

► Figé de... froid !

Sources

Direct Experimental Evidence of a Gowing Length Scale Accompanying the Glass Transition

Berthier L., Biroli G., Bouchaud J.P., Cipelletti L., El Masri D., L'Hôte D., Ladieu F., Pierno M.

Science, vol. 310-5755, pp 1797-1800, december 2005

Notes

Verre :

En langage courant, le mot verre désigne une matière dure, cassante et transparente. Cette matière est principalement composée d'un mélange homogène de silice, de soude et de chaux. Le mélange est fondu à haute température puis refroidi brutalement, provoquant la vitrification. Cet instant s'appelle transition vitreuse. En physique, les verres sont les matériaux dont les molécules restent relativement désordonnées comme dans un liquide alors que leur viscosité est telle qu'ils se comportent comme des solides.

États de la matière :

Les corps chimiques prennent une forme différente selon les conditions de température et de pression. Les états gazeux, solide et liquide sont les plus connus.

État solide :

État dans lequel les molécules sont très proches les unes des autres. Il se caractérise par une forte liaison entre les molécules ou les ions qui constituent la matière. La plupart des solides sont cristallisés : les molécules sont disposées dans l'espace de manière régulière et ordonnée, les distances entre les molécules restent constantes. Les critères

Le [verre](#) occupe une place particulière parmi les différents [états de la matière](#). Il a les propriétés mécaniques d'un [solide](#) mais sa structure physique l'apparente à un [liquide](#). Les atomes d'un liquide sont faiblement liés entre eux. Ils peuvent se déplacer librement dans les espaces qui les séparent et c'est ainsi qu'un liquide s'écoule.

A une pression donnée, le passage d'un matériau de la [phase](#) solide à la phase liquide s'effectue à une température fixe. Par exemple, sous une atmosphère de pression, lorsque la température atteint 0°C, l'eau se transforme en solide : la glace. Lorsqu'un liquide se solidifie, ses constituants se disposent dans un arrangement périodique qui les empêche de se déplacer individuellement. Par exemple, les molécules d'eau de la glace ordinaire forment une structure cristalline suivant un réseau hexagonal. Chaque molécule se lie avec les molécules environnantes.

Les mécanismes qui provoquent la vitrification du verre est totalement différente : la structure des molécules qui constituent le verre après sa solidification ne peut pas être distinguée de celle du liquide en fusion à partir duquel il s'est formé. Les molécules du verre en fusion se réorganisent en permanence à la recherche d'un état stable qu'elles ne parviennent pas à trouver. En cas de refroidissement brusque, le système se fige brutalement dans l'état désordonné dans lequel il se trouve. Le solide conserve sa structure amorphe : c'est un verre. La température de la transition vitreuse ne peut pas être déterminée avec exactitude : plus la température baisse rapidement et plus la transition apparaît à une température élevée.

D'autres matériaux, comme les [colloïdes](#), se comportent comme des verres moléculaires (tels que le [glycérol](#)) lors de leur solidification. Pour les colloïdes, le paramètre de contrôle est la fraction volumique occupée par les particules : lorsque une suspension colloïdale est rapidement concentrée, elle reste figée dans un état solide désordonné, similaire à l'état vitreux d'un fluide moléculaire refroidi rapidement. Les échelles temporelles et spatiales typiques des colloïdes sont plus grandes que celles des liquides moléculaires et rendent ainsi les observations plus faciles.

En étudiant ces matériaux, les auteurs ont confirmé expérimentalement une conjecture datant de plusieurs dizaines d'années, stipulant que la dynamique des verres a un caractère coopératif. En effet, dans une suspension colloïdale concentrée ou dans un liquide moléculaire à faible température, les particules ne peuvent pas bouger de façon indépendante, mais doivent «se coordonner». La dynamique est donc due à des mouvements corrélés d'amas fugaces de quelques dizaines de particules. A l'approche de la transition vitreuse, le nombre de particules dans un amas augmente, ce qui explique le ralentissement de la dynamique et la «solidification» du matériau.

► Les colloïdes à la rescousse

Notes

macroscopiques d'un solide sont l'existence d'une forme et d'un volume.

Etat liquide :

Etat dans lequel les molécules sont faiblement liées. Les distances séparant les molécules demeurent faibles : le liquide peut s'écouler. A température constante, le volume reste constant mais la forme change selon le contenant (sauf en micropesanteur).

