

LP350 Etats de la matière

Verres et transition vitreuse

Guillaume Ferlat

20 décembre 2017

Repères bibliographiques (pour approfondir) :

- A. Cavagna, « *Supercooled liquids for pedestrians* », *Physics Reports*, **476**, 51-124 (2009)
- L. Berthier, G. Biroli, « *Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials* », *Review of Modern Physics*, **83**, 587-645 (2011)
- G. Tarjus, « *An overview of the theories of the glass transition* », (in *Dynamical Heterogeneities in Glasses*, L. Berthier et al. Eds., Oxford University Press, 2011); ArXiv:1010.2938

Remerciements : G. Tarjus (LPTMC), L. Cormier (IMPMP), V. Dupuis (PHENIX)

Plan

- Généralités
- Structure
- Cinétique / Dynamique
- Thermodynamique
- Pour aller plus loin

Généralités

Brève histoire du verre

Verres naturels



Pointes de flèches en obsidienne



Verres volcaniques lunaires
(3,5 millions d'années)



Verres d'impact
(météorite)

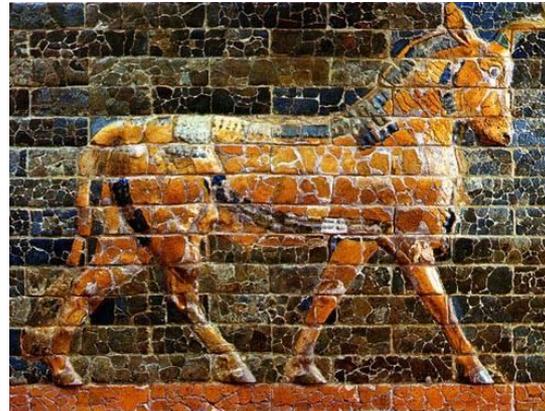
- Le verre est un matériau dur et fragile (cassant) utilisé depuis très longtemps par l'homme (préhistoire).

Brève histoire du verre

Verres synthétiques



Perles en verre coloré
(Mésopotamie, 3000 av. JC)



émail (porte d'Ishtar,
Babylone, -575 av. JC)

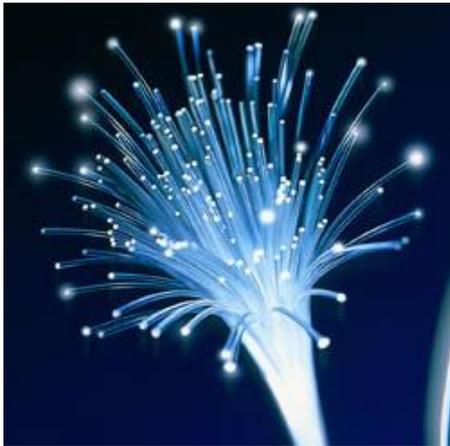


Vitraux

- La maîtrise de la fabrication du verre remonte aux Egyptiens : mélange de sable et de natron (carbonate de sodium naturel) chauffé.
- La technique du verre soufflé et coulé date de l'époque romaine (fenêtres Pompéi).
- A partir du XV^{ème} siècle, développement des verreries vénitiennes (Murano).

Brève histoire du verre

Aujourd'hui ...



Fibres optiques



Verres de stockage
(déchets nucléaires)



Objets quotidiens



- **Applications** : en optique pour sa transparence dans le visible et ses propriétés réfringentes, en chimie pour sa faible réactivité (sauf avec l'acide fluorhydrique : HF), ...

Matériaux vitreux (au sens *strict*)

Verres formés par refroidissement du liquide

Cela inclut :

- ✓ la silice et les verres inorganiques, les mélanges ioniques, les verres organiques moléculaires (à liaisons hydrogène, van der Waals) ...
- ✓ les polymères (plastiques)
- ✓ les verres métalliques

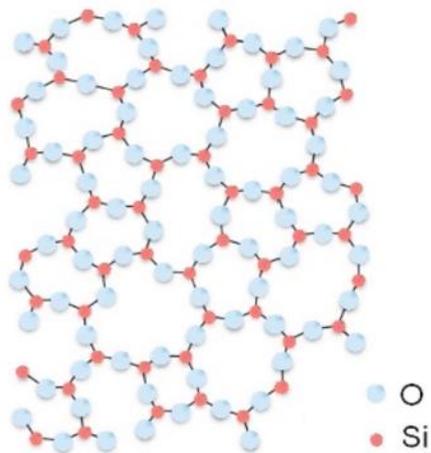
Matériaux amorphes (ou vitreux au sens large)

“Verre” : système bloqué/gelé dans un état **désordonné**,
en général hors d'équilibre

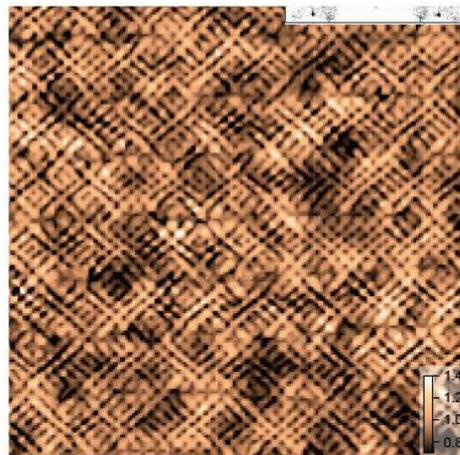
Cela inclut, entre autres:

- ✓ les “verres durs” (verres d'oxydes, verres métalliques, etc...).
- ✓ les “verres mous” : suspensions colloïdales, mousses, émulsions, milieux granulaires
- ✓ autres exemples : verres de spins, protéines ...

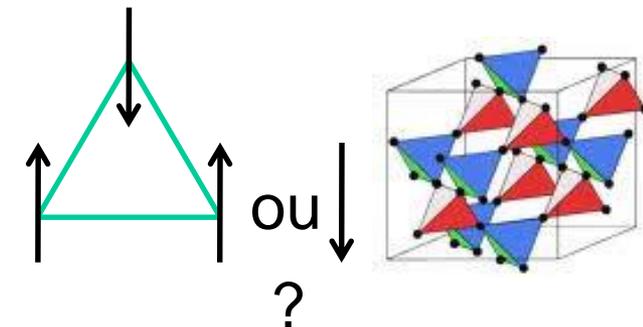
Matériaux amorphes (ou vitreux au sens large)



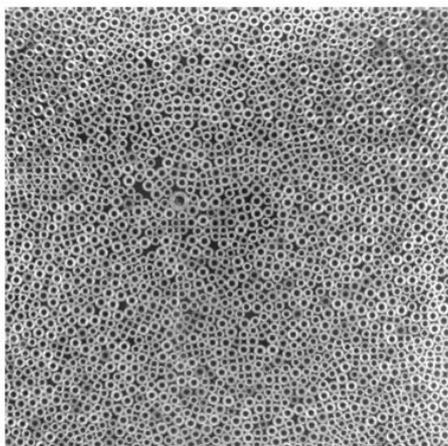
structure schématique
de la silice SiO_2



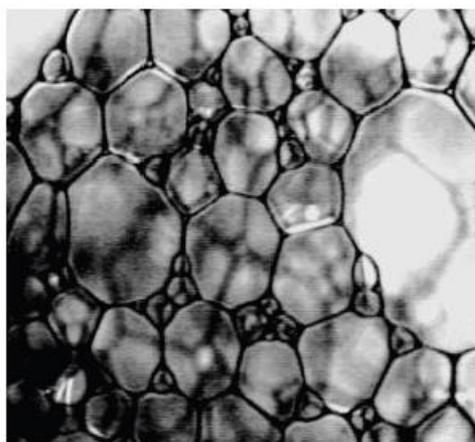
verre électronique dans des cuprates
sous-dopés (Kohsaka et al., Science 2009)



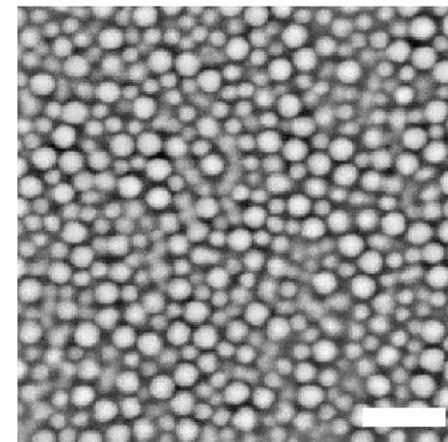
Verre de spin : pyrochlore



matériau granulaire
(Candelier et al., 2009)



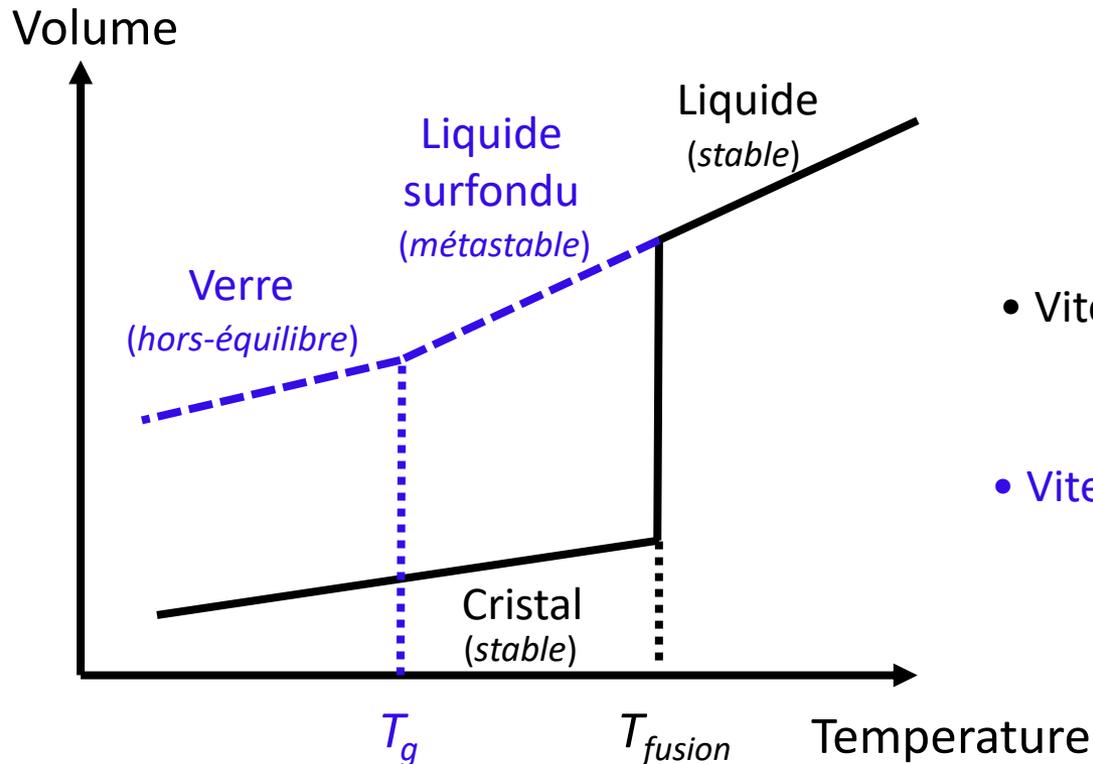
mousse



verre colloïdal
(Weeks et al., 2009)

Cristallisation *versus* vitrification

- Si on refroidit **rapidement** un liquide en dessous de T_{fusion} , la nucléation n'a pas le temps de se produire et on obtient un liquide surfondu (état **métastable**) puis un verre (état **hors équilibre**) en dessous de T_g , température de transition vitreuse.

