

Apport de la diffusion quasiélastique des neutrons à l'étude de la transition liquide-verre

B. Rufflé

Hahn-Meitner-Institut, Abt. BENSC/NI, Glienicke Str. 100, 14109 Berlin, Germany

Abstract. Ce cours se propose de mettre en évidence l'apport significatif de la diffusion quasiélastique des neutrons dans la compréhension des mécanismes relaxationnels menant à la transition liquide-verre. Dans une première partie, les différentes signatures expérimentales de ce phénomène connu depuis très longtemps mais toujours mal compris sont exposées. Une deuxième partie présente ensuite les bases d'une approche théorique récente tentant d'expliquer l'origine microscopique de cette transition. La dernière partie présente enfin quelques exemples pris dans la littérature montrant la confrontation de spectres expérimentaux avec différents résultats de la théorie mentionnée précédemment.

1 INTRODUCTION

Bien qu'étudiés depuis de très nombreuses années, l'état vitreux ainsi que les processus relaxationnels menant à la transition vitreuse restent dans l'ensemble des phénomènes encore mal compris. Le gel de la relaxation structurale à l'approche de la température de transition vitreuse T_g est en effet observé par toute une variété de techniques expérimentales permettant en particulier de caractériser la dépendance en température du temps de relaxation associé sur une vaste gamme de temps de 10^{-12} à 10^2 secondes. Par contre, l'origine microscopique de ce ralentissement de la dynamique lorsque la température diminue de la température de fusion T_f vers T_g n'apparaît pas encore clairement établie.

Deux facteurs ont récemment motivé de nouvelles investigations aussi bien théoriques qu'expérimentales dans ce domaine. Tout d'abord, la suggestion d'A. Angell consistant à représenter les temps de relaxation associés au processus de relaxation structurale pour une grande variété de composés dans un unique diagramme d'Arrhenius où l'axe des abscisses est normalisé par la température de transition vitreuse T_g du liquide surfondu fait apparaître l'existence d'une possible classification de la dynamique de ce processus dans les liquides surfondus [1]. Celle-ci s'inscrit entre deux comportements limites définis d'une part par les liquides dits "forts", comme la silice, caractérisés par une énergie d'activation constante dans tout le domaine de surfusion et d'autre part par les liquides dits "fragiles", comme le liquide moléculaire orthoterphényle (OTP), qui présentent une très forte dépendance de l'énergie d'activation apparente se traduisant par une zone de forte courbure pour les températures situées à environ $1.2 T_g$.

C'est précisément cette dernière observation semblant indiquer un ralentissement critique de la dynamique bien avant T_g dans les liquides surfondus "fragiles", scénario proposé par la théorie du couplage de modes pour la transition vitreuse, qui a provoqué un renouvellement certain de cette thématique [2]. En effet cette approche théorique, soulignant le rôle prépondérant joué par les fluctuations de densité, décrit la dynamique relaxationnelle des liquides simples, faiblement surfondus, et met en évidence l'existence d'un point singulier à la densité ρ_c (ou à la température T_c supérieure à T_g) au delà de laquelle les fluctuations de densité bloquent par une interaction non-linéaire les processus principaux de relaxation structurale. Le caractère prédictif de cette théorie a ainsi motivé de nouvelles investigations expérimentales principalement par diffusion de neutrons et plus récemment par diffusion de la lumière ainsi que par mesures diélectriques. En effet, ces techniques permettent de tester la validité des lois d'échelles proposées par la théorie du couplage de modes et applicables aux spectres de diffusion quasiélastique entre quelques μeV et quelques meV ainsi que de déterminer éventuellement l'existence d'une température critique T_c .

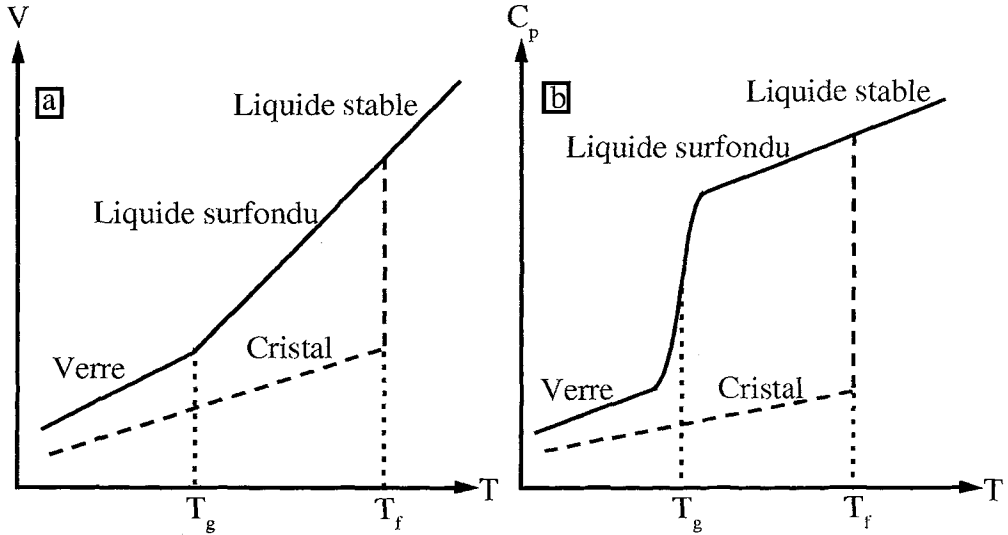


Figure 1: Représentation schématique de l'évolution en température des propriétés thermodynamiques d'un liquide surfondu: volume spécifique V_0 (a) et chaleur spécifique C_p (b).

2 SIGNATURES EXPÉRIMENTALES DE LA TRANSITION VITREUSE

2.1 Thermodynamique

Pour une vitesse de refroidissement suffisamment élevée, il est possible, pour un liquide passant la température de fusion, d'éviter la cristallisation et ainsi de pénétrer dans une phase métastable appelée phase liquide surfondu. Si l'on abaisse encore la température, on constate une évolution rapide sur plusieurs décades des différents coefficients de transport et en particulier de la viscosité du liquide surfondu jusqu'à ce que les temps caractéristiques liés à ces phénomènes dans le système deviennent beaucoup plus grands que le temps de mesure. D'un point de vue macroscopique, le système bascule alors dans un état hors d'équilibre et le solide amorphe ainsi formé est communément appelé un verre. Cette phase vitreuse est considérée comme solide parce que par exemple, les ondes sonores transverses peuvent s'y propager et amorphe puisque sa structure est très similaire à celle du liquide. L'absence en particulier de pic de Bragg dans un spectre obtenu par diffraction de rayons X ou de neutrons met en évidence l'absence d'ordre à longue distance caractéristique de la phase cristalline.

Cette transition vitreuse s'observe expérimentalement lorsque l'on étudie la variation avec la température d'une variable thermodynamique telle que le volume spécifique V_0 ou la chaleur spécifique C_p comme le schématise la figure 1. L'anomalie observée sur la chaleur spécifique pourrait suggérer l'existence d'une transition de phase du second ordre au sens d'Ehrenfest [3]. En fait, la température à laquelle se produit cette discontinuité ainsi que l'intervalle de température sur laquelle elle s'étale augmentent avec la vitesse de refroidissement contrairement aux classiques transitions du second ordre où expérimentalement on ne peut observer qu'un retard au stimulus. De plus, la courbe représentant la chaleur spécifique obtenue lors du réchauffement met en évidence un pic plus ou moins marqué suivant la vitesse de variation de la température. Ces deux manifestations spécifiques à la transition vitreuse soulignent bien le caractère essentiellement cinétique et relaxationnel de cette transition traduisant l'impossibilité pour le système de se réorganiser dans une configuration d'équilibre.

Par convention, on appellera donc température de transition vitreuse T_g la température à laquelle se manifeste cette discontinuité sur ces grandeurs thermodynamiques pour une vitesse de 10 K/mn. Ceci correspond à une viscosité de cisaillement d'environ 10^{12} Pa.s. Il faut donc bien noter que le

verre est considéré comme un solide dans le sens où les mouvements de diffusion moléculaire sont devenus tellement lents que le matériau apparaît comme figé pendant le temps d'observation. Ce flux de matière, toujours présent, différenciant le verre du solide idéal, se manifeste expérimentalement sous la forme d'un processus de relaxation structurale.

2.2 La relaxation structurale

Ce mécanisme relaxionnel est facilement mis en évidence par des mesures macroscopiques comme la viscosité de cisaillement qui peut être obtenue sur une grande gamme de température dans le liquide surfondu. Au cours du refroidissement, la viscosité augmente, le liquide s'écoule de plus en plus difficilement traduisant simplement des mouvements de diffusion atomiques de plus en plus difficiles et lents. De manière générale, la dynamique de ce processus relaxionnel peut être étudiée par toute technique expérimentale susceptible de donner la forme de la réponse à une excitation (en particulier mécanique mais pas seulement), soit dans le domaine temporel avec la fonction de relaxation $\phi(t)$, soit dans le domaine fréquentiel avec le spectre de relaxation

$$\phi''(\omega) = \int_0^\infty \cos(\omega t)\phi(t)dt \quad (1)$$

ou le spectre de susceptibilité

$$\frac{\chi''(\omega)}{\chi_0} = \omega\phi''(\omega). \quad (2)$$

Rappelons à ce sujet que mesurer $\chi(\omega)$ pour tout ω revient à obtenir $\phi(t)$ pour tout $t \geq 0$ puisque

$$\frac{\chi(\omega)}{\chi_0} = \omega\phi(\omega) + 1 \quad (3)$$

où χ_0 est la susceptibilité statique [4].