Changement de phase :

Une transition de phase est une transformation du système étudié provoquée par la variation d'un paramètre extérieur particulier (température, pression...). Cette transition a lieu lorsque le paramètre atteint une valeur seuil. Cette transformation correspond à un changement des liaisons entre les molécules constitutives du composé.

Suspension colloïdale :

Une suspension colloïdale est composée de particules solides de taille comprise entre le nanomètre et la dizaine de microns dispersées dans un fluide. Les suspensions diluées gardent un caractère fluide, alors que les suspensions concentrées peuvent devenir pâteuses (par exemple le dentifrice) ou même solides.

Glycérol :

Le glycérol ou la glycérine (C₃H₈O₃) est un composé liquide, incolore, sirupeux, de saveur sucrée soluble dans l'alcool.

Diélectrique :

Qui ne conduit pas (ou peu) l'électricité mais laisse s'exercer les forces électrostatiques.

Les matériaux deviennent de plus en plus visqueux car il est de plus en plus difficile de coordonner les mouvements d'un nombre grandissant de particules : «*pensez à la difficulté de rassembler et mettre en marche vingt personnes pour aller déjeuner, surtout en l'absence de leader, comme cela se passe dans les communautés de molécules*» (Ludovic Berthier).

Mesurer directement ces amas est une tâche très difficile, car elle nécessite a priori la connaissance des positions, au cours du temps, de tous les colloïdes ou toutes les molécules dans le système (voir encadré). Une étude des fluctuations statistiques de grandeurs instantanées qui quantifient le mouvement des particules peut être utilisée pour caractériser les amas.

Toutefois, cette étude se révèle assez ardue. Les théoriciens dans les équipes participant à ce travail ont proposé une façon astucieuse de déterminer la taille des amas, à partir uniquement de mesures des propriétés moyennes des matériaux, bien plus faciles à obtenir expérimentalement. Ils ont montré que cette taille peut être estimée en calculant de manière précise la sensibilité des propriétés mécaniques ou [diélectriques](#) de ces liquides proches de leur transition vitreuse par rapport à des variations du paramètre de contrôle (fraction volumique des particules pour les colloïdes, température pour les systèmes moléculaires). Le nombre d'atomes ou de particules concernés par cette dynamique collective au moment de la transition vitreuse est de l'ordre de quelques centaines, indépendamment du matériau considéré.

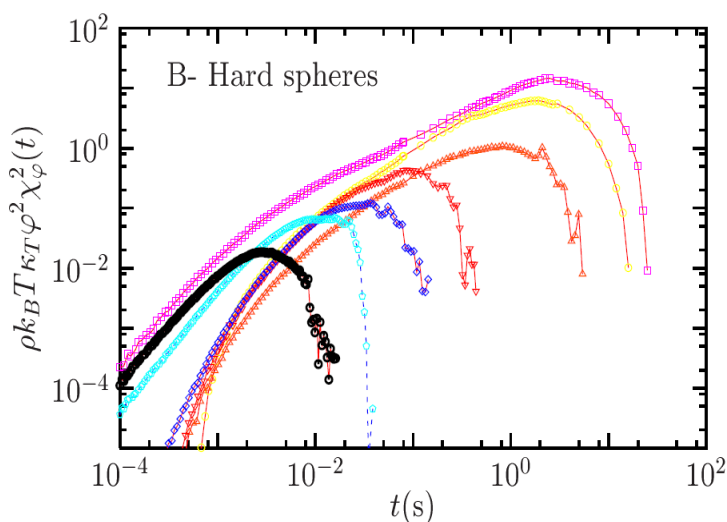


Fig. 1 : Pour un système colloïdal comportant des sphères dures en suspension dans un liquide, le comportement autour de la transition vitreuse dépend de la taille des amas dynamiques. Pour apprécier ces facteurs, les auteurs utilisent une variable complexe appelée susceptibilité dynamique. Elle est mesurée en analysant les fluctuations temporelles de l'intensité diffusée par le système lorsqu'il est éclairé par un faisceau laser. Les résultats sont présentés dans cette figure. Les courbes ont été obtenues pour des suspensions colloïdales dont la fraction volumique était respectivement de **0,18 - 0,34 - 0,42 - 0,46 - 0,49 - 0,496 et 0,50**. Le temps nécessaire à atteindre le maximum correspond au temps de relaxation du système. La présence d'un pic dont la hauteur croît au fur et à mesure que la concentration des colloïdes augmente indique l'accroissement de la taille des régions dont la dynamique est coopérative à l'approche de la transition vitreuse.

