



Liquides surfondus et verres

Jean-Louis Barrat, Université Claude Bernard, Lyon

- Description de quelques propriétés des liquides vitrifiants
- Quelques « théories » de la vitrification
- Vieillessement et relaxation hors équilibre
- Effet d'un forçage extérieur, verres mous, rhéologie

Remerciements:

Ludovic Berthier (Montpellier)

Jorge Kurchan (ESPCI)

Walter Kob (Montpellier)

Jean-Noël Roux (Marne-la Vallée)

Arnulf Latz (KLautern)

Wolfgang Götze (Munich)

Mike Klein (Philadelphie)

Jean-Pierre Hansen (Oxford)

Lydéric Bocquet (Lyon)

Fathollah Varnik (Lyon)

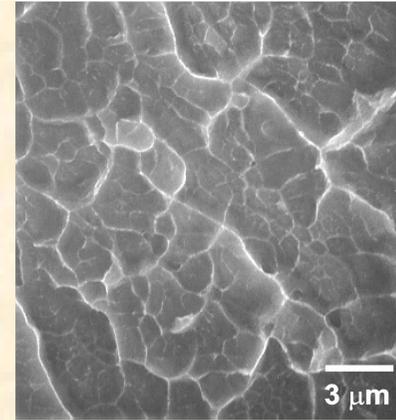
Qu'est ce qu'un verre ?

$$\tau_{micro} \ll \tau_{exp} \ll \tau_{relax}$$

Séparation d'échelles de temps entre microscopique, expérimental et temps de relaxation. Le système est hors équilibre sur l'échelle de temps des expériences.

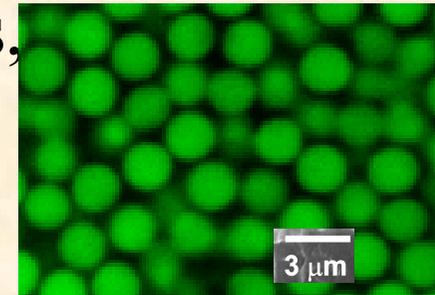
(cf. S.K. Ma, Statistical Physics)

- « verres durs »:(SiO₂, bulk metallic glasses) Modules élastiques grands (Gpa) ; études spectroscopiques, calorimétrie, diffusion de rayonnement



Verre métallique sous traction

- « verres mous » : Colloïdes, mousses, systèmes granulaires.. Modules élastiques faibles (Mpa). Etudes rhéologiques

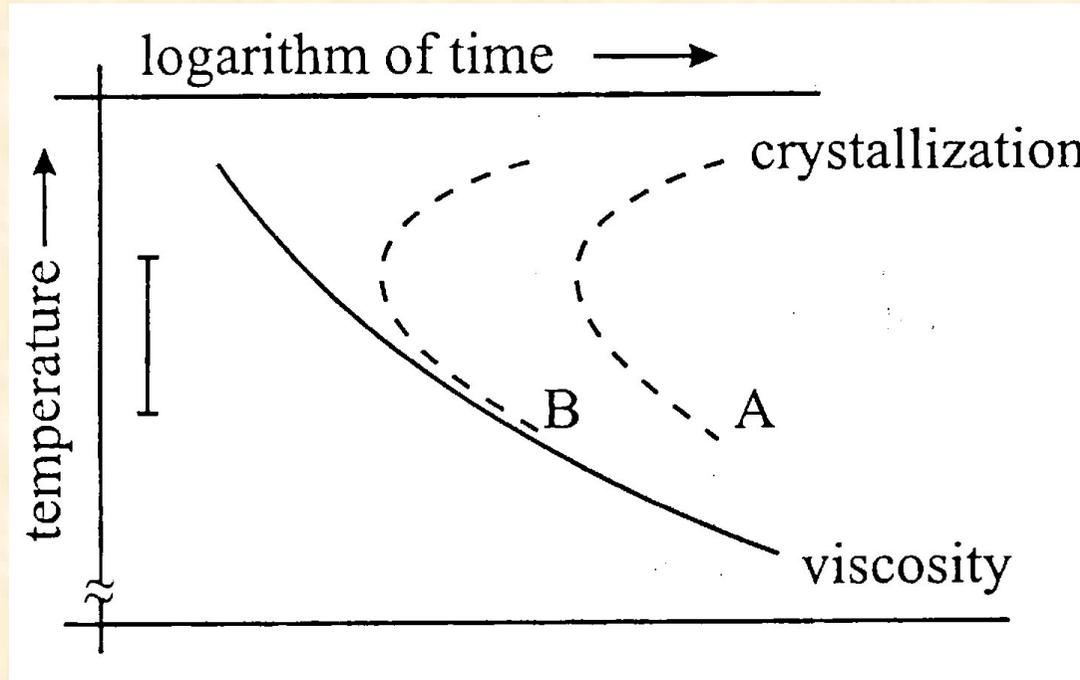


Verre colloïdal

-autres exemples : réseaux de vortex, verres de spin..

Dans un premier temps: discussion de quelques propriétés des verres « durs »

Premier point: refroidir un liquide sans cristalliser:
Diagramme TTT= Temps/Température/Transformation



A: 99% de cristal

B: 0.01% de cristal

Le temps de cristallisation passe par un maximum ('nez' de la courbe TTT) en fonction de la température. Zone "dangereuse" à passer rapidement pour éviter la transition.

Taux de refroidissement 'critique'

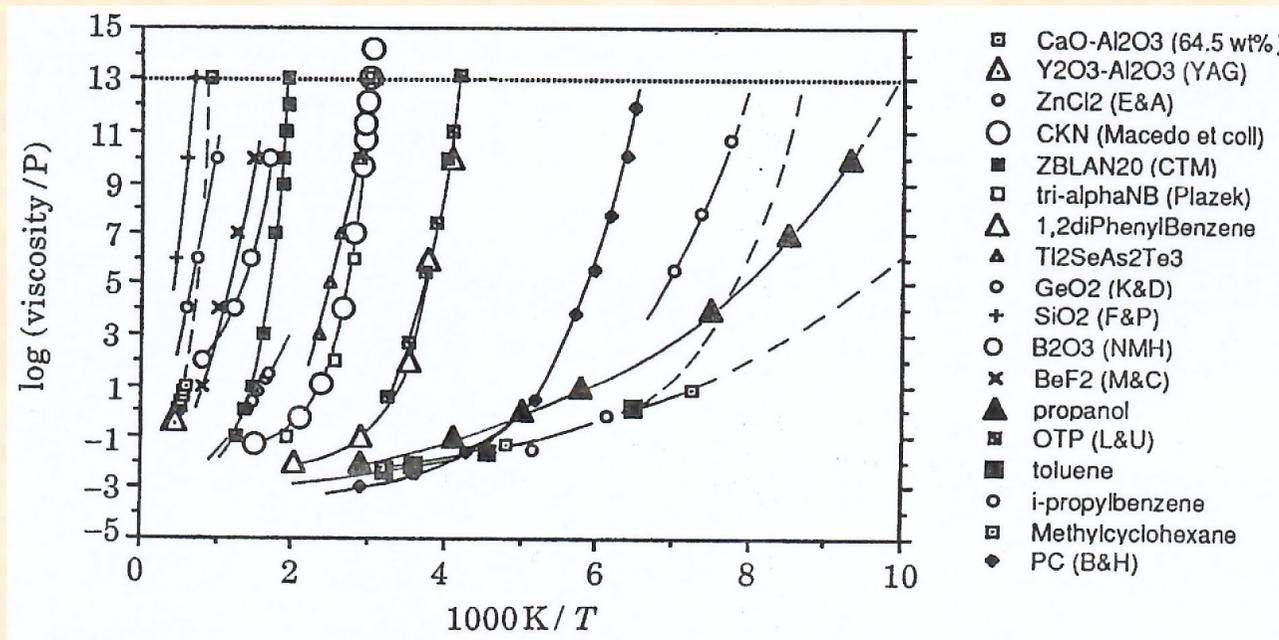
$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_c = \frac{T_{fusion} - T_{nose}}{\tau_{nose}}$$

Réalisable expérimentalement: $< 10^7$ K/s

Réalisable numériquement: $> 10^9$ K/s

SiO ₂	10^4 K/s
Salol	50 K/s
H ₂ O	10^7 K/s
Ag	10^{10} K/s

La transition vitreuse est définie par le comportement de la viscosité η Définition arbitraire mais commode expérimentalement.



Représentation
Arrhenius:
 $\log(\text{temps})$
fonction de $1/T$.

Résultats similaires pour des temps de relaxation mesurés par d'autres méthodes
(temps de relaxation α , τ_α)

Température de fusion et température de transition vitreuse

Verre	T _g (°K)	T _f (°K)	T _g /T _f
SiO ₂	1500	2000	0.75
verre à vitre	800	1000	0.71
B ₂ O ₃	500	723	0.72
Glycérol	180	291	0.64
Polyéthylène	163	483	0,40
ZnCl ₂	375	591	0.63

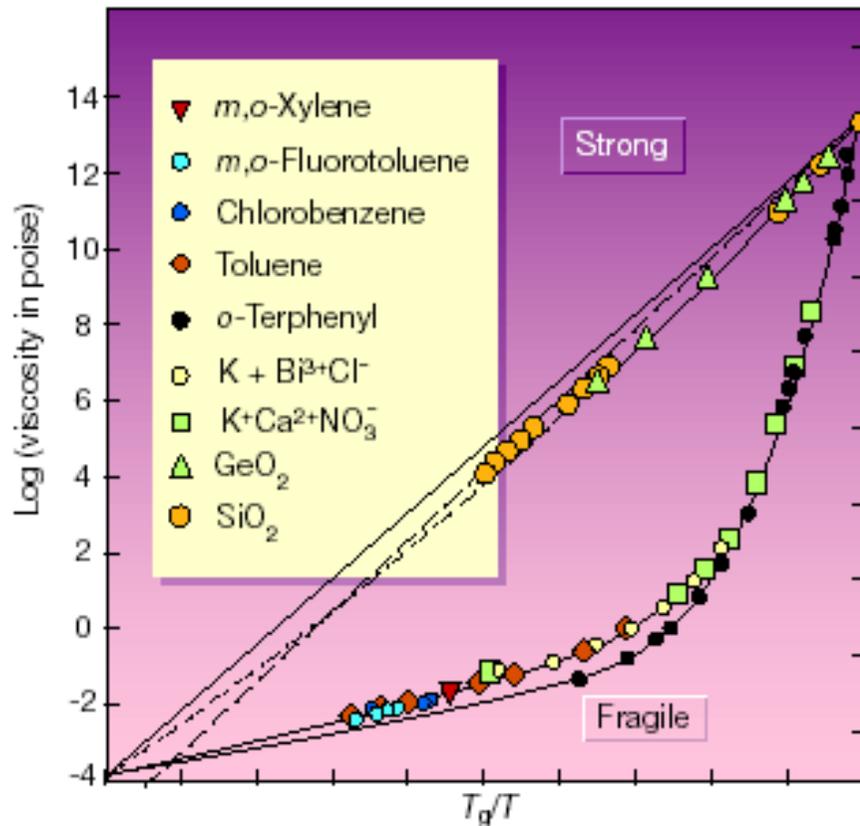
La classification d'Angell des verres « forts » et « fragiles »

