

50376  
1991  
12

259569

50376  
1991  
N° d'ordre : 681  
12

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

*pour obtenir le grade de*

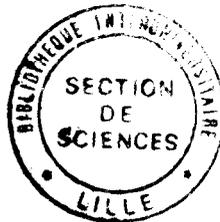
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

*en*

SCIENCES DES MATERIAUX

*par*

**Jean-François WILLART**



## TRANSFORMATION DE PHASE ET BRISURE D'ERGODICITE DANS UN VERRE D'ORIENTATION

*Soutenue le 25 janvier 1991 devant la Commission d'Examen*

H.	FONTAINE	Professeur,	Université de Lille I	Président
R.	FOURET	Professeur,	Université de Lille I	Rapporteur
J.	NAUDTS	Professeur,	Université d'Anvers	Rapporteur
P.	GUYOT	Professeur,	Université de Grenoble	Examineur
O.G.	MOURITSEN	Professeur,	Université Technologique du Danemark	Examineur
M.	DESCAMPS	Professeur,	Université de Lille I	Directeur de thèse



*A mes parents,  
A Véronique.*



## Remerciements

\*\*\*\*\*

*Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois dans le Laboratoire que dirige Monsieur le Professeur H. Fontaine. Je le remercie des moyens matériels qu'il a mis à ma disposition pour sa réalisation.*

*Je remercie également Monsieur le Professeur H. Fontaine de l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.*

*Je suis heureux de pouvoir exprimer ici toute ma reconnaissance envers Monsieur M. Descamps, Professeur, qui par sa compétence et sa participation active à ce travail, en a grandement facilité la réalisation. Je lui dois beaucoup.*

*Monsieur le Professeur R. Fouret a accepté d'être rapporteur de cette thèse. J'en suis très honoré et lui exprime toute ma reconnaissance et mon respect.*

*Monsieur J. Naudts, Professeur à l'Université d'Anvers, m'a très gentiment accueilli dans son laboratoire pendant plusieurs mois. Son expérience et ses compétences en physique statistique théorique, dont j'ai largement bénéficié, ne sont plus à souligner. Je suis heureux qu'il ait accepté de juger ce travail et le prie de trouver ici l'expression de toute ma gratitude.*

*Je suis particulièrement sensible à la présence dans le jury de Monsieur le Professeur Ole G. Mouritsen dont la renommée est mondiale en matière de simulations numériques. C'est avec beaucoup de diligence et de chaleur qu'il m'a accueilli à l'Université technologique du Danemark pendant plus d'un mois. Qu'il sache que j'ai beaucoup apprécié de travailler avec lui et qu'il trouve ici l'expression sincère de ma gratitude.*

*Monsieur P. Guyot, directeur de recherche au C.N.R.S. LTPCM-ENSEEG a accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail. Je l'en remercie sincèrement.*

*J'adresse également un merci amical et sincère à Messieurs G. Odou, ingénieur C.N.R.S., M. Muller, ingénieur et D. Prévost, pour leur assistance technique efficace, leurs conseils indispensables, et leur constante bonne humeur.*

*Mes remerciements iront également à Monsieur le Professeur G. Ferré pour son soutien à l'occasion des expériences synchrotron, ainsi qu'à Monsieur le Professeur P. Glorieux pour les discussions intéressantes et stimulantes que nous avons eues.*

*Je n'oublierai pas les collègues du laboratoire, qui à un moment ou à un autre, m'ont fait profiter de leur savoir et savoir faire.*

*Je terminerai ces remerciements en rendant hommage aux membres de l'U.F.R. de Physique qui ont participé à la réalisation matérielle de ce mémoire. Tous se sont acquittés avec beaucoup de compétence et avec le sourire de cette tâche que l'on sait être pénible et délicate.*

*Mesdames C. Parsy, M. Guiot et B. Dupont se sont chargées de la frappe de cette thèse ainsi que de nombreux autres documents au cours de ces deux dernières années. Monsieur J.M. Raffaud a confectionné les figures et Monsieur S. Fauquemberg s'est chargé de la reproduction. A tous merci.*