Une propriété importante de cette relaxation structurale dans les liquides surfondus est qu'elle ne se manifeste pas par un processus relaxionnel possédant un temps de corrélation unique τ_c . Dans ces systèmes, la réponse à une excitation ne peut en général pas être décrite par une simple exponentielle

$$\phi(t) = \exp(-t/\tau_c) \quad (4)$$

dans le domaine temporel ou une simple Lorentzienne

$$\phi''(\omega) = \frac{\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (5)$$

dans le domaine fréquentiel. On parle alors de distribution de temps de corrélation. Cette caractéristique, mise en évidence par Kohlrausch au siècle dernier, peut être décrite de façon phénoménologique en introduisant un paramètre supplémentaire dans la fonction de relaxation, l'exposant β_K , qui quantifie la largeur de cette distribution des temps de corrélation [5],

$$\phi_K(t) = \exp(-(t/\tau_K)^{\beta_K}). \quad (6)$$

Cette fonction, appelée loi de Kohlrausch ou plus communément exponentielle étirée, traduit la superposition d'une infinité de processus stochastiques ayant des temps de corrélation différents. Plus β_K est proche de 1 et plus la distribution est étroite.

La seconde propriété importante de cette relaxation structurale est bien évidemment la très grande dépendance de son temps de corrélation avec la température. L'emploi de différents viscosimètres permet d'obtenir la variation en température de la viscosité pour des valeurs comprises entre environ 10^{12} et 10^{-4} Pa.s soit tout le domaine de surfusion du liquide de la température de fusion T_f jusqu'à la température de transition vitreuse T_g . Ces mesures existent dans la littérature pour de

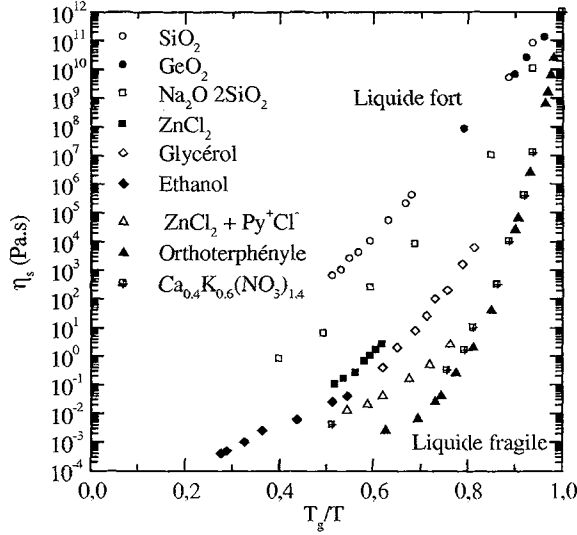


Figure 2: Diagramme d'Angell. Tracé du logarithme de la viscosité en fonction de T_g/T pour différents liquides surfondus [1].

nombreux liquides surfondus permettant ainsi de connaître la dépendance en température du temps de relaxation associé τ_s pour une grande variété de systèmes.

Afin de pouvoir comparer le comportement de celui-ci pour des matériaux possédant des températures de transition vitreuse notablement différentes, la proposition d'Angell consistant à représenter les données dans un diagramme d'Arrhenius en prenant comme abscisse T_g/T au lieu de $1/T$ permet d'établir une classification des liquides surfondus comme le montre clairement la figure 2. On peut constater que tous les systèmes s'insèrent entre deux cas limites. D'un côté, la silice dont la structure locale est basée sur le tétraèdre SiO_4 . L'ordre à courte distance est régi par des liaisons covalentes fortes. Dans cette structure tridimensionnellement connectée, le déplacement d'atomes ne se fait que par saut thermiquement activé. Il en résulte une viscosité bien décrite par une loi d'Arrhenius

$$\eta_s \propto \exp(E_a/k_B T) \quad (7)$$

définissant le comportement des liquides "forts". A l'opposé se situe le cas par exemple de l'orthoterphényle, liquide moléculaire dont la structure est régie par des interactions de Van der Waals donc faibles. Le comportement de la viscosité, présentant un écart considérable à la loi d'Arrhenius, est caractérisé par l'existence d'une zone très incurvée suggérant là un possible changement de régime dynamique. Ce cas de figure définit le comportement des liquides "fragiles". Entre ces deux extrêmes, on trouve naturellement toute une variété de systèmes dont le comportement de la viscosité peut être qualifié d'intermédiaire entre "fragile" et "fort".

La plupart de ces données peuvent être correctement décrites sur une large gamme de température en modifiant la loi d'Arrhenius de manière à introduire un paramètre supplémentaire permettant de quantifier l'écart à cette loi. Ceci mène à la loi de Vogel-Fulcher-Tammann [6, 7, 8],

$$\eta_s \propto \exp[E_a/(k_B T - k_B T_0)] \quad (8)$$

que l'on peut également écrire sous la forme

$$\eta_s \propto \exp[DT_0/(T - T_0)]. \quad (9)$$

Dans ce cas, le paramètre D contrôle l'écart à la loi d'Arrhenius et représente un indice de fragilité du liquide surfondu.

Citons également l'emploi récent de lois de puissance qui permettent de rendre compte de la forte augmentation de la viscosité lorsque l'on passe du liquide stable ($T > T_f$) au liquide faiblement surfondu,

$$\eta_s \propto (T/T_c - 1)^{-\gamma}. \quad (10)$$

Basée sur des résultats dérivés des équations formant la théorie du couplage de modes pour la transition vitreuse, cette formule décrit bien le comportement pour les faibles viscosités et introduit une température critique T_c , située dans la zone de forte courbure de la viscosité dans le diagramme d'Angell, à laquelle la viscosité devrait idéalement diverger dénotant un ralentissement critique de la dynamique [2]. En fait, cette divergence est évitée par l'existence de processus thermiquement activés devenant plus efficaces lorsque le liquide devient très visqueux.

De nombreuses théories ont essayé de décrire avec plus ou moins de succès une partie des phénomènes observés dans les liquides surfondus. En particulier, le comportement en température des grandeurs macroscopiques comme la viscosité a fait l'objet de nombreuses modélisations. Ce n'est que récemment qu'un modèle mathématique beaucoup plus complexe et prometteur s'est attaché à la description de la dynamique des liquides surfondus et de son évolution dans tout le domaine de surfusion entre T_g et T_f .

3 THÉORIE DU COUPLAGE DE MODES

3.1 Introduction

En 1984, Bengtzelius, Götze, Sjölander [9] et Leutheusser [10] démontrent qu'une version particulière de la théorie du couplage de modes des liquides met en évidence une singularité dynamique présentant des caractéristiques très proches de ce qui est observé lors de la transition liquide-verre. Des études plus détaillées de cette nouvelle approche théorique, maintenant appelée théorie du couplage de modes pour la transition liquide-verre (*MCT*), ont permis d'établir une série de prédictions concernant la dynamique des liquides surfondus qui ont stimulé de nombreuses investigations expérimentales dans ce domaine. Un aspect très important de cette nouvelle approche est qu'elle met l'accent sur l'analyse de la dynamique dans le liquide faiblement surfondu et non pas autour de T_g où le temps caractéristique de la relaxation structurale est macroscopique. Le point fondamental est qu'un changement rapide du comportement dynamique du liquide surfondu est attendu autour d'une température bien supérieure à T_g (environ $1.2 T_g$), observable seulement avec une large fenêtre spectrale de plusieurs décades adjacente au domaine microscopique où les processus dynamiques sont habituellement observés dans les solides (picoseconde). Un corollaire à cela est la quasi-obligation d'employer les échelles logarithmiques ainsi que d'utiliser des techniques expérimentales permettant de sonder la dynamique du liquide sur plusieurs décades si l'on veut mettre en évidence ce changement de régime dynamique.

3.2 Les équations de la *MCT*

La variable pertinente utilisée par la *MCT* pour décrire l'évolution de la dynamique du liquide surfondu est la fonction d'autocorrélation des fluctuations de densité

$$\phi_q(t) = \frac{\langle \delta \rho_q(t) \delta \rho_q(0) \rangle}{S_q} \quad (11)$$

où S_q représente le facteur de structure statique normalisant $\phi_q(t)$. $\phi_q(t)$ obéit à l'équation du mouvement d'un oscillateur généralisé [11]

$$\ddot{\phi}_q(t) + \Omega_q^2 \phi_q(t) + \int_0^t M_q(t-t') \dot{\phi}_q(t') dt' = 0 \quad (12)$$

où Ω_q représente la fréquence moyenne caractéristique du liquide contrôlant uniquement le comportement asymptotique de $\phi_q(t)$ aux temps courts

$$\phi_q(t \rightarrow 0) = 1 - \frac{1}{2}\Omega_q^2 t^2 + \dots \quad (13)$$

La fonction mémoire $M_q(t)$ est usuellement exprimée comme la somme d'une partie régulière $M_q^{reg}(t) = \nu_q \delta(t)$ représentant les processus microscopiques conventionnels présents dans le liquide à toute température et d'une partie principale, $\Omega_q^2 m_q(t)$, décrivant tous les processus relaxationnels plus lents

$$M_q(t) = \nu_q \delta(t) + \Omega_q^2 m_q(t). \quad (14)$$

La partie la plus innovante de cette approche provient de l'expression même de $m_q(t)$ qui introduit les effets de retard non-linéaires dans la convolution de l'équation (12). En effet, en appliquant l'approximation de factorisation utilisée dans un autre contexte par Kawasaki [12], $m_q(t)$ est développée en une fonction polynômiale \mathcal{F}_q des produits des fonctions de corrélation $\phi_k(t)$ elles-mêmes où les coefficients positifs \mathbf{V} de la fonction polynômiale sont complètement déterminés par le facteur de structure statique du liquide S_q

$$m_q(t) = \mathcal{F}_q[\mathbf{V}, \phi_k(t)]. \quad (15)$$

Le modèle mathématique se referme donc sur lui-même et peut être facilement résolu numériquement en imposant les conditions limites suivantes: $\phi_q(0) = 1$ et $\dot{\phi}_q(0) = 0$.

Les différentes équations présentées précédemment définissent donc le modèle mathématique appelé théorie du couplage de modes. Avant de discuter plus en détail les résultats obtenus par cette approche, deux remarques s'imposent. Tout d'abord, il faut noter que l'équation (12) est identique à ce que l'on obtient à partir des équations de l'hydrodynamique généralisée mis à part le fait que la fonction mémoire $M_q(t)$ n'est pas une fonction phénoménologique mais est calculée par les équations (14-15) sans aucun autre paramètre extérieur. Il faut également souligner que ces équations n'anticipent en rien une quelconque singularité. Lorsque la température du système évolue, le facteur de structure statique S_q évolue continûment avec T et q tout comme \mathbf{V} . Toutefois, pour une certaine température T_c , ou certaines valeurs critiques des coefficients de couplage \mathbf{V}_c , une singularité apparaît spontanément dans les solutions de ces équations simultanément pour toutes les fonctions de corrélation $\phi_q(t)$. C'est cette découverte inattendue qui est au cœur de la *MCT*.

Les solutions numériques des équations de la *MCT* pour un système de sphères dures dont les facteurs de structure ont été calculés à l'aide de l'équation de Percus-Yevick sont représentées pour deux valeurs de qR sur la figure 3 [13]. Les différentes courbes représentent les solutions obtenues pour différentes valeurs de la compacité $\phi = \phi_c(1 + \varepsilon)$ où $\varepsilon = \pm 10^{-n/3}$. Pour $\phi > \phi_c$, $\phi_q(t)$ ne décroît plus jusqu'à zéro ce qui peut être interprété comme une transition vitreuse idéale. Un des aspects remarquables de cette théorie est que pour des coefficients de couplage très faibles (hautes températures ou faibles densités), les solutions de ces équations sont de simples oscillateurs amortis. Lorsque la température diminue, ces coefficients de couplage augmentent et les interactions non-linéaires retardées provoquent un ralentissement critique de la dynamique qui présente de surcroît des caractéristiques non triviales et très représentatives de ce qui est observé dans les liquides surfondus réels.

3.3 Quelques prédictions de la *MCT* pour la transition vitreuse

Dans cette partie sont présentés quelques résultats importants de la *MCT* et en particulier les formules issues de développements asymptotiques autour de la singularité qui fournissent des moyens simples de confronter la validité de cette théorie aux résultats expérimentaux. Pour de plus amples détails sur la théorie elle-même, le lecteur peut se référer aux articles de revue [2] et [11].

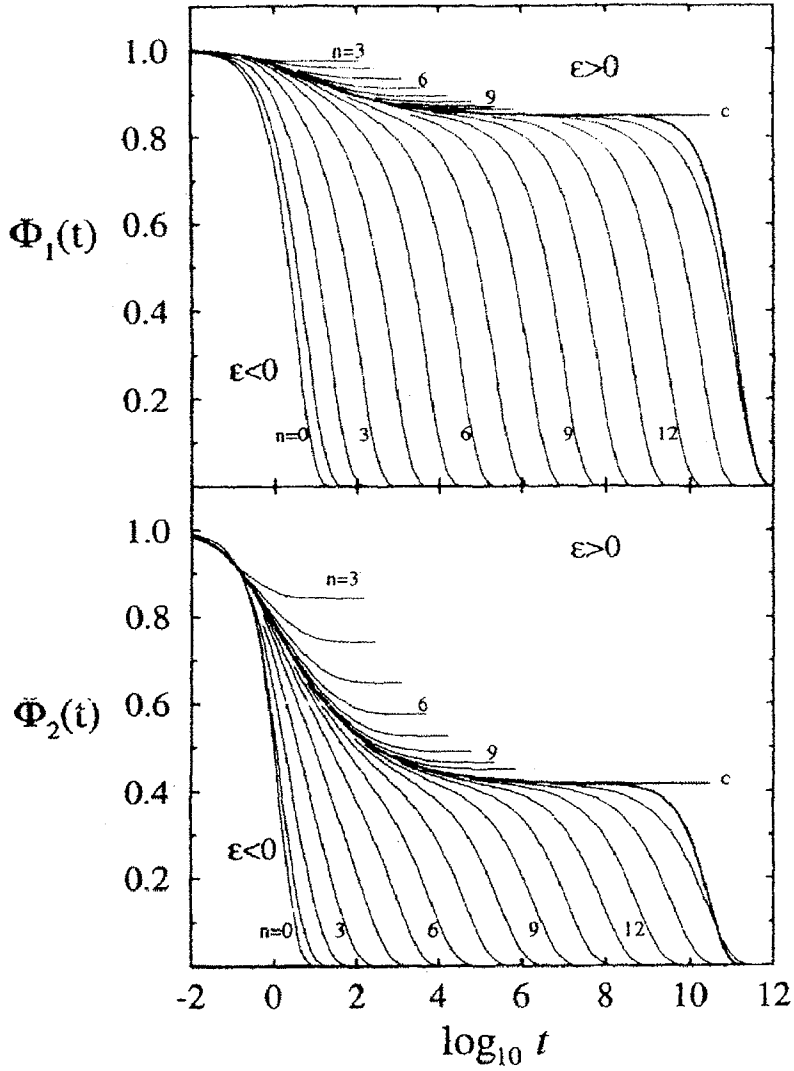


Figure 3: Solutions à deux vecteurs d'onde $q_1 R = 7.0$ et $q_2 R = 10.6$ des équations de la MCT pour un modèle de sphères dures. La courbe c est obtenue pour la compacité critique ϕ_c . Les autres courbes n sont obtenues pour $\phi = \phi_c(1 + \varepsilon)$ avec $\varepsilon = \pm 10^{-n/3}$. Pour $n=14$, un fit exponentiel de la relaxation α est superposé [13].

3.3.1 La singularité à T_c

Dans le cadre de cette théorie, l'évolution en température de la limite aux temps infinis de la fonction de corrélation $\phi_q(t \rightarrow \infty, T)$ est appelée le paramètre de nonergodicité $f_q(T)$. Aux hautes températures où les couplages sont faibles, $\phi_q(t)$ décroît jusqu'à zéro. Le système est ergodique et $f_q(T) = 0$. Lorsque la température diminue, les coefficients de couplage augmentent jusqu'à atteindre la singularité où $\phi_q(t)$ ne s'annule plus, même pour des temps infinis. Le système est nonergodique et les fluctuations de densité partiellement gelées donnent lieu à de la diffusion élastique, $1 \geq f_q(T) > 0$. En résolvant les équations de la *MCT* pour $t \rightarrow \infty$ et $T \rightarrow T_c$, on obtient pour $T < T_c$,

$$f_q(T) = f_q^c + h'_q \sqrt{\sigma} \quad (16)$$

où $\sigma \propto (T_c - T)/T$. Cette anomalie dans l'analogie du facteur de Debye-Waller est la première prédiction importante de la *MCT*.

3.3.2 Une relaxation structurale en deux étapes

Comme le montrent les courbes $n = 0$ ou $n = 1$ de la figure 3, la décroissance de $\phi_q(t)$ vers zéro est très rapide à haute température. Lorsque la température diminue, la première décroissance due aux processus microscopiques est suivie par une relaxation complexe jusqu'à atteindre un plateau, lui-même suivi d'une seconde relaxation étirée appelée relaxation α . Si la température diminue encore, ce plateau s'étend vers les temps plus longs comme le montrent par exemple les courbes $n = 12$ de la figure 3. Cette relaxation structurale en deux étapes représente la deuxième prédiction essentielle de cette théorie. L'évolution de $\phi_q(t)$ comprise entre les processus microscopiques et la relaxation α , comprenant le plateau et la transition entre les deux étapes de la relaxation, est appelée régime β dans le cadre de la *MCT*. L'extension de ce domaine lorsque la température diminue reflète bien "l'effet de cage" de plus en plus marqué responsable à terme de la localisation des particules par leurs voisines.

3.3.3 Le régime β

Autour de la singularité ($(T - T_c)/T_c \ll 1$), les équations de la *MCT* peuvent être développées asymptotiquement par rapport à $\phi_q(t) - f_q^c$. Ceci conduit là encore à plusieurs prédictions importantes concernant l'évolution en température de la dynamique du régime β . Tout d'abord, cela mène à

$$\phi_q(t) - f_q^c = h_q G(t). \quad (17)$$

Cette relation prévoit que la dépendance en q du comportement dynamique dans ce régime asymptotique est complètement définie par h_q alors que la dépendance en t est uniquement supportée par $G(t)$. Il y a là une complète factorisation de la dynamique par rapport aux variables q et t . De plus, $G(t)$ est solution d'une équation qui peut être résolue menant aux conclusions suivantes. Pour $T > T_c$ ou $\sigma < 0$, $G(t)$ décroît tout d'abord comme t^{-a} puis t^{-b} . Les deux exposants critiques a et b sont reliés via un paramètre λ par

$$\lambda = \frac{\Gamma^2(1-a)}{\Gamma(1-2a)} = \frac{\Gamma^2(1+b)}{\Gamma(1+2b)} \quad (18)$$

où Γ est la fonction gamma, $\frac{1}{2} < \lambda < 1$, $a < b < 1$ et $0 < a < 0.395$. Pour $T = T_c$ ou $\sigma = 0$, $G(t)$ décroît comme t^{-a} jusqu'au temps infinis.

Cette fonction $G(t)$ obéit également à des lois d'échelles différentes de part et d'autre de T_c :

$$G(t)_{\sigma < 0} = \sqrt{|\sigma|} g_-(t/t_\sigma) \quad (19)$$

$$G(t)_{\sigma > 0} = \sqrt{|\sigma|} g_+(t/t_\sigma) \quad (20)$$

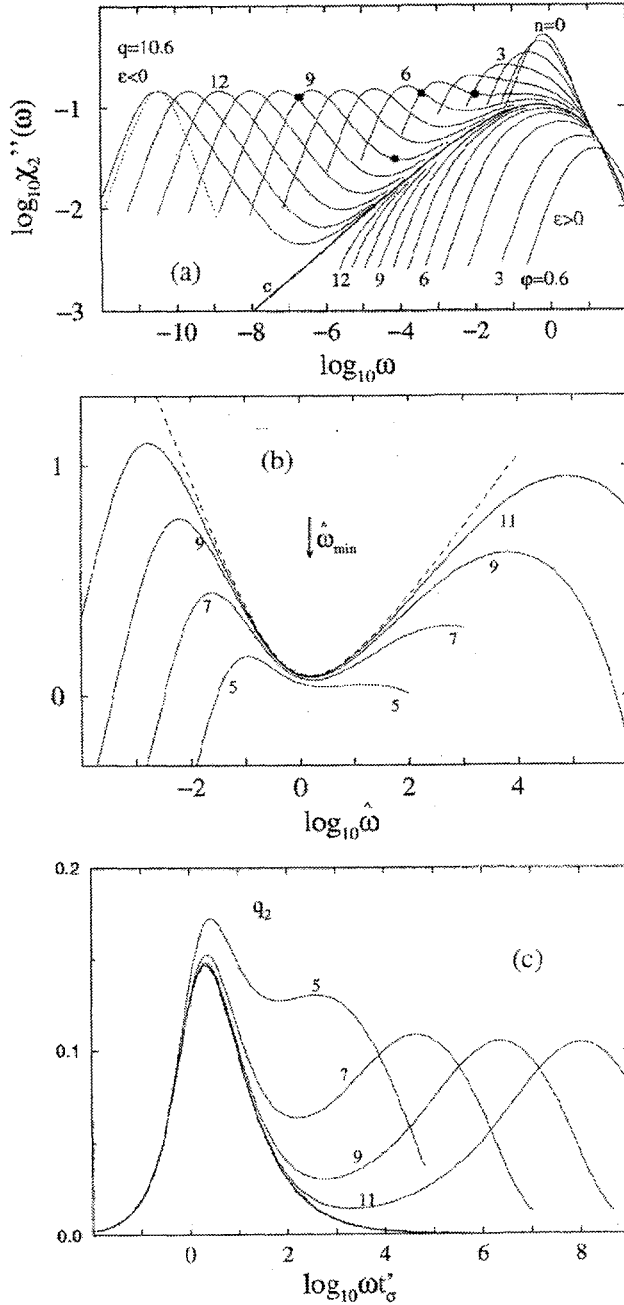


Figure 4: (a) Susceptibilités dynamiques $\chi''(q, \omega)$ des fonctions de corrélation représentées sur la figure 3 pour $q_2 R = 10.6$. Quelques susceptibilités pour $\sigma < 0$ normalisées par ω_{min} et χ''_{min} (b), normalisées par ωt_c^2 (c).

où $t_\sigma = t_0/|\sigma|^{1/2a}$.

Ces lois d'échelle pour $\phi_q(t)$ impliquent évidemment des lois d'échelles également pour les susceptibilités dynamiques équivalentes $\chi''(q, \omega)$ dans ce régime β :

$$\chi''_{\pm}(q, \omega) = h_q \sqrt{|\sigma|} \hat{\chi}_{\pm}(\omega t_\sigma). \quad (21)$$

Pour $T > T_c$ ou $\sigma < 0$, la forme de la susceptibilité $\chi''(q, \omega)$ peut être approximativement interpolée par la formule suivante

$$\chi''(q, \omega) = \chi''_{min}(q) \left[b \left(\frac{\omega}{\omega_{min}} \right)^a + a \left(\frac{\omega_{min}}{\omega} \right)^b \right] / (a + b) \quad (22)$$

où ω_{min} est proportionnel à $\omega_\sigma = 1/t_\sigma$. Les susceptibilités dynamiques présentent alors un minimum entre deux lois de puissance asymptotiques ω^{-b} pour les fréquences inférieures à ω_{min} et ω^a au dessus de ce minimum comme le montre la figure 4(b). Pour $T < T_c$, les susceptibilités doivent présenter un coude entre deux comportements asymptotiques, ω^a pour les fréquences supérieures au coude et ω^1 en dessous.

3.3.4 La relaxation α

Les solutions des équations de la *MCT* obéissent également à des lois d'échelle dans la domaine de la relaxation α pour les températures supérieures à T_c . Cette renormalisation, également connue comme principe de superposition temps-température, signifie que dans ce régime dynamique, les fonctions de relaxations $\phi_q(t)$ peuvent être renormalisées par $t/\tau_q(T)$ où $\tau_q(T)$ (ou t'_σ) est le temps caractéristique de la relaxation α proportionnel à la viscosité $\eta(T)$. Un développement asymptotique des équations de la *MCT* pour $\sigma < 0$ et $(T - T_c)/T_c \ll 1$ conduit à la relation suivante

$$\phi_q(t) = F_q^\alpha(t/\tau_q) \quad (23)$$

où $t \gg t_\sigma$ et F_q^α est indépendante de T comme le montre la figure 4(c). Il faut noter que la relaxation α issue de ces calculs numériques peut être très bien décrite par une exponentielle étirée

$$\phi_q(t) = f_q^c \exp(-(t/\tau_q)^{\beta_q}). \quad (24)$$

Pour finir, la *MCT* prévoit une dépendance en température du temps caractéristique de la relaxation α obéissant à la loi de puissance suivante

$$\tau_q(T) \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad (25)$$

où $\gamma = 1/2a + 1/2b$.

3.3.5 Résumé

Les paragraphes précédents ont présenté les principaux résultats obtenus lorsque l'on résolvait numériquement les équations de la *MCT* ainsi que quelques comportements asymptotiques de la dynamique attendus dans un liquide surfondu autour de T_c . Il faut noter que la forte singularité à T_c trouvée dans le comportement de la fonction d'autocorrélation des fluctuations de densité implique des effets visibles avec toute technique expérimentale sondant une variable couplée aux fluctuations de densité (diffusion cohérente et incohérente de neutrons, diffusion de la lumière, mesures diélectriques...). Jusqu'à récemment, ce sont essentiellement les formules asymptotiques qui ont été confrontées aux données expérimentales obtenues dans une gamme d'énergie allant de quelques *meV* à quelques *μeV*. C'est précisément ce type d'analyses effectuées sur des données obtenues par diffusion quasiélastique de neutrons dans des systèmes modèles qui fait l'objet de la partie suivante. Les résultats obtenus plus récemment sur des systèmes plus complexes présentant des propriétés légèrement différentes et analysés en résolvant directement les équations de la *MCT* dans le cadre d'un modèle simple ne seront pas abordés [14].

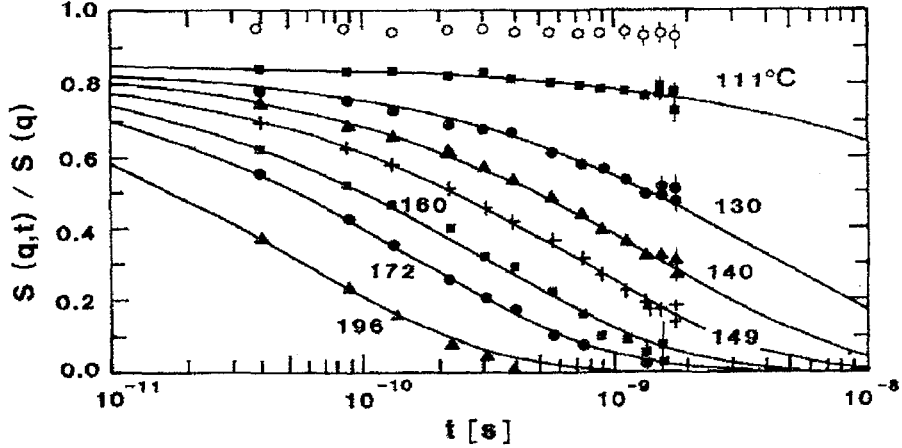


Figure 5: $\phi_q(t) = S_q(t)/S_q$ à quelques températures au dessus de $T_g = 60^\circ\text{C}$ dans $\text{Ca}_{0.4}\text{K}_{0.6}(\text{NO}_3)_{1.4}$ mesurées au premier maximum du facteur de structure statique $q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$. Les cercles vides représentent les données à température ambiante. Les courbes en trait plein sont des lois de Kohlrausch (équation (24)) déduites de l'ajustement de la figure 6 où $f_q^c = 0.84$ et $\beta = 0.58$ [15].

4 DIFFUSION QUASIÉLASTIQUE DES NEUTRONS DANS DES SYSTÈMES MODÈLES

4.1 Introduction

En 1987, des mesures réalisées avec le spectromètre à écho de spins IN11 de l'ILL sur un sel mixte surfondu ($\text{Ca}_{0.4}\text{K}_{0.6}(\text{NO}_3)_{1.4}$ ou CKN , $T_g = 60^\circ\text{C}$) mirent pour la première fois en évidence l'existence de la relaxation structurale α à des températures bien supérieures à T_g dans un régime dynamique de l'ordre de la nanoseconde comme le montre la figure 5 [15]. A température ambiante, $\phi_q(t)$ vaut 0.95 dans toute la fenêtre d'observation. Il y a donc 5% du signal qui représente des processus plus rapides que 4.10^{-11}s et 95%, des processus beaucoup plus lents que la nanoseconde. En augmentant la température, l'intensité mesurée commence à se modifier aux alentours de 110°C . La relaxation α est au fur et à mesure déplacée dans la fenêtre d'observation du spectromètre. Pour les températures supérieures à 200°C , la dynamique du liquide surfondu est devenue trop rapide et $\phi_q(t)$ décroît vers zéro très rapidement.

Les courbes comprises entre 111°C et 196°C ont pu être ajustées simultanément par la relation (24) avec $f_q^c = 0.84$ et $\beta = 0.58$ après avoir renormalisé chaque courbe par $t/\tau(T)$ où $\tau(T)$ est proportionnel à la viscosité $\eta(T)$ du liquide surfondu comme le montre la figure 6 [15]. L'amplitude de cette relaxation structurale ainsi que le paramètre β ayant été trouvés constants dans toute cette gamme de température, ces résultats ont bien mis en évidence pour la première fois l'existence d'un processus dynamique en deux étapes comme le suggère la *MCT* pour les températures supérieures à T_c : une relaxation lente α dont le temps caractéristique est proportionnel à la viscosité, dont la forme est indépendante de la température, et d'amplitude constante $f_q^c = 0.84$ précédée d'un processus plus rapide d'amplitude $1 - f_q^c = 0.16$. Des mesures complémentaires obtenues sur le spectromètre à temps de vol IN6 de l'ILL dans la gamme de la picoseconde sur ce même système ont par ailleurs confirmé l'existence de ce second régime dynamique β obéissant bien aux lois de puissance proposées par la *MCT* [16]. L'ensemble de ces résultats obtenus sur le composé modèle *CKN* représente la première mise en évidence de la pertinence du scénario proposé par la *MCT* pour décrire la dynamique des liquides surfondus, du moins pour les températures supérieures à T_c .

Ces premières observations ont naturellement engendré par la suite une activité intense dans ce domaine afin de confirmer celles-ci sur d'autres liquides surfondus. Un autre système présenté comme très proche d'un système de sphères dures sensé être bien décrit par les équations très simplifiées

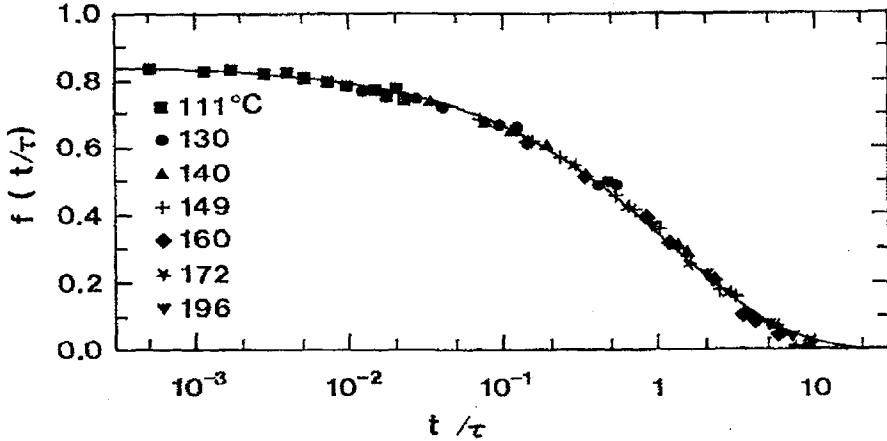


Figure 6: Les mêmes données que sur la figure 5 mais renormalisées par $t/\tau(T) \propto t/\eta(T)$ pour $111^\circ\text{C} < T < 196^\circ\text{C}$. La courbe est un ajustement de ces données par une loi de Kohlrausch (équation (24)) où $f_q^c = 0.84$ et $\beta = 0.58$ [15].

de la *MCT* a été très étudié ces dernières années par diffusion de neutrons. Ce liquide moléculaire, l'orthoterphényle ou *OTP* ($T_g = 243\text{K}$, $T_f = 329\text{K}$) étant considéré comme un système modèle pour l'étude de la dynamique de la transition liquide-verre, les principaux résultats obtenus par diffusion incohérente puis par diffusion cohérente de neutrons sur ce système vont être présentés.

4.2 Étude d'un système modèle, l'orthoterphényle

4.2.1 Diffusion incohérente

C'est tout d'abord l'anomalie sur le paramètre de nonergodicité qui est mise en évidence par diffusion incohérente de neutrons dans ce liquide moléculaire en utilisant le spectromètre à haute résolution IN13 de l'ILL [17, 18]. Là encore, les principales prédictions de la *MCT* concernant la relaxation structurale α sont vérifiées comme dans le cas du *CKN*. Un coude est clairement observé dans la dépendance en température du paramètre de nonergodicité identifiant une température critique $T_c = 290 \pm 5\text{K}$ située 47 K au dessus de T_g et 39 K en dessous de T_f . Le principe de superposition temps-température est également suivi pour les températures supérieures à 290 K. Complétée par des mesures effectuées sur IN6, la dynamique de ce liquide moléculaire surfondu montre clairement un processus relaxational en deux étapes pour les températures supérieures à T_c comme suggéré par la *MCT* [19]. La figure 7 présente quelques spectres de part et d'autre de T_g à $q_{el} = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ obtenus sur ce composé. Ils montrent clairement que jusqu'à 200 K, seule la contribution inélastique due aux processus vibrationnels est visible sous la forme d'un pic très large centré vers 1.4 meV . A partir de T_g , l'intensité augmente aux basses énergies ($E \leq 3 \text{ meV}$) au fur et à mesure que la température augmente jusqu'à transformer le spectre observé en un large quasiélastique. Ce comportement très anharmonique de l'intensité diffusée à faible transfert d'énergie est clairement mis en évidence lorsque les spectres sont corrigés de la dépendance en température du facteur de Debye-Waller, extrapolé à partir des valeurs mesurées à basse température en assumant un comportement de type Debye, et du facteur de population comme le montre l'encart de la figure 7. Par contre, pour les énergies supérieures à 3 meV , les spectres se superposent dénotant là un caractère purement harmonique. Cet accroissement soudain d'intensité dans cette gamme d'énergie apparaît à la même température que l'anomalie détectée sur le paramètre de nonergodicité ce qui a permis aux auteurs de confirmer que cette intensité provenait uniquement du pic élastique comme le suggère la *MCT* avec un processus relaxational en deux étapes α et β .

Ce phénomène est clairement démontré sur la figure 8 représentant l'évolution en température des

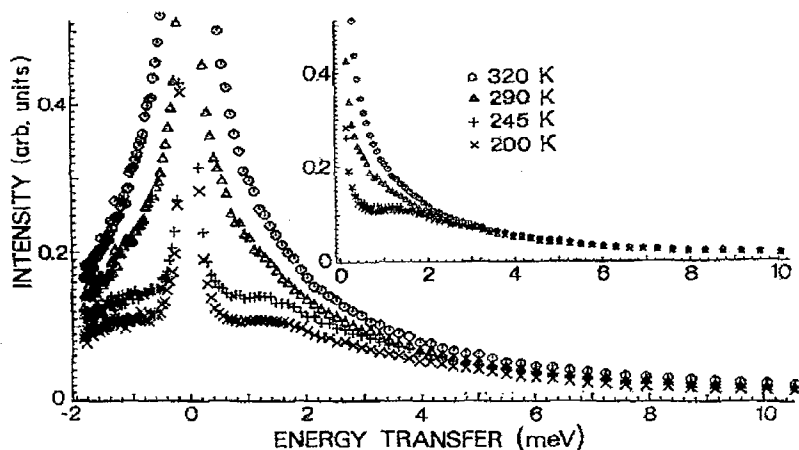


Figure 7: Spectres de diffusion incohérente de neutrons de l'OTP hydrogéné mesurés sur IN6 pour différentes températures à $q_{el} = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$. En encart sont représentées les mêmes données mais corrigées de l'évolution en température du facteur de Debye-Waller ainsi que du facteur de Bose [19].

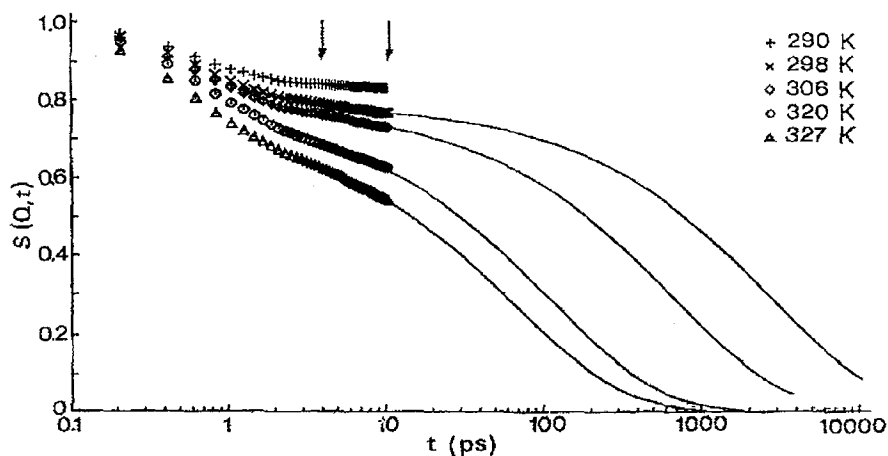


Figure 8: Dépendance en température de la fonction intermédiaire de diffusion incohérente $\phi_q(t)$ à $q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$. les courbes en trait plein représentent les fonctions de Kohlrausch trouvées lors de l'ajustement des données issues d'IN13. Les symboles sont obtenus par transformée de Fourier des données provenant d'IN6 [19].

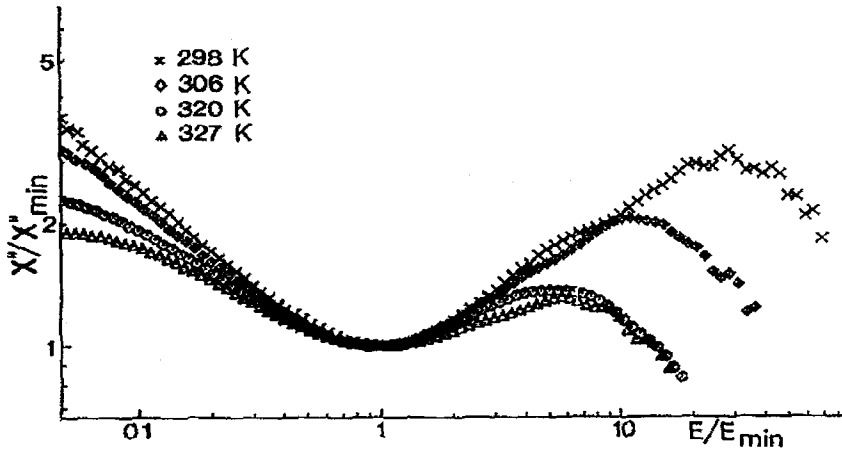


Figure 9: Dépendance en température des susceptibilités dynamiques renormalisées $\hat{\chi}''(q, \omega/\omega_{\min}, T)/\chi''_{\min}(q, T)$ à $q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ permettant de tester la loi d'échelle (équations (21-22)) autour du minimum de la susceptibilité pour $T > T_c$ [19].

fonctions intermédiaires de diffusion incohérente $\phi_q(t)$ de l'OTP obtenues par transformée de Fourier des spectres mesurés sur IN6 joints aux fonctions de Kohlrausch déduites des mesures provenant d'IN13. Précédant la relaxation structurale α , un autre processus relaxationnel dans la gamme de la picoseconde et très peu dépendant de la température est mis en évidence pour $T > T_c = 290K$. Dans le cadre de la MCT, ce régime dynamique est le régime de relaxation β qui doit suivre un certain nombre de comportements caractéristiques et bien définis par des lois asymptotiques. Cette transition entre la relaxation α et la relaxation β s'analyse beaucoup plus facilement si l'on trace les spectres de susceptibilités dynamiques $\chi''(q, \omega, T) = S(q, \omega, T)/n(\omega, T)$ où $n(\omega, T)$ est le facteur de Bose. Une des prédictions de la MCT dans ce régime β est l'observation d'un minimum de susceptibilité entre les deux processus de relaxation qui doit s'interpoler en première approximation et dans une certaine gamme de fréquences par l'équation (22). De plus, ces susceptibilités doivent suivre une loi d'échelle donnée par l'équation (21) comme le vérifient bien les données obtenues par diffusion incohérente de neutrons dans l'OTP et représentées sur la figure 9. Par contre, il n'a pas été possible avec ce jeu de données de déterminer sans ambiguïté la valeur de l'exposant critique a vérifiant l'ensemble des contraintes fixées par la MCT comme l'équation (18) en imposant $b = 0.525$ déduit des résultats obtenus sur la relaxation structurale α avec IN13.

4.2.2 Diffusion cohérente

Afin d'aller plus loin dans l'étude de la dynamique de la transition liquide-verre dans le cadre de la MCT et en particulier de confronter la dépendance en q des différents paramètres avec ce que prévoit cette approche, des mesures par diffusion cohérente de neutrons ont alors été entreprises sur ce même système modèle mais deutéré. Comme dans le cas incohérent, les mesures effectuées sur IN11, IN13 et IN5 révèlent un processus relaxationnel en deux étapes se comportant de manière critique autour de $T_c = 290K$ bien que le facteur de structure S_q ne présente aucune anomalie comme le montre la figure 10 [20, 21]. L'ensemble de ces mesures effectuées sur trois appareils différents ont permis d'obtenir des informations sur une grande gamme de fréquence ou de temps donnant la possibilité de tester convenablement plusieurs prédictions de la MCT en particulier dans le régime β au dessus de T_c . Tout d'abord, ce régime dynamique doit être caractérisé par une factorisation du facteur de structure dynamique normalisé $S(q, \omega, T)/S(q, T)$ en une fonction A_q et une fonction $G(\omega)$ (équation (17)) comme le montre la figure 11.

En combinant les données issues d'IN5 et d'IN13 après une transformée de Fourier, il a été

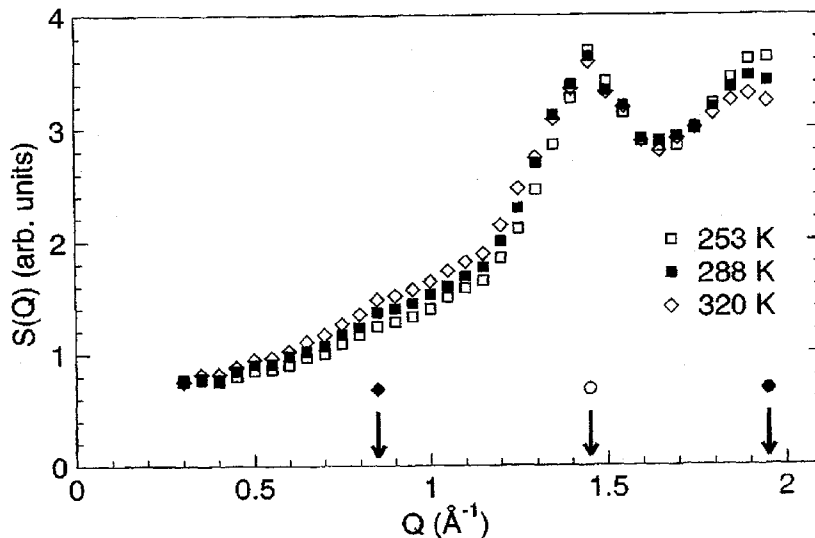


Figure 10: Dépendance en température du facteur de structure statique S_q de l'OTF deutéré pour $T = 253\text{K} < T_c$, $T = 288\text{K} \approx T_c$ et $T = 320\text{K} > T_c$ ne montrant aucune anomalie autour de $T_c = 290\text{K}$ [21].

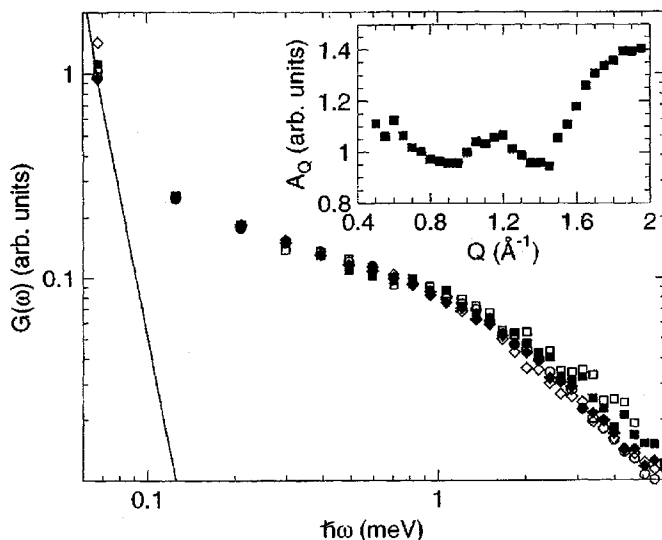


Figure 11: Test de la factorisation du facteur de structure dynamique à $T = 293\text{K}$, $S(q, \omega)/(S(q)A(q)) = G(\omega)$ pour $0.85 \text{ \AA}^{-1} < q < 1.95 \text{ \AA}^{-1}$ vérifiée entre 0.1 et 1 meV. La ligne représente la résolution d'IN5 [21].

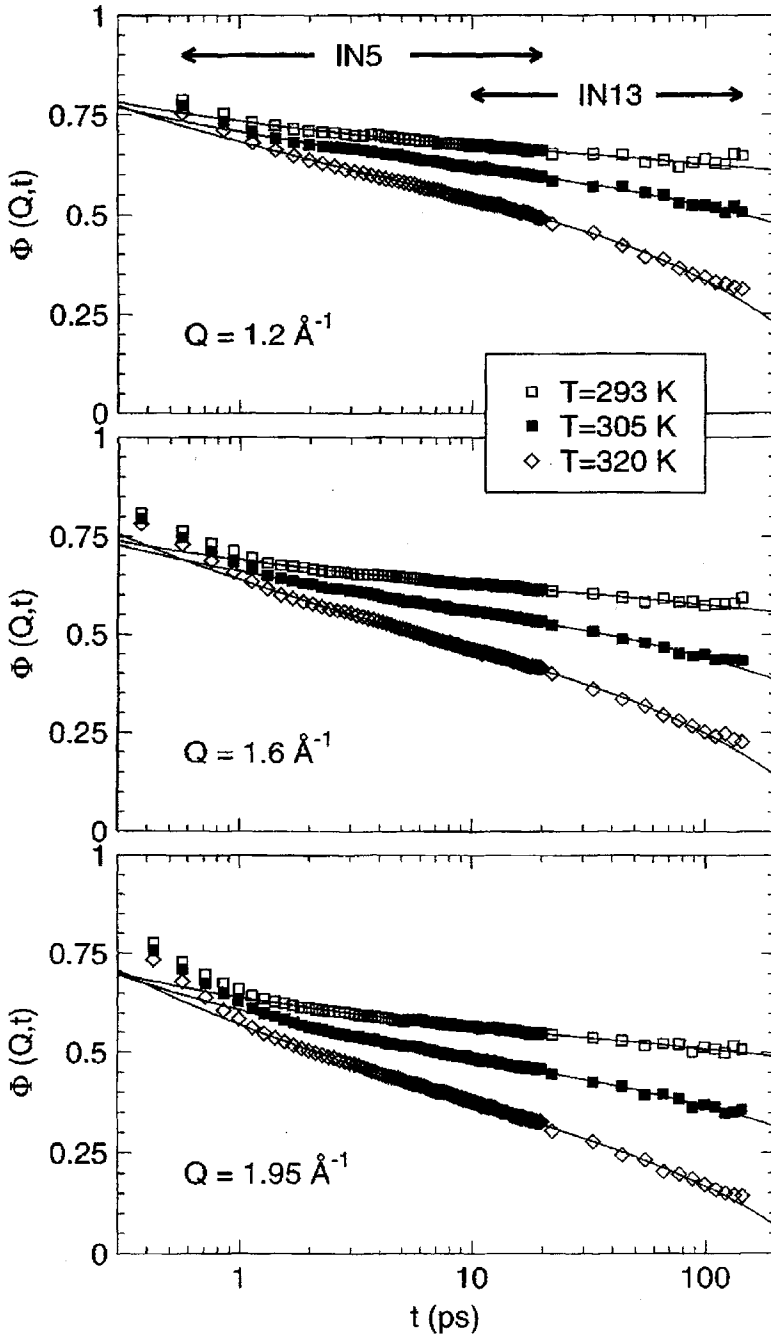


Figure 12: Évolution en température de la fonction intermédiaire de diffusion $\phi_q(t)$ normalisée par S_q pour différentes valeurs de q . Les courbes en trait plein représentent les ajustements par les lois d'échelle de la *MCT* (équation (26)) valables dans ce régime dynamique β avec $\lambda = 0.77$ fixé [21].

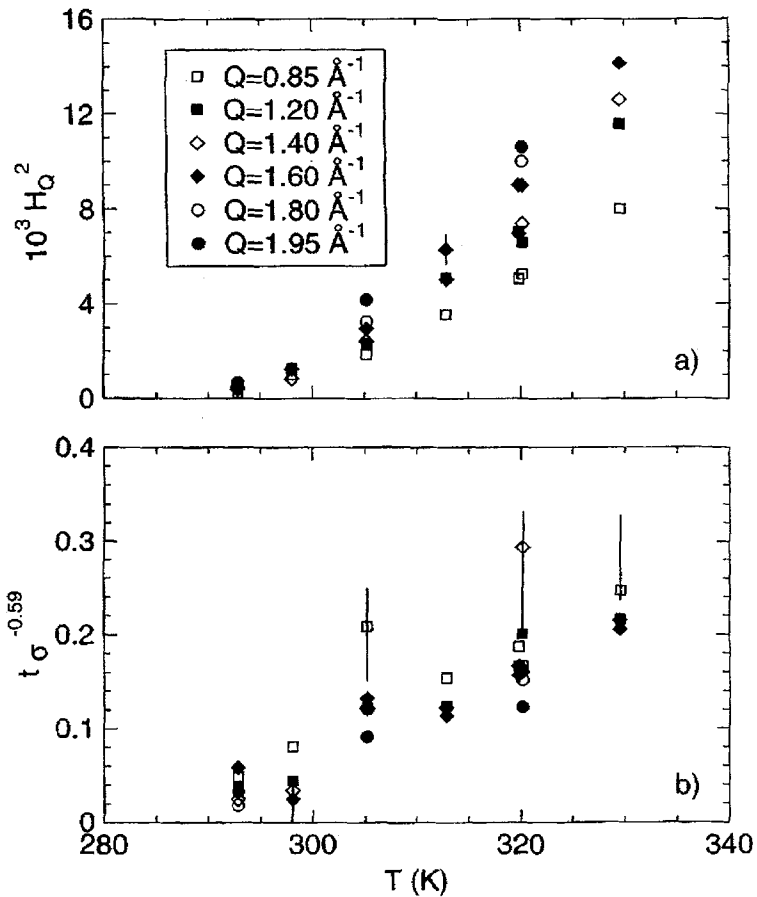


Figure 13: Évolution en température de H_q^2 et t_σ^{-2a} tirés des ajustements de la figure 12 pour différentes valeurs de q menant à $T_c = 290K$. Représentés de cette manière, une extrapolation linéaire est attendue en accord avec les équations 27 [21].

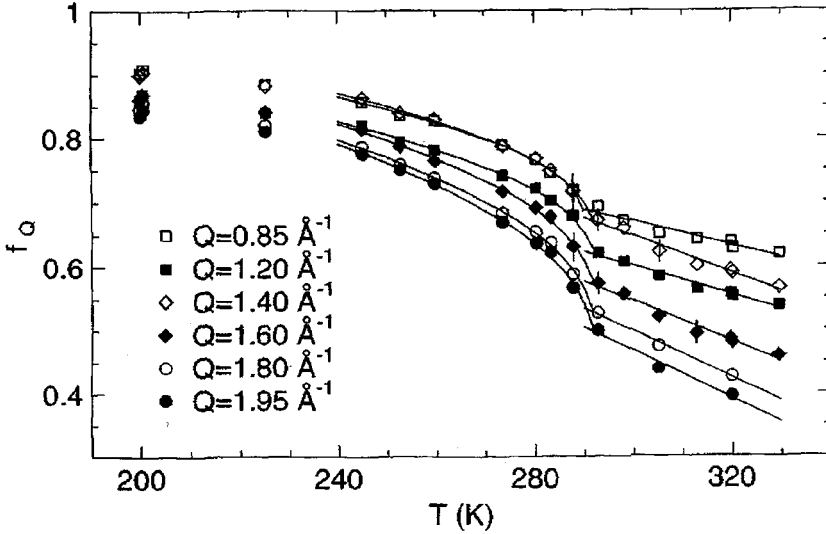


Figure 14: Évolution en température du paramètre de nonergodicité pour quelques valeurs de q . Les courbes en trait plein sont des ajustements avec la relation (16) où une dépendance linéaire de f_q^c est assumée au dessus de T_c [21].

ainsi possible d'obtenir la fonction intermédiaire de diffusion $\phi_q(t)$ entre 0.3 et 200 picosecondes soit presque trois décades. Des ajustements significatifs ont ainsi pu être effectués sur ces courbes dans le régime β avec la relation

$$\phi_q(t) = f_q + H_q g_\lambda(t/t_\sigma) \quad (26)$$

où

$$H_q = h_q c_0 |\sigma|^{1/2}, t_\sigma = t_0 |\sigma|^{-1/2a}. \quad (27)$$

c_0 est une constante sans dimension et $a = 0.295$ est fixé par $\lambda = 0.77$ tiré de la forme de la relaxation structurale $b = 0.525$ (équation (18)). Comme le montre la figure 12, la relaxation en deux étapes du scénario de la *MCT* est bien décrit par ces relations dans une gamme allant de 1 à 100 ps. Les dépendances en température de l'amplitude H_q et du temps caractéristique t_σ de ce régime β issues de ces ajustements sont reportées sur la figure 13 de manière à tester visuellement les relations (27). Une extrapolation linéaire de ces comportements mène là encore à l'identification d'un comportement critique à $T_c = 290K$. Le préfacteur H_q est trouvé dépendant de q alors que dans la limite des incertitudes, t_σ ne semble pas l'être.

Avec les mesures effectuées sur IN11, il a été également possible de déterminer la dépendance en température du paramètre de nonergodicité $f_q(T)$ dans ce système pour différentes valeurs de q . Une anomalie est très nettement détectée à $T_c = 290K$ comme le montre la figure 14. En ce qui concerne la dépendance en q de ces différents paramètres, il a été trouvé que le facteur de nonergodicité à T_c oscillait en phase avec le facteur de structure statique S_q au moins pour les vecteurs d'onde inférieurs à 1.6 \AA^{-1} contrairement à l'amplitude h_q du régime β qui oscille en antiphase avec S_q . Malheureusement, ces résultats ne sont pas facilement comparables à ce qui peut être calculé en résolvant les équations de la *MCT* pour un système idéal de sphères dures par exemple puisqu'en particulier le facteur de structure statique des systèmes réels comme l'*OTP* comprend des contribution intermoléculaires mais aussi intramoléculaires. De plus, les résultats schématisés de la *MCT* présentés précédemment sont obtenus en considérant uniquement des molécules rigides et ne prennent donc pas en compte les mouvements rotationnels ou intramoléculaires qui peuvent se coupler plus ou moins efficacement avec les mouvements translationnels dans les systèmes réels.

5 CONCLUSION

L'ensemble des résultats montrés dans les parties précédentes mettent très bien en évidence l'apport fondamental de la diffusion quasiélastique des neutrons pour étudier la dynamique de la transition vitreuse. En effet, la complexité des phénomènes mis en jeu nécessite d'étudier les processus relaxationnels sur de grandes gammes d'énergie. Ces études ont permis de vérifier dans plusieurs systèmes simples la pertinence du scénario proposé par la théorie du couplage de modes présentant l'évolution rapide des phénomènes relaxationnels usuellement observés dans les liquides surfondus comme les restes d'une transition vitreuse idéale évitée par l'existence de sauts thermiquement activés plus efficaces autour de la température T_c de ce ralentissement critique. D'une manière générale, les résultats expérimentaux sont tout à fait en accord avec cette théorie pour les températures situées au dessus de T_c ce qui n'est pas encore le cas pour la dynamique en dessous de T_c qui n'a pas été présentée ici. Notons également que ces dernières années ont vu d'énormes progrès expérimentaux en diffusion de la lumière ainsi qu'en mesures diélectriques permettant de sonder la dynamique relaxationnelle des liquides surfondus sur une très vaste gamme de fréquences avec une très bonne statistique. Il faut souligner que bien que ces méthodes ne sondent pas les fluctuations de densité de manière aussi directe que la diffusion de neutrons, elles apportent une contribution tout à fait significative à l'avancée des recherches sur la compréhension des mécanismes menant à la transition vitreuse. Par contre, un des atouts majeurs de la diffusion neutronique est de pouvoir obtenir des informations dynamiques à plusieurs échelles spatiales. Pas encore pleinement utilisées dans le cadre de cette thématique, ces informations devraient pouvoir apporter des réponses essentielles et définitives sur ce sujet. Par exemple, la nature exacte des processus relaxationnels rapides observés dans tous les liquides surfondus dans la gamme de la picoseconde et analysés comme faisant partie du régime dynamique β dans le cadre de la *MCT* est une question ouverte depuis plusieurs années. Récemment, des mesures très précises de diffusion cohérente de neutrons dans le système modèle *CKN* sur une gamme importante de q ont clairement identifié, et ce pour la première fois, ces processus relaxationnels rapides comme d'origine structuraux au même titre que la relaxation α en parfait accord avec le scénario proposé par la *MCT* présentant une relaxation *structurale* en deux étapes [22].

Références

- [1] C.A. Angell, dans *Relaxations in complex systems*, K.L. Ngai et G.B. Wright, édés (NRL Washington, 1985) p. 3.
- [2] W. Götze et L. Sjögren, *Rep. Progr. Phys.* **55**, 241 (1992).
- [3] P. Ehrenfest, *Proc. K. Ned. Akad. Wet.* **36**, 153 (1933).
- [4] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 570 (1957)
- [5] F. Kohlrausch, *Pogg. Ann. Phys.* **119**, 352 (1863).
- [6] H. Vogel, *Z. Phys.* **22**, 645 (1921).
- [7] G.S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **8**, 339 (1925).
- [8] G. Tammann et W.Z. Hesse, *Anorg. Allgem. Chem.* **156**, 245 (1926).
- [9] U. Bengtzelius, W. Götze et A. Sjölander, *J. Phys. C* **17**, 5915 (1984).
- [10] E. Leutheusser, *Phys. Rev. A* **29**, 2765 (1984).
- [11] W. Götze, dans *Liquids, Freezing and Glass Transition*, J.P. Hansen, D. Levesque et J. Zinn-Justin, édés (Amsterdam North Holland, 1991) p. 287
- [12] K. Kawasaki, *Phys. Rev.* **150**, 291 (1966).
- [13] T. Franosch, M. Fuchs, W. Götze, M.R. Mayr et A.P. Singh, *Phys. Rev. E* **55**, 7153 (1997).
- [14] B. Rufflé, C. Ecolivet et B. Toudic, *Europhysics Lett.* **45**, 591 (1999).
- [15] F. Mezei, W. Knaak et B. Farago, *Phys. Scr. T* **19**, 363 (1987).

- [16] W. Knaak, F. Mezei et B. Farago, *Europhys. Lett.* **7**, 529 (1988).
- [17] E. Bartsch, F. Fujara, M. Kiebel, H. Sillescu et W. Petry, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **93**, 1252 (1989).
- [18] W. Petry, E. Bartsch, F. Fujara, M. Kiebel, H. Sillescu et B. Farago, *Z. Phys. B* **83**, 175 (1991).
- [19] M. Kiebel, E. Bartsch, O. Debus, F. Fujara, W. Petry et H. Sillescu, *Phys. Rev. B* **45**, 10301 (1992).
- [20] E. Bartsch, F. Fujara, J.F. Legrand, W. Petry, H. Sillescu et W. Wuttke, *Phys. Rev. E* **52**, 738 (1995).
- [21] A. Tölle, H. Schober, W. Wuttke et F. Fujara, *Phys. Rev. E* **56**, 809 (1997).
- [22] F. Mezei et M. Russina, *J. Phys. : Condens. Matter.* **11**, A341 (1999).