$\eta(T)$ defines T_g : $\eta(T_g) = 10^{13}$ Poise (arbitrary definition)

N.B.: 10^{13} P correspond à un temps alpha de 100 seconds

• $\log(\eta)$ vs T_g/T : permet de comparer les déviations par rapport à Arrhenius

Angell-plot (Uhlmann)



Vogel-Tamman-Fulcher

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right)$$

Bässler

$$\eta(T) = \eta_0 \exp(A/T^2)$$

Courbure forte: verre 'fragile' .Produits organiques (OTP: Orthoterphenyl), verres ioniques (CKN: CaK NO3)

Courbure forte: verre 'fort' . Interactions covalentes, exemple typique SiO2, ZnCl2, BeF2

NB: loi d'Arrhenius $\tau(T) = \exp(E_a/k_B T)$

Système covalent $E_a = 1\text{eV}$ $T_1 = 300\text{K} = (1/40)\text{eV}$ $T_2 = 2000\text{K} = (1/6)\text{eV}$
 $\rightarrow \log_{10}(\tau_1/\tau_2) = 15$

Système organique $E_a = 0,1\text{eV}$ $T_1 = 100\text{K} = (1/120)\text{eV}$ $T_2 = 500\text{K} = (1/24)\text{eV}$
 $\rightarrow \log_{10}(\tau_1/\tau_2) = 4$

Transition vitreuse « cinétique » dépend du taux de refroidissement

GLASS-RUBBER TRANSITION BEHAVIOR

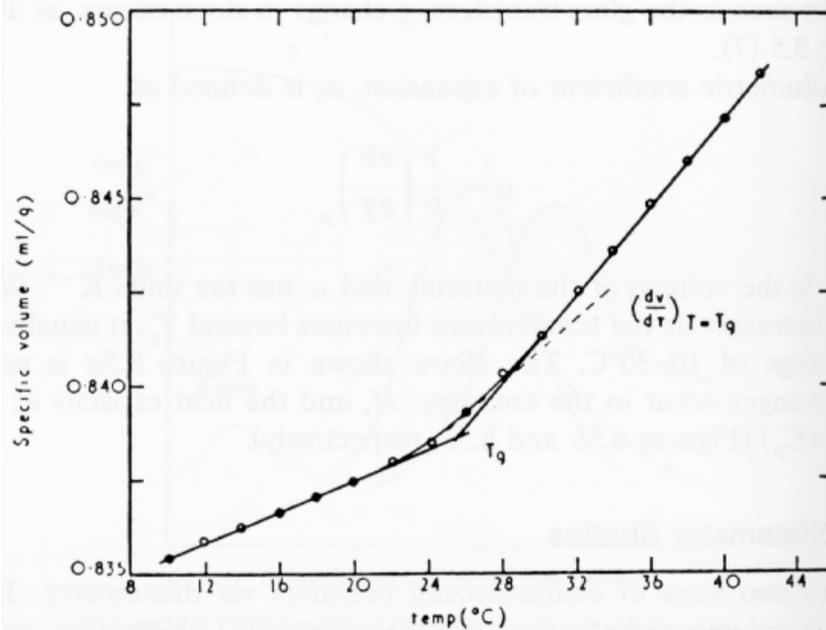


Figure 8.9 Dilatometric studies on branched poly(vinyl acetate) (17).

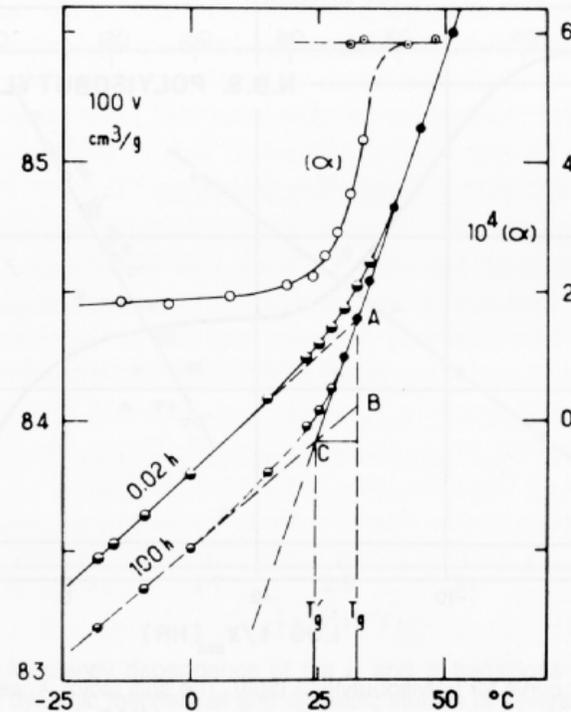
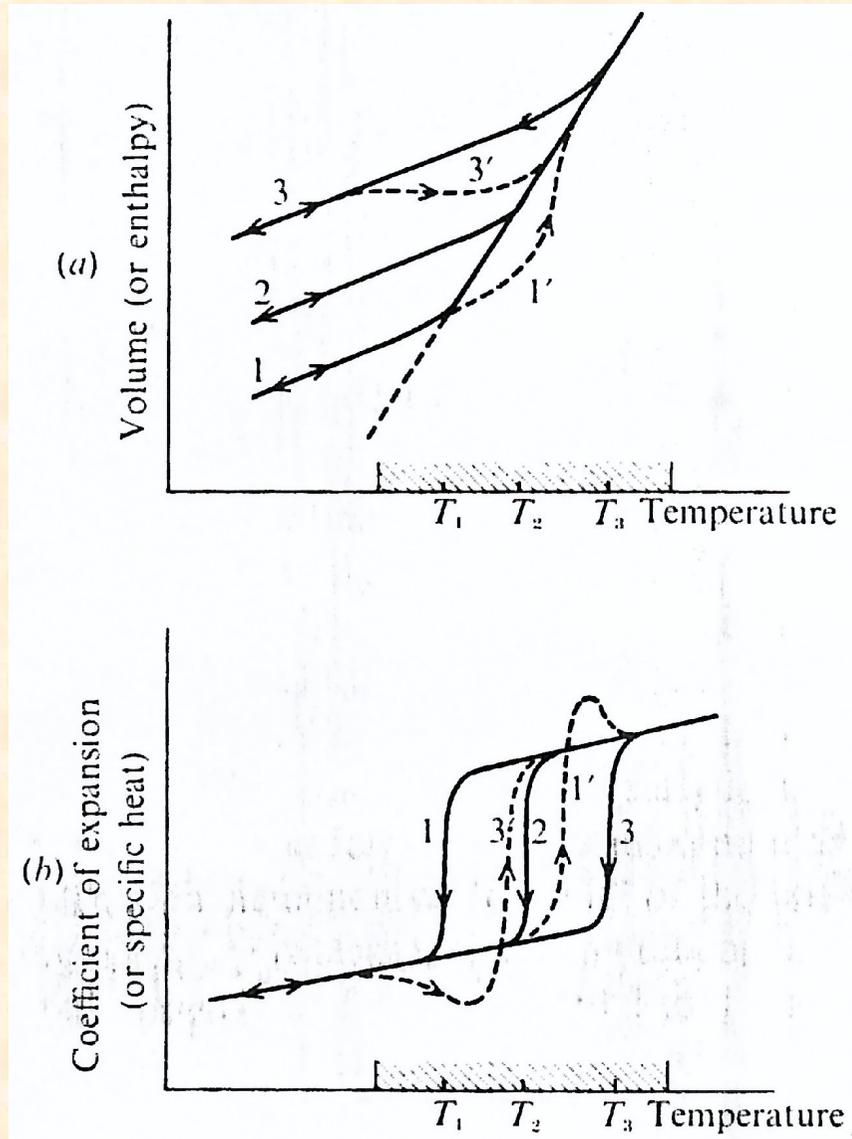


Figure 8.18 Dilatometric studies of poly(vinyl acetate) as a function of cooling rate. The glass transition temperature T'_g is lower than T_g , because a lower cooling rate (1°C per 100 hr versus 0.02 hr) was employed (50). Also shown is the cubic coefficient of expansion, α , measured at the 0.02-hr cooling rate.

Effets de relaxation complexes au voisinage de la transition



3/3': réchauffage plus lent que le refroidissement

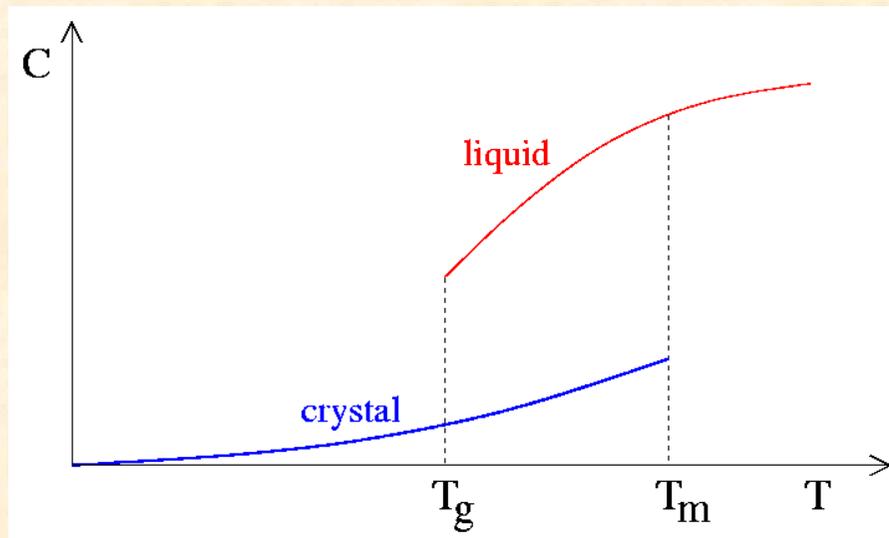
1/1': réchauffage plus rapide que le refroidissement

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{X(t) - X_{eq}(T(t))}{\tau(T(t))}$$

$T(t)$ fonction imposée

Chaleur spécifique, entropie et température de Kauzmann

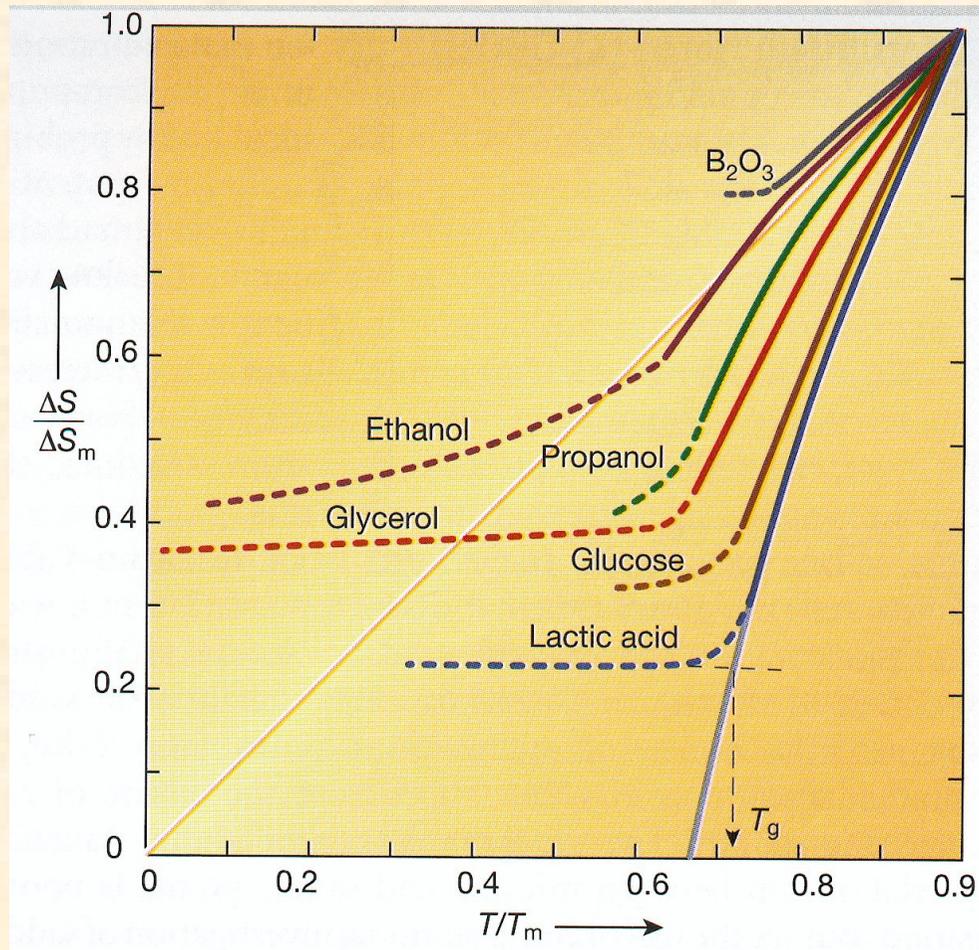
L'entropie du liquide est supérieure à celle du cristal. Allure typique:



Kauzmann (1948) utilise les données de chaleur spécifique en dessous de T_m pour obtenir l'entropie

$$s_{\alpha}(T_m) = s_{\alpha}(T) + \int_T^{T_m} \frac{c_{\alpha}}{T} dT \quad \alpha \in \{\text{liquid, crystal}\}$$

$c_{\text{liquid}} > c_{\text{crystal}}$ l'entropie du liquide décroît plus vite (quand T diminue) que celle du cristal

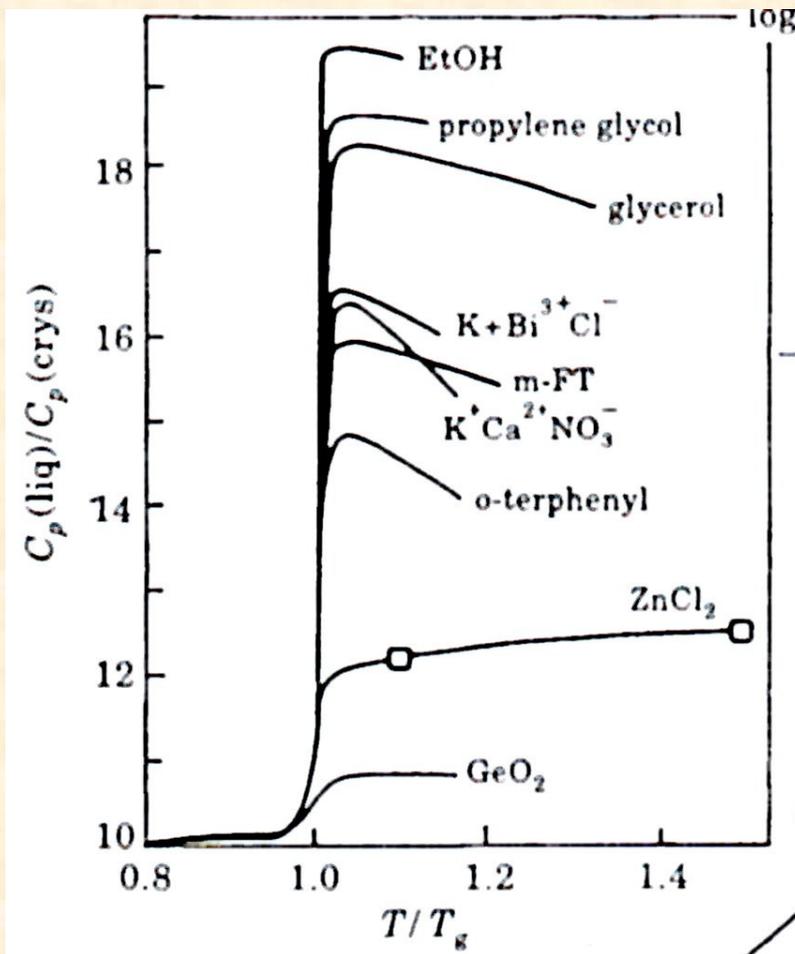


T_K défini par une extrapolation des propriétés d'équilibre. Pas vraiment justifié (si on a des défauts d'énergie finie par rapport à une configuration de température nulle, l'entropie ne s'extrapole pas ainsi (Stillinger).

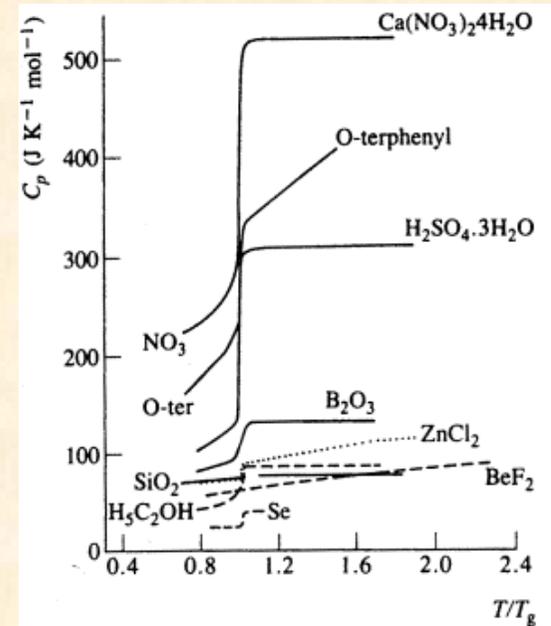
Près de la transition vitreuse

- Le système se “fige” – Les degrés de liberté de translation ne peuvent plus contribuer à la chaleur spécifique

⇒ chute de C_p (ou C_V) à la transition vitreuse

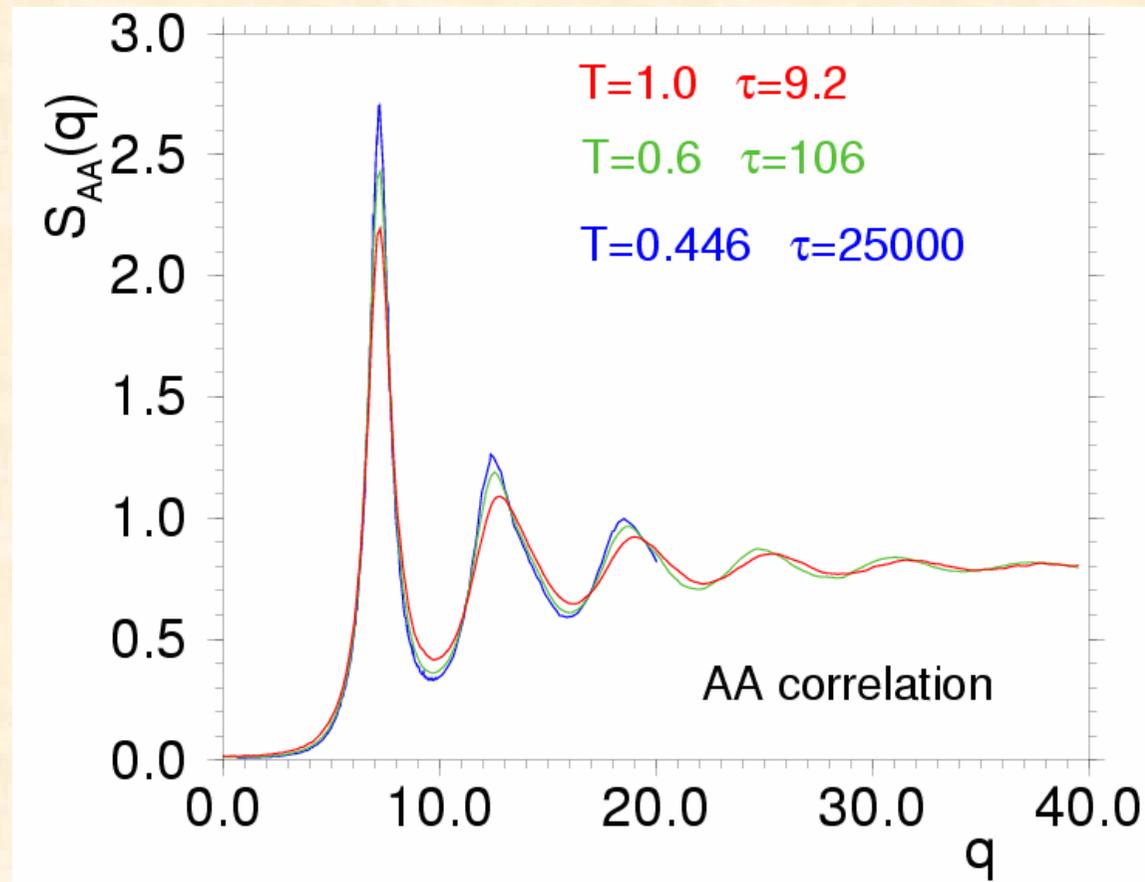


Tendance: plus le système est fragile plus la chute de C est importante.
Pour les systèmes fragiles décroissance au dessus de T_g (i.e. valeurs d'équilibre)



Que se passe t'il pour la structure microscopique ?
(corrélations de paires)

$$S(q) = N^{-1} \langle \sum_k \sum_j \exp(i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)) \rangle$$



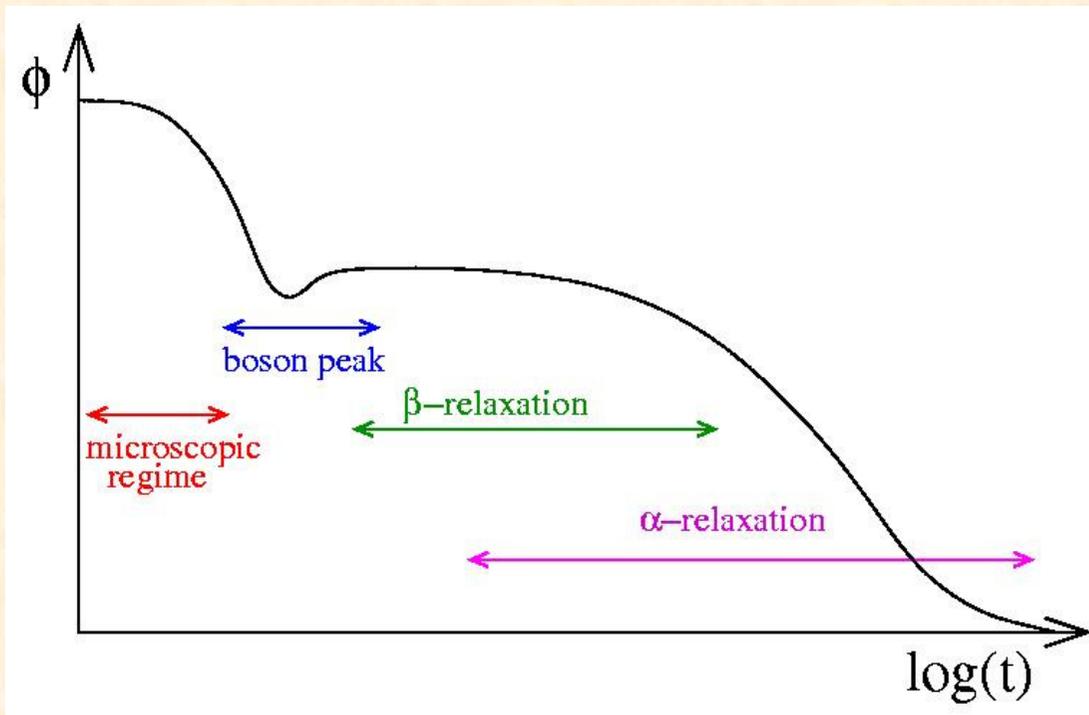
Pas grand chose ..(ici pour un modèle simple de verre métallique) – difficile de voir un « phénomène critique ».

Corrélations dynamiques : accès à la dynamique microscopique

$A(t)$, $B(t)$ observables (densité en un point, moment dipolaire)

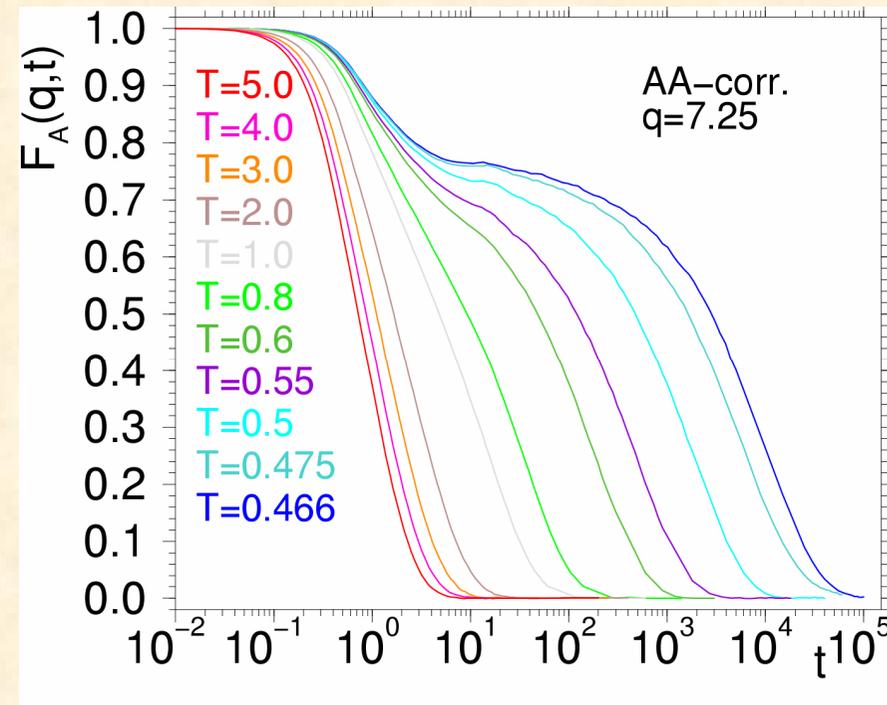
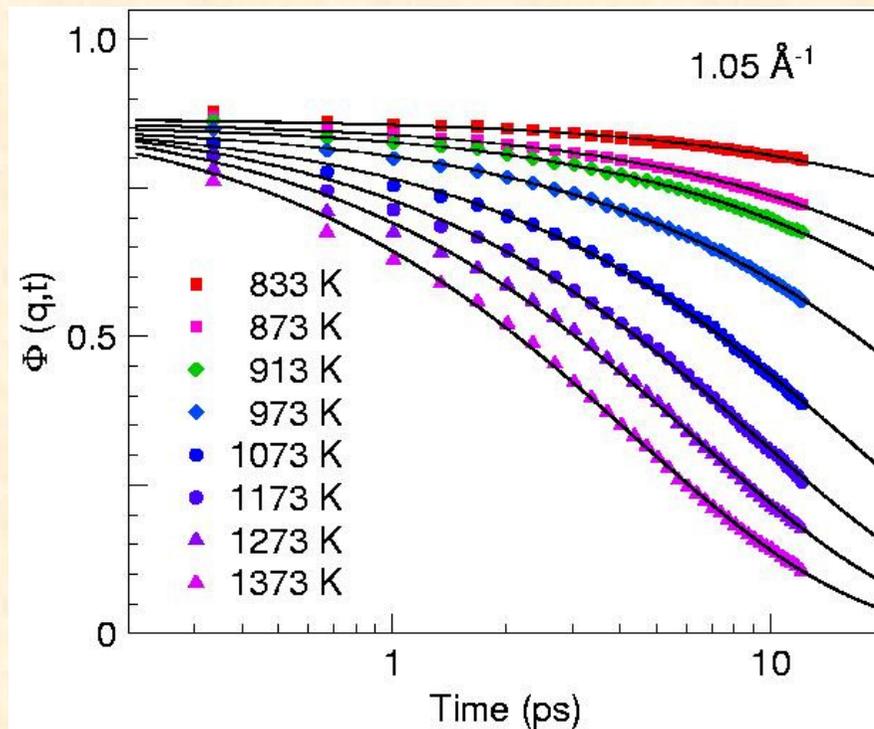
$$\phi_{AB}(t,t') = \langle A(t) B(t') \rangle$$

$$\phi_{AB}(t,t') = \langle A(t) B(t') \rangle = \langle A(t-t') B(0) \rangle = \phi_{AB}(t-t')$$



Exemple: diffusion de neutrons sur un verre métallique,
simulation numérique d'un modèle de verre métallique

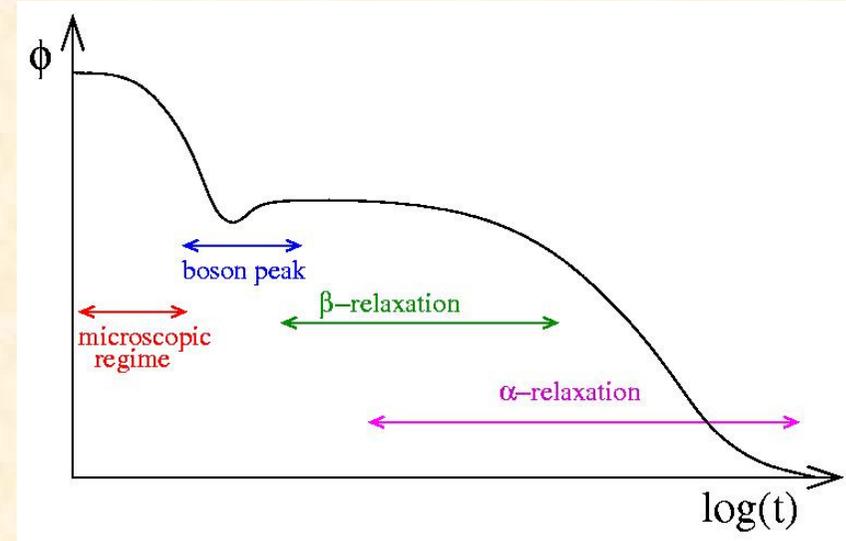
$$F(q, t) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_k(0))) \rangle$$



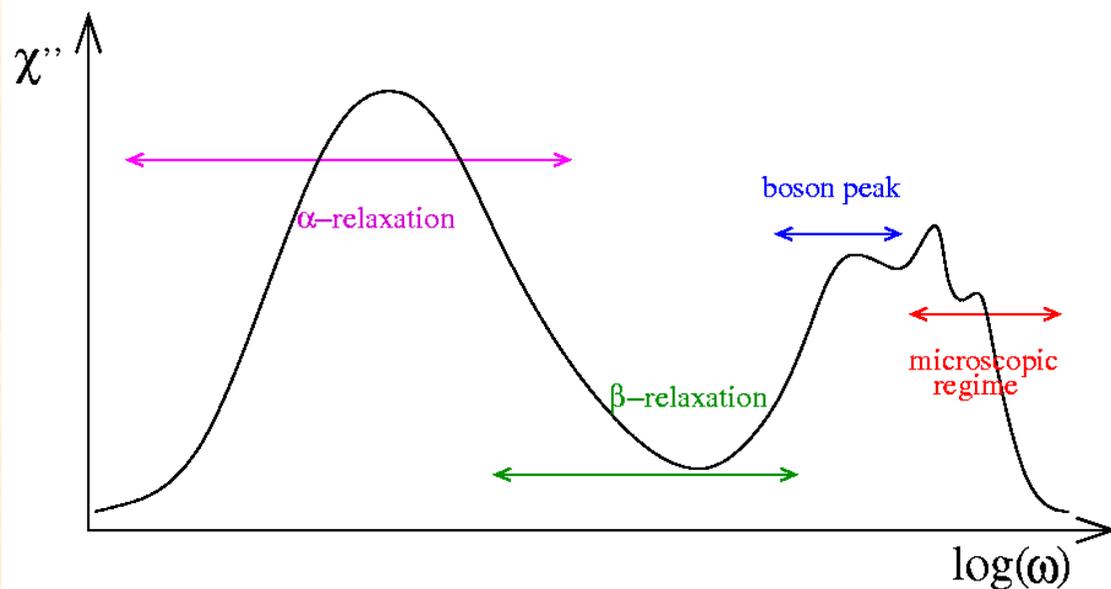
Transformation dans le domaine des fréquences

$\phi''(\omega)$: partie imaginaire de la TF de $\phi(t)$

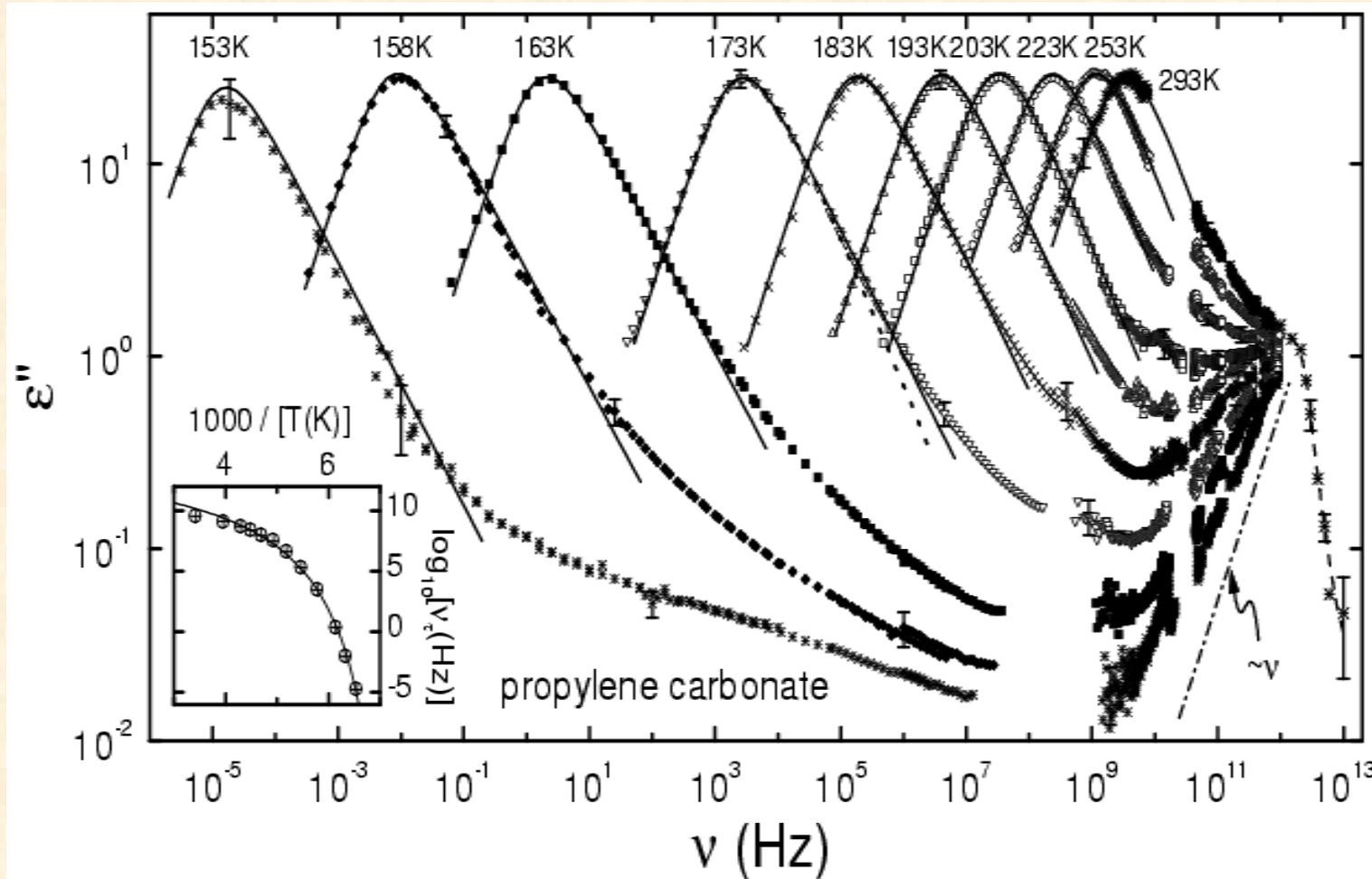
$\chi''(\omega)$: partie imaginaire de la susceptibilité



$$\chi''(\omega) = \omega / (k_B T) \phi''(\omega)$$



Exemple: mesures de relaxation dielectrique



Lunkenheimer *et al.* (2001)

- **problème**: quelle est l'observable microscopique ?

'Principe' de superposition temps/température

$$\phi(t, T) = F(t/\tau(T))$$

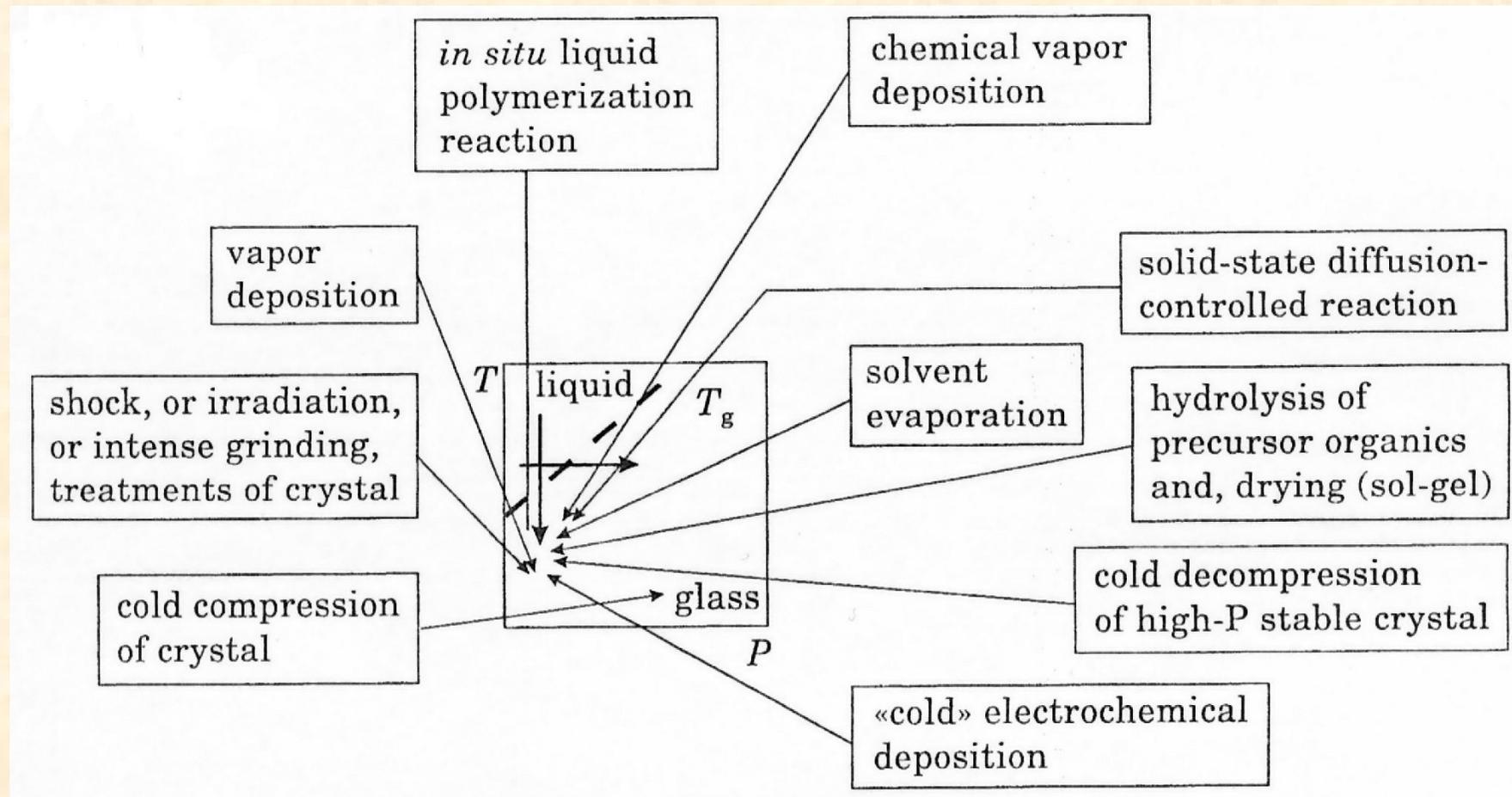
$$\chi(\omega, T) = C(\omega\tau(T))$$

Correspond faire des translations sur échelle logarithmique

Valable pour la relaxation α , souvent décrite par exponentielle étirée (KWW=Kohlrausch-Williams-Watts)

$$F(x) = \exp(-x^\beta) \quad \beta < 1$$

Beaucoup de façons de fabriquer un système amorphe

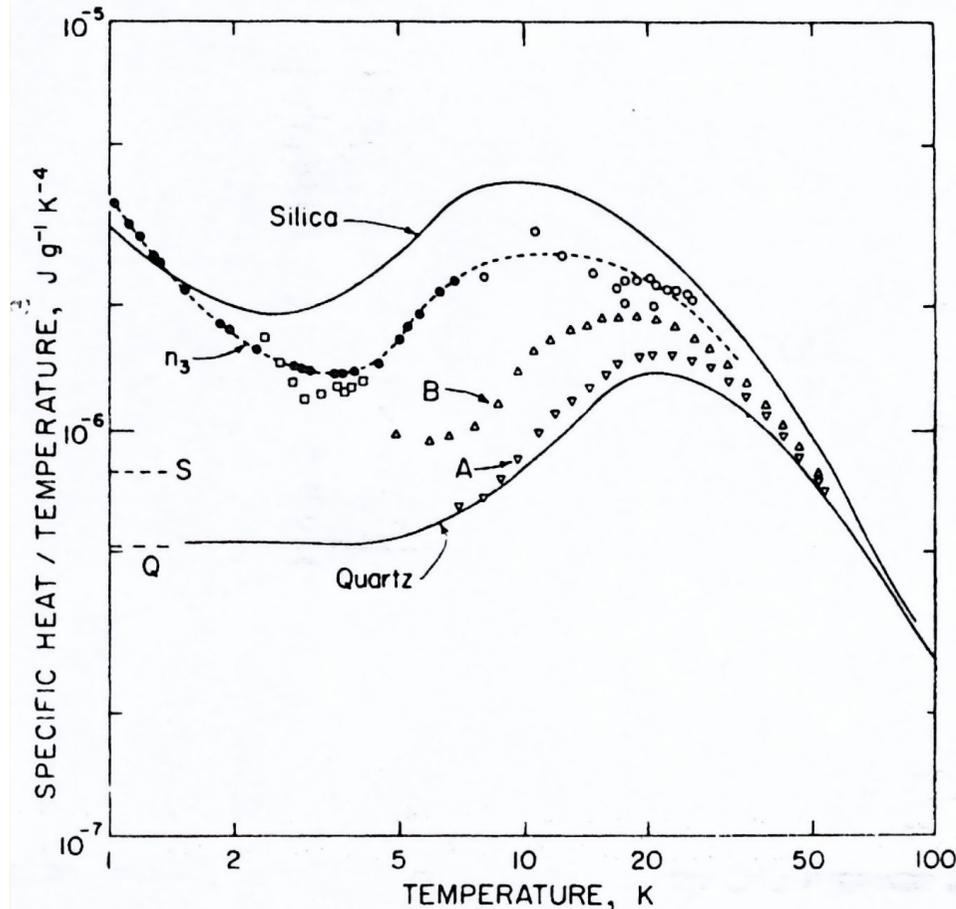


En général les propriétés dépendent du mode de préparation

Propriétés à basse T

Pour un cristal C à basse est proportionnelle à T^3 (Debye)

$\Rightarrow C/T^3$ est constant. Pic lié à la fin de la branche acoustique

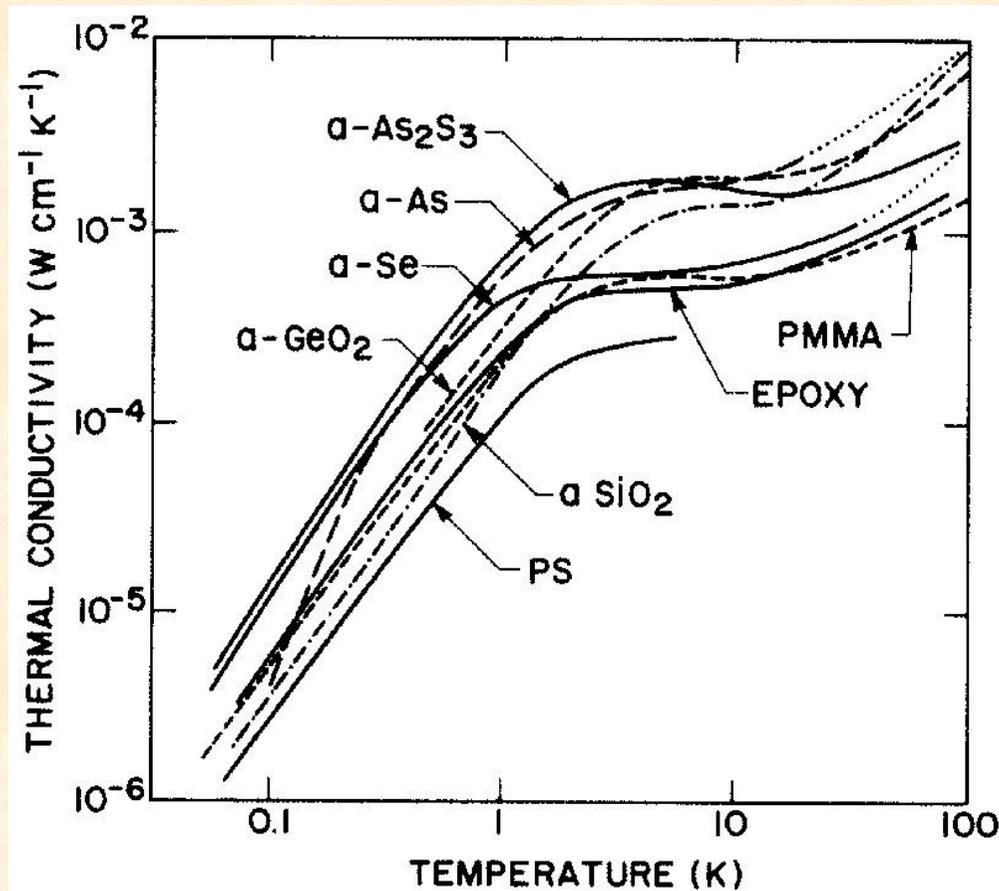


Dans un verre 3 anomalies:

- Pic à T relativement basse
- Comportement en T^a , $1 < a < 2$ à basse T.
- C augmentée fortement par rapport au cristal

Existence d'excitations supplémentaires (modes mous, systèmes à 2 niveaux ?). Pic autour de 5-10K associé au 'pic boson' dans la densité d'états

Anomalie de la conductivité thermique



Plateau autour de 5-10K ; les phonons dans cette gamme d'énergie ne se propagent pas – 'diffusés' par le désordre ?

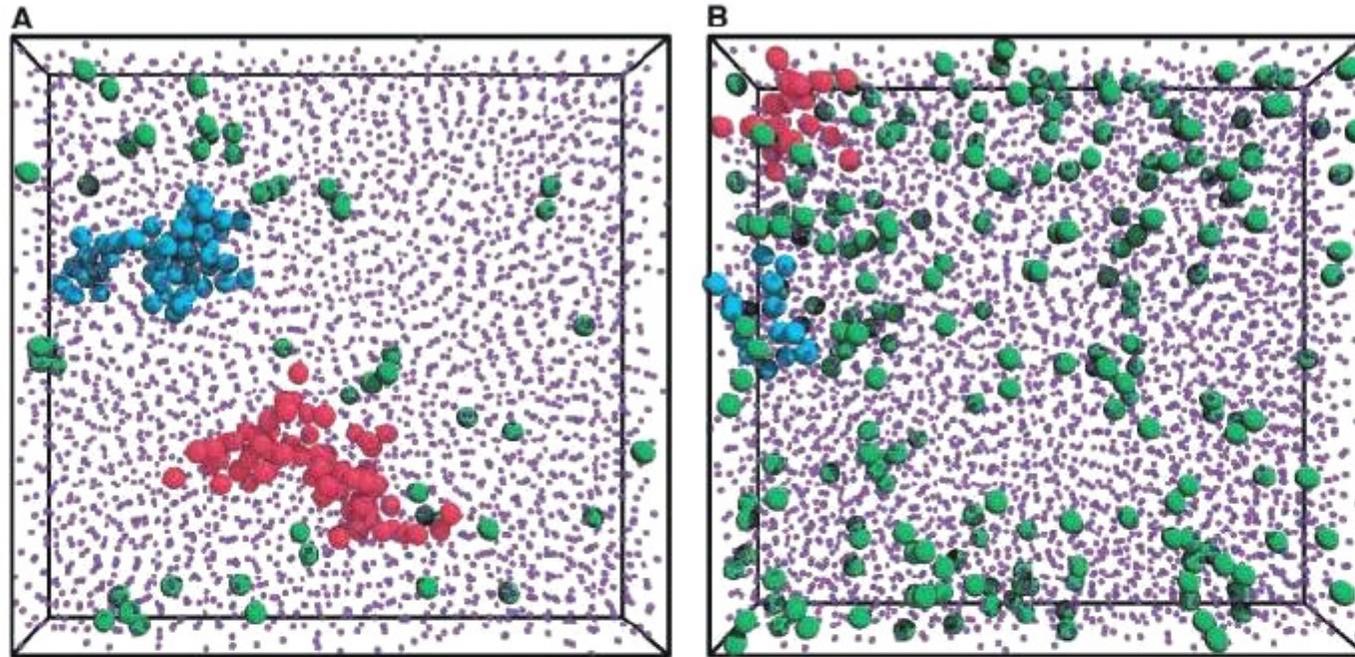
Résumé: quelques propriétés des liquides vitrifiant

- **Fort ralentissement de la dynamique en changeant faiblement un paramètre extérieur (température, pression, champ magnétique,...)**
- **transition vers une ‘phase’ non ergodique**
- **pas d’ordre à longue portée**
- **pas d’échelle de longueur évidente**
- **fonctions de corrélation temporelles complexes**
- **Relaxation alpha “étirée” (Non Debye)**
- **“anomalies” thermodynamiques liées à la “transition” vitreuse**
- **dans le verre, anomalies de chaleur spécifique et conductivité thermique**

⇒ à basse température: vieillissement

⇒ Analyse plus détaillée de la dynamique: hétérogénéités dynamiques

Hétérogénéités dynamiques



Observation par microscopie confocale d'une solution colloïdale dense (Weeks et al).

A gauche: liquide

les particules marquées ont bougé de plus de 0.67microns (0.5 diamètre) en 1000s (correspondant à τ_α)

A droite: verre

Idée générale des hétérogénéités dynamiques

-sélectionner les particules les plus rapides dans une fenêtre de temps donnée.

-étudier les corrélations spatiales entre ces particules et en tirer éventuellement une longueur de corrélation dynamique.

Il s'agit donc en principe d'étudier une **fonction de corrélation à 4 points**, par exemple

$u_i(t)$ = grandeur du déplacement de la particule i entre 0 et t

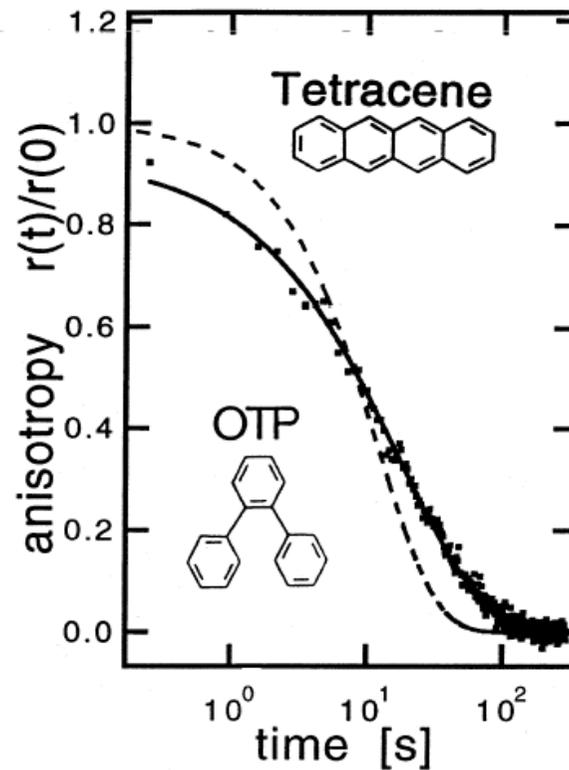
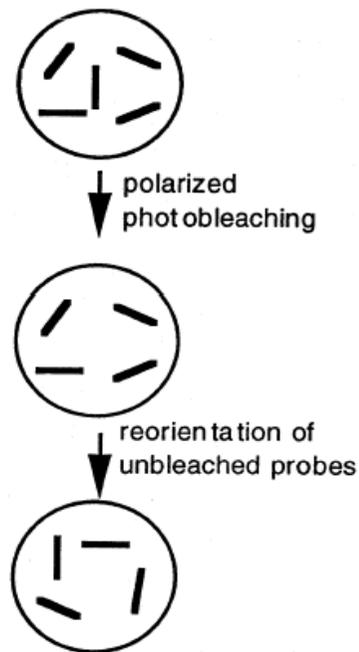
$$C(x,t^*) = \langle \sum_{ij} u_i(t)u_j(t) \delta(x_i(0)-x_j(0)-x) \rangle$$

(fait intervenir 2 positions à $t=0$ et deux positions à $t=t^*$)

Quelques questions/remarques

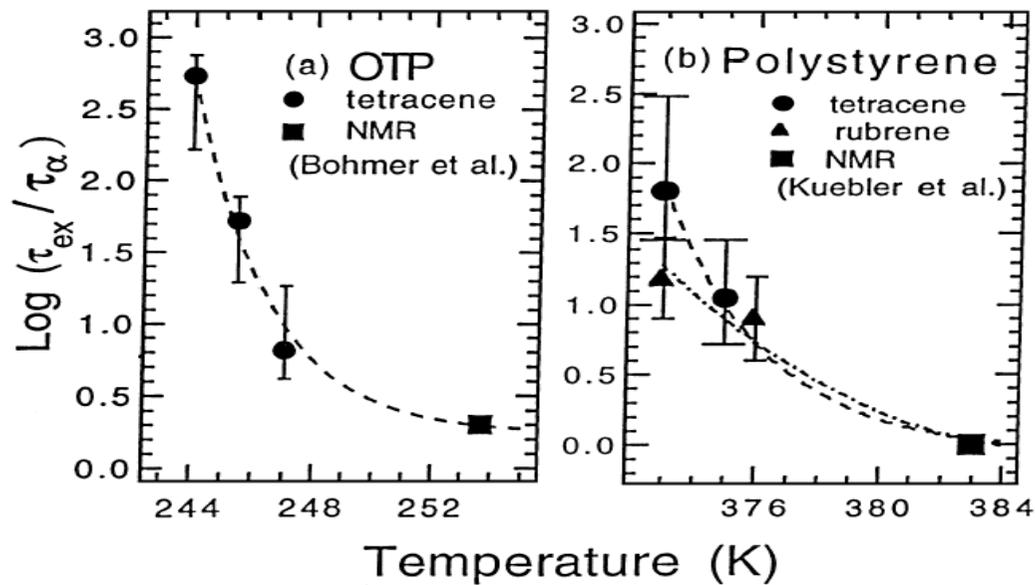
- choix du temps t^* : à $t=0$ ou $t=\text{infini}$, il ne peut pas y avoir de corrélations dynamiques
- un choix naturel est le temps de relaxation τ_α
- on peut aussi choisir t^* comme correspondant au maximum du paramètre non gaussien pour la diffusion
- une fois le choix de t^* fait, on doit analyser $C(x,t^*)$ pour extraire une longueur de corrélation $\xi(t^*)$

Expériences dans les liquides moléculaires: Dynamic hole burning (Ediger, Spiess..)



Photoblanchiment polarisé permet de mesurer le temps de réorientation d'un traceur fluorescent dans un liquide

- Photoblanchiment de la plupart des traceurs: ceux qui survivent constituent une population **lente**.
- on étudie comment cette population lente redevient une population **normale**.
- ceci donne accès à un temps d'échange lent/rapide τ_{ex} qui varie entre τ_{α} et $100\tau_{\alpha}$



-Ces méthodes ne donnent **aucune information directe sur la corrélation spatiale**. Le terme d'inhomogénéité utilisé dans les articles est donc ambigu.

-analyse indirecte conduit à des tailles de quelques nanomètres

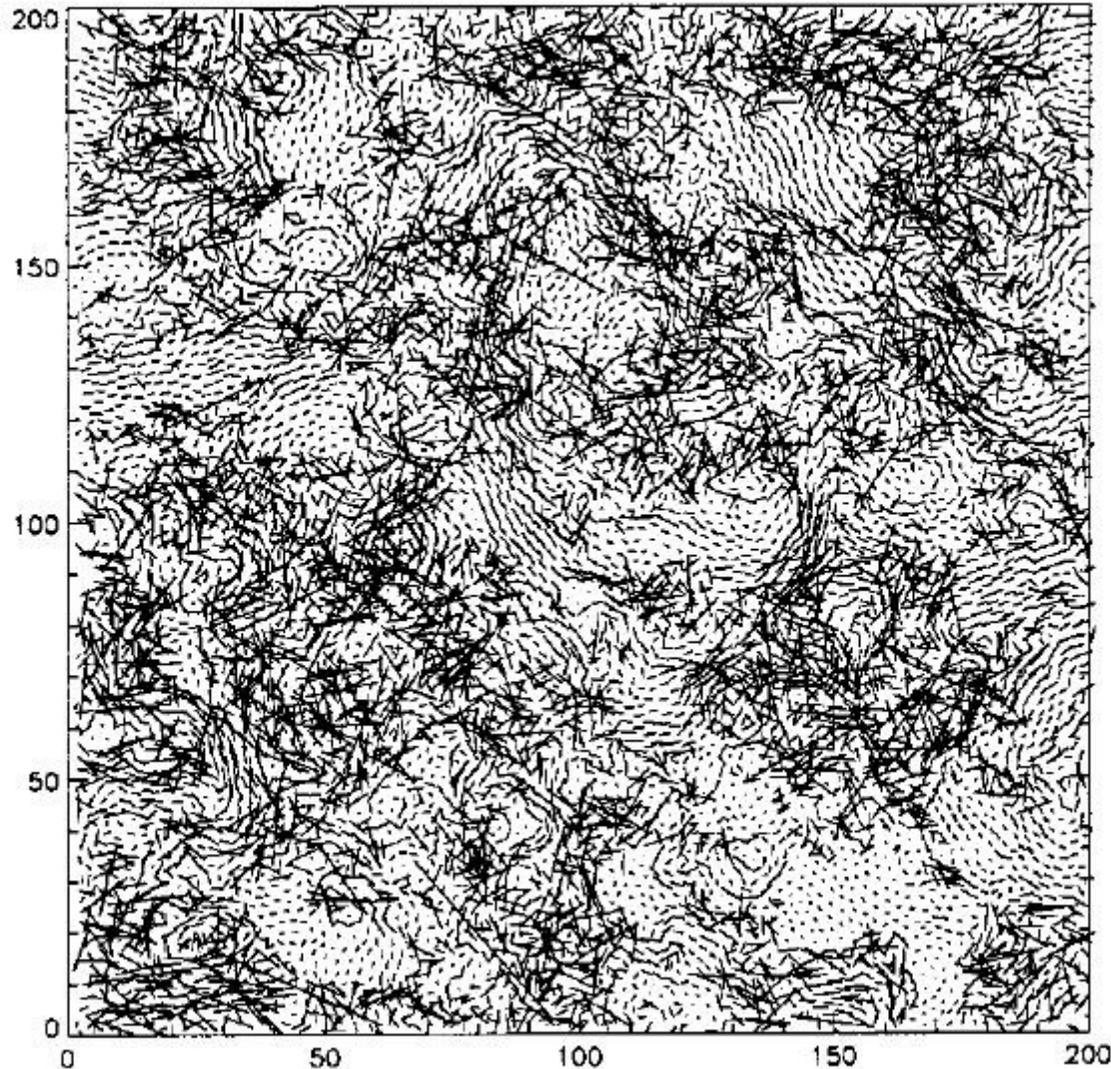
-une mesure plus directe (Spiess, RMN) conduit au même ordre de grandeur.

-la notion de domaines corrélés permet d'expliquer un **découplage translation rotation**;

la rotation mesure $\tau_{\text{rot}} = \langle \tau \rangle$

la diffusion mesure $\tau_{\text{diff}} = 1 / \langle 1/\tau \rangle$

Travaux de simulation



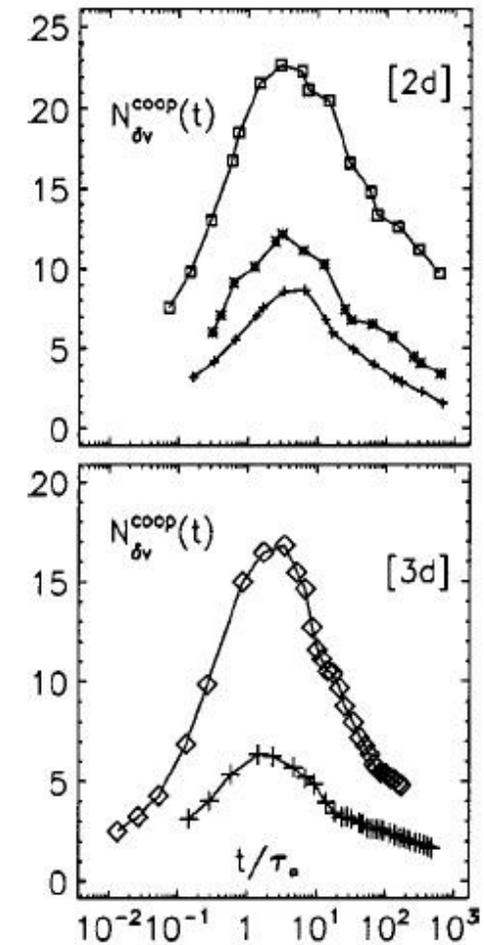
Déplacement des
particules
(disques durs) sur un
temps $50\tau_\alpha$

(Heuer Doliwa, Phys
Rev E)

Définition et analyse d'une 'coopérativité'. X est la valeur absolue du déplacement d'une particule entre 0 et t .

$$N_X^{\text{coop}} \equiv \frac{\text{Var}[\sum X_i]}{\sum \text{Var}[X_i]} = 1 + \frac{\sum_{i \neq j} \langle X_i X_j \rangle}{\sum \langle X_i^2 \rangle}$$

Passe par un maximum à t^*



Conclusion pour les liquides

- Des clusters de 10 à 100 particules sont plus mobiles que la moyenne.
- Ces clusters restent mobiles pendant des temps de l'ordre de τ_α au moins
- la taille des clusters augmente (un peu) quand T décroît.
- le rapport semble τ_{ex} / τ_α augmenter également.

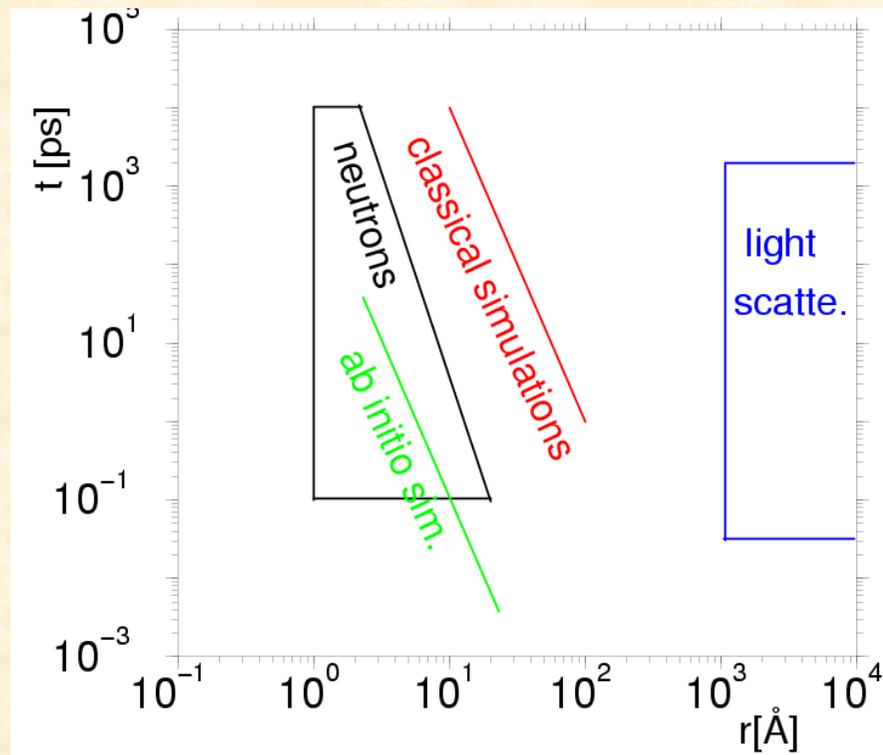
Elément essentiel pour certaines théories ('régions coopératives'), marginal et simple conséquence pour d'autres ..

Peut être important aussi pour les amorphes ?

Simulation numérique de systèmes vitreux

- Dynamique moléculaire: 1000 à 10000 particules, pas de temps 0,1ps à 0,1fs suivant interactions. 10^6 à 10^7 pas de temps, soit 1ns à 1 μ s.
- Dynamique Brownienne: colloïdes. Echelles de temps et de taille 10^3 à 10^4 fois plus grandes
- Monte-Carlo ‘cinétique’ : systèmes sur réseau. Echelles de temps par comparaison avec MD
- Simulation directe de modèles simplifiés (exemple: modèles cinétiques frustrés) – pas d’échelle de temps comparable aux expériences.

Simulations système atomique / Diffusion de rayonnements

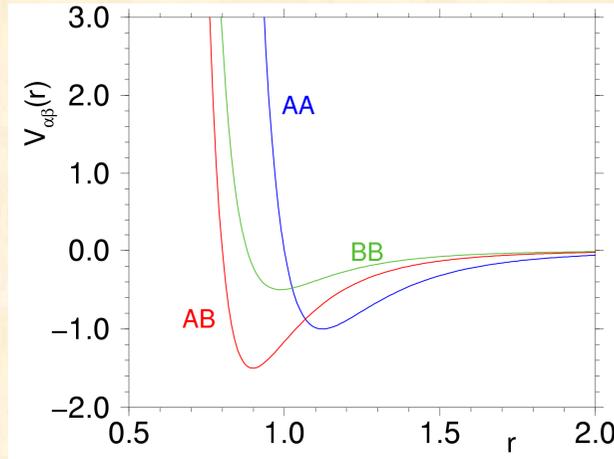


Un modèle “générique” – Lennard-Jones binaire (Kob-Andersen)

Cristallisation à éviter \Rightarrow mélange binaire de particules Lennard-Jones

Type A (80%) and of type B (20%)

(modèle pour $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ proposé par Stillinger et Weber)



$$V_{\alpha\beta} = 4\epsilon_{\alpha\beta} \left\{ \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^6 \right\}$$

paramètres: $\epsilon_{AA} = 1.0$ $\epsilon_{AB} = 1.5$ $\epsilon_{BB} = 0.5$
 $\sigma_{AA} = 1.0$ $\sigma_{AB} = 0.8$ $\sigma_{BB} = 0.85$

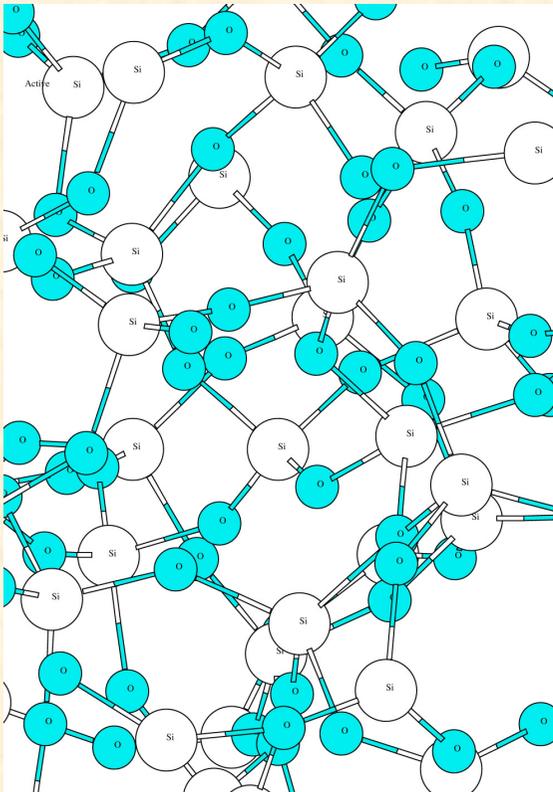
Modèle proposé à une époque où les verres métalliques existaient uniquement sous forme de films minces – Depuis 1993 ‘Bulk metallic glasses’ (BMG, Johnson, Inoue) existent avec des compositions complexes (PdNiCuP)

Un modèle particulier pour la silice

- **Potentiel proposé par van Beest, Kramer, and van Santen (BKS)**
(PRL (1990))

$$\phi_{\alpha\beta}(r) = \frac{q_{\alpha}q_{\beta}e^2}{r} + A_{\alpha\beta} \exp(-B_{\alpha\beta}r) - \frac{C_{\alpha\beta}}{r^6} \quad \alpha, \beta \in [\text{Si}, \text{O}]$$

‘Réseau’ tétraédrique dans
le liquide et le verre



Comparaison expérience/théorie

La structure est reproduite de manière réaliste. La dynamique semble raisonnable (Kob, Horbach)