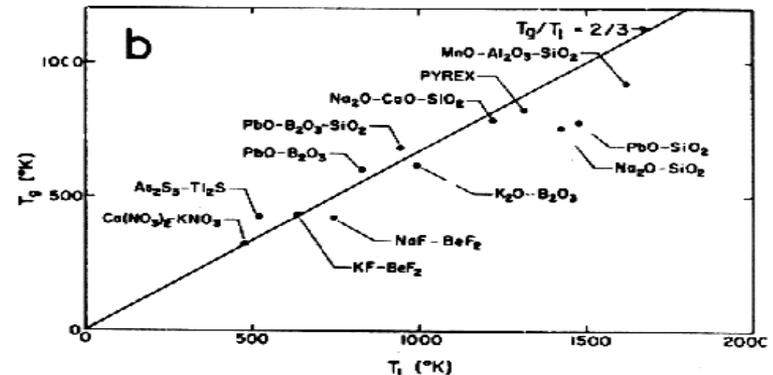
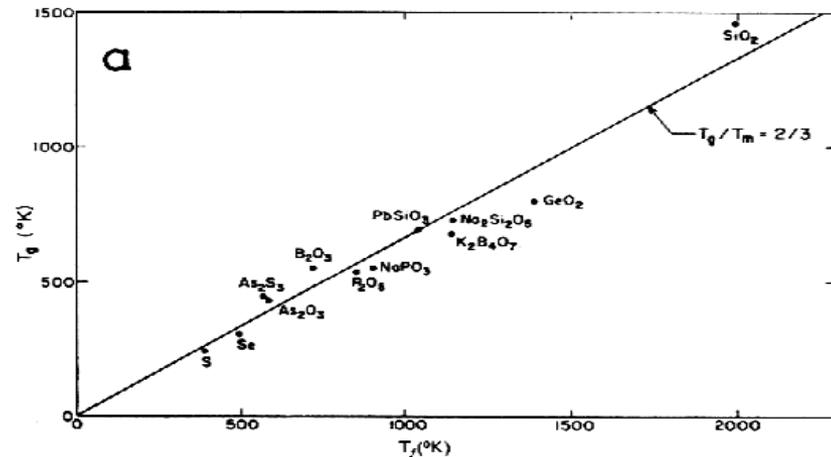


- Vitesse de refroidissement **faible** :
→ **cristallisation**
- Vitesse de refroidissement **élevée** :
→ **vitrification**

Exemples de verres

Système	Liaisons	T_{fusion} (K)	T_g (K)
SiO_2	covalentes	1996	1473
GeO_2	covalentes	1386	900
B_2O_3	covalentes	723	521
BeF_2	ioniques	1076	580
ZnCl_2	ioniques	591	375
$\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$	métalliques	723	521
$\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$	métalliques	804	572
Se	polymériques	491	303
polypropylène	polymériques	449	259
polyéthylène	polymériques	483	163
glycérol	van der Waals	291	178
éthanol	van der Waals	156	93
eau	liaisons H	273	140

$$T_g / T_{\text{fusion}} \sim 2/3$$

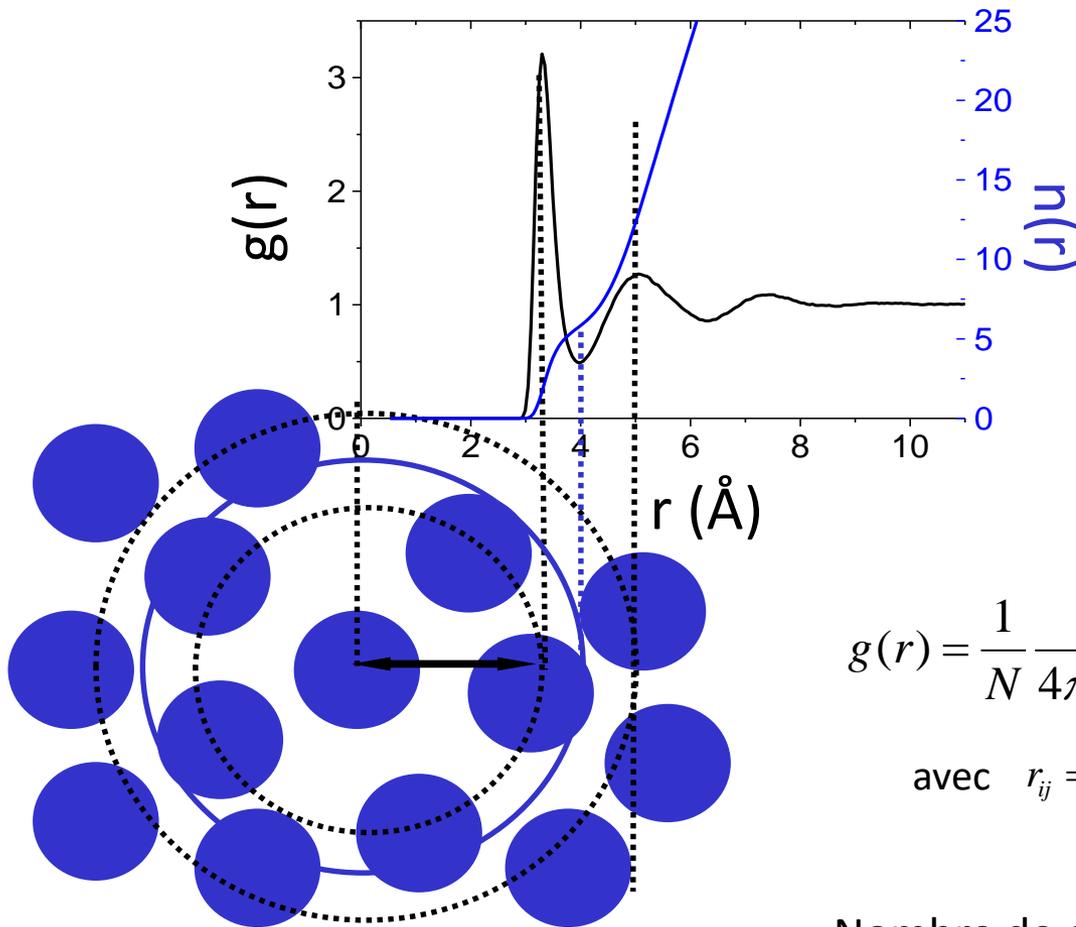


- *A priori*, tout système est susceptible de vitrifier si la vitesse de refroidissement (**vitesse de trempe**) est suffisamment rapide. Il existe des représentants vitreux de toutes les « familles » de liaisons (covalentes, métalliques, van der Waals, ...).

Structure

Structure

Rappel : fonction de distribution radiale



$$g(r) = \frac{1}{N} \frac{1}{4\pi r^2 \rho} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle$$

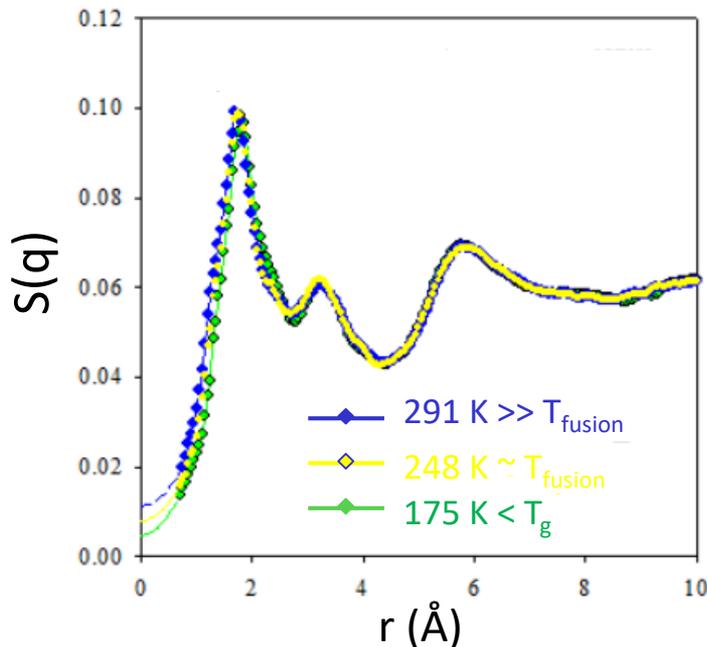
$$\text{avec } r_{ij} = \|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i\|$$

$$\text{Nombre de coordination: } n(R) = \int_0^R 4\pi r^2 \rho g(r) dr$$

(Facteur de) structure

- Malgré le ralentissement spectaculaire de la dynamique à l'approche de la transition vitreuse, le passage de l'état liquide à l'état vitreux ne s'accompagne pas d'un changement marqué (ou évident) de la structure microscopique.

$$\text{Facteur de structure: } S(q) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \rangle \quad \text{avec} \quad \rho_{\mathbf{q}} = \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}$$
$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_k \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)} \right\rangle = \int_0^\infty g(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3 \mathbf{r}$$



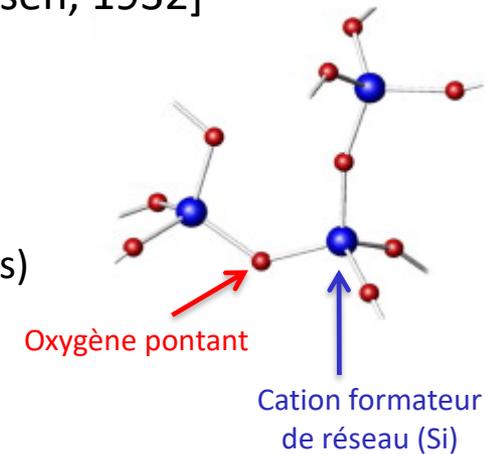
Facteur de structure statique du liquide m-toluidine à différentes températures : de juste au-dessus de T_{fusion} à juste au-dessous de T_g (C. Alba-Simionesco *et al.*)

- Du point de vue structural, le verre apparaît donc comme un *liquide gelé*.

Structure : exemple des verres formateurs de réseau

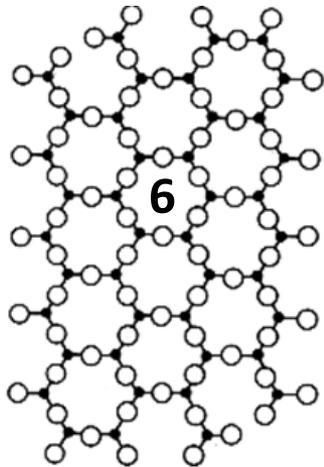
Pour les oxydes (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_5) : [Règles de Zachariasen, 1932]

- Les oxygènes qui entourent un cation forment un **polyèdre** qui ne comporte qu'un petit nombre de sommets (3 : triangle ou 4 : tétraèdre)
- Aucun oxygène ne peut être lié à plus de deux cations
- les polyèdres ont en commun des sommets (mais pas d'arêtes ou de faces)

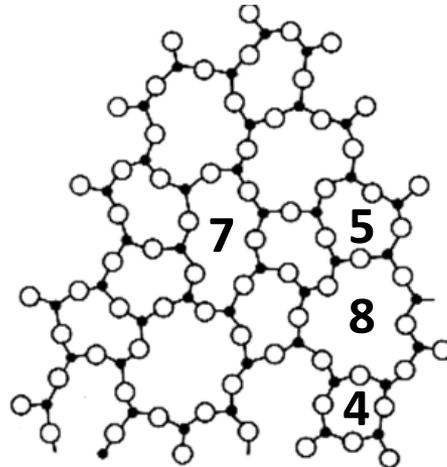


Exemple : réseau A_2O_3

cristal



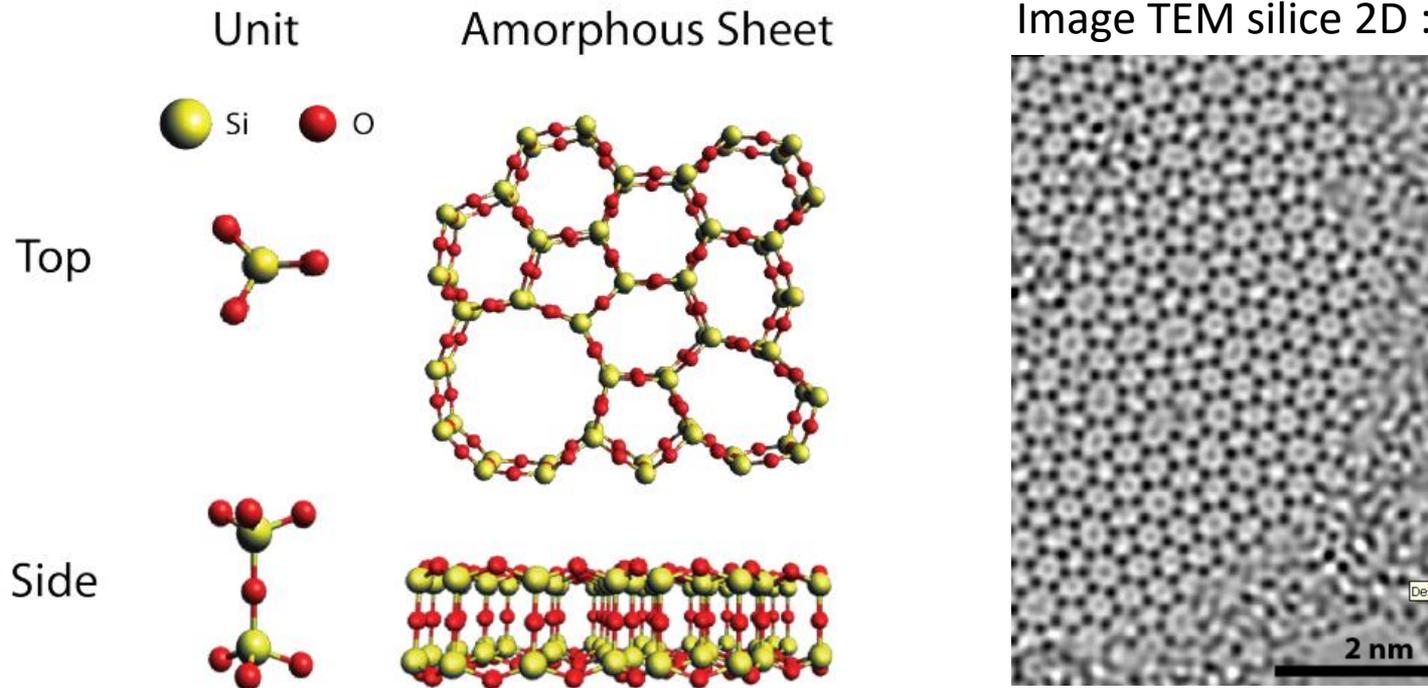
verre



Le verre s'apparente en général à une version désordonnée (ou défectueuse) du cristal sous-jacent (lorsqu'il existe) : défauts de coordinance, d'empilement, désordre angulaire, ...

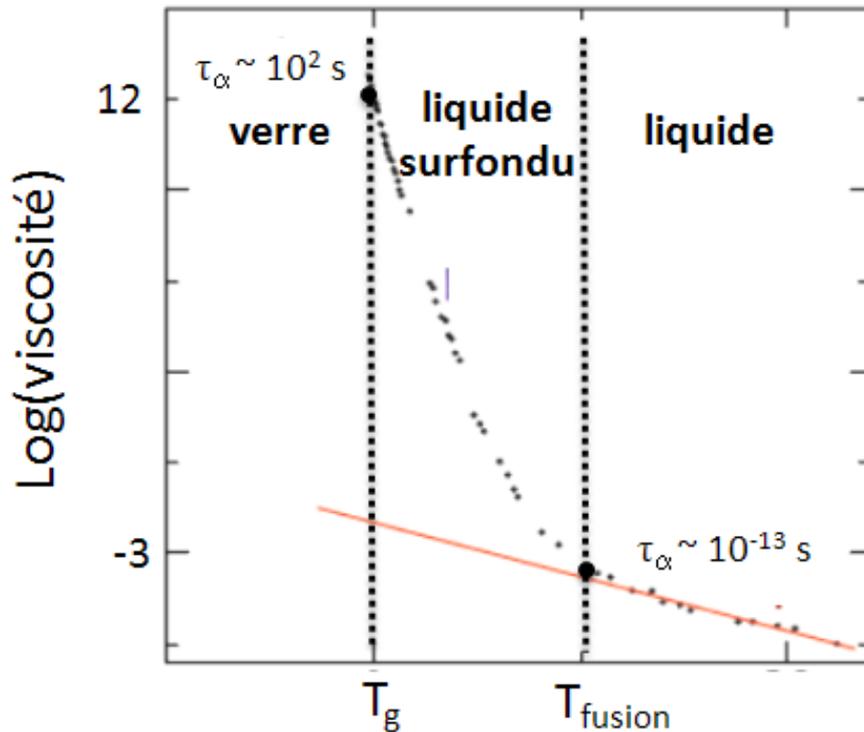
Structure : exemple des verres formateurs de réseau

Silice 2D (dépôt d'une bicouche sur graphène) : Science **342**, 224 (2013)



Cinétique

Aspects cinétiques



Ralentissement spectaculaire (15 ordres de grandeur) de la dynamique entre T_{fusion} et T_g

Phénomène « universel » et plus important que celui anticipé par l'extrapolation du comportement du liquide

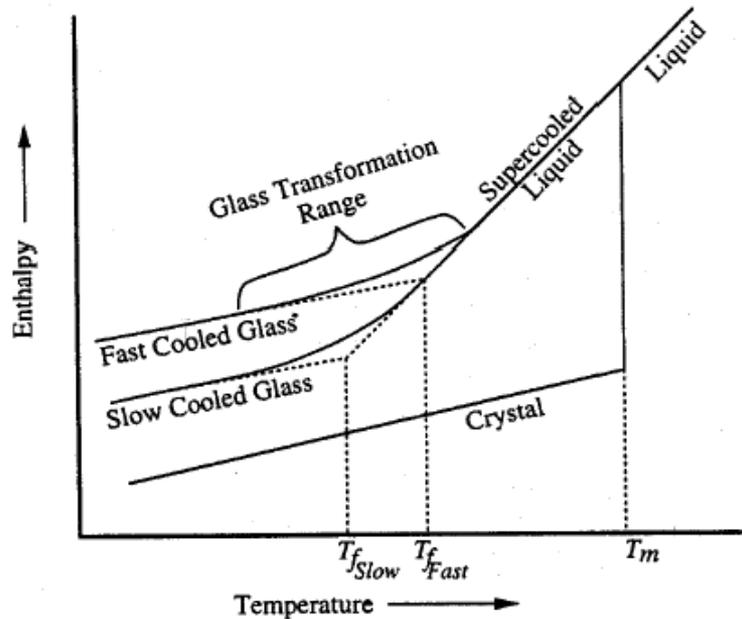
Viscosité $\eta \sim$ temps de relaxation τ_α

- A l'approche de la transition vitreuse, le temps de relaxation du système τ_α augmente drastiquement et finalement $\tau_\alpha > t_{exp}$ pour $T \sim T_g$
- Séparation des échelles de temps caractéristiques : $\tau_{microscopique} \ll t_{exp} \ll \tau_\alpha$

Le système est **hors-équilibre** sur l'échelle de temps des expériences.

Rq. : on définit souvent T_g (de façon arbitraire mais commode expérimentalement) comme la température pour laquelle $\eta = 10^{12}$ Pa.s.

Domaine de transition et température fictive

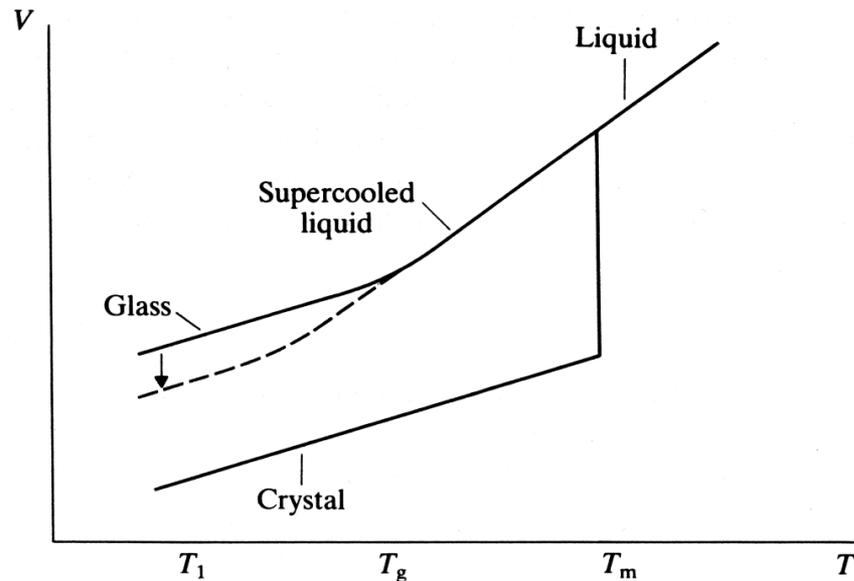


- T_g n'est pas une température thermodynamique. Les propriétés du verre dépendent de son histoire thermique : on parle de **température fictive** qui caractérise l'état de configuration (degré d'ordre) du liquide au moment du figeage.

- Plus le refroidissement est rapide, plus $T_{fictive}$ est élevée. Pour un même verre, elle peut varier de plusieurs dizaines de degrés : on parle de **domaine de transition**.

Rq. : $T_{fictive}$ dépend non seulement de la vitesse de trempe mais aussi (assez faiblement) de la quantité mesurée.

Relaxation et vieillissement



- Dans le domaine de transition, les propriétés du verre évoluent au cours du temps : on parle de **relaxation** ou de **vieillessement**.

- On peut également « relaxer » le verre par un traitement isotherme : il acquiert la structure d'un verre de plus basse T_g . **Principe de superposition temps-température**

Verre \sim un liquide gelé hors-équilibre

N.B. : le verre **n'est pas** un système **ergodique**

Annexe : Ergodicité (Cf. Phys. Stat.)

- **Valeur moyenne d'une observable**

- Chaque état microscopique i a une probabilité P_i au sein de l'ensemble statistique considéré.

- La mesure d'une propriété A correspond à la moyenne des valeurs A_i sur les états microscopiques i , pondérée par la probabilité P_i :

$$\langle A \rangle = \sum_i P_i A_i$$

moyenne
d'*ensemble*

- **Principe ergodique** : $\langle A \rangle = \bar{A}$ avec $\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(r^N(t), p^N(t))$

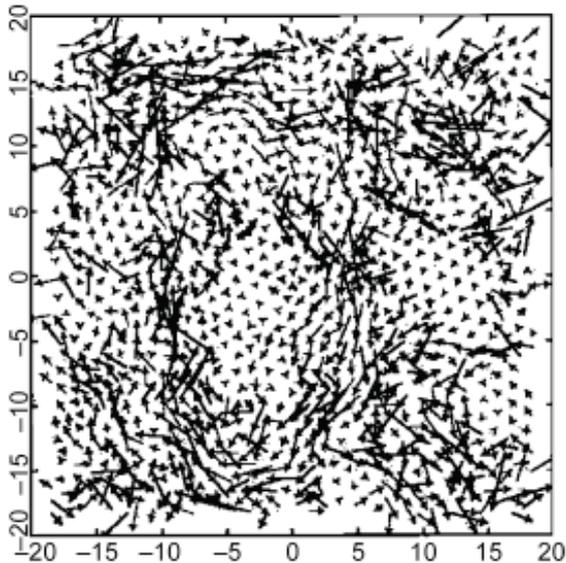
Une moyenne d'ensemble est équivalente à une moyenne temporelle

Le liquide (même surfondu donc métastable) est ergodique.

Le verre est **non-ergodique** : il existe une dépendance des résultats de mesure vis-à-vis du temps (ou de l'échantillon considéré).

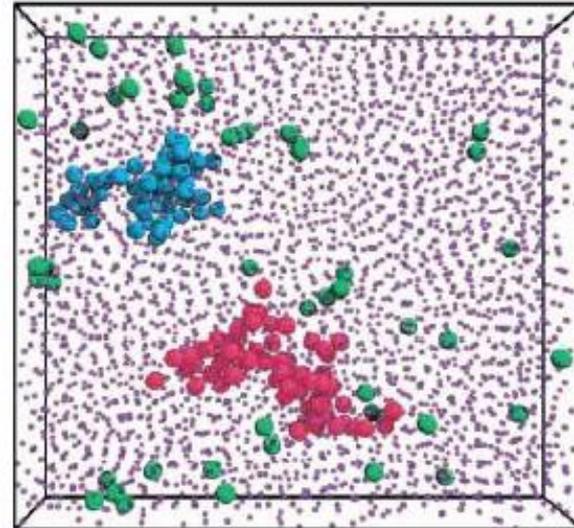
Hétérogénéités dynamiques

Simulations numériques



Déplacements de particules dans une simulation MD d'un liquide binaire 2D de sphères molles (pendant $\sim 10 \tau_\alpha$) (Hurley-Harrowell, 1995)

Expériences sur des colloïdes



Visualisation 3D (microscopie confocale) d'une suspension colloïdale concentrée près de la transition vitreuse. Sphères larges : particules rapides (0.5 diam. pendant τ_α) (Weeks *et al.*, 2000)

- A l'approche de la transition vitreuse, apparition de régions de mobilité élevée et faible sur des temps de plus en plus longs (dynamique **intermittente** dans le temps et **hétérogène** dans l'espace)

Thermodynamique

Annexe : Capacité calorifique (Cf. Phys. Stat.)

L'énergie apportée sous forme de chaleur à un système se répartie sous forme d'énergie cinétique de translation et d'agitation interne.

Pour une variation de température donnée, la capacité calorifique rend compte des variations de l'énergie du système.

Principe d'équipartition de l'énergie : pour tout corps à l'équilibre, l'énergie se répartie uniformément entre tous les degrés de liberté accessibles (translation et mouvements internes).

Cas du gaz parfait (3 degrés de translation) : $\overline{E_c} = \frac{3}{2} kT$

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{3}{2} R$$

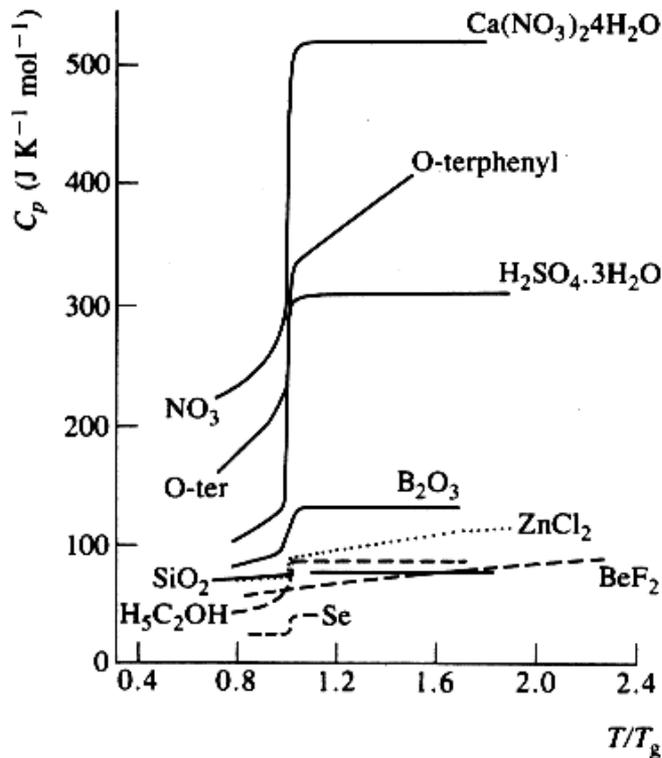
Cas de l'azote, gaz diatomique (3 degrés de translation + 2 degrés de rotation) : $C_V^{diat} = \frac{5}{2} R$

La capacité calorifique est donc une mesure du nombre de degrés de liberté pouvant stocker de l'énergie. Ainsi, une augmentation de la capacité calorifique avec la température pour un corps donné traduit une activation de certains degrés de liberté.

Rq. : $C_p - C_V = \frac{\alpha^2 VT}{\kappa}$ donc $C_p > C_V$. En pratique, $C_p \sim C_V$

Désordre configurationnel

- A l'approche de T_g , le système se « fige ». Les degrés de liberté de translation ne peuvent plus contribuer à la capacité calorifique : chute de C_p



$$C_p = C_p^{vib} + C_p^{conf}$$

Or C_p^{vib} varie peu de part et d'autre de T_g

$$\rightarrow C_p^{conf} = C_{p\text{liq}} - C_{p\text{verre}}(T_g)$$

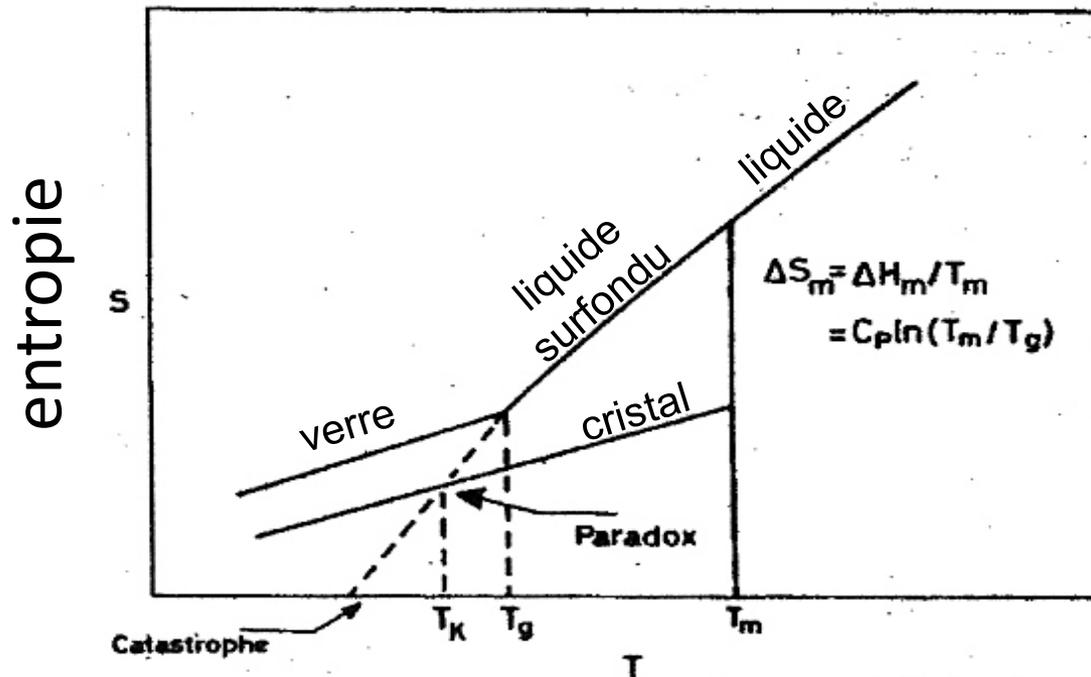
$$C_p^{conf} = \left(\frac{\partial H^{conf}}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S^{conf}}{\partial T} \right)_P$$

$$H^{conf}(T) = H^{conf}(T_g) + \int_{T_g}^T C_p^{conf} dT'$$

$$S^{conf}(T) = S^{conf}(T_g) + \int_{T_g}^T \frac{C_p^{conf}}{T'} dT'$$

- La variation de C_p (liquide-verre) reflète celle du **désordre configurationnel** à la transition liquide-verre. Cette variation est plus importante lorsque les liaisons sont non-directionnelles.

Paradoxe de Kauzmann (1948)



- Par extrapolation de l'entropie du liquide surfondu, on arriverait à une température T_K en-dessous de laquelle $S_{\text{liquide}} < S_{\text{cristal}}$ (paradoxe de Kauzmann ou crise entropique). Or cela semble impossible. On doit donc envisager l'existence d'une transition entre T_g et T_K .

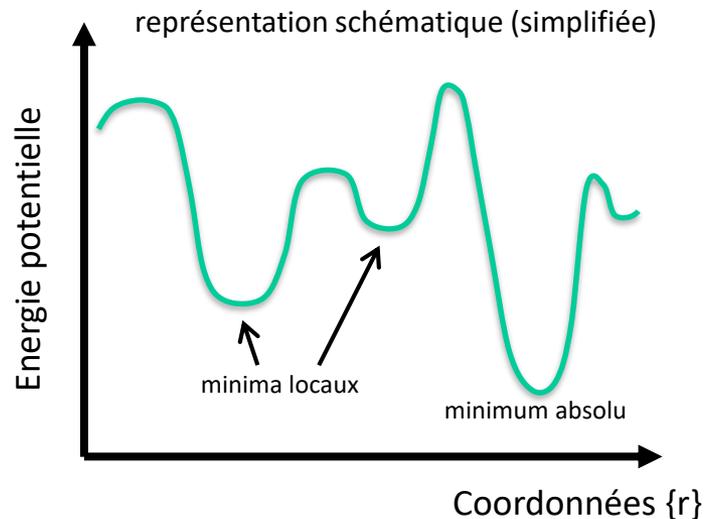
➔ argument invoqué en faveur de l'idée que la transition vitreuse n'est pas seulement un effet dynamique et qu'il existe une vraie transition de phase sous-jacente.

- Possibilité d'existence d'un verre *idéal* ($S=0$)?

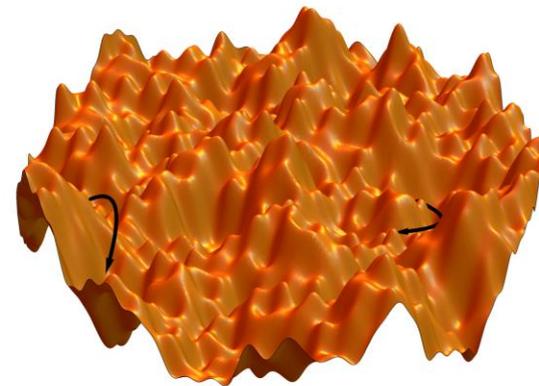
Paysage énergétique

Paysage énergétique : représentation $E(\{r\})$ de l'énergie potentielle du système de N particules dans l'espace des $3N$ coordonnées.

$\{r\}$: ensemble des 'positions' de toutes les unités individuelles qui forment le système à N -corps, c'est un paramètre multidimensionnel qui spécifie complètement un micro-état.



représentation (plus réaliste) d'un PE « rugueux » (verre)
(crédit : C. Cammarota)



La surface d'énergie potentielle $E(\{r\})$ est en général caractérisée par un grand nombre de minima de différentes profondeurs, séparées par des barrières de différentes hauteurs.

Un système ergodique explore tous les états compatibles avec les conditions imposées (température T).

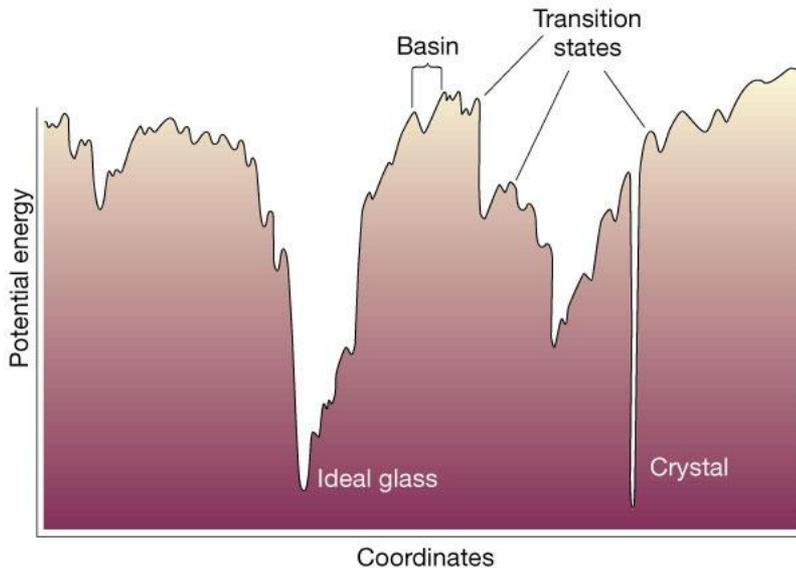
A haute température, le système visite rapidement toutes les configurations.

A basse température, la probabilité de franchir les barrières ($e^{-\Delta E/kT}$) diminue, le système visite plus longtemps les minima de basse énergie.

Paysage énergétique (Goldstein 1969)

A basse température, le système est restreint aux minima les plus profonds qui sont moins nombreux (d'où une plus faible valeur de l'entropie configurationnelle).

Lors d'un refroidissement, si le temps d'équilibration est court (c.a.d. inférieur au temps de relaxation du système pour se réarranger \sim temps de saut d'un bassin à un autre), le système peut se « gripper » dans un minimum local (état d'équilibre métastable).



Conséquence : une dynamique déterministe microscopiquement peut conduire à plusieurs états possibles d'arrêts.
La « rugosité » du PE induit la possibilité de **non-ergodicité** (obtention de macro-états non-équivalents et dépendant des états microscopiques de départ).

Transition vitreuse : **piégeage** du système dans l'un des minima profonds.

L'histoire thermique du système peut donc impacter l'état final (métallurgie, transition vitreuse, ...).

Pour aller plus loin

- Notions plus avancées (relaxation α/β , classification fort/fragile)
- Autres systèmes désordonnés (colloïdes, milieux granulaires, ...)
- La transition vitreuse est-elle une transition de phase?
- (Quelques) modèles théoriques

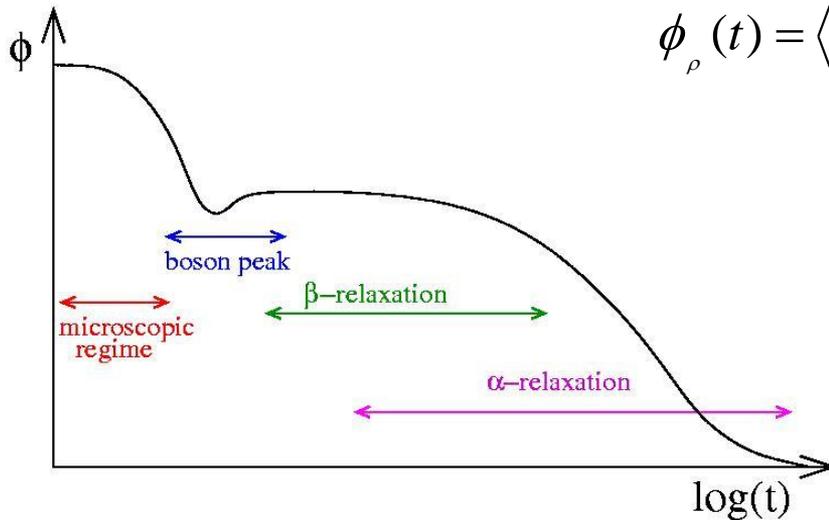
Corrélations dynamiques

- Soient $A(t)$ et $B(t)$ des observables dépendantes du temps (densité en un point, moment dipolaire, ...).
On s'intéresse aux corrélations temporelles :

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

Exemple : $A = B = \rho_r(t)$ (densité en un point r)

$$\phi_\rho(t) = \langle \rho(t)\rho(0) \rangle$$



- Cette quantité donne accès à la dynamique microscopique.

Corrélations dynamiques

- On peut ainsi définir la fonction de corrélation (position-temps) :

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(0)) \right\rangle$$

- Dans l'espace réciproque, la transformée de Fourier de ces fonctions de corrélation permet de définir la **fonction intermédiaire de diffusion** :

$$F(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_k \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_j(0))} \right\rangle = \int_0^\infty G(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$$

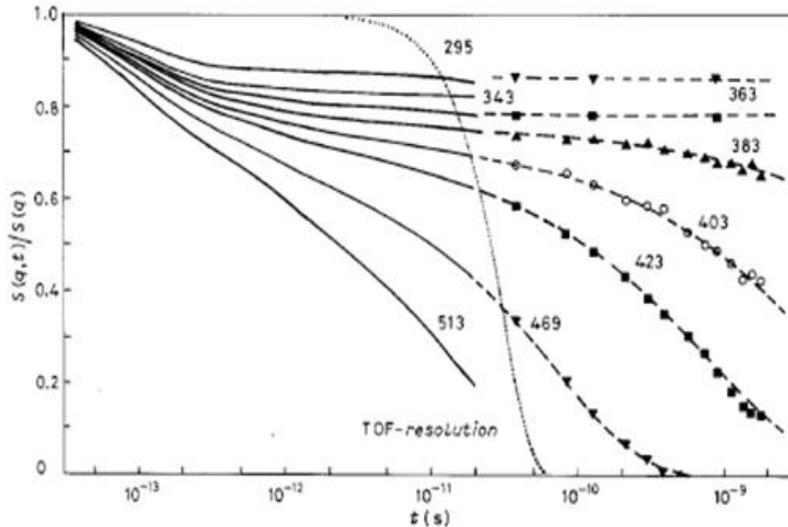
- En prenant la transformée de Fourier temporelle, on définit le **facteur de structure dynamique** :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty G(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} d^3\mathbf{r} dt$$

qui est proportionnel à la section efficace de diffusion [intensité diffusée par unité d'énergie et d'angle solide $I(\mathbf{q}, \omega)$].

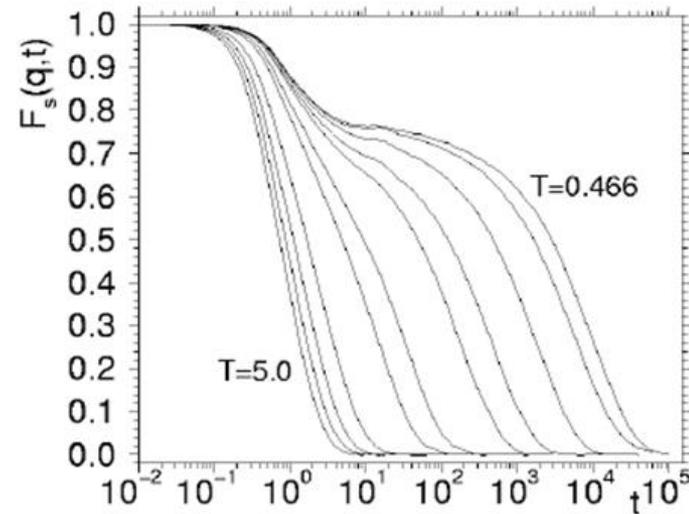
Facteur de structure dynamique

Expériences (diffusion de neutrons)



Dépendance temporelle du facteur de structure dynamique (normalisé) $S(Q,t)/S(Q)$ pour le liquide KCN à différentes températures. (Knaak *et al.*, 1988)

Simulations numériques

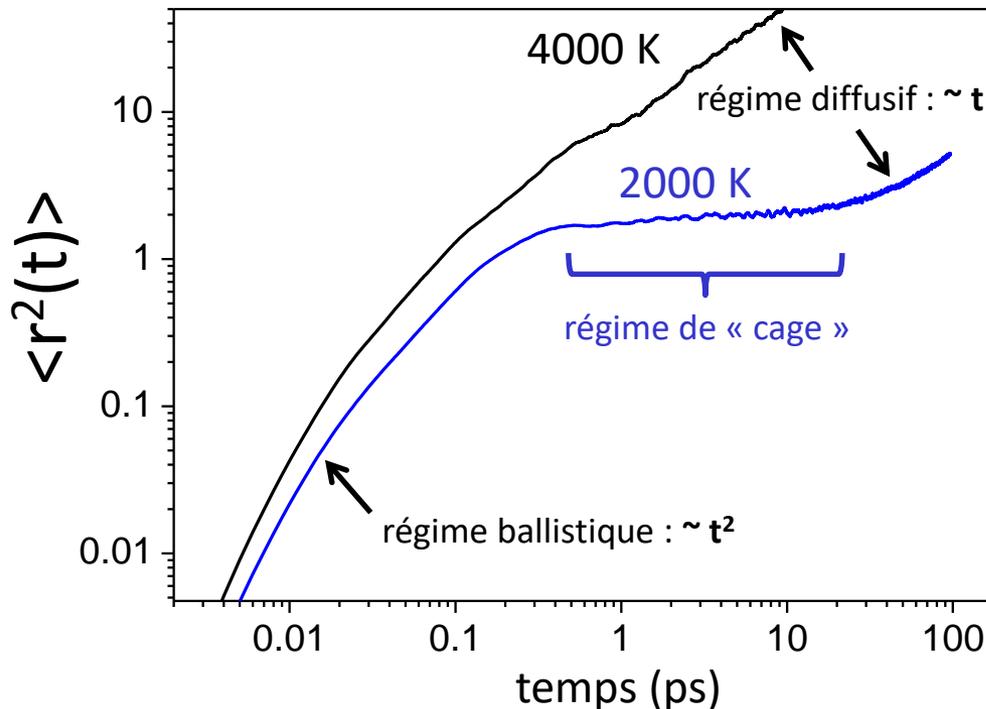


Dépendance temporelle de la fonction intermédiaire d'auto-diffusion $F_s(Q,t)$ pour un liquide binaire de Lennard-Jones. (Kob-Andersen, 1995)

- A haute température, la fonction intermédiaire de diffusion $F(\mathbf{q},t)$ présente une simple décroissance exponentielle $\sim \exp(-t/\tau_R)$.
- A l'approche de la transition vitreuse, $F(\mathbf{q},t)$ montre une **relaxation en deux temps** : une relaxation rapide β et une relaxation lente α , dite structurale.
 - > on invoque souvent l'image de particules piégées dans une cage de voisins.

Déplacement quadratique moyen

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \left\| \vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0) \right\|^2 \right\rangle$$



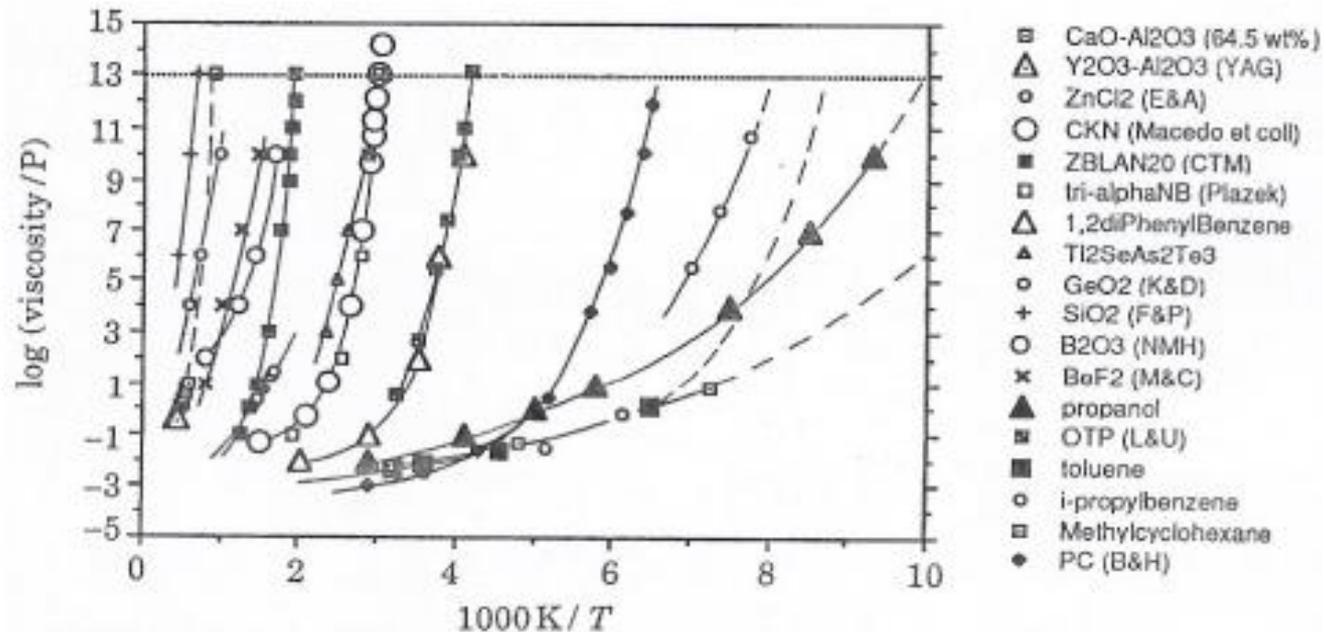
coefficient de diffusion
(régime diffusif)

$$D = \frac{1}{6t} \langle r^2(t) \rangle$$

Déplacement quadratique moyen (de l'oxygène) pour le liquide B_2O_3 à différentes températures (simulations de dynamique moléculaire *ab-initio*)

- A l'approche de la transition vitreuse, un ***régime de cage*** de plus en plus long apparaît.
- relaxation α : temps nécessaire pour sortir de la cage (= restauration de l'ergodicité)
- relaxation β : temps de vibration des particules dans leur cage de voisins
- hauteur du plateau \sim (taille)² de la cage

Ralentissement de la dynamique



Log(Viscosité) en fonction de $1/T$ (Angell, Science 1985)

- Viscosité = “fonction de réponse vis-à-vis d’une perturbation thermique”.
- Ce phénomène (augmentation de 15 ordres de grandeur du temps de relaxation) se vérifie dans d’autres fonctions de réponse (mécanique, électrique).
- **Ce phénomène est-il dû à un comportement coopératif ?**

Origine du ralentissement

- « Non-coopératif »

Modèle de type Arrhénius : écoulement assimilé à une série de sauts successifs, rendus possibles si énergie suffisante pour atteindre une nouvelle position d'équilibre.

$$\omega = \omega_0 \exp[-\Delta E/kT]$$

ω : fréquence de saut dans un processus activé thermiquement

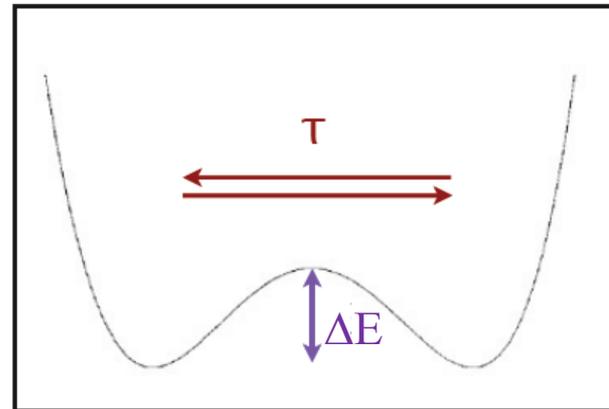
ΔE : énergie d'activation

k : constante de Boltzmann

$$1/\omega \sim \tau \sim \eta$$

➔ $\eta = \eta_0 \exp[\Delta E/kT]$

➔ Loi d'Arrhenius : $\log \eta = A + B/T$



- « Coopératif »

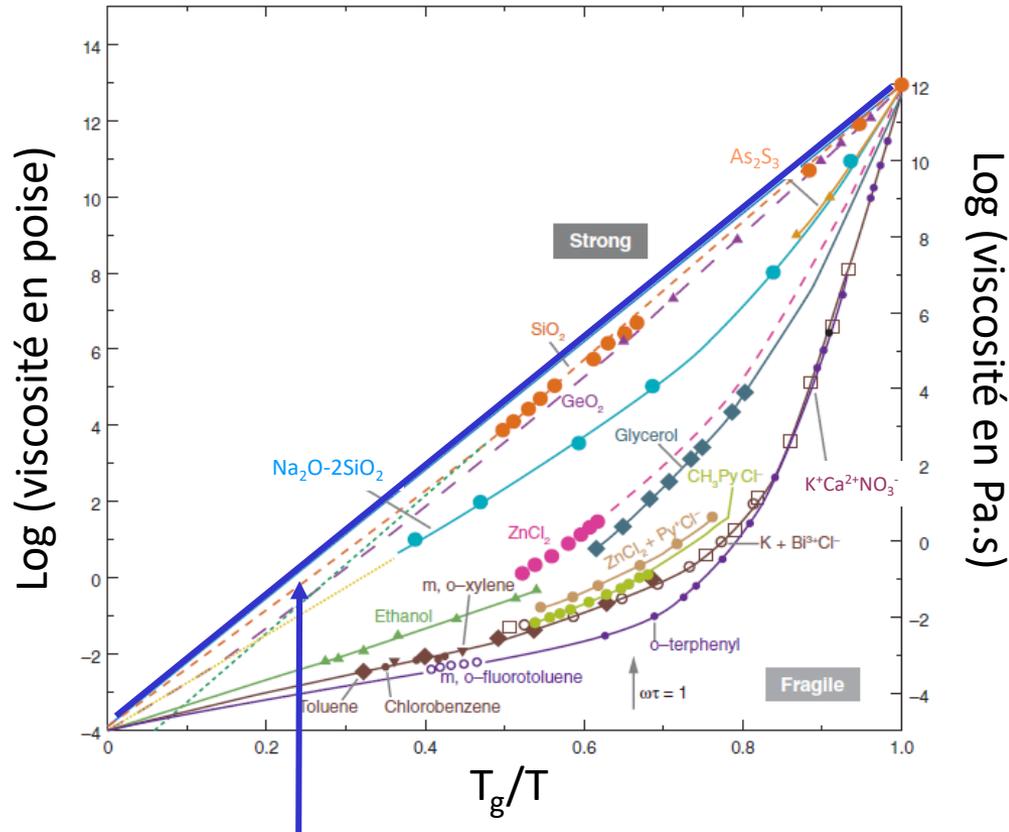
Ralentissement critique de la relaxation (à l'approche d'un point critique)

- Longueur de corrélation divergente : $\xi \sim |T - T_c|^{-\nu}$

- Temps de relaxation divergent : $\tau \sim \xi^z \sim |T - T_c|^{-z\nu}$

Ralentissement de la dynamique

Diagramme d'Angell (1985)



Fragilité :

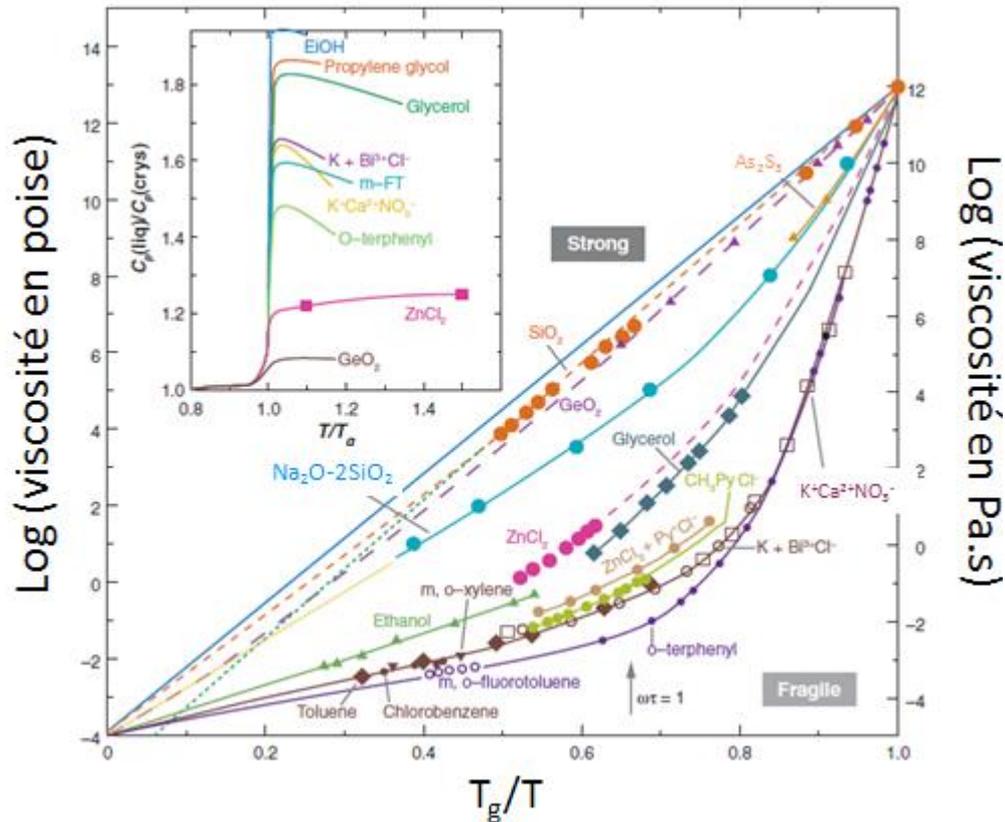
$$m \equiv \left. \frac{d \log_{10} \eta}{d(T_g / T)} \right|_{T=T_g}$$

$\eta(T) = \eta_0 \exp[\Delta E/kT]$ (comportement d'Arrhenius) : liquides dits **forts** (SiO₂, GeO₂, B₂O₃)

Pour tous les autres, dépendance **non-Arrhenienne** de la viscosité : liquides **fragiles**

Loi (empirique) de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) : $\eta(T) = \eta_0 \exp[\Delta E/k(T-T_0)] \iff \log \eta = A + B/(T-T_0)$
 Selon cet ajustement, présence d'une singularité en T_0 (transition de phase dynamique). Est-elle réelle?

Ralentissement de la dynamique



- Systèmes dits **forts** : liaisons très fortes et directionnelles (iono-covalentes) : faible variation de l'ordre à moyenne distance entre le liquide et le solide (ou sous l'effet d'une perturbation)
 - Systèmes dits **fragiles** : liaisons faibles (hydrogènes, van der Waals) : importante variation de l'ordre à moyenne distance entre le liquide et le solide (ou sous l'effet d'une perturbation)
 - Comportement intermédiaire pour certains systèmes (liquides ioniques : ZnCl_2 , ou partiellement dépolymérisés : $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$)
- NB: un système dit *fort* peut devenir *faible* sous certaines conditions (haute pression)

Résumé :

quelques propriétés des liquides vitrifiants

- 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
- "anomalies" thermodynamiques liées à la "transition" vitreuse (Kauzmann)
- dans le verre, anomalies à basse température de la capacité calorifique et de la conductivité thermique (non discutées ici)

Autres systèmes désordonnés

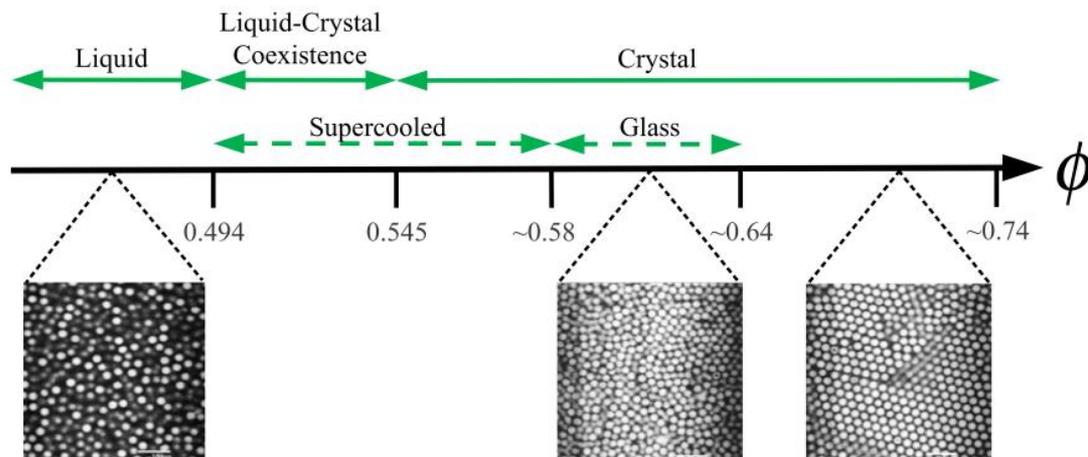
Colloïdes

Les colloïdes sont des dispersions ou suspensions de particules dans un liquide hôte qui peuvent aussi présenter des comportements vitreux.

Ces systèmes sont dits **athermique** : la “transition vitreuse” est induite par une augmentation de la fraction volumique Φ en particules.

On parle de **transition d’encombrement** (jamming).

Modèle d'étude : le système de sphères dures



Autres systèmes désordonnés

Milieus granulaires

Les systèmes de grains adoptent des configurations désordonnées qui dépendent de leur histoire (préparation). Ces configurations sont en général bloquées.

Lorsque soumis à des vibrations, les propriétés évoluent lentement au cours du temps : c'est le phénomène de compaction, analogue de la relaxation structurale des verres.

Les changements de configurations nécessitent la coopérations des grains (comportements collectifs).



Autres systèmes désordonnés

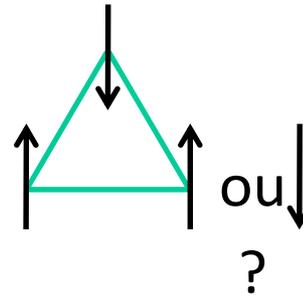
Verres de spins

Les alliages magnétiques dilués (quelques % d'atomes magnétiques dans une matrice non magnétique) constituent des exemples canoniques de systèmes désordonnés.

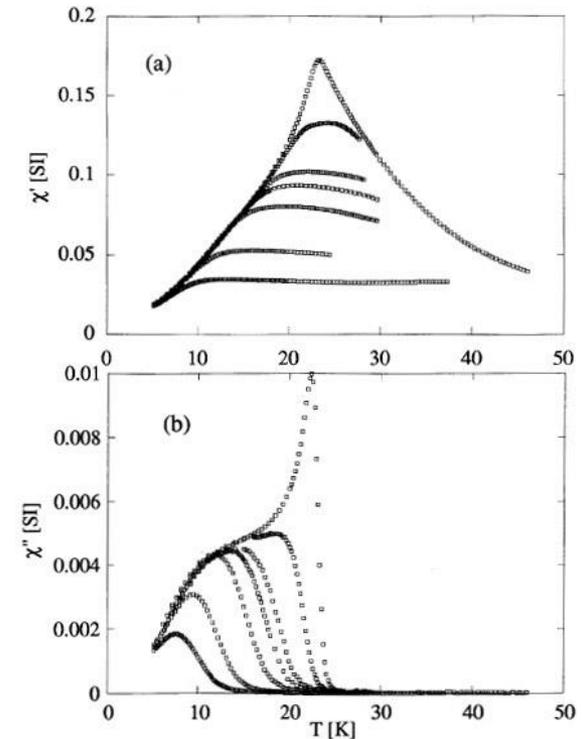
A basse température, ils présentent une *vraie* transition de phase vers un état vitreux hors équilibre appelé **verre de spins**.

Exemples de systèmes frustrés :

- spins d'Ising (± 1) en interaction antiferro. sur un réseau triangulaire



- interactions ferro. entre 1^{ers} voisins et antiferro. entre 2^{nds} voisins sur un réseau carré



Susceptibilité magnétique dans $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$

Verres de spins : approches théoriques

Pour tenter de modéliser un système de spins désordonnés, le plus simple est de considérer un modèle sur réseau à désordre **gelé** (positions des particules fixes)

$$\text{Modèle d'Ising désordonné : } H = - \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j - \sum_i h_i S_i$$

On obtient différents modèles en choisissant des constantes d'échange J_{ij} et/ou des champs locaux h_i **aléatoires**.

Modèle d'Ising à interactions aléatoires (Edwards et Anderson, 1975) :
il existe une vraie transition de phase (en dimension infinie).

Le paramètre d'ordre q est donné par : $q = [\langle S_i \rangle_T^2]_{\text{ave}}$

Et la susceptibilité est donnée par : $\chi = \frac{1-q}{kT}$

La transition vitreuse est-elle une transition de phase?

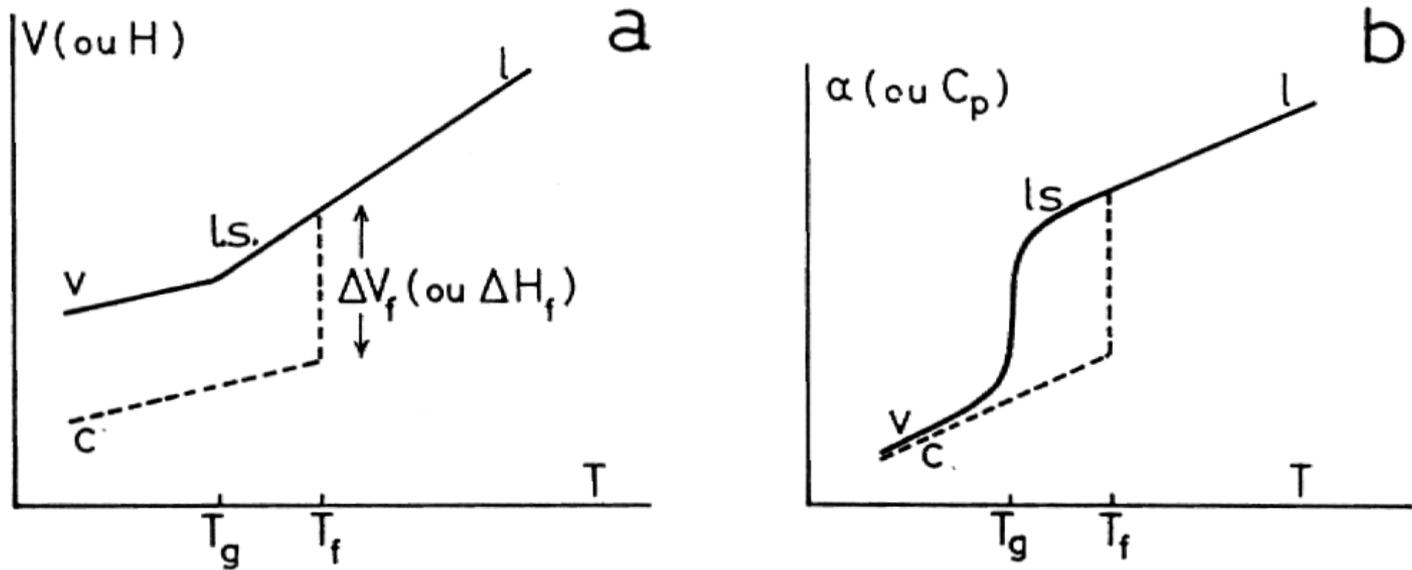
Caractéristiques d'une **transition de phase** thermodynamique :

- ✓ nouvelle phase énergétiquement plus stable, à l'équilibre.
- ✓ contrôle thermodynamique des phases par un paramètre (T, P).
- ✓ température de transition bien définie (valeur fixe avec éventuelle hystérèse).
- ✓ 1^{er} ordre / 2nd ordre : - discontinuité/continuité du paramètre d'ordre (V),
- existence/inexistence d'une chaleur latente.
- ✓ Phénomène critique : à l'approche de la transition, divergence des fonctions de réponse.
Comportement collectif lié à la divergence d'une longueur de corrélation ξ .

Dans le cas de la **transition vitreuse** :

- ✓ état hors-équilibre (instable), phénomène de relaxation/vieillessement .
- ✓ arrêt dynamique (possédant néanmoins un caractère thermodynamique, Cf Kauzmann).
Les propriétés du système dépendent de la cinétique de trempe.
- ✓ température de transition mal définie (T_g n'est pas une température thermodynamique).
- ✓ ressemble à une transition continue du 2nd ordre. Mais alors, quel est le paramètre d'ordre, quelle est la température de transition?
- ✓ Pas de preuve d'un comportement collectif dans les indicateurs structuraux statiques.

Transition vitreuse *versus* cristallisation



- La cristallisation est une transition de phase du 1^{er} ordre : elle se traduit par une discontinuité des grandeurs extensives (V, S, H,...).

- Dans le cas de la transition vitreuse, ces quantités montrent une rupture de pente (sans discontinuités) à la température T_g (figure a).

Les grandeurs dérivées (α_T , C_p) montrent donc une discontinuité à T_g (figure b).

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p$$

➔ la transition vitreuse ne semble pas pouvoir être une transition de phase du 1^{er} ordre ordinaire (elle peut éventuellement être une transition du 2nd ordre).

Hétérogénéités dynamiques et corrélations multi-point

Idée générale pour l'étude des hétérogénéités dynamiques :

- sélectionner les particules les plus rapides dans une fenêtre de temps donnée t^* .
- étudier les corrélations spatiales entre ces particules et en déduire éventuellement une longueur de corrélation dynamique.

Il s'agit donc en principe d'étudier une **fonction de corrélation à 4 points**, par exemple, si $u_i(t)$: grandeur du déplacement de la particule i entre 0 et t ,

$$G_4(r, t^*) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} u_i(t^*) u_j(t^*) \delta(r_i(0) - r_j(0) - r) \right\rangle$$

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

Cela revient à étudier les corrélations dans les **fluctuations de la dynamique**.

On peut alors définir une fonction de réponse : $\chi_4(t) = \int d^3 r G_4(r, t)$

et une longueur de corrélation $\xi \sim$ maximum de $\chi_4(t)$

Hétérogénéités dynamiques et corrélations multi-point

Soit une sonde locale de l'atome j , définie par : $f_j(\mathbf{q}, t) = \Re e(e^{i\mathbf{q}[\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)]})$

(avec \mathbf{q} de l'ordre de l'inverse de la distance interatomique)

On s'intéresse aux **fluctuations dans la dynamique** : $\delta f_j(\mathbf{q}, t) = f_j(\mathbf{q}, t) - \langle f_j(\mathbf{q}, t) \rangle$

à l'aide d'un corrélateur à 4 points :

$$G_4(r, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \delta(r_{ij} - r) \langle [\delta f_i(\mathbf{q}, t)] [\delta f_j(\mathbf{q}, t)] \rangle$$

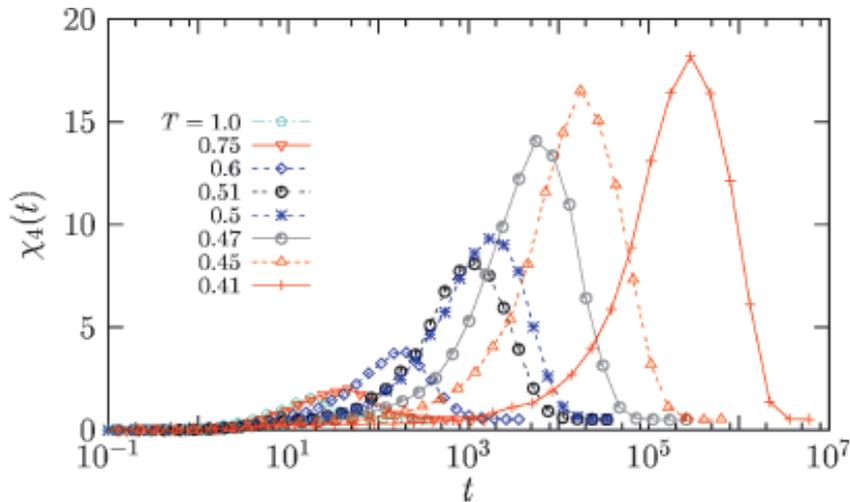
(fait intervenir les positions des particules i et j à l'instant t connaissant leurs positions à l'instant d'origine)

à partir duquel on définit une fonction de réponse χ_4 (et une longueur de corrélation ξ) :

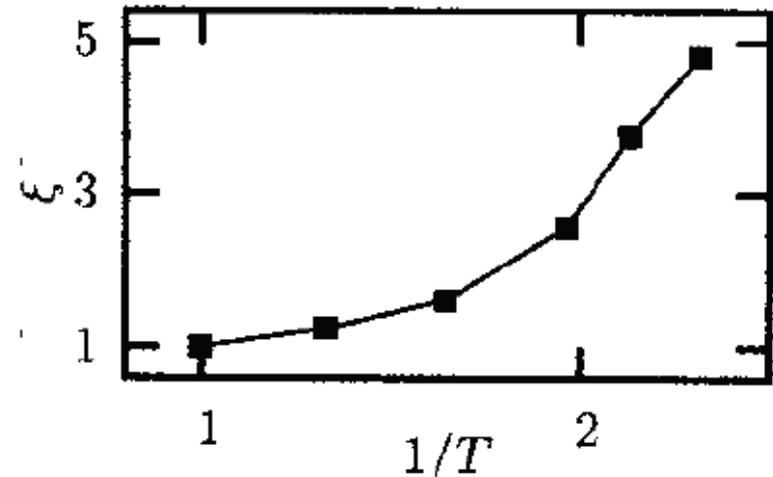
$$\chi_4(t) = \int d^3 r G_4(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \left[\sum_{j=1}^N \delta f_j(\mathbf{q}, t) \right]^2 \right\rangle$$

Hétérogénéités dynamiques et corrélations multi-point

Simulations numériques d'un système binaire de type Lennard-Jones



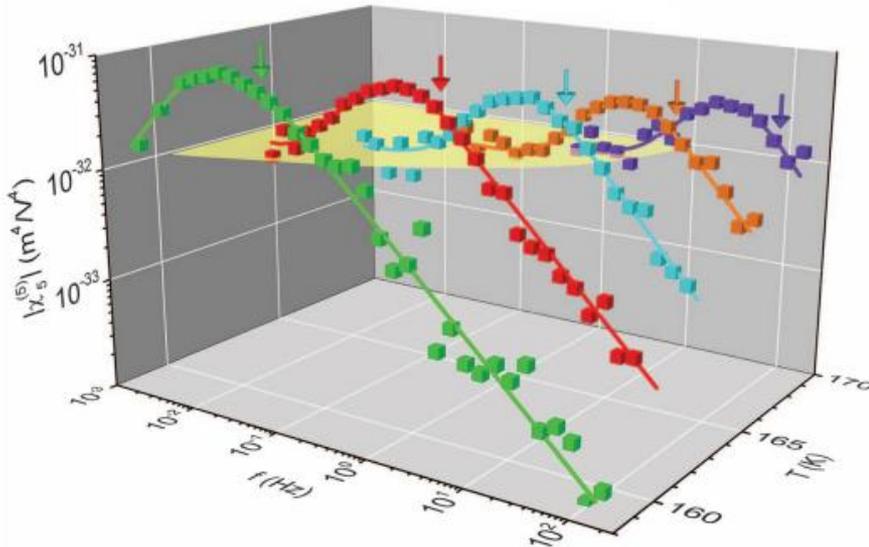
Dépendance temporelle de la susceptibilité à 4 points.
Lorsque T diminue, le maximum de χ_4 se déplace vers les temps longs et son amplitude augmente. (Berthier-Biroli, 2009)



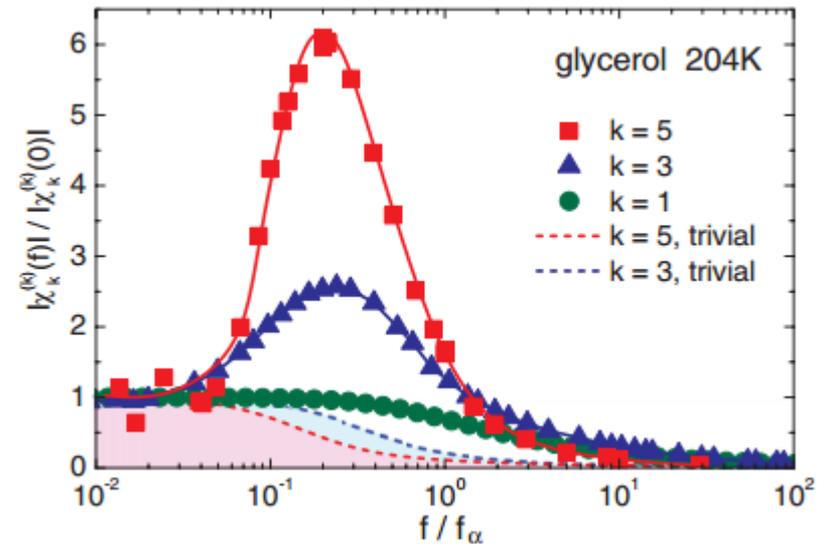
Estimation de la longueur de corrélation dynamique $\xi_4(t_{\max})$. (Berthier *et al.*, 2007)

- Il existe des corrélations spatiales dans la dynamique.
- La longueur d'échelle associée augmente à l'approche de T_g (résultats confortés par l'expérience).
Cependant, cette augmentation reste très modeste :
 ξ ne dépasse pas ~ 5 -10 diamètres moléculaires (quelques nm au plus).

Hétérogénéités dynamiques et corrélations multi-point



Dépendance (en fréquence et température) du module de la susceptibilité à 5 points dans le carbonate de propylène. Lorsque T diminue, le maximum se déplace vers les basses fréquences (temps longs) et son amplitude augmente (Albert *et al.*, 2016)



Comparaison du module des susceptibilités à $k = 1, 3$ et 5 points dans le glycérol. Plus k est élevé, plus le pic est intense. Les lignes tiretées (aires en couleur) correspondent à la réponse d'un gaz parfait de dipôles (sans ordre amorphe). (Albert *et al.*, 2016)

Origine du ralentissement dynamique : une grande diversité d'approches

- Il existe un grand nombre d'approches de ce problème (depuis une description atomistique des mécanismes de relaxation jusqu'à des modèles "macroscopiques", ...).
- Ces approches qui mettent l'accent sur différents aspects sont souvent complémentaires.
- Certaines théories sont purement dynamiques, d'autres invoquent une transition thermodynamique sous-jacente.
- Même en attribuant un point critique au caractère coopératif du comportement du verre, il existe une grande diversité de théories : le point critique pourrait être *dynamique* ou *statique*, *inatteignable* ou *évité* ...

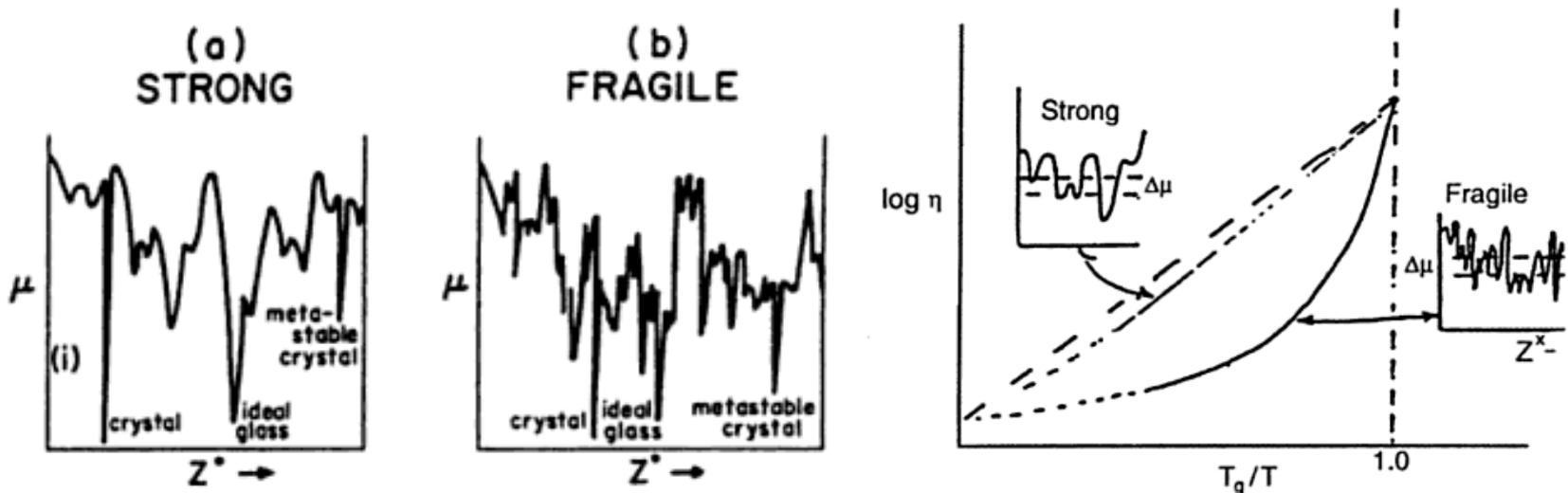
Théories basées sur une transition thermodynamique sous-jacente

- **Modèle de l'entropie configurationnelle (Goldstein 1969, Adam-Gibbs 1965, ...)**

Transition vitreuse : piégeage du système dans l'un des minima profonds du paysage énergétique.

Prédit l'existence d'îlots de mobilité dans lesquels des réarrangements locaux (coopératifs) sont possibles mais l'écoulement à longue portée impossible. Peut expliquer la présence de faibles relaxations secondaires (β) en dessous de T_g .

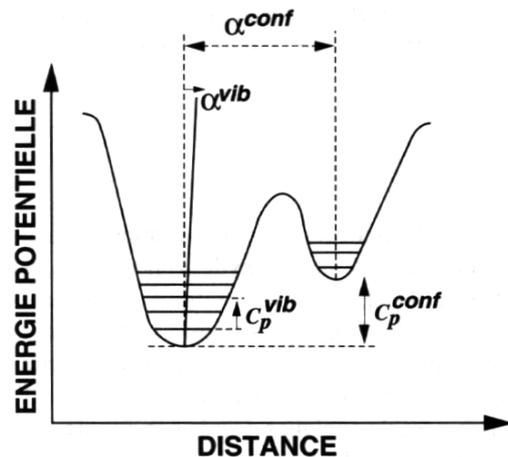
Développements actuels : analyse topologique (statistique des minima et des cols, caractéristiques de leur voisinage, graphe de connectivité entre minima ...). Lors de la rupture d'ergodicité, disparition des directions instables d'échappement (des minima) et émergence de barrières infinies entre les bassins.



Théories basées sur une transition thermodynamique (ou statique)

• Modèle de l'entropie configurationnelle (suite ...)

Permet de faire le lien entre la divergence du temps de relaxation et le paradoxe de Kauzmann.



- T élevée : nombre de configurations accessibles (et donc entropie) élevé(e)
- Lorsque T diminue :
réarrangements coopératifs dans des zones de plus en plus grandes,
moins de configurations explorées et temps de relaxation longs.
- Il existe une température limite ($T_0 = T_K$) : un seul état de configuration
et temps de relaxation infini

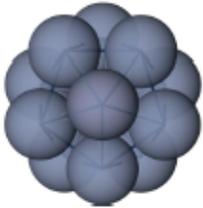
En supposant que l'énergie d'activation est proportionnelle au volume des régions (lui-même inversement proportionnel à l'entropie de configuration) :

$$\tau = \tau_0 \exp[B/TS_{conf}(T)] \quad \log \eta = A + \frac{B}{TS_{conf}(T)}$$

Théories basées sur une transition thermodynamique (ou statique)

- **Approches basées sur la frustration : transition évitée à $T^* > T_g$**
(Nelson, Sadoc-Mosseri 80's... Kivelson, Tarjus et coll.)

Frustration dans un liquide: incompatibilité entre l'extension de l'ordre local le plus favorable et le pavage de tout l'espace. Par exemple, il n'existe pas de cristaux icosaédraux



- ➔ Multiplicité d'états ("métastables") de faible énergie en compétition
- ➔ Contrarie et bloque la cristallisation

La frustration peut avoir différentes origines : compétition entre différentes interactions microscopiques (verres de spins : interactions d'échange ferro- et antiferromagnétiques, réseau neuronal : synapses « excitées » et « inhibées »); conflits entre des forces et des contraintes globales. La frustration induit de la 'rugosité' dans le paysage énergétique.

-> ces approches prédisent une variation de la fragilité avec l'importance de la frustration (plus grande frustration -> tailles de domaines plus petites -> relaxation moins collective, fragilité plus faible)

- **Théorie des transitions du 1^{er} ordre aléatoire : transition inatteignable à $T_K < T_g$**
(Wolynes et coll. 80's à maintenant ...)

Liquide décrit par une mosaïque de configurations. Paramètre d'ordre : recouvrement (similarité) entre configurations.

Construction d'une fonctionnelle à la Landau (théorie de champ moyen).

Saut discontinu du paramètre d'ordre (mais pas de chaleur latente).

En $T = T_K$, brisure spontanée de l'invariance par translation, transition vers un verre idéal avec un ordre amorphe à longue portée.

Les hétérogénéités dynamiques découlent de la nature "mosaïque" du liquide.

Théories basées sur une transition thermodynamique (ou statique)

- **Modèle du volume libre (Cohen et Turnbull, 60's)**

Une particule ne peut bouger que si elle a suffisamment de place pour le faire : nécessité d'une redistribution du volume libre entre les cages. Comme le liquide se contracte en refroidissant, le volume libre disponible v_f diminue. Existence d'une valeur critique en deçà de laquelle le transport moléculaire n'est plus possible.

$$v_f = v - v_0 \quad \text{où } v \text{ et } v_0 \text{ sont les volumes accessible et exclu. Alors } t = t_0 \exp(C/v_f) \text{ et } \eta = A \exp(v_0/v_f)$$

A T_0 , le volume libre est nul.

Cette approche permet de retrouver la loi de V-F-T.

Pb : les temps de relaxation ne sont pas simplement fonction de la densité, pas de rôle de l'activation thermique

- **Transition d'encombrement (*jamming*) (point critique inatteignable à $T = 0$)**

(Liu et Nagel, 1998, O'Hern et coll. 2002 ...)

La température et l'encombrement jouent un rôle similaire dans un système sur le point de se rigidifier. Existence d'un point critique à $T = 0$, "Point J" (observé dans des systèmes modèles de particules sphériques interagissant au travers de potentiels répulsifs lorsqu'elles sont comprimées via un protocole hors-équilibre).

Lois d'échelle et divergence d'une longueur de corrélation statique au point J.

Prédit un comportement élastique anormal (modes vibrationnels mous).

Théories basées sur une transition dynamique sous-jacente

- **“Facilitation” dynamique et contraintes cinétiques : point critique inatteignable à $T=0$ (Fredrickson-Andersen 80’s ... Garrahan-Chandler)**

La frustration géométrique est introduite par des règles cinétiques (ex. : le mouvement d’une particule n’est possible que si un ou plusieurs *défauts* l’environnent).

-> corrélations spatiales dans la dynamique

-> obtention d’îlots de mobilité dans une matrice par ailleurs gelée. La mobilité induit la mobilité.

Dans certaines approches, les hétérogénéités dynamiques sont associées à la proximité d’une transition du 1^{er} ordre hors-équilibre dans l’espace des trajectoires (coexistence d’une phase mobile et immobile).

- **Théorie du couplage de modes (MCT) : transition évitée à $T_c > T_g$ (Gotze et coll. 80’s à maintenant)**

Théorie des liquides étendues aux liquides surfondus.

Le ralentissement visqueux résulte d’un mécanisme de rétroaction non-linéaire qui affecte la relaxation des fluctuations de densité (“effet de cage”). Formellement : ensemble d’équations intégral-différentielles non-linéaires qui décrivent l’évolution du facteur de structure dynamique $S(q,\omega)$.

L’approximation du “couplage de modes” permet de fermer les équations dynamiques exactes et d’obtenir un ensemble tractable d’équations auto-cohérentes (en input : le facteur de structure).

Prédit l’apparition d’une relaxation à deux temps et un arrêt de la dynamique du liquide à $T_c > T_g$ (grippement cinétique auto-induit) sans changement structural.

Problèmes : prédit une transition vitreuse à des températures où $\eta \sim 10$ Pa.s (au lieu de 10^{12} expérimentalement). Le comportement de $\eta(T)$ n’est pas celui de V-F-T.

Conclusions

- Le verre est un état de la matière encore très énigmatique
- Physique des systèmes vitreux : physique du **désordre** et de la thermodynamique **hors-équilibre** dont la théorie reste encore largement à faire.
- Pas de consensus théorique. Plusieurs candidats (pas forcément en contradiction entre eux).
- Questions ouvertes : existence d'une vraie transition de phase, d'un lien entre les longueurs de corrélations dynamiques et statiques, d'un état de verre idéal ...
- Il est possible qu'il n'existe pas de théorie générale de la transition vitreuse ...

Mots-clefs

- Liquide surfondu, verre, amorphe
- Vitesse de trempe, température fictive
- (non-)ergodicité, relaxation, vieillissement
- Température de Kauzmann
- Diagramme d'Angell, fragilité
- paysage énergétique, frustration