► Emballage sous verre...

Contacts chercheurs

Luca Cipelletti

LCVN et Institut Universitaire de
Montpellier 2 (UMR-5587)
Montpellier

lucacip@lcvn.univ-montp2.fr

+ sur le web

[Laboratoire des Colloïdes,
Verres et Nanomatériaux](#)

[Service de Physique théorique
du CEA](#)

[CNRS](#)

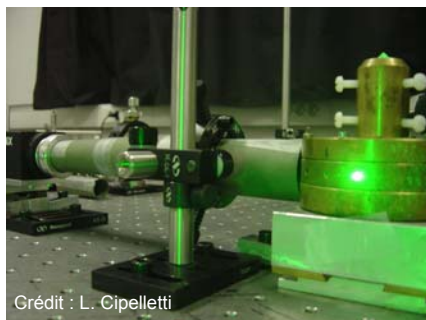
+ sur le CNES

[CNES](#)

[Missions scientifiques du
CNES](#)

Les colloïdes et les verres suivant des lois physiques de même nature, l'étude des uns pourra s'appliquer aux autres. De nombreuses questions demeurent ouvertes. Notamment, quel est le comportement des régions où la dynamique est coopérative très près de la transition vitreuse, là où les effets de coopérativité devraient être les plus marqués ? Répondre à cette question est difficile car la dynamique devient extrêmement lente et toute mesure est, par conséquent, très délicate. Des artefacts peuvent survenir : par exemple pour les colloïdes, les perturbations de la dynamique dues aux effets de la sédimentation jouent un rôle d'autant plus important que la dynamique est lente. C'est pourquoi des expériences en micropesanteur où la sédimentation ne se produit pas pourront aider à éclaircir ces questions.

D'autre part, la vitrification est un procédé très utilisé, par exemple, par l'industrie nucléaire pour le stockage des déchets radioactifs à très longues périodes. Ce procédé assure la dispersion des déchets dans une matrice et empêche leur concentration intempestive. Un même matériau est susceptible, selon son histoire thermique, de former des verres ayant des propriétés différentes. La détermination des conditions de formation pour lesquelles les verres deviennent cassants, pourra trouver des applications pour ce genre de stockage.



Crédit : L. Cipelletti

Fig 2 : L'instrument utilisé pour les expériences sur les colloïdes. Sont visibles le porte échantillon en lait (sur la droite) avec le faisceau laser transmis à travers la cellule expérimentale et la caméra CCD utilisée pour la détection de la lumière diffusée (à gauche).

Description de la position des molécules dans un système en mouvement

La mécanique des fluides étudie les lois physiques qui gouvernent l'écoulement des liquides et des gaz. Les lois qui régissent la viscosité des fluides sont aujourd'hui souvent étudiées à partir de modèles numériques. La position respective des molécules dans un système en mouvement peut alors être abordée d'un point de vue statistique.

La relation qui existe entre la position initiale des particules et leur position après un temps t , est quantifiée par une fonction appelée « facteur de structure dynamique ». La présence d'amas dynamiques dans le système augmente les fluctuations statistiques du facteur de structure dynamique et ce d'autant plus que la taille des amas est grande. A partir d'une analyse statistique de l'évolution temporelle du facteur de structure dynamique il est donc possible de remonter à la taille des amas.

E-Space&Science vous informe des résultats des expériences scientifiques soutenues par le CNES

Directeur de la publication : **Yannick d'Escatha** ■ Directeur de la rédaction : **Pierre Tréfouret** ■ Rédacteur en chef : **Michel Viso** ■ Secrétaire de rédaction : **Martine Degrave** ■ Diffusion du magazine : **INIST diffusion** ■

Abonnement

Envoyez un mail sans objet ni contenu à :

[Abonnement version Française](#)

ou à :

[Abonnement version Anglaise](#)

Désabonnement

Envoyez un mail sans objet ni contenu à :

[Désabonnement version Française](#)

ou à :

[Désabonnement version Anglaise](#)