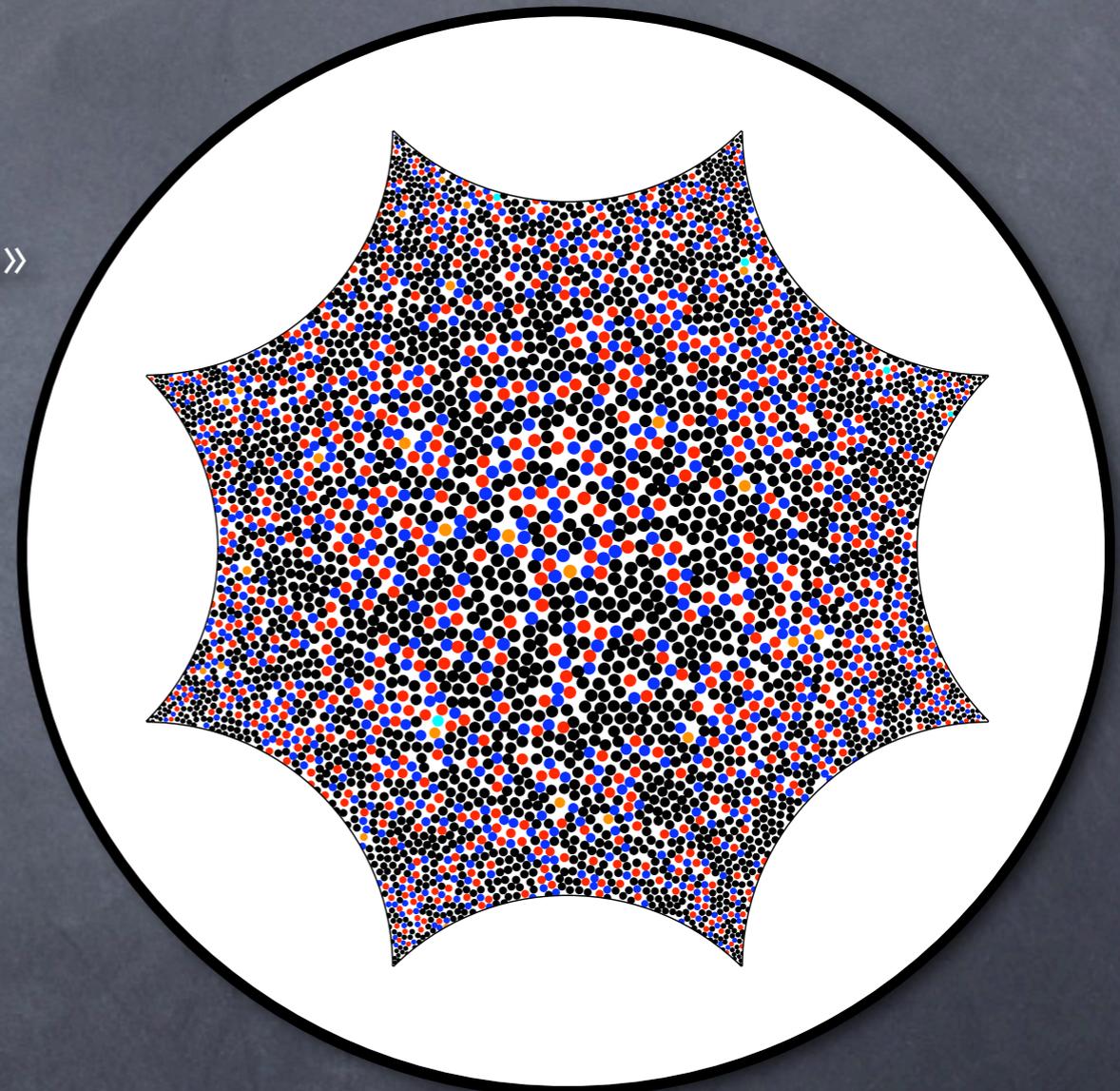
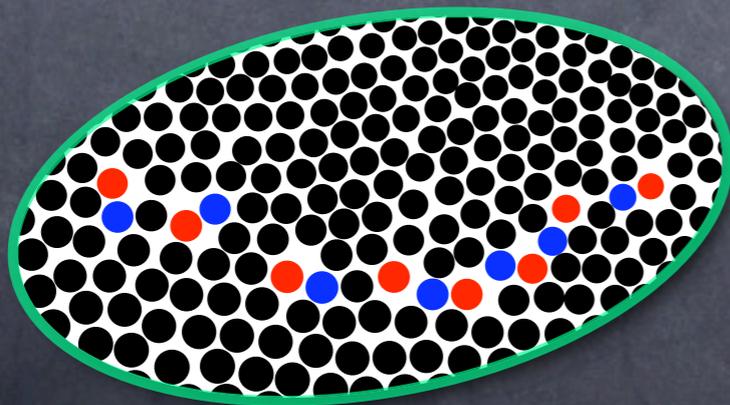


• Absence d'ordre translationnel à longue portée pour $T < T^*$

• Portée de l'ordre translationnel varie peu

Défauts topologiques

- Diminution de la densité de défauts avec T
- Organisation en «cicatrices de défauts» aux températures les plus basses :
 - Dislocations (dipôle 5-7) alignées
+
1 disinclinaison 7 en excès
 - Structures mobiles d'extension finie



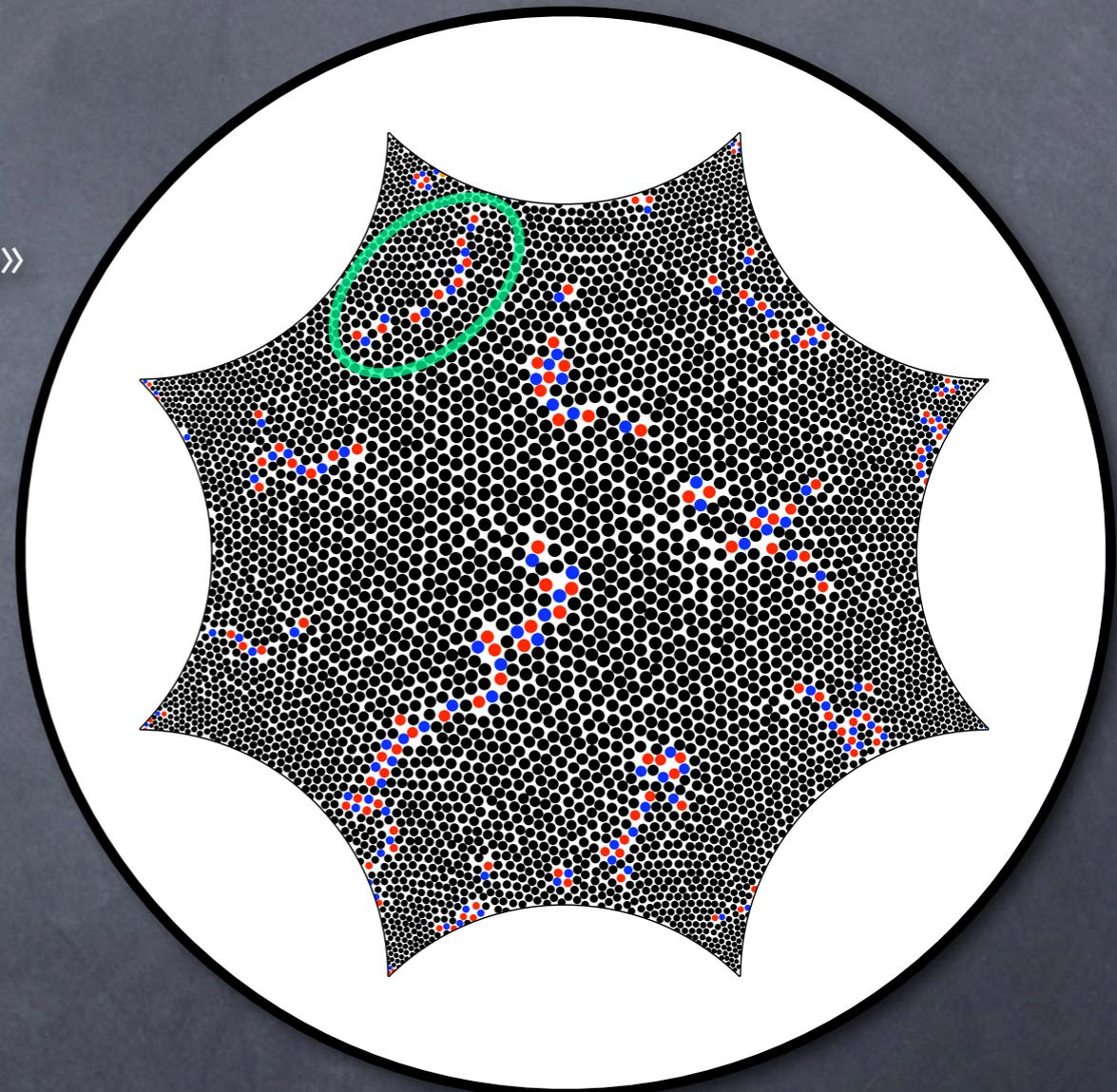
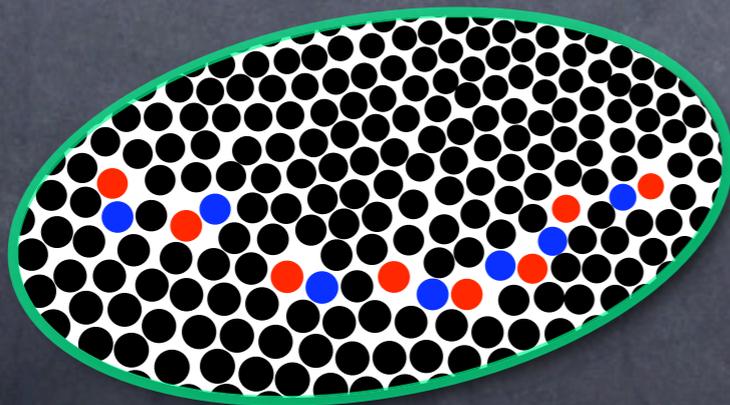
$\kappa\sigma=0,05; \rho=0,85; T/T^*=2,4$

- Extension de l'ordre hexagonal limitée par ces structures de défauts

● : 7 voisins (disinclinaison négative)
● : 5 voisins (disinclinaison positive)
● : 6 voisins (ordre hexagonal)

Défauts topologiques

- Diminution de la densité de défauts avec T
- Organisation en «cicatrices de défauts» aux températures les plus basses :
 - Dislocations (dipôle 5-7) alignées
+
1 disinclinaison 7 en excès
 - Structures mobiles d'extension finie



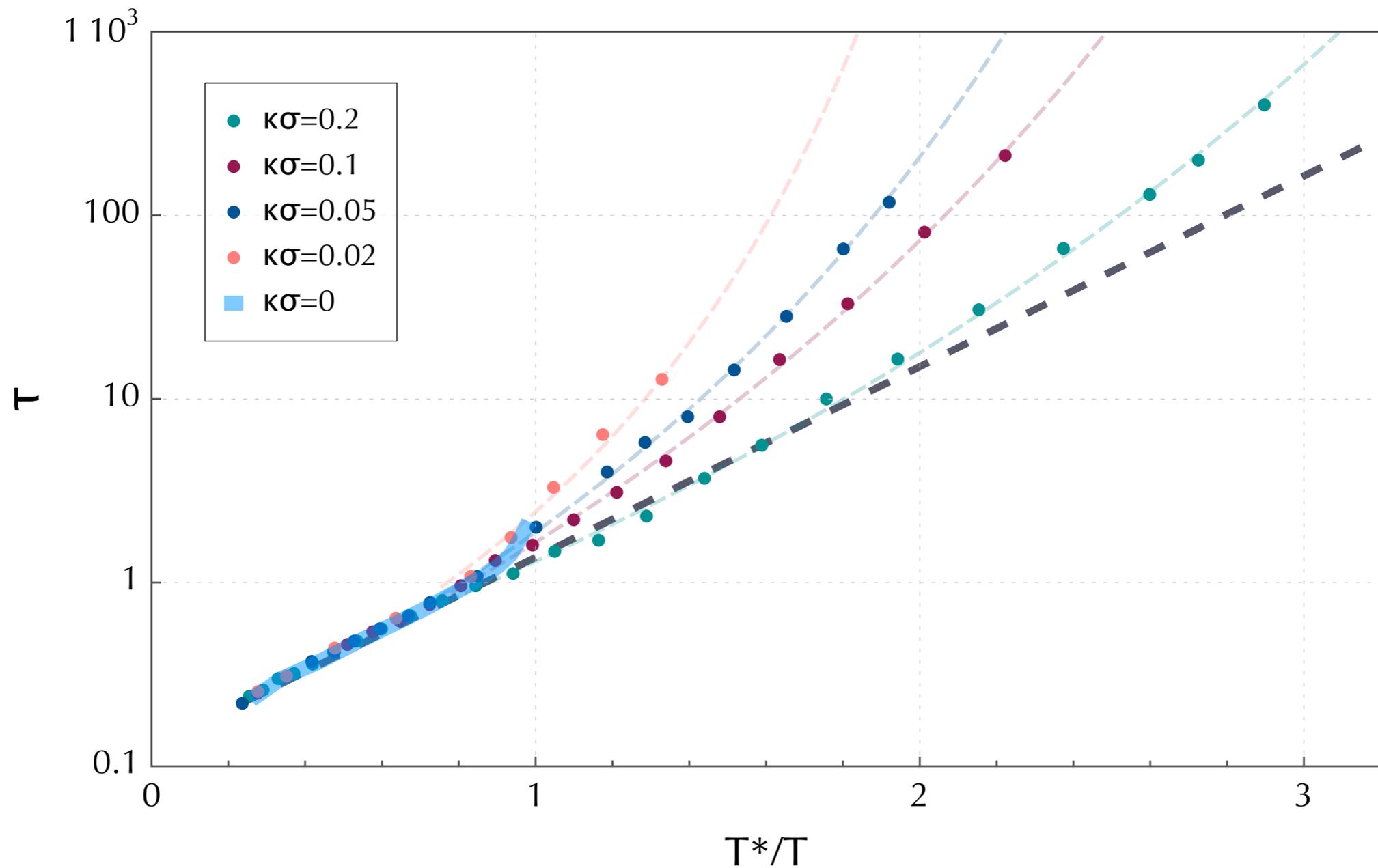
$$\kappa\sigma=0,05; \rho=0,85; T/T^*=0,52$$

- Extension de l'ordre hexagonal limitée par ces structures de défauts

- : 7 voisins (disinclinaison négative)
- : 5 voisins (disinclinaison positive)
- : 6 voisins (ordre hexagonal)

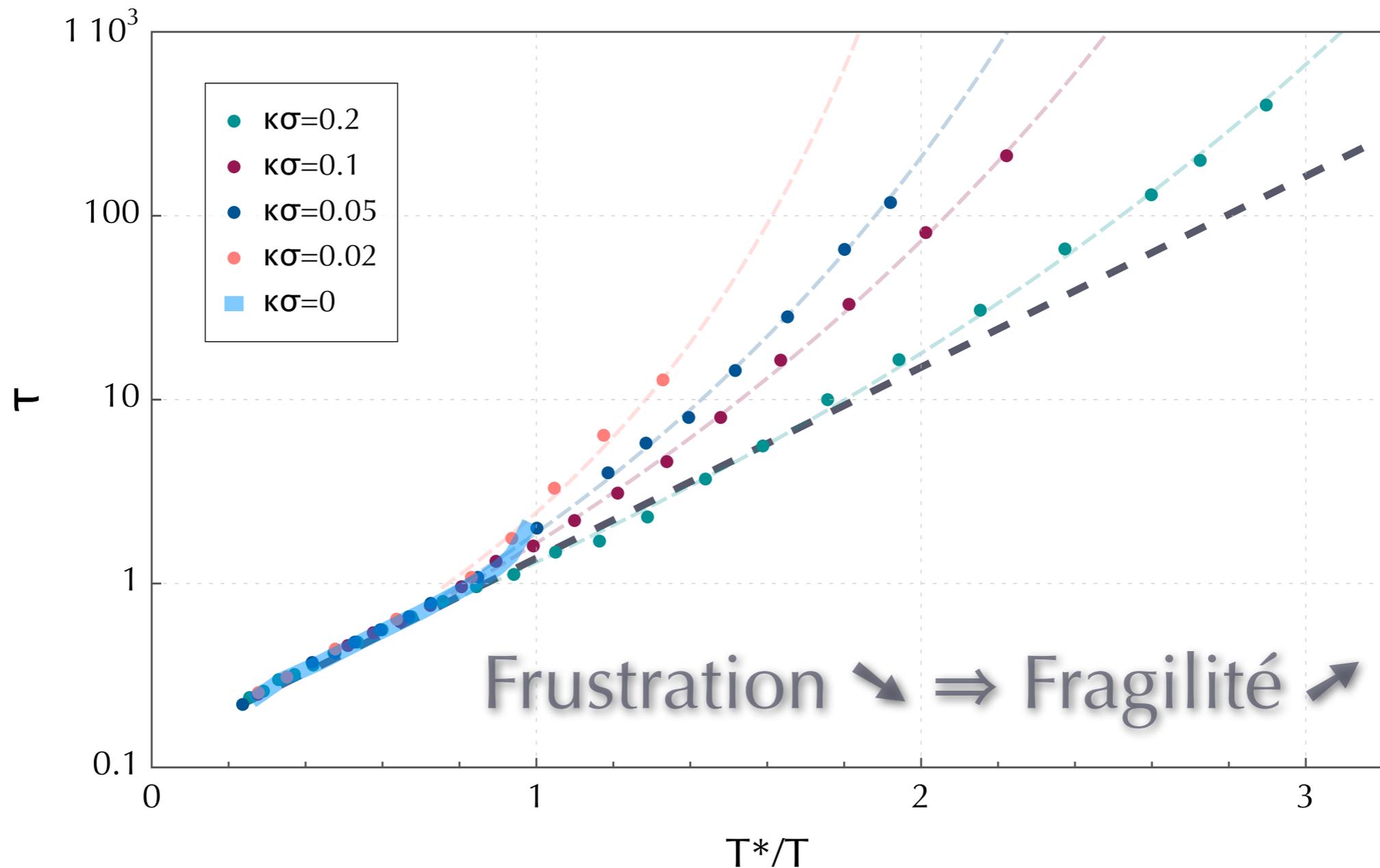
Frustration & fragilité

Diagramme D'ARRHENIUS du temps de relaxation translationnel τ

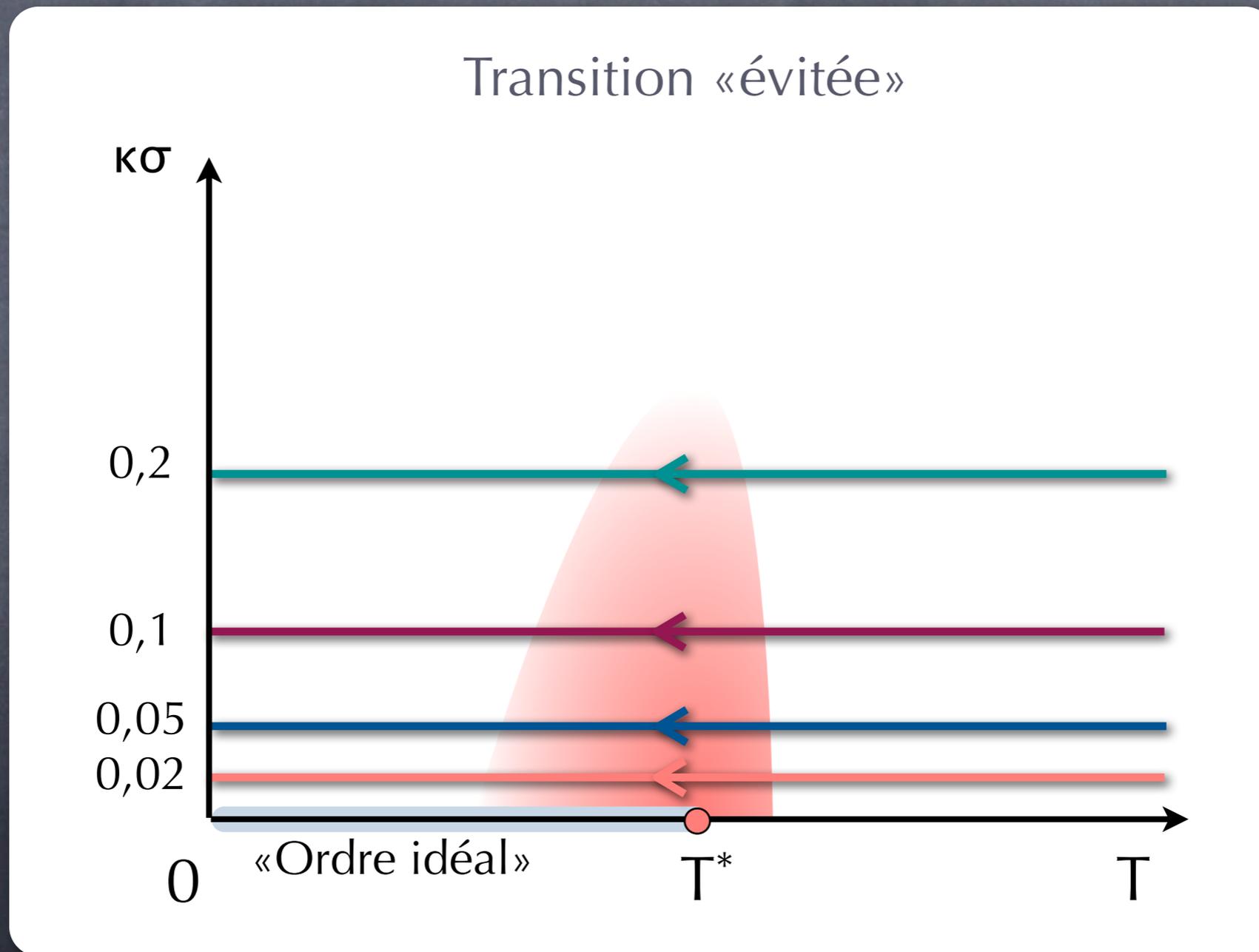


Frustration & fragilité

Diagramme D'ARRHENIUS du temps de relaxation translationnel τ

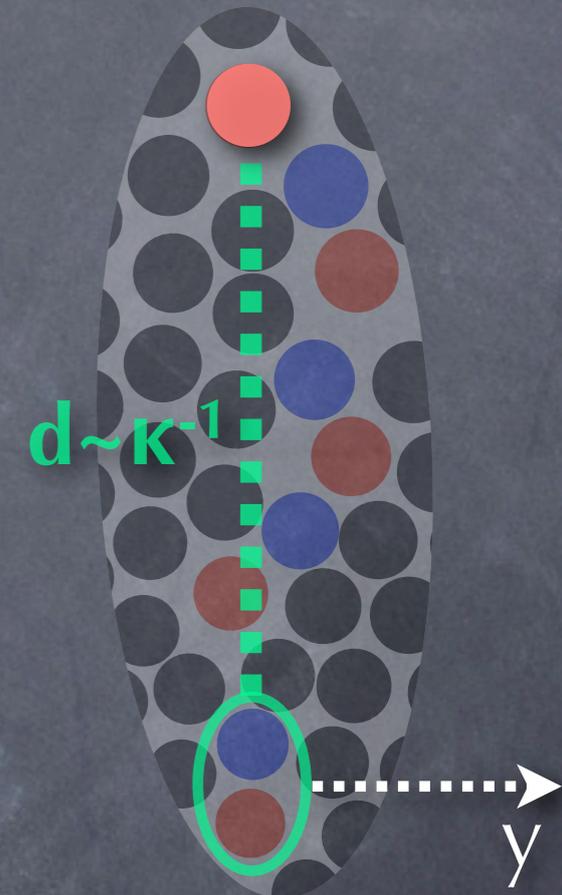


Frustration & fragilité



Frustration & fragilité

- Fragilité \sim rapport des échelles d'énergies
- Pour $T > T^*$, l'échelle d'énergie est :
 - fixée par le potentiel d'interaction
 - indépendante de la frustration
- A très basse température : relaxation dominée par les défauts topologiques en excès
- Evaluation de l'énergie d'activation du mouvement de ces défauts :



- Energie d'interaction entre disinclinaisons γ isolées plongées dans une phase hexatique :

$$F_d = \frac{m \pi}{36} K_A \ln \left(\frac{\tanh \left(\frac{\kappa R^*}{2} \right)}{\tanh \left(\frac{\kappa \sigma}{2} \right)} \right)$$

$$\Rightarrow \text{Fragilité} \sim \ln \left(\frac{1}{\kappa \sigma} \right)$$

- Mécanisme d'échange de dislocations entre « cicatrices » par diffusion dans un potentiel quadratique :

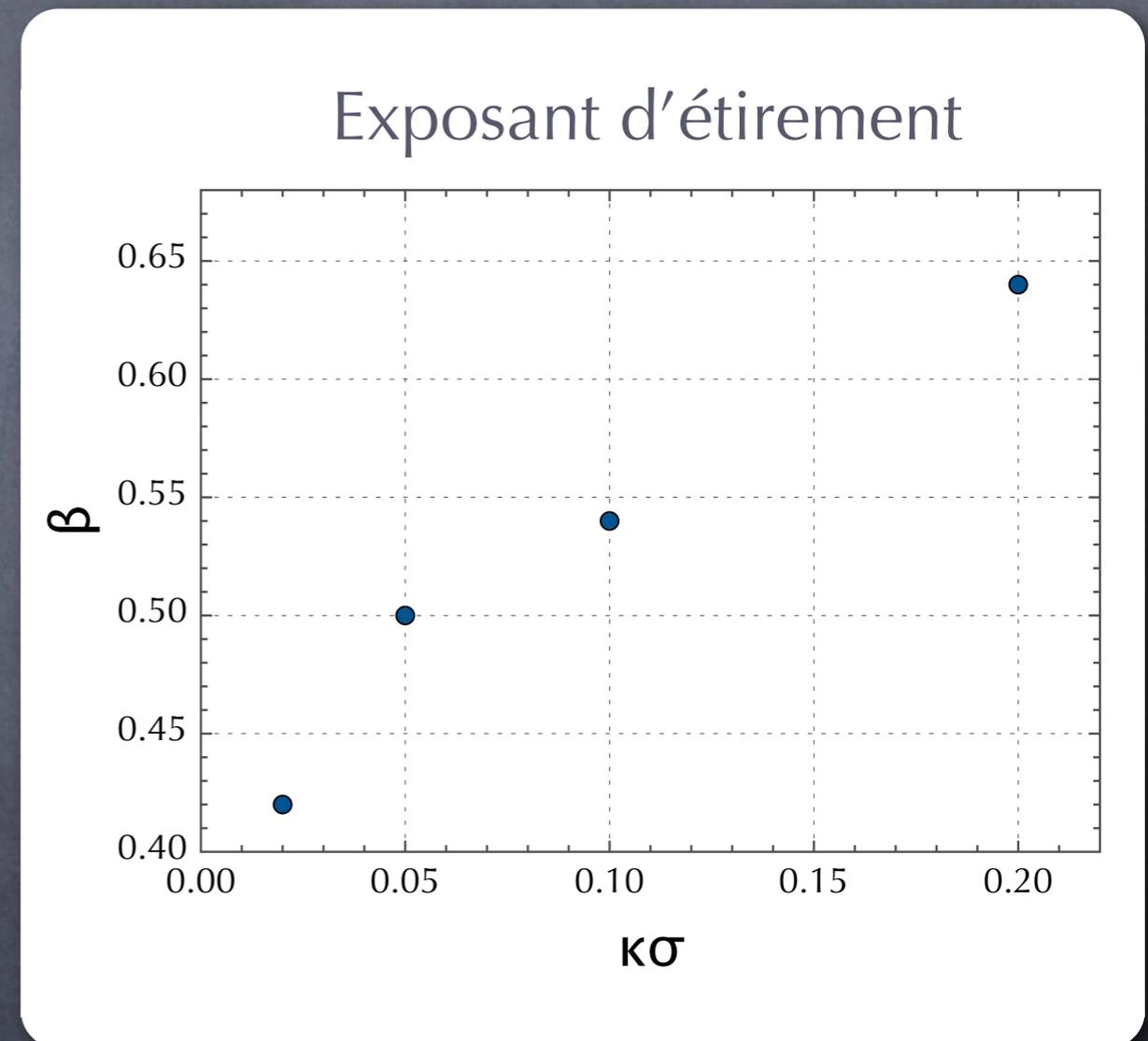
$$\text{Fragilité} \sim \frac{1}{\kappa \sigma}$$

Phénoménologie des liquides surfondus

- Étirement de la relaxation :
 - Apparition d'un plateau
 - Relaxation non-exponentielle aux temps longs

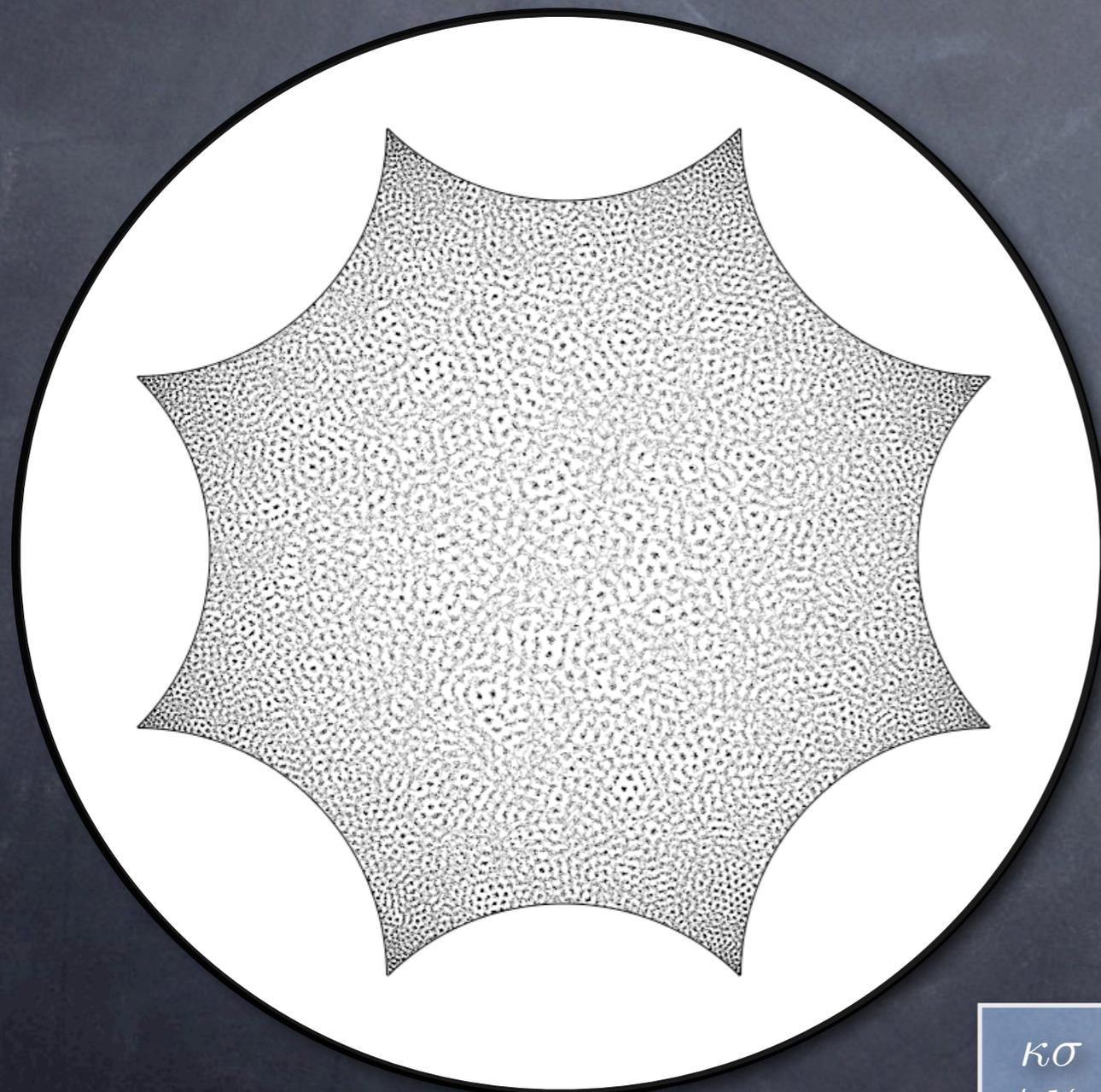
$$F_s(k, t) \sim e^{-\left(\frac{t}{\tau_\alpha}\right)^\beta}$$

- Découplage entre la diffusion et la relaxation de la structure locale
- Structure de paire varie peu (même pour $T < T^*$)



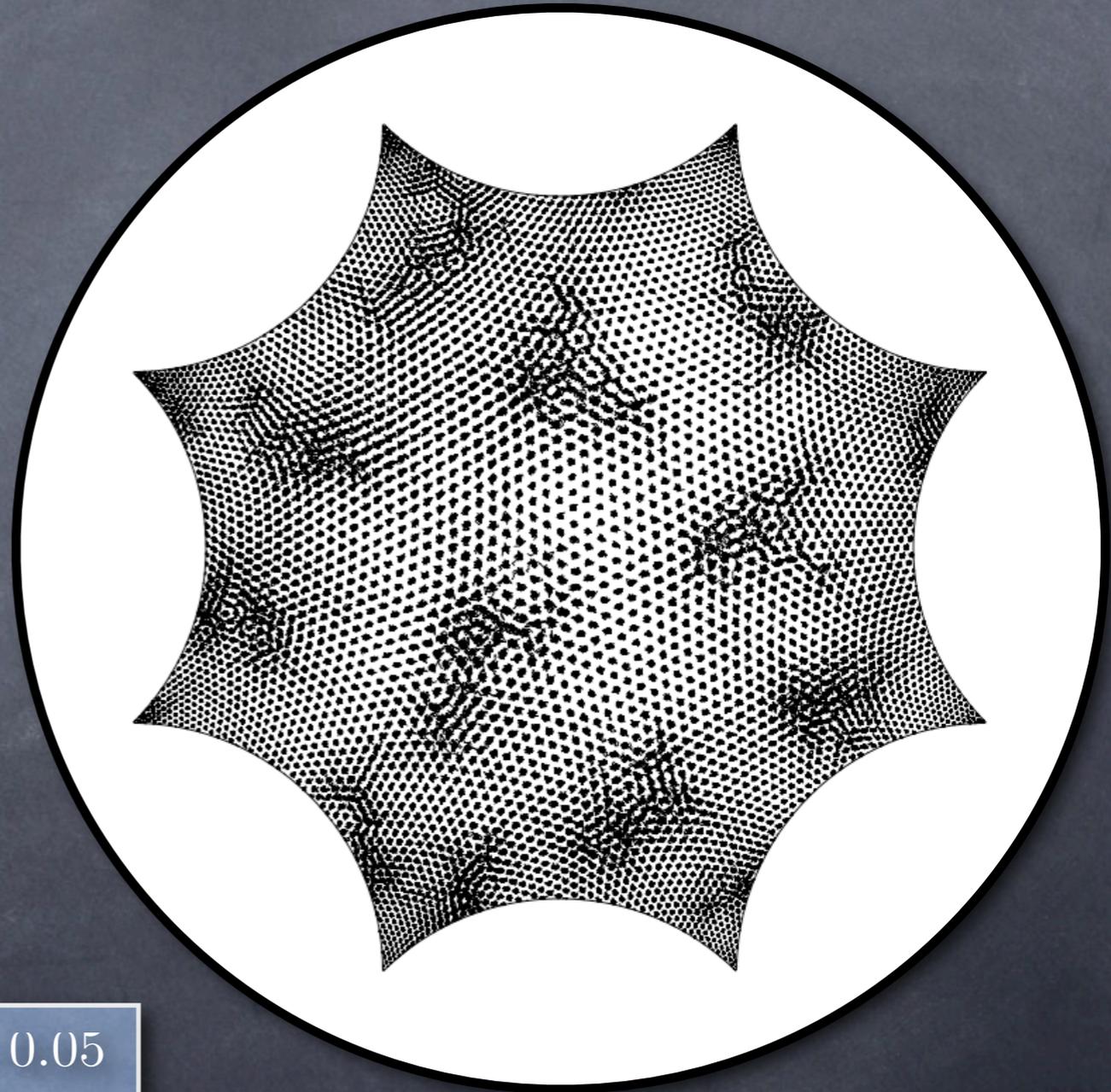
Hétérogénéités dynamiques

Lien avec les défauts topologiques



$T=1.80$

$$\kappa\sigma = 0.05$$
$$\langle d(\tau) \rangle \simeq \sigma$$



$T=0.39$

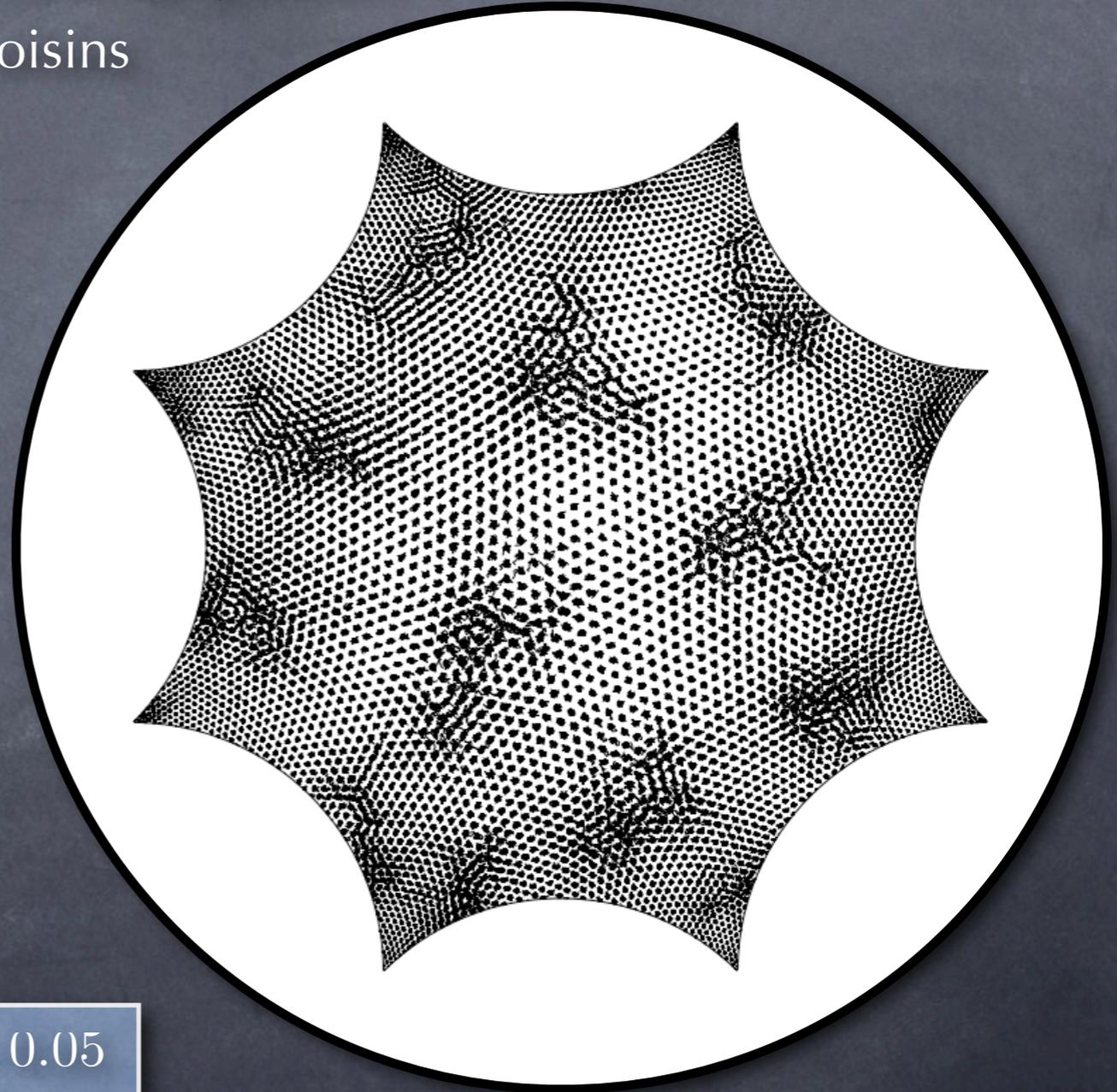
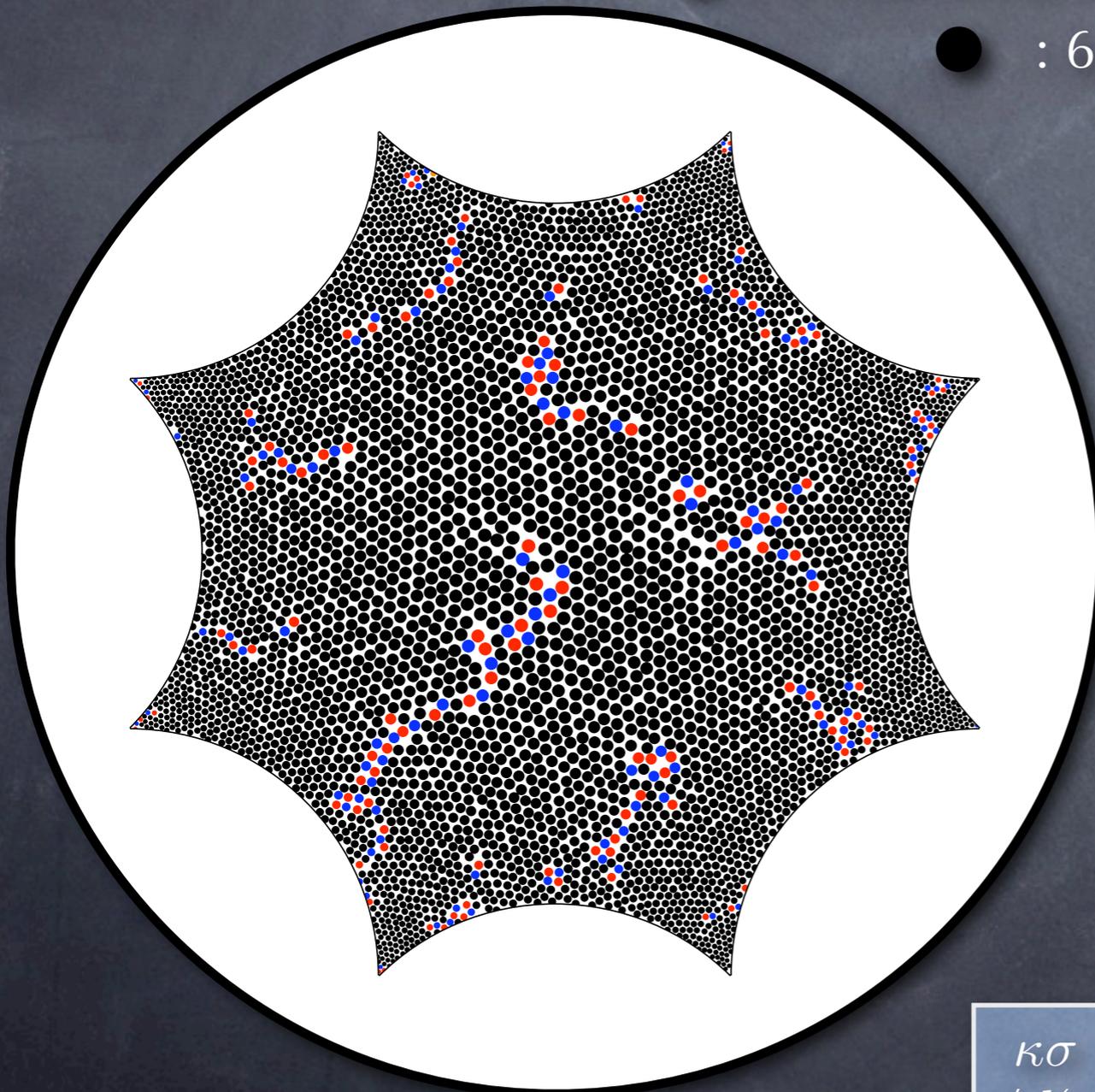
Hétérogénéités dynamiques

Lien avec les défauts topologiques

En excès \longrightarrow ● : 7 voisins (disinclinaison négative)

● : 5 voisins (disinclinaison positive)

● : 6 voisins

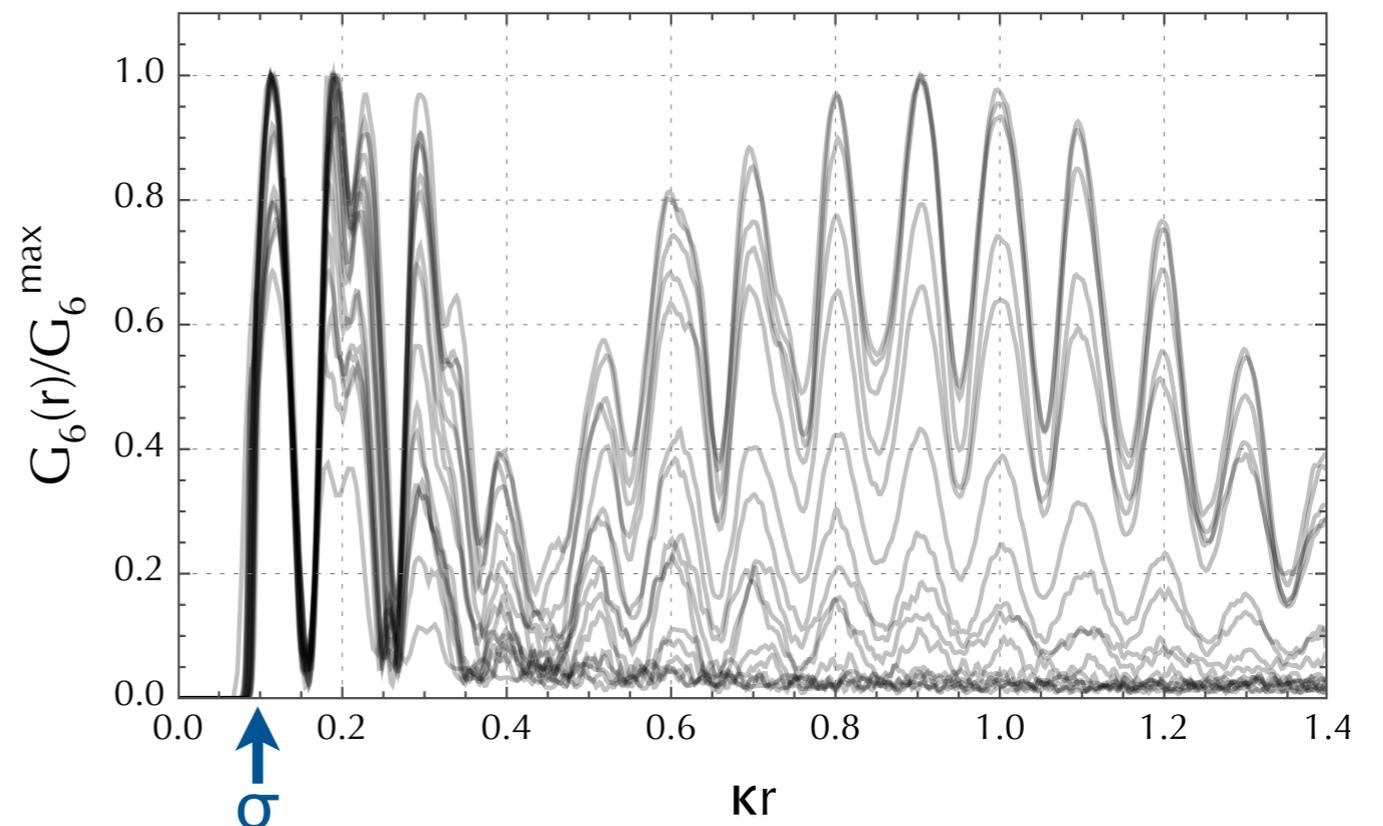


$$\kappa\sigma = 0.05$$
$$\langle d(\tau) \rangle \simeq \sigma$$

Longueur statique

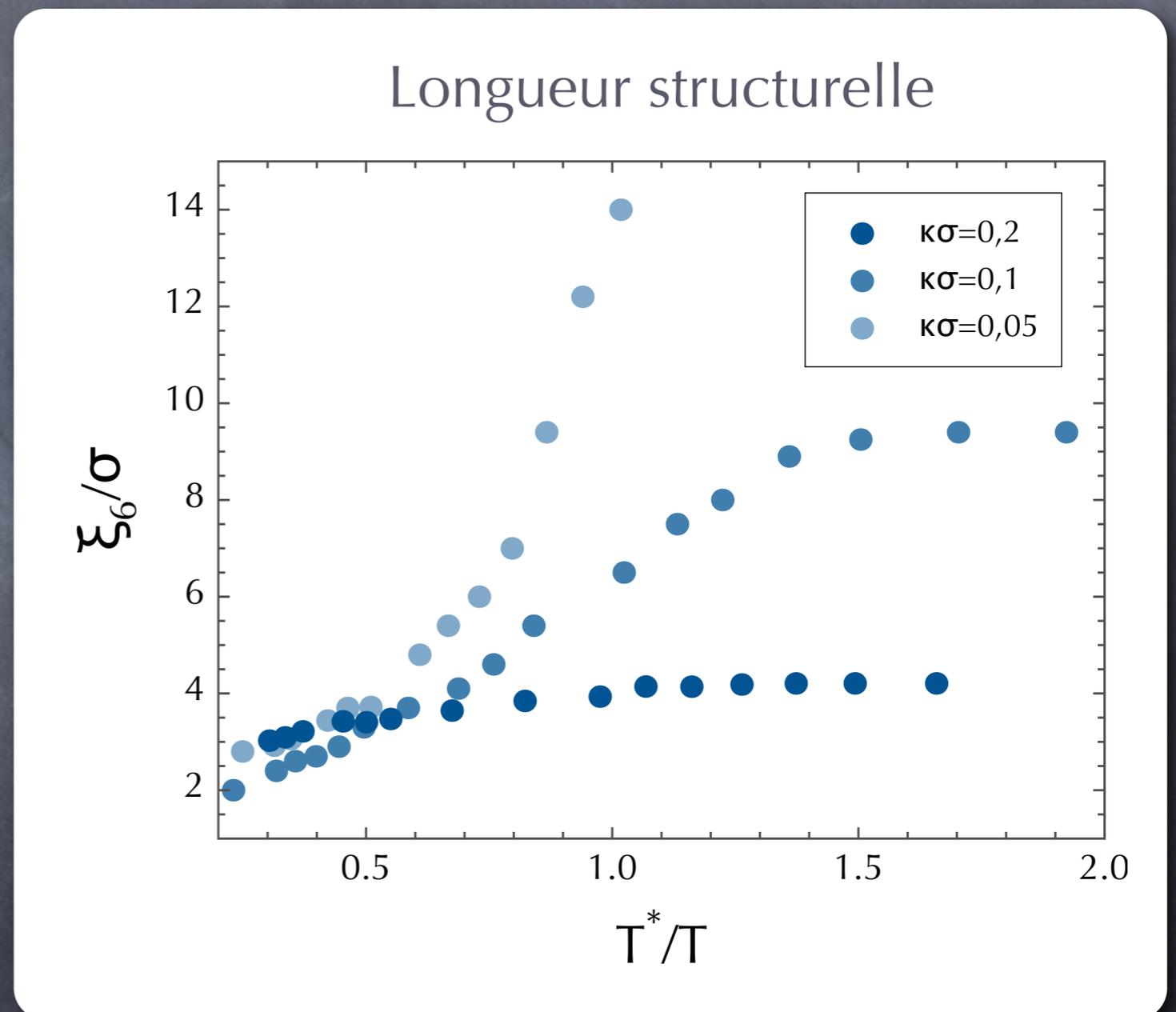
- Utilisation d'un 14-gone pour les conditions aux limites périodiques \rightarrow accès aux longueurs de corrélations $> \kappa^{-1}$
- Ordre hexatique à courte portée pour $T > T^*$
- Extension (et modulation) de cet ordre lorsque T diminue
- Extraction d'une longueur structurelle : ξ_6
- Lien entre fragilité et ξ_6

Corrélations orientationnelles



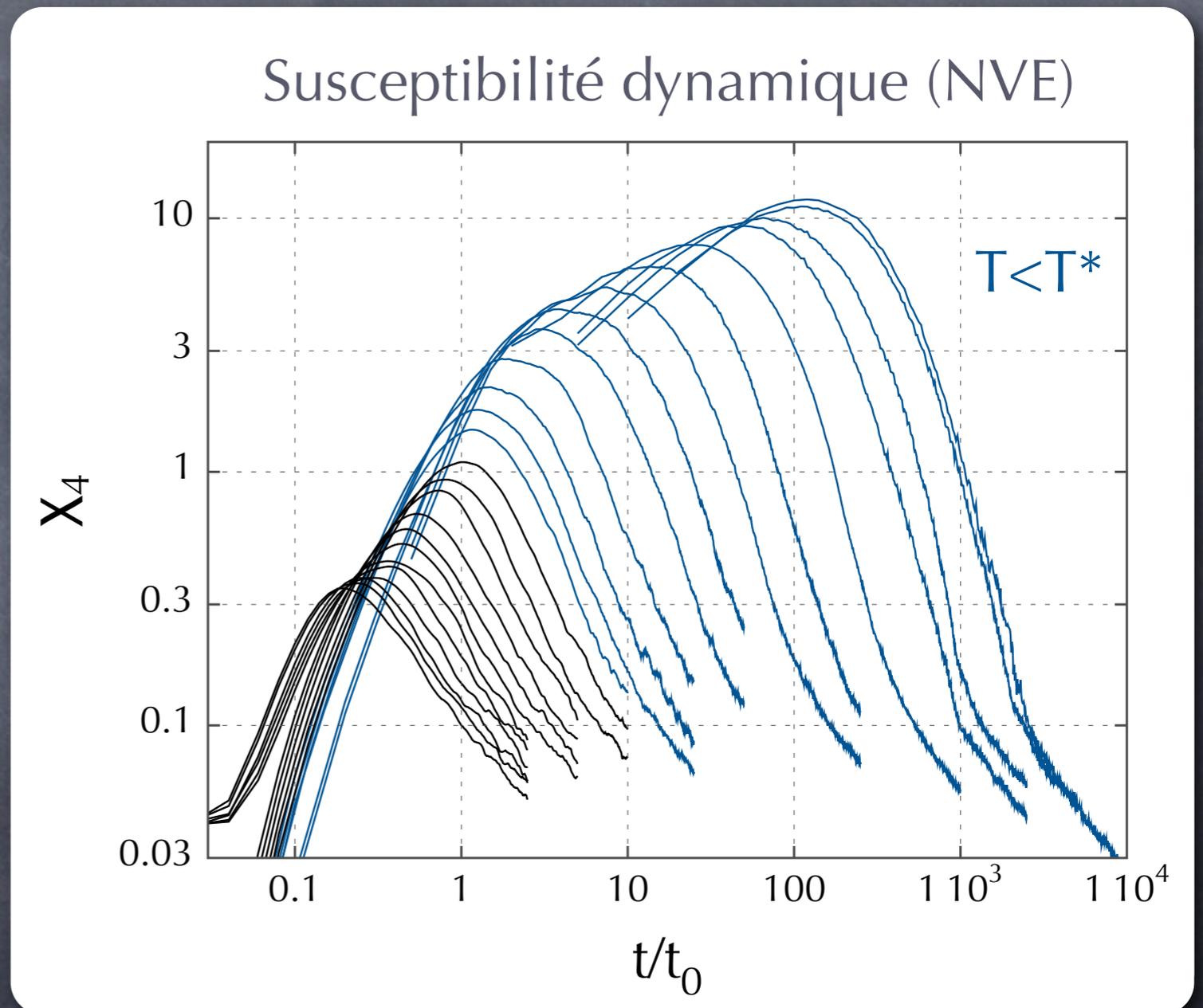
Longueur statique

- Utilisation d'un 14-gone pour les conditions aux limites périodiques \rightarrow accès aux longueurs de corrélations $> \kappa^{-1}$
- Ordre hexatique à courte portée pour $T > T^*$
- Extension (et modulation) de cet ordre lorsque T diminue
- Extraction d'une longueur structurelle : ξ_6
- Lien entre fragilité et ξ_6



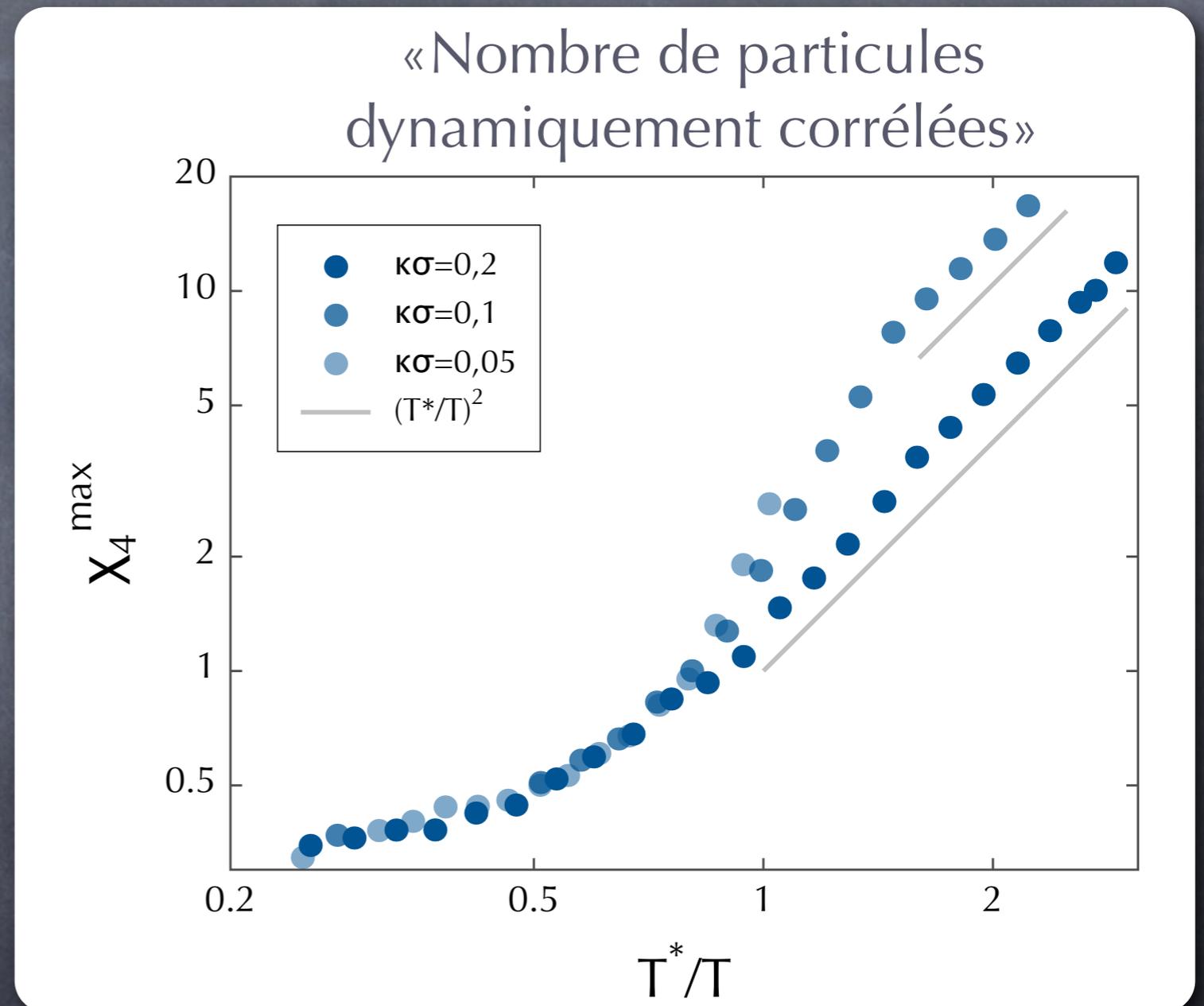
Susceptibilité dynamique

- Croissance du « nombre de particules dynamiquement corrélées »
- Influence de la frustration :
 - Pour $T > T^*$, χ_4^{\max} indépendant de $\kappa\sigma$
 - Pour $T \sim T^*$, χ_4^{\max} augmente plus rapidement pour les frustrations les plus faibles \rightarrow coopérativité plus importante
 - *Crossover* vers un régime en $1/T^2$ pour les températures les plus basses



Susceptibilité dynamique

- Croissance du «nombre de particules dynamiquement corrélées»
- Influence de la frustration :
 - Pour $T > T^*$, χ_4^{\max} indépendant de $\kappa\sigma$
 - Pour $T \sim T^*$, χ_4^{\max} augmente plus rapidement pour les frustrations les plus faibles \rightarrow coopérativité plus importante
 - *Crossover* vers un régime en $1/T^2$ pour les températures les plus basses



Découplage entre ξ_6 et χ_4^{\max}

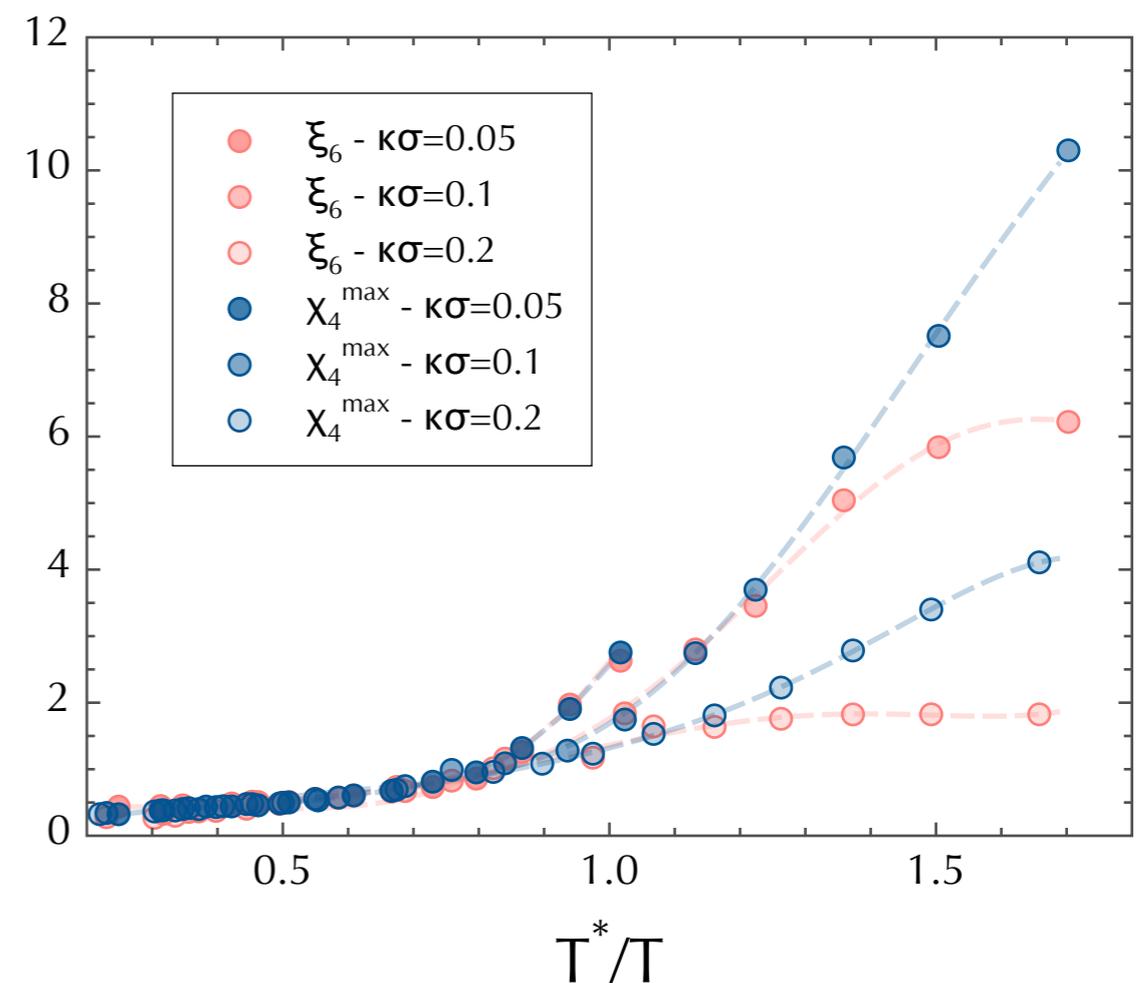
- Avant la saturation de ξ_6 , croissance simultanée de ξ_6 et χ_4^{\max} , reliées par :

$$\chi_4^{\max} \sim e^{\alpha \frac{\xi_6}{\sigma}}$$

- Découplage dans le régime de basse température :

- La maximum de la susceptibilité dynamique continue de croître
- La longueur statique sature à la longueur de frustration intrinsèque $\sim \kappa^{-1}$

Lien entre ξ_6 et χ_4^{\max}



Lien Relaxation \leftrightarrow Structure

- Dynamique des défauts à basse température :

$$\tau_{\alpha} \sim \kappa^{-2} e^{\frac{E(\kappa)}{kT}}$$

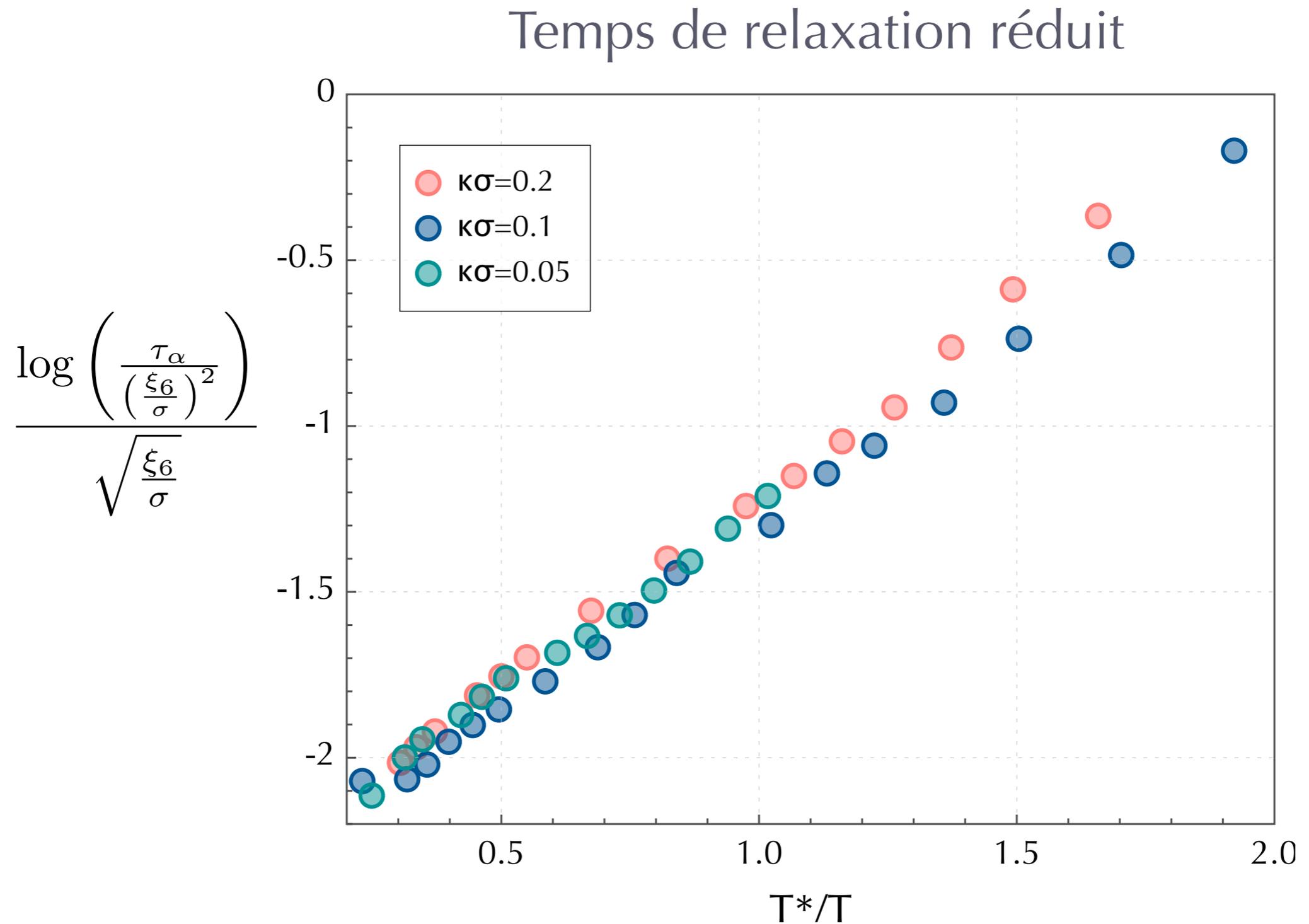
- Hypothèse de *scaling* :

$$\tau_{\alpha} \sim \xi_6^2 e^{\frac{E(\xi_6)}{kT}}$$

- Empiriquement :

$$E(\xi_6) \propto \sqrt{\frac{\xi_6}{\sigma}}$$

Lien Relaxation \leftrightarrow Structure



Conclusion

- La frustration est confirmée comme mécanisme possible du ralentissement visqueux.
- Identification d'une longueur statique dont l'extension semble contrôler le ralentissement visqueux.
- Mise en évidence d'une corrélation spatiale dans la dynamique croissant de manière coordonnée avec la longueur statique, avant la saturation de celle-ci.
- Modèle permettant de tester les différentes théories :
 - Confirmation du scénario de transition «évitée»
 - Dynamique des défauts topologiques contrainte à basse température
- Etude expérimentale de la dynamique des systèmes monodisperses plongés dans des espaces courbes?