# SOMMAIRE

page

## CHAPITRE I

INTRODUCTION .....	1
I - CONTEXTE GENERAL .....	3
II - PRESENTATION SPECIFIQUE DE L'ETUDE .....	7
REFERENCES .....	11

## CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	13
I - ELABORATION DES MONOCRISTAUX.....	15
II - LE DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE.....	16
III - SOURCE DE RAYONNEMENT SYNCHROTRON .....	18
IV - MESURES EN TEMPERATURE-TREMPE .....	20
V - MESURE DE LA DIFFRACTION ET DE LA DIFFUSION .....	23
REFERENCES .....	25

## CHAPITRE III

RAPPELS SUR LES COMPOSES (CN-ADM) <sub>1-x</sub> (Cl-ADM) <sub>x</sub> , (x = 0, x = 1 et x = 0.25) .....	27
I - INTRODUCTION.....	29
II - CYANOADAMANTANE et CHLOROADAMANTANE.....	31
1. Cyanoadamantane .....	31
a) Phase désordonnée haute température (phase I) .....	31
b) Phase ordonnée basse température (phase II) .....	33
c) Phase désordonnée trempée (phase III) .....	33
2. Chloroadamantane .....	41
a) Phase désordonnée haute température .....	41
b) Phase ordonnée basse température .....	43
III - COMPOSE MIXTE : (CN-ADM) <sub>1-x</sub> (Cl-ADM) <sub>x</sub> (x = 0.25) .....	43
REFERENCES .....	47

## CHAPITRE IV

### ETUDE EXPERIMENTALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

RESOLUE EN TEMPS .....	49
I - INTRODUCTION .....	51
II - FLUCTUATIONS DANS LES DOMAINES DE STABILITE ET DE METASTABILITE : ORDRE LOCAL ET HETEROPHASES .....	53
1. Résultats expérimentaux .....	53
a) <i>Domaine de stabilité (<math>T &gt; T_t</math>)</i> .....	53
b) <i>Domaine de métastabilité (<math>T &lt; T_t</math>)</i> .....	58
c) <i>Continuité de l'ordre local dans les domaines de           stabilité et de métastabilité</i> .....	65
2. Analyse .....	68
a) <i>Description en champ moyen des transitions de phase :           fluctuations et mécanisme de transformation</i> .....	68
b) <i>Discussion des résultats expérimentaux</i> .....	75
III - APPROCHE DE L'INSTABILITE INTRINSEQUE ET COMPORTEMENT NON ERGODIQUE.....	81
1. Relaxation des fluctuations d'ordre local .....	81
2. Comparaison entre temps de relaxation de l'ordre local et temps de relaxation diélectrique .....	84
3. Comportement de non équilibre du système et connexion avec le comportement vitreux .....	85
a) <i>Comportement sous refroidissement continu           (<math>\dot{T} = 0.5 \text{ K/mn}</math>)</i> .....	85
b) <i>Comportement sous refroidissement brutal           (<math>\dot{T} \approx 50 \text{ K/s}</math>)</i> .....	89
c) <i>Analyse</i> .....	89
IV -ETUDE DU DOMAINE D'INSTABILITE .....	93
1. Théorie continue de la décomposition spinodale .....	93
a) <i>Facteur d'amplification</i> .....	93
b) <i>Facteur de structure</i> .....	98
c) <i>Cas d'un paramètre d'ordre non conservé</i> .....	98
d) <i>Mise en évidence expérimentale d'un régime           exponentiel</i> .....	100
2. Résultats expérimentaux.....	101
a) <i>Evolution temporelle de l'intensité diffusée en fonction           de <math>\vec{q}</math></i> .....	103

b) Evolution globale de $I_{121}$ et $\Gamma_{121}^{-1}$ .....	111
V - DISCUSSION - CONCLUSION .....	112
a) Dynamique de la transition .....	112
b) Transition vitreuse .....	116
VI - ETUDE A HAUTE RESOLUTION SPATIALE DES PROFILS DE BRAGG : EVOLUTION EN TEMPS REEL .....	118
REFERENCES .....	123

