

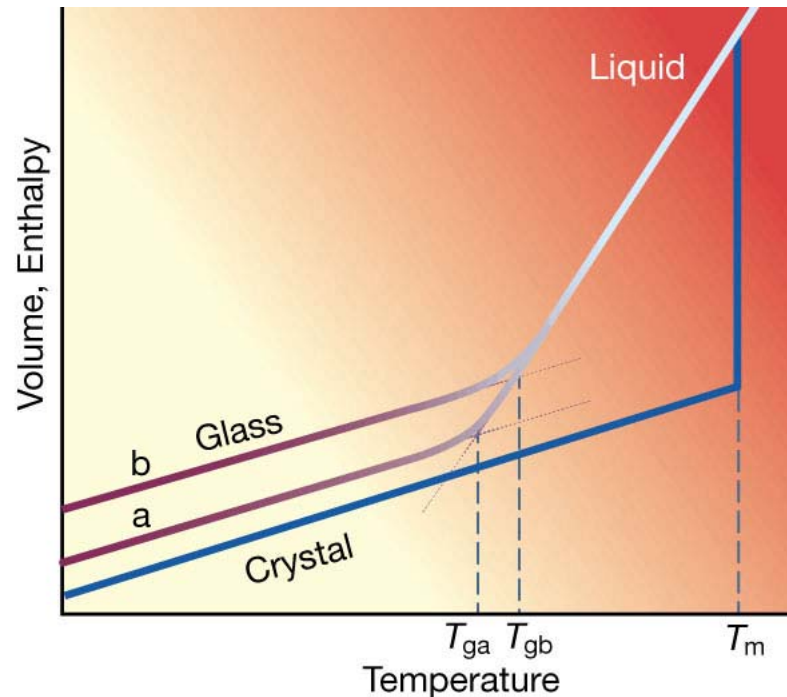
Sviluppo di modelli teorici per la transizione vetrosa

A. Fierro, A. Coniglio, A. de Candia, M. Nicodemi, M. Pica Ciamarra, M. Tarzia
INFN - Coherentia e Università degli Studi di Napoli “Federico II”

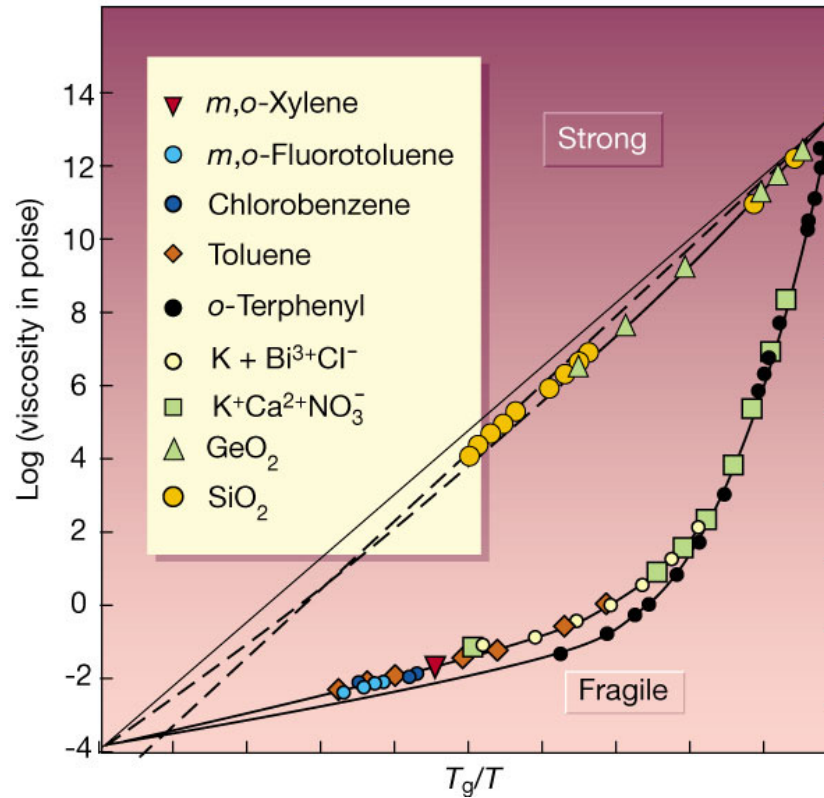
- fenomenologia della transizione vetrosa
- paradosso di Kauzmann
- possibili descrizioni teoriche
- sviluppo di modelli

Il vetro è un solido non cristallino tipicamente ottenuto raffreddando un liquido viscoso in modo sufficientemente rapido da evitarne la cristallizzazione

Abbassando ulteriormente la temperatura, la viscosità del liquido sottoraffreddato aumenta molto rapidamente finché il sistema si arresta in uno stato solido disordinato



T_g è una funzione del rate di raffreddamento e per tanto non corrisponde a una transizione termodinamica. Alla temperatura T_g la viscosità raggiunge il valore di 10^{13} poise



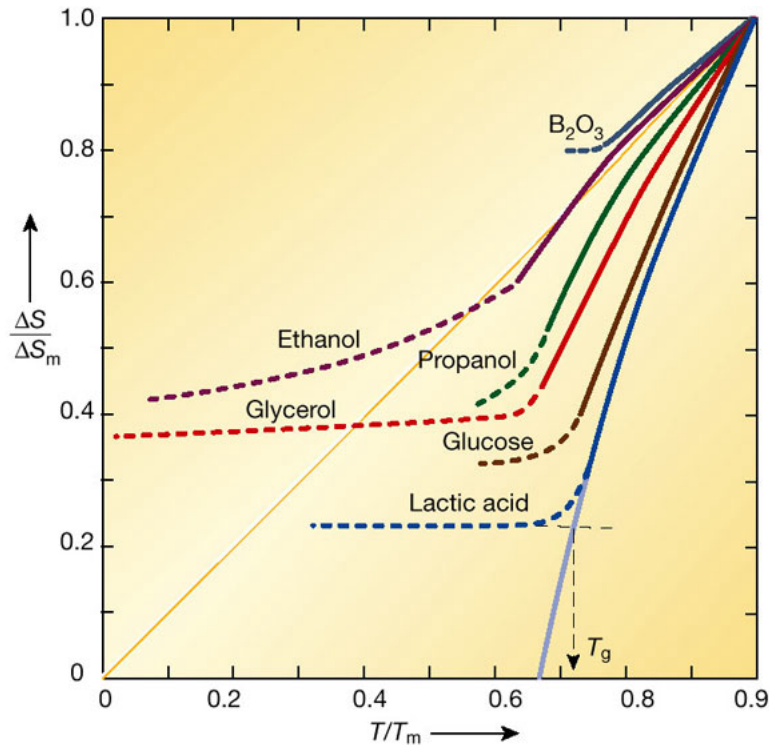
Secondo la classificazione proposta da Angell i vetri forti presentano una crescita della viscosità di tipo Arrhenius:

$$\eta = Be^{\frac{A}{T}}$$

I vetri fragili presentano una crescita della viscosità di tipo Vogel - Fulcher - Tamman:

$$\eta = Be^{\frac{A}{T-T_0}}$$

Paradosso di Kauzmann



Estrapolando nel limite di rate di raffreddamento infinitamente lenti la differenza di entropia ΔS tra il liquido e il cristallo diventa zero a T_k

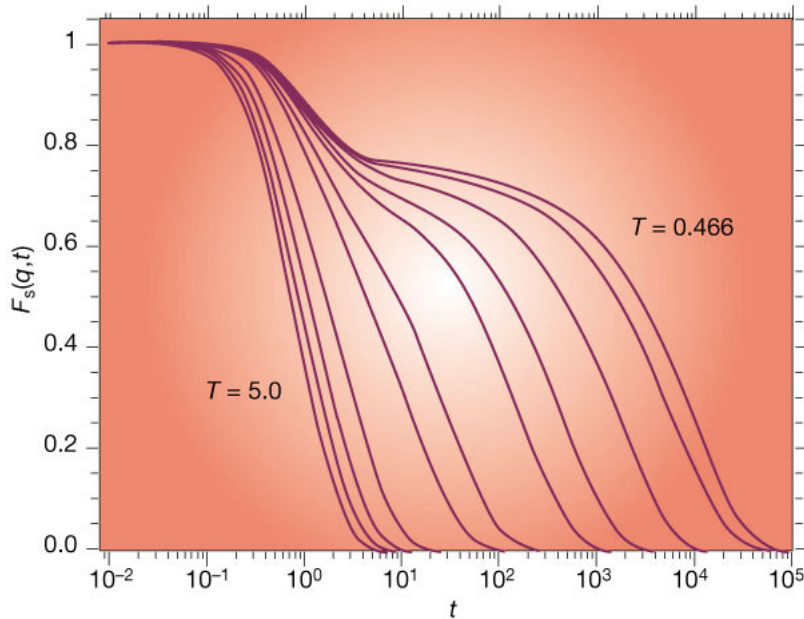
Al di sotto di T_k l'entropia del liquido dovrebbe essere minore di quella del cristallo, il che è chiaramente un paradosso

Il paradosso può essere risolto supponendo che ΔS diventi zero a T_k e sia uguale a zero per $T < T_k$ (di conseguenza a T_k ci sarebbe una transizione termodinamica). Quest'ipotesi è supportata dal fatto che T_k e T_0 coincidono entro gli errori sperimentali

D'altra parte si può obiettare che l'estrapolazione a rate di raffreddamento infinitamente lenti non sia corretta e che in realtà ΔS vada con continuità a zero a $T = 0$

La teoria di mode coupling per il liquidi sottoraffreddati

Fa previsioni dettagliate circa la funzione intermedia di scattering, $F(\vec{k}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left\langle e^{i\vec{k}(\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0))} \right\rangle$,
 una quantità misurabile sperimentalmente, che è una misura della correlazione temporale



$$F = f + At^{-a} \quad t < t_0$$

$$F = f - Bt^b \quad t_0 < t < \tau$$

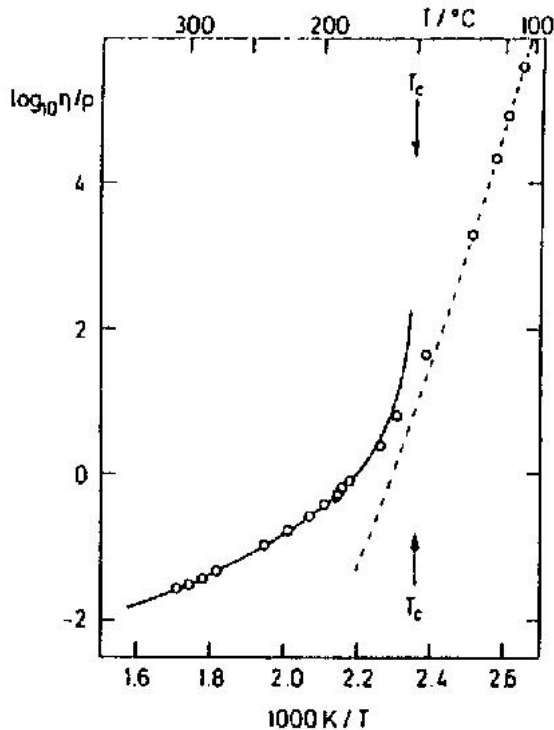
$$F = Ce^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad t > \tau$$

$$\tau \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad \gamma = \frac{1}{2a} + \frac{1}{2b}$$

Il tempo di rilassamento τ è legato alla viscosità attraverso la relazione di Maxwell:
 dove G è il modulo di taglio

$$\tau = \eta / G$$

A T_c la teoria prevede un arresto strutturale con una singolarità puramente dinamica, cioè non accompagnata da discontinuità o divergenze termodinamiche



Si trova che l'accordo tra la teoria e gli esperimenti è buono nei vetri fragili a temperature $T > T_c > T_g$. Mentre a T_c nei vetri reali non c'è nessun arresto strutturale

Le approssimazioni contenute nella teoria di mode coupling non sono facili da controllare. Un aiuto ci viene dal confronto con sistemi apparentemente molto diversi dai liquidi sottoraffreddati: i **vetri di spin**

Vetri di spin

Edwards and Anderson JPF (1975)
Sherrington Kirkpatrick PRL 1975

$$H = \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j$$

J_{ij} sono variabili congelate distribuite secondo una gaussiana di media zero e
varianza: $\overline{J_{ij}^2} = 1/N^2$

Questo modello, in cui ciascuno spin interagisce con tutti gli altri, è un modello di campo medio. Il diagramma di fase è ottenuto mediante la teoria delle repliche di Parisi

- Ad alte temperature il sistema è un paramagnete
- A T_g si osserva una transizione termodinamica con parametro d'ordine di Edwards e Anderson continuo:

$$q_{EA} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i^\alpha S_i^\beta$$

α e β indicano due repliche del sistema
con la stessa realizzazione del disordine

questa transizione corrisponde a infinite rotture di simmetria di replica

$$H = \sum_{\alpha_1 < \dots < \alpha_p} J_{\alpha_1 \dots \alpha_p} S_{\alpha_1} \dots S_{\alpha_p} \quad p \geq 3$$

$J_{\alpha_1 \dots \alpha_p}$ sono variabili congelate distribuite secondo una gaussiana di media zero e varianza: $\overline{J^2_{\alpha_1 \dots \alpha_p}} = 1 / N^p$

- Ad alte temperature il sistema è un paramagnete
- A una temperatura T_D compare un numero estensivo di minimi locali dell'energia. In campo medio i diversi minimi locali sono separati da barriere infinite
- A una temperatura $T_s < T_D$ si osserva una transizione termodinamica dalla fase paramagnetica a una fase vetrosa con parametro d'ordine q_{EA} discontinuo

questa transizione corrisponde a una rottura di simmetria di replica a 1-step

Si trova che nel limite di N grande

$$C(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \overline{\langle S_i(t) S_i(0) \rangle}$$

soddisfa esattamente le stesse

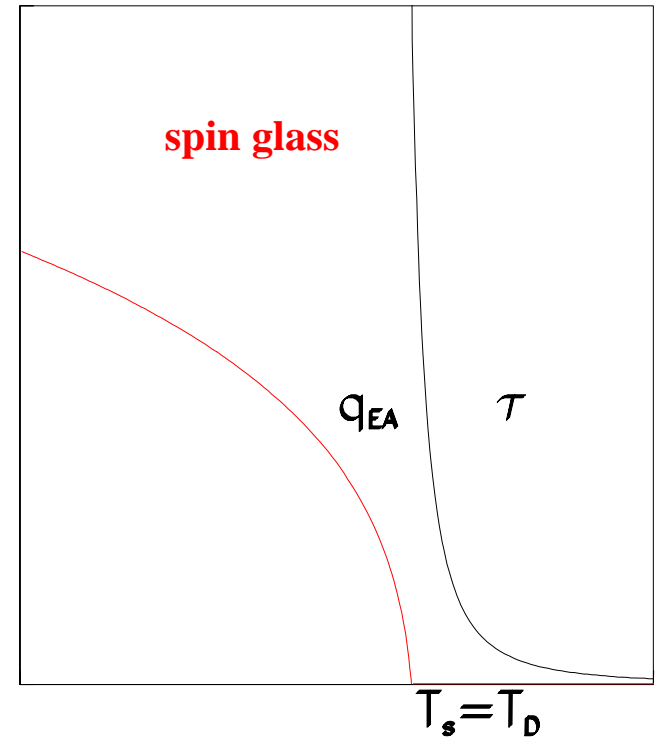
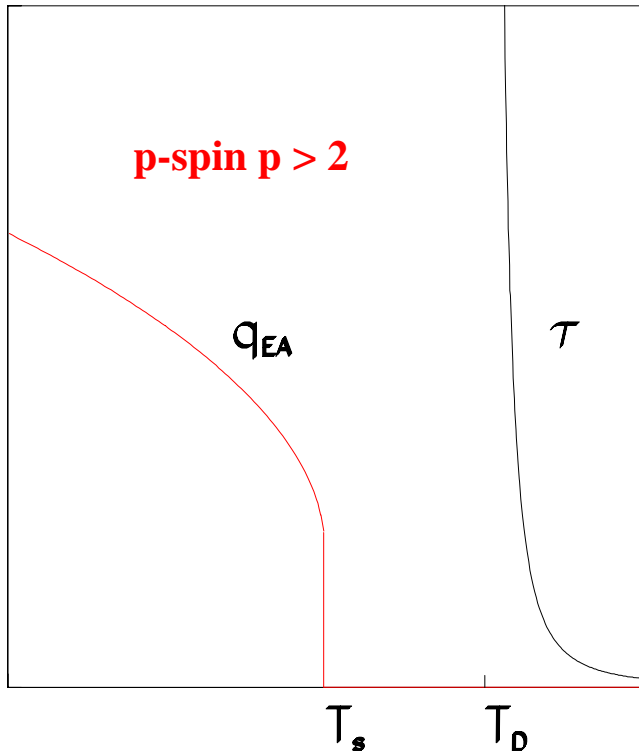
equazioni dinamiche della funzione intermedia di scattering

$$F(\vec{k}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left\langle e^{i\vec{k}(\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0))} \right\rangle$$

nella teoria di mode coupling per i liquidi sottoraffreddati

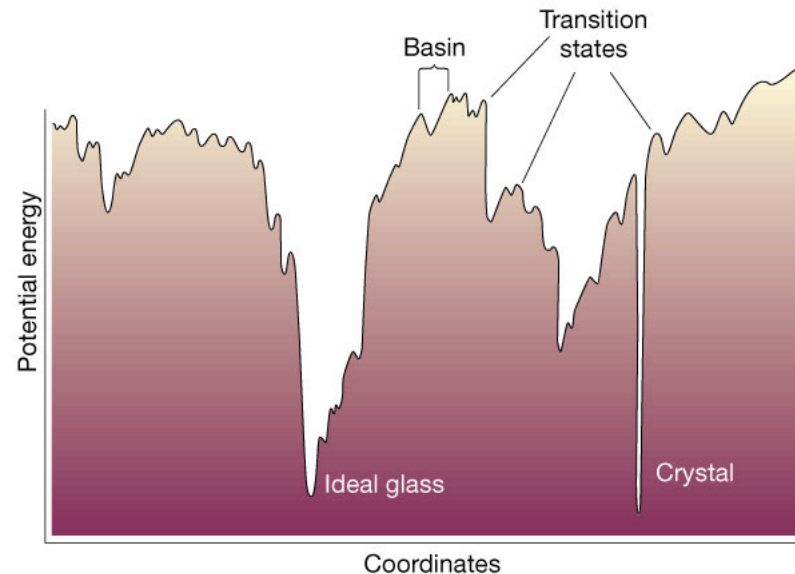
Cugliandolo Kurchan PRL 1993

Le equazioni dinamiche prevedono un arresto strutturale in assenza di una transizione termodinamica a una temperatura T_c coincidente con T_D : in campo medio il sistema una volta raggiunto un minimo, resta intrappolato in esso per un tempo infinito



La connessione tra le equazioni di mode coupling per i liquidi sottoraffreddati e le equazioni dinamiche del modello di p-spin suggerisce un'interpretazione delle proprietà dei vetri strutturali:

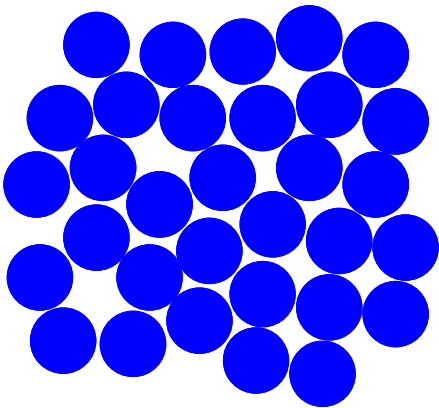
alla temperatura di transizione di mode coupling T_c il sistema in campo medio presenterebbe un arresto strutturale dovuto alla comparsa di un numero estensivo di minimi dell'energia separati da barriere infinite. **Nei sistemi reali queste barriere sono finite e l'arresto strutturale diventa solo un crossover nella dinamica: la dinamica del sistema è caratterizzata da un moto veloce all'interno di ciascun minimo e un moto lento tra differenti minimi**



la temperatura di Kauzmann $T_K < T_c$ corrisponderebbe a una transizione termodinamica a un vetro ideale caratterizzata da una rottura di simmetria di replica a 1-step

• la questione se i vetri fragili appartengano o meno alla stessa classe di universalità del p-spin resta tuttavia aperta: il modello di p-spin con $p > 2$ in tre dimensioni perde molte delle sue proprietà vetrose di campo medio e mostra una transizione simile a quella che si osserva nel caso $p=2$, $H = \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j$

• pur essendo entrambi sistemi disordinati e frustrati, la natura del disordine nei modelli di p-spin e nei vetri usuali risulta essere profondamente diversa:



- nel primo caso il disordine compare attraverso variabili congelate esplicitamente introdotte nell'Hamiltoniana
- nel secondo caso il disordine è auto-generato ed evolve nel tempo

Modello gas reticolare frustrato

Nicodemi *et al.* PRE (1998); Coniglio *et al.* JP: cond mat (1999); Fierro *et al.* PRE (2000)

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle} (1 - \varepsilon_{ij} S_i S_j) n_i n_j - \mu \sum_i n_i$$

$$n_i = 0, 1$$

variabile di occupazione cella i-sima

$$S_i = \pm 1$$

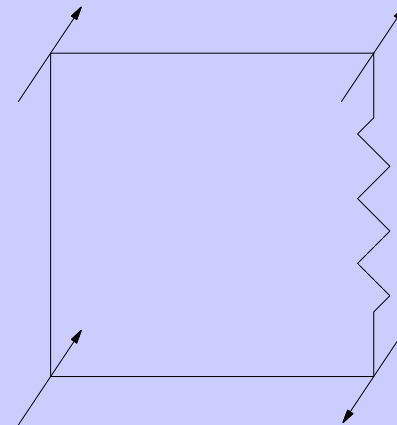
grado di libertà interno

$$\varepsilon_{ij} = \pm 1$$

caso quenched: variabili congelate distribuite casualmente
caso annealed: variabili dinamiche che evolvono nel tempo

considereremo il caso

$$J \rightarrow \infty$$



Modello gas reticolare frustrato con interazioni “annealed”

$$Z = \sum_{\{n_i, S_i, \varepsilon_{ij}\}} e^{-\beta H} = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta H_{eff}}$$

$$-\beta H_{eff} = -K \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j + \beta \mu \sum_i n_i$$

$$K = -\ln \left[\left(1 + e^{-2J} \right) / 2 \right]$$

il modello è equivalente a un gas reticolare con repulsione ai primi vicini

Abbiamo studiato una classe di modelli con interazioni “annealed” definiti dalla seguente funzione di partizione:

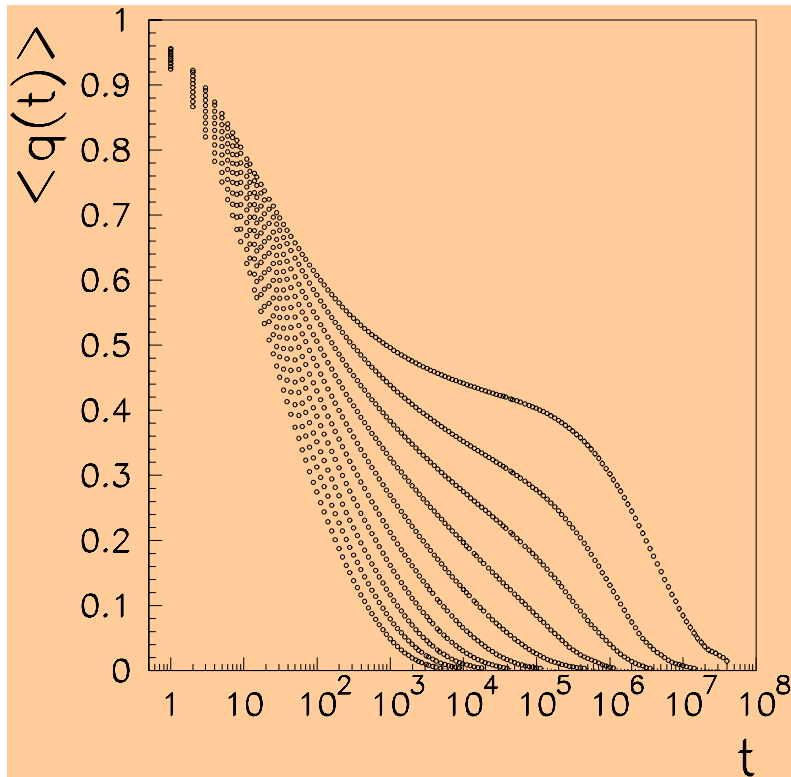
Fierro PRE (2004)

$$Z_{an} = \sum_{\{\mathcal{E}_{ij}\}}^* \sum_{\{S_i, n_i\}} e^{-\beta H}$$

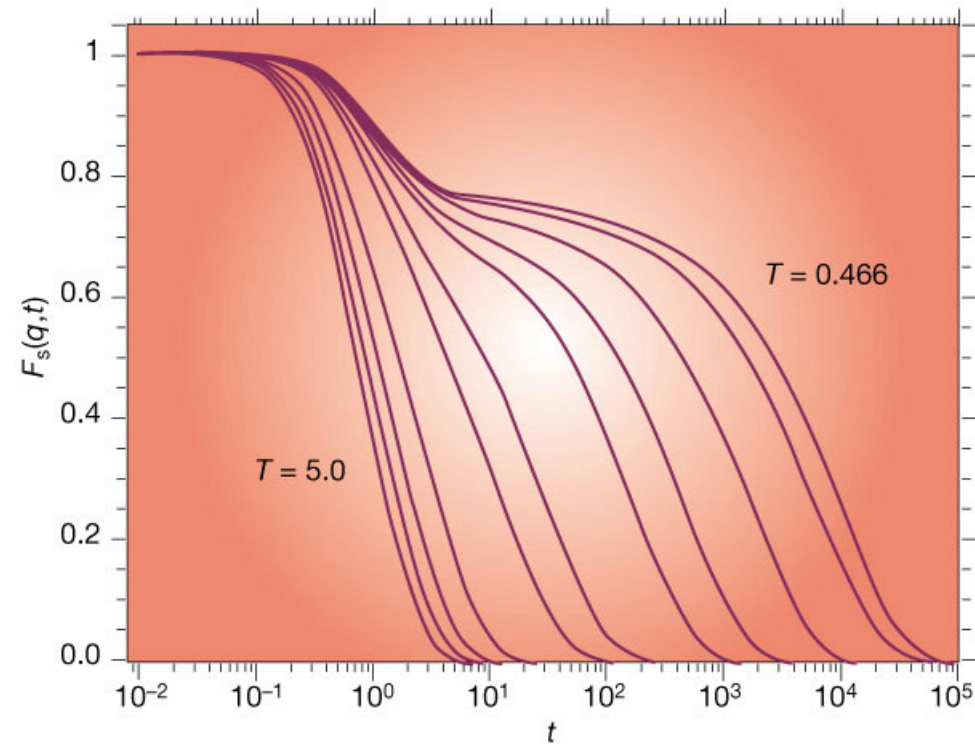
dove la somma $\sum_{\{\mathcal{E}_{ij}\}}^*$ è su tutte le configurazioni di interazione tali da mantenere costante il numero di loop frustrati di lunghezza fino a un massimo, $r = 0, 4, 6, 8, \dots$

per r finito si ottiene una classe di modelli con frustrazione controllata e disordine auto-generato

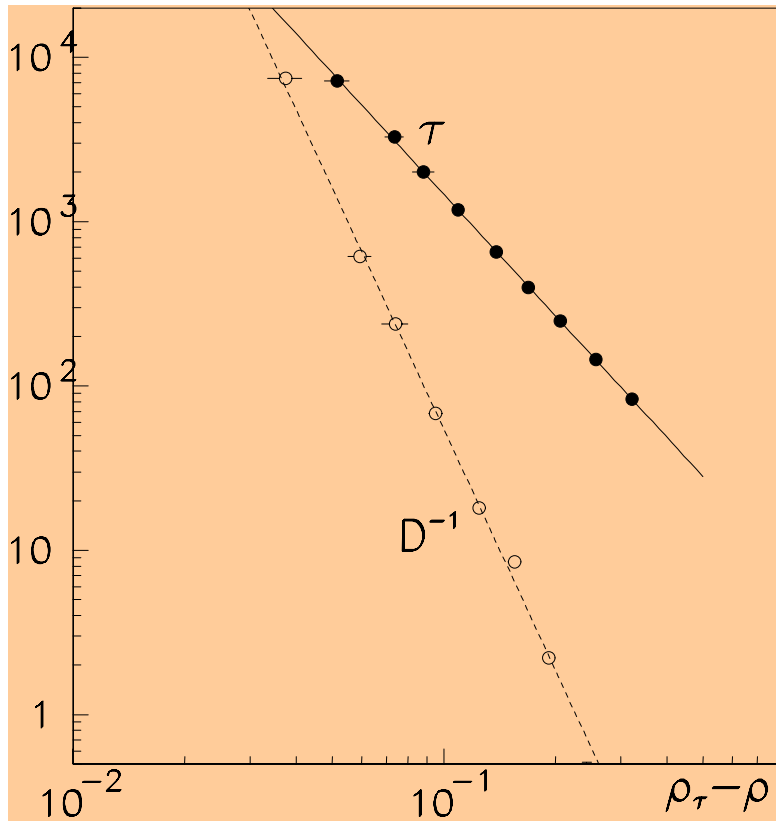
il modello, studiato per valori finiti di r mediante simulazioni Monte Carlo, mostra una transizione dinamica di tipo vetro strutturale



$$\langle q(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle S_i(t) n_i(t) S_i(0) n_i(0) \rangle$$

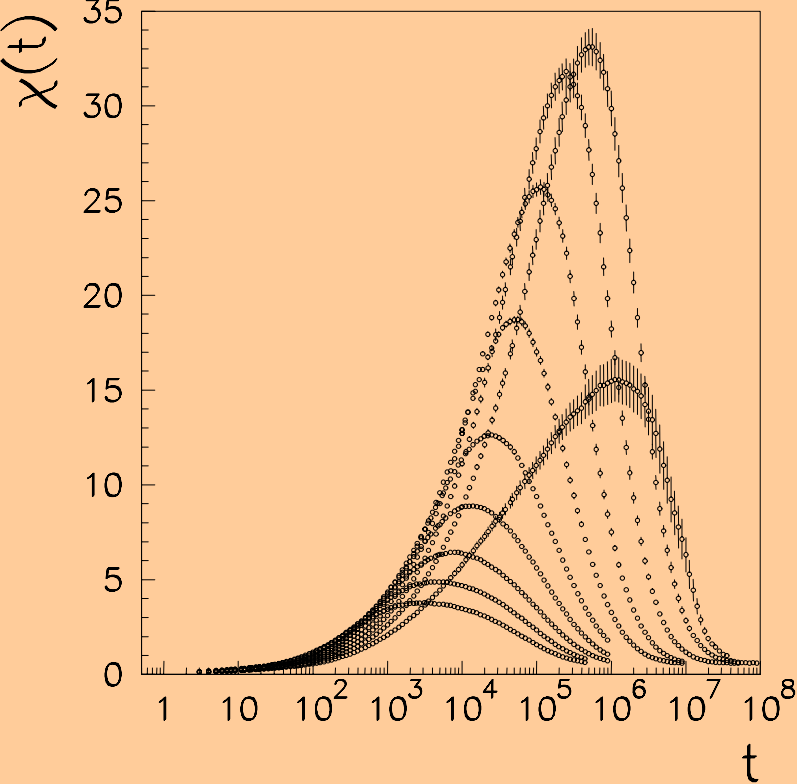


Coefficiente di diffusione e tempo di rilassamento



$$\tau \propto (\rho_c - \rho)^{-\gamma_\tau}$$

$$D^{-1} \propto (\rho_c - \rho)^{-\gamma_D}$$



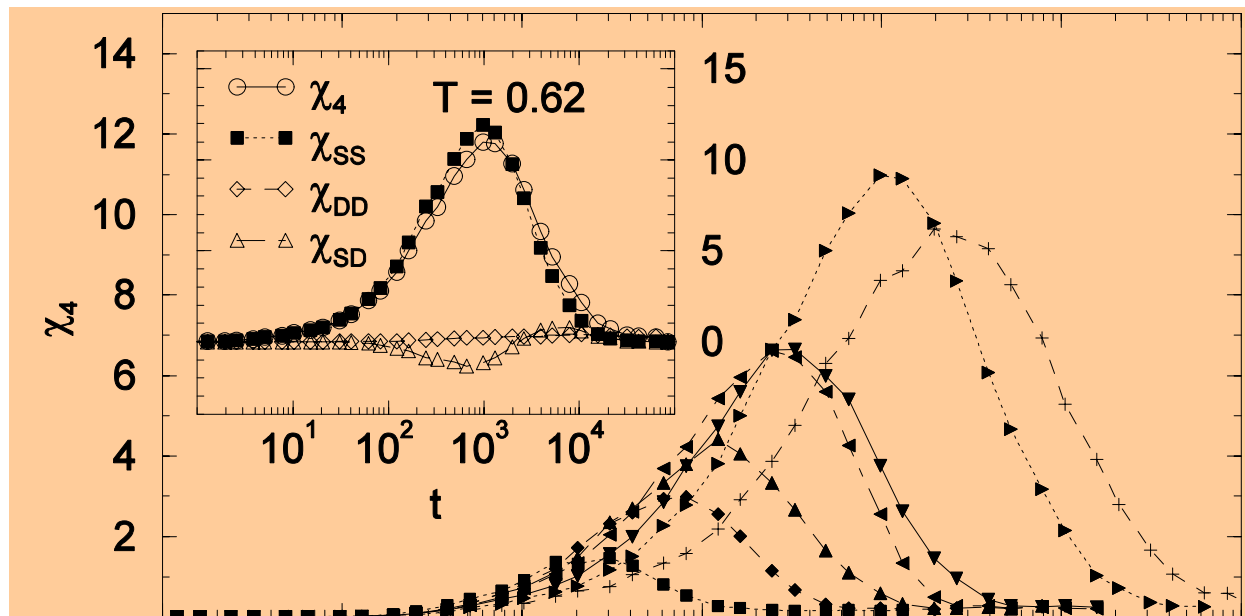
suscettività dinamica non lineare

$$\chi(t) = N \overline{\langle q(t)^2 \rangle - \langle q(t) \rangle^2}$$

$$q(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i(t)n_i(t)S_i(0)n_i(0)$$

modello gas reticolare frustrato annealed

simulazioni di MD in un liquido di Lennard Jones
 Glotzer et al. (2000)



- il limite $r = 0$ è equivalente a un modello gas reticolare senza frustrazione
- il limite $r \rightarrow \infty$ è equivalente al modello gas reticolare frustrato con interazioni congelate, che presenta una transizione di tipo vetro di spin
- per valori finiti il modello presenta una transizione dinamica di tipo vetro strutturale

- in conclusione aumentando il grado di frustrazione si osserva il passaggio da un modello con proprietà di un liquido a uno di tipo vetro strutturale e infine, nel limite di frustrazione su tutte le scale di lunghezza, a un modello di tipo vetro di spin
- suggeriamo che il caso con frustrazione locale possa presentare in campo medio una transizione tipo p-spin con una rottura di simmetria di replica a 1-step, mentre il caso con frustrazione su tutte le scale di lunghezza corrisponde a infinite rotture di simmetria di replica (vetri di spin). Uno studio in campo medio del modello è in corso

$$H = \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j \Phi_{ij}(\sigma_i, \sigma_j)$$

Pica Ciamarra *et al.* PRE (2003);
Fierro *et al.* PRE (2005)

$$n_i = 0, 1$$

variabile di occupazione cella i-sima

$$\sigma_i = 1, \dots, q$$

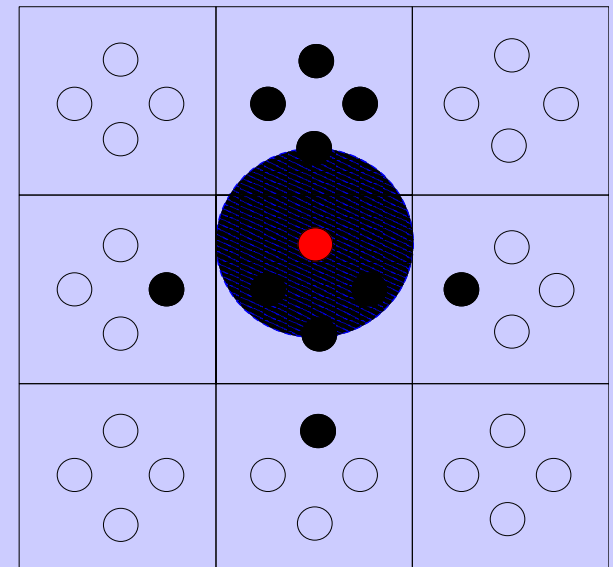
posizione della particella all'interno della cella

$$\phi_{ij}(\sigma_i, \sigma_j) = 0, \infty$$

rispettivamente se la posizione relativa è permessa o no

2d q=4

- una cella può essere occupata al più da una particella in una qualunque delle 4 posizioni indicate
- una particella in una data posizione (il cerchio grande ombreggiato) impedisce la presenza di particelle in una qualunque delle posizioni colorate di nero

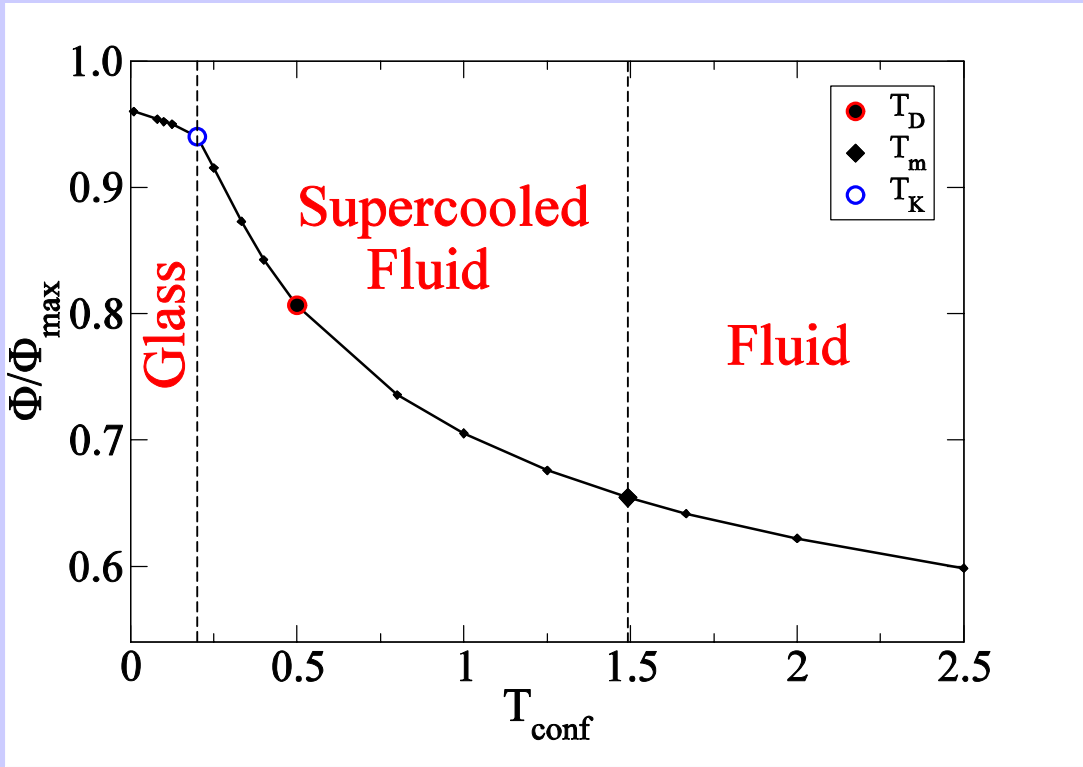
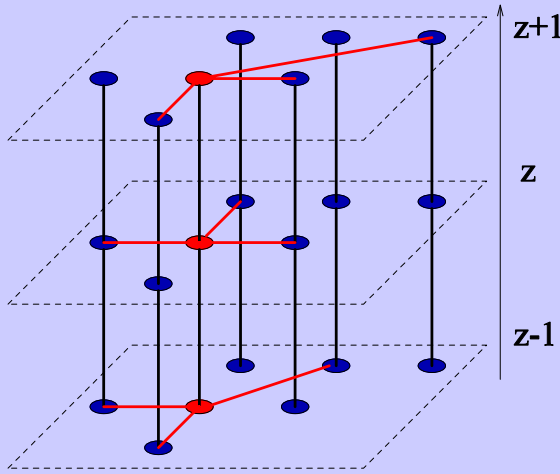


- il modello, studiato in 3d con $q = 6$ mediante simulazioni Monte Carlo, presenta una transizione dinamica in accordo con la teoria di mode coupling per i liquidi sottoraffreddati. In campo medio si è ottenuto un diagramma di fase del tutto analogo a quello del modello di p-spin (Pica Ciamarra *et al.* PRE (2003))
- il modello con gravità, studiato mediante simulazioni Monte Carlo, risulta particolarmente adatto allo studio dei sistemi granulari (sistemi non termici costituiti da un numero elevato di particelle macroscopiche che interagiscono in modo dissipativo: polvere, sabbia, corn flakes) (Tarzia *et al.* EPL (2004); Fierro *et al.* PRE (2005))
- il diagramma di fase in campo medio è stato ottenuto nell'ambito di un approccio meccanico statistico ai sistemi granulari recentemente sviluppato (Fierro *et al.* EPL (2002); Fierro *et al.* PRE (2002))

in quest'approccio meccanico statistico la funzione di partizione del sistema è data da:

$$Z = \sum_r P_r \quad \text{dove} \quad P_r = \begin{cases} e^{-\beta_{conf} E_r} & \text{se } r \text{ è uno stato meccanicamente stabile} \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

I nostri calcoli in campo medio sono stati fatti su un grafo random opportunamente modificato in modo da tenere conto del fatto che la gravità rompe la simmetria lungo l'asse z



- il diagramma di fase ottenuto è analogo a quello dei vetri strutturali in campo medio
- la transizione di jamming nei mezzi granulari (rallentamento critico della dinamica osservato ad alte densità di impacchettamento) sembra avere esattamente la stessa natura della transizione vetrosa negli usuali sistemi termici

Conclusioni

- i risultati da noi ottenuti mostrano che modelli per la transizione vetrosa più realistici del modello di p-spin (**disordine congelato**, **interazioni a molti corpi** e a **range infinito**) possono essere ottenuti considerando due ingredienti fondamentali:
 - disordine auto-generato
 - frustrazione locale
- questi modelli, oltre ad aiutare a chiarire questioni ancora aperte riguardo la transizione vetrosa, possono essere applicati allo studio di sistemi apparentemente molto diversi, quali i **mezzi granulari**
- utilizzando questi modelli, nell'ambito di un approccio meccanico statistico ai sistemi non termici, abbiamo potuto affrontare in modo analitico lo studio delle proprietà dei mezzi granulari e in particolare abbiamo mostrato che la transizione di **jamming** appartiene alla stessa classe di universalità della transizione vetrosa nei vetri strutturali