## CHAPITRE V

### DYNAMIQUE D'AMAS EN INTERACTION STERIQUE

(Simulations numériques) .....	127
I - INTRODUCTION .....	129
II - MODELE SEMI PHENOMENOLOGIQUE .....	131
III - EVOLUTION DYNAMIQUE DU SYSTEME : SIMULATIONS PAR LA METHODE DE MONTE CARLO .....	133
IV - EFFETS STATIQUES DES INTERACTIONS STERIQUES .....	136
1. Sur la fraction transformée à l'équilibre .....	136
a) Absence d'interaction stérique .....	136
b) Présence d'interactions stériques .....	137
c) Approximation "Champ Moyen" .....	139
2. Sur le phénomène de percolation .....	140
V - CONSEQUENCES DYNAMIQUES DES INTERACTIONS STERIQUES .....	140
1. Méthodes numériques et caractéristiques générales des simulations .....	141
a) Méthodes numériques .....	141
b) Caractéristiques des systèmes étudiés .....	141
c) Résultats bruts des simulations .....	142
d) Les 3 régions de la cinétique .....	149
2. Les tous premiers temps de la transformation : mise en évidence des effets stériques .....	152
a) Modèle sans gêne stérique .....	152
b) Modèle avec gêne stérique .....	156
3. Croissance des domaines : régime initial .....	159
a) Evolution de la masse moyenne des amas $\langle M(t) \rangle$ .....	159
b) Evolution de la fraction transformée : $q(t)$ .....	163

4. Croissance des domaines : régime final .....	163
a) <i>Evolution de la masse moyenne des amas : <math>\langle M(t) \rangle</math> .....</i>	163
b) <i>Evolution de la quantité transformée : <math>q(t)</math> .....</i>	171
5. Bifurcation dépendant du temps .....	171
a) <i>Evolution temporelle de la dissymétrie effective :</i>	
$q_+(t) - q_-(t)$ .....	171
b) <i>Evolution temporelle de la dissymétrie absolue :</i>	
$ q_+(t) - q_-(t) $ .....	176
c) <i>Evolution temporelle de la dissymétrie renormalisée :</i>	
$(q_+(t) - q_-(t))^*$ .....	179
d) <i>Discussion et caractérisation d'une bifurcation</i>	
<i>dynamique</i> .....	181
6. Conclusion .....	182

#### ANNEXE 1

#### LA METHODE DE MONTE CARLO EN PHYSIQUE

STATISTIQUE .....	185
-------------------	-----

#### ANNEXE 2

#### DETERMINATION DU DIAGRAMME DE PHASE

A L'EQUILIBRE .....	193
---------------------	-----

REFERENCES .....	199
------------------	-----

# ***CHAPITRE I***

## ***INTRODUCTION***



## I CONTEXTE GENERAL

Ce travail se situe dans le contexte général de l'étude des systèmes désordonnés et des propriétés de non équilibre. C'est un thème majeur de la physique actuelle qui concerne des domaines aussi différents que ceux de la bistabilité laser [1] ou des instabilités de surface [2].

En ce qui concerne la physique de la matière condensée, la situation est typiquement la suivante : on prépare un système dans un état désordonné (par exemple fluide, cristal liquide, cristal désordonné, alliage, ...) et on le place dans une situation hors équilibre par un changement brutal des paramètres extérieurs tels que la température, la pression, un champ électrique, ...

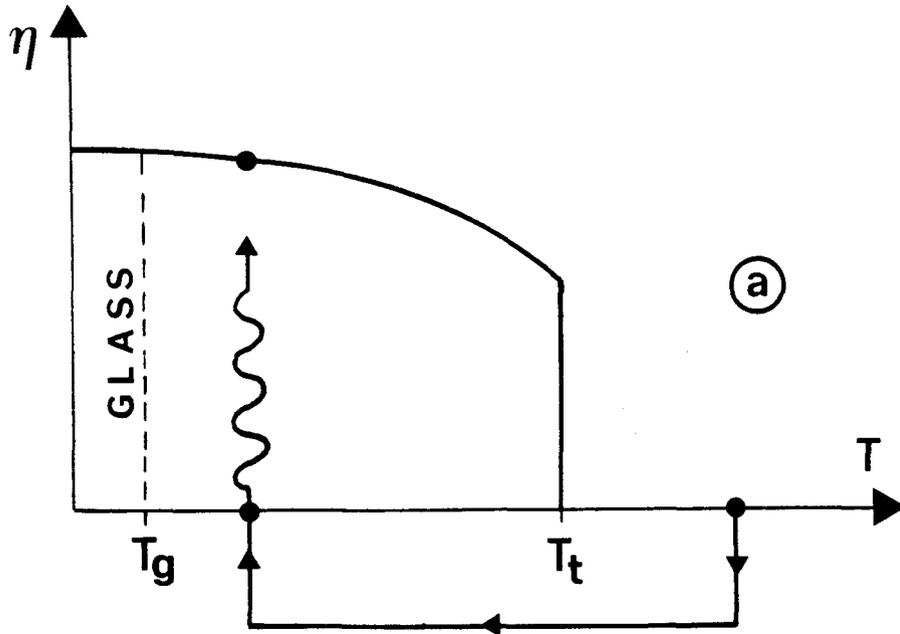
Nous nous intéressons plus spécialement au cas où, par l'effet de cette "trempe", une transition de phase du 1<sup>er</sup> ordre est esquivée. On peut être confronté à deux types de situations (figures I-1-a et I-1-b) :

- On observe après trempe une évolution vers le nouvel état stable.

- La trempe est assez rapide et assez profonde pour que cette mise en ordre n'ait pas le temps de se produire. Le système peut alors présenter un état vitreux où les mouvements moléculaires et l'ordre local semblent gelés.

Dans les deux cas, la compréhension du processus mis en jeu est d'un très grand intérêt pratique dans la préparation des matériaux. C'est une préoccupation ancienne en métallurgie (préparation du Duralumin ...), en verrerie (recristallisation contrôlée ...). C'est également le cas pour les matériaux "nouveaux" à base de polymères ou les vitrocérames qui impliquent dans leur fabrication des étapes de mise hors équilibre des composés. Faute d'une compréhension profonde des mécanismes, les transformations sont alors bien souvent décrites par des lois empiriques.

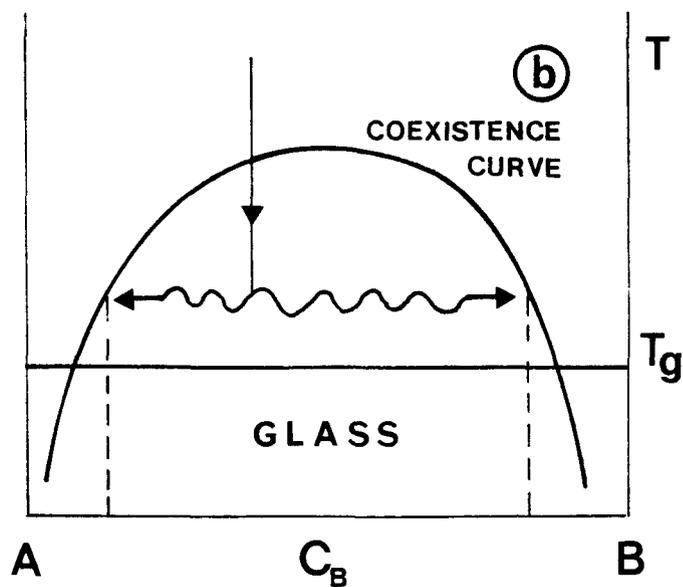
L'étude des systèmes hors équilibre présente par ailleurs un intérêt fondamental considérable. Les deux situations évoquées précédemment ont été abordées séparément :



**Figure 1-1** : a) Variation schématique du paramètre d'ordre  $\eta$  à l'approche d'une transition ordre - désordre se produisant à la température  $T_t$ .

b) Diagramme de phase schématique d'un système binaire. La courbe de coexistence sépare le domaine monophasé du domaine biphasé.

Une expérience typique consiste à mettre un système dans un état hors équilibre par trempe rapide en dessous de sa température de transition, et à suivre sa relaxation vers son nouvel état d'équilibre.



Il s'agit d'une part de l'étude des cinétiques des transitions du 1er ordre [3,4] : Le système évolue de la situation de non équilibre vers un état d'équilibre thermodynamique. Cela se fait par le développement au cours du temps de fluctuations spatiales : le système désordonné initialement homogène passe par une suite d'états hétérogènes dont l'évolution dynamique est extrêmement non linéaire. Malgré un effort théorique et expérimental considérable, il subsiste de nombreuses lacunes dans la compréhension de ces transitions du 1<sup>er</sup> ordre. Cela résulte de la diversité des situations possibles.

Il y a en gros trois types de paramètres qui permettent de classer ces situations :

- Le premier concerne le paramètre d'ordre de la transition : il peut être conservé comme dans le cas des séparations de phases ou non conservé comme dans le cas des transitions ordre-désordre.

- L'évolution elle même peut être scindée en une étape initiale et une étape finale : Pendant l'étape finale, on assiste à un grossissement des domaines de la nouvelle phase sous l'effet d'une énergie d'interface. Pendant l'étape initiale, il y a augmentation de la fraction transformée et le mécanisme dépend alors de la position de l'étude dans le diagramme de phase de non équilibre de la transition du 1er ordre. Cela définit le troisième paramètre.

- L'étape initiale se produit selon un mécanisme de nucléation ou selon un processus spinodal selon que l'état initial se trouve dans la partie métastable ou instable du diagramme de phase. Il est à noter que la terminologie de décomposition spinodale est surtout utilisée dans le cas des démixtions (paramètre d'ordre non conservé). Dans l'autre cas, on évoque une "mise en ordre continue".

L'approche théorique moderne de ces problèmes a été initiée par les travaux de Cahn [5] qui a introduit une fonctionnelle d'énergie libre pour prendre en compte les inhomogénéités spatiales. Un des problèmes fondamentaux auxquels se sont consacrés les théoriciens depuis les années 1970 (K. Binder, J. Langer, K. Kawasaki, J. D. Gunton [4]) a été de définir un certain nombre de classes d'universalité auxquelles seraient associées des lois d'évolution temporelle propres. Deux concepts importants ont été développés pour décrire en particulier les étapes finales : d'une part celui de "self similarité" spatiale des hétérogénéités et de loi d'échelle dynamique : l'évolution se ferait par le biais d'une seule

longueur caractéristique. D'autre part, la vitesse de croissance de cette longueur caractéristique devrait avoir un comportement asymptotique de fin de régime avec une loi temporelle bien définie. Des prédictions contradictoires ont été faites à propos de ces lois [6,7].

Les études expérimentales, dans l'esprit de ces recherches fondamentales, ont semble-t-il connu un développement plus limité : Pour des motifs de base technologique, elles ont surtout été menées en métallurgie, principalement pour suivre des démixtions [8].

Les études en temps réel par diffraction des rayons X qui permettent de suivre les évolutions des inhomogénéités sont difficiles à réaliser dans les étapes initiales en général plus rapides : ce sont donc surtout les étapes finales qui ont été explorées.

Ces études expérimentales ont été complétées par un grand nombre de simulations essentiellement par méthode de Monte Carlo [9]. Cependant cela est insuffisant pour éclairer réellement la grande variété de situations qui n'ont pas été explorées sur des systèmes réels. L'effort actuel se porte en particulier sur l'étude en temps réel des étapes initiales et finales de :

- systèmes non métalliques : par exemple démixtions dans les alliages de polymères. On attend dans ces systèmes des interactions à plus longue portée, ce qui permettrait de se rapprocher d'une situation idéale de champ moyen. De plus les cinétiques d'évolution dans ces systèmes sont très lentes quand on peut les suivre près de l'état vitreux : cela pourrait faciliter l'analyse des étapes initiales de la décomposition spinodale [10].

- Systèmes non conservatifs : par exemple les transitions ordre désordre (alliages métalliques tels que AuCu<sub>3</sub> [11], ferroélectriques tels que BaTiO<sub>3</sub> [12]. Les transformations dans ce dernier cas n'impliquent pas de diffusion à longue portée dans l'échantillon et sont donc particulièrement rapides. C'est la raison pour laquelle il n'y a pas eu jusqu'à présent de mise en évidence expérimentale d'évolution aux premiers temps dans le domaine d'instabilité de ces systèmes. L'accès à ces états instables et à la zone de transition entre métastabilité et instabilité présente cependant un intérêt fondamental dans la mesure où les théories relatives à ces états sont beaucoup moins développées. La possibilité

d'accéder à des sources de rayons X intenses (rayonnement synchrotron) ouvre de ce point de vue des perspectives.

Comme signalé précédemment, le fait de pouvoir atteindre un état vitreux est considéré comme un moyen de ralentir les cinétiques. Mais la transition vitreuse pour elle même n'est pas étudiée par la même communauté scientifique. La transition vitreuse n'est pas limitée à des systèmes particuliers et n'importe quel matériau peut être préparé dans un état amorphe si la vitesse de trempe est ajustée à la dynamique du matériau. Pour la majeure partie des liquides donnant un verre, on observe à l'approche de la transition vitreuse thermodynamique ( $T_g$ ), un ralentissement catastrophique de la dynamique moléculaire.

- L'origine de l'intérêt actuel pour la transition vitreuse réside essentiellement dans le fait que ce comportement est en accord avec une théorie récente de couplage de modes [12].

- Les limitations de cette théorie ont cependant été mises en avant [13]. La nécessité d'une confrontation avec l'expérience stimule les travaux actuels [14]. Par ailleurs, il a été montré récemment [15] que le concept d'état vitreux conventionnel peut être étendu aux cristaux liquides et même à n'importe quel matériau cristallin présentant du désordre (cristaux vitreux). Dans la recherche de l'origine de la transition vitreuse, les théories anciennes ainsi que les concepts de "mode coupling" impliquent la nécessité d'un niveau critique d'ordre local statique [16]. Puisque les cristaux vitreux ont un réseau cristallin support, on peut penser que les modifications d'ordre local soient plus faciles à détecter sur ce type de système qu'à partir de l'évolution du facteur de structure isotrope  $S(\vec{Q})$  obtenu avec un verre issu d'un liquide. De plus, ce type de système pourrait aider à clarifier la relation pouvant exister entre les verres de spins et les verres réels.

## II PRESENTATION SPECIFIQUE DE L'ETUDE

Ce mémoire comporte deux parties.

i) Dans la première (chapitre IV), nous présentons les résultats d'une étude par diffraction des rayons X en temps réel d'un composé mixte de cyanoadamantane et de chloroadamantane  $(\text{CN-ADM})_{1-x} (\text{Cl-ADM})_x$  (pour  $x \sim 0.25$ ).

Ce composé est en phase cristalline à désordre d'orientation à température ambiante (phase plastique) et peut présenter un état cristal vitreux par trempe en dessous de 165 - 170 K [17]. Cette étude fait suite aux travaux développés lors des thèses de C. Caucheteux [18] et de M. El Adib [19]. Ils ont montré qu'il est possible de suivre en temps réel l'évolution de la mise en ordre de ce composé à toute température inférieure à la température de transition d'équilibre (~ 240 K). De plus, M. El Adib a mis en évidence un changement du comportement cinétique au voisinage de 170 K qui peut évoquer le passage d'un état métastable à un état instable.

Nous avons donc entrepris une étude plus spécifique de l'ordre local de ce système afin de mettre en évidence un éventuel effet prétransitionnel critique se développant dans la phase désordonnée métastable (II, chapitre IV).

Les résultats de cette étude ont permis de localiser clairement la limite absolue de métastabilité de ce système et d'établir une corrélation entre celle-ci et la transition vitreuse (III, chapitre IV).

Une étude en temps réel effectuée dans le domaine d'instabilité (IV, chapitre IV) semble mettre en évidence aux premiers temps une relaxation exponentielle des fluctuations. Qu'une telle observation soit possible dans un système non diffusif est exceptionnelle et ouvre de larges perspectives d'études. Les cinétiques enregistrées sur de plus longues périodes ont par ailleurs un comportement très faiblement dépendant du temps que les théories existantes ne peuvent justifier. A la fin de ce chapitre (VI, chapitre IV), nous présentons quelques résultats d'une étude de l'évolution temporelle des pics de Bragg principaux qui permet de suivre le réseau support. Cette étude, nécessitant une haute résolution spatiale, a été menée sur le diffractomètre D5 du HASYLAB (source synchrotron DESY).

ii) Dans la deuxième partie (chapitre V), nous présentons les résultats d'une simulation numérique d'un modèle simple prenant en compte certains caractères structuraux du composé mixte étudié expérimentalement. Cette étude a été menée à l'origine pour tenter d'expliquer les relaxations extrêmement lentes mises en évidence dans le domaine d'instabilité. Nous avons pensé que la gêne stérique forte existant au niveau moléculaire pouvait se manifester également à un niveau plus macroscopique, entre zones ordonnées, et par suite freiner la mise en ordre.

**Ce modèle à deux dimensions est trop simple pour être comparé directement au système réel, mais il révèle qu'effectivement la gêne stérique peut induire des dynamiques plus lentes que celles prévues théoriquement et éventuellement mener à un gel. Par ailleurs, ces simulations nous ont permis de mettre en évidence que le modèle envisagé conduit à un extraordinaire effet de bifurcation que nous présentons à la fin du mémoire. Ce phénomène en lui même mérite une étude ultérieure approfondie : les applications du modèle pourraient alors dépasser ses objectifs de départ.**

**Avant d'exposer les résultats de notre étude, nous précisons au chapitre II, les méthodes expérimentales utilisées. Au chapitre III, nous résumons les résultats acquis préalablement sur les composés mixtes à base de cyanoadamantane.**



## Références

- [1] P. Mandel, H. Zeghlache, T. Erneux, in "Far from Equilibrium Phase Transitions", eds L. Garrido (Springer Verlag), (1988).
- B. Segard, J. Zemmouri, B. Macke, (1987), Optics com., 63, n<sup>o</sup> 5, 339.
- [2] "Scaling phenomena in disordered systems", R. Pynn et A. Skjeltorp eds, NATO asi, (1985).
- [3] K. Binder, "Theory of first order phase transitions", (1987), Report Prog. Phys., 50, 783.
- [4] J. D. Gunton, M. San Miguel, P. S. Sahni, in "Phase transition and critical phenomena", Vol. 8C Domb and J. L. Lebowitz, Academic Press (N. Y.), (1983).
- [5] J. W. Cahn, (1968), "Spinodal decomposition", Transactions of the metal Soc. of AIME, Vol. 242.
- [6] D. A. Huse, (1986), Phys. Rev. B, 74, 7845.
- [7] G. F. Mazenko, O. T. Walls, F. C. Zhang, (1985), Phys. Rev. B, 31, 4453.
- [8] P. Guyot, J. P. Simon, "Dynamics of phase separation", J. de Phys., 83, n<sup>o</sup>11/12, 703.
- [9] O. G. Mouritsen, "Computer studies of Phase Transitions and Critical Phenomena", (1984), Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo.
- K. Binder (ed) "Monte Carlo methods in statistical physics", (1979), Springer Verlag, Berlin.
- [10] Tatsuo, Izumitani, Takeji, Hashimoto, (19??), J. Chem. Phys., 83, 3694.
- [11] K. F. Ludwig, G. B. Stephenson, J. L. Jordan-Sweet, (1988), Phys. Rev. Lett., 61, 1859.

- [12] W. Götzte : "Aspect of structural glass transitions", In "liquids freezing and the glass transition", North-Holland, (1990), J. P. Ansen et al eds.
- [13] C. A. Angell, (1988), J. Phys. Chem. Solids, 49, n°8, 863.
- [14] "Dynamics of disordered materials", (1989), Springer Proceeding inPhysics, D. Richter et al. eds.
- [15] H. Suga, S. Seki, J. of non crystalline solids, (1974), 16, 171.
- [16] J. C. Phillips, N. Y. Acad. of Sciences, (1986), 484, 271.
- [17] M. Foulon, Thèse d'état, LILLE I, (1987).
- [18] C. Caucheteux, Thèse d'université, LILLE I, (1987).
- M. Descamps, C.Caucheteux, (1987), J. Phys. C, Solid State Phys., 20, 5073.
- [19] M. El Adlb, Thèse d'université, LILLE I, (1989).

# ***CHAPITRE II***

***TECHNIQUES EXPERIMENTALES***



## I ELABORATION DES MONOCRISTAUX

Les échantillons de cyanoadamantane (CN-ADM) et de chloroadamantane (Cl-ADM) nécessaires à l'élaboration du composé mixte  $(\text{CN-ADM})_{1-x}(\text{Cl-ADM})_x$  (avec  $x=0.25$  mole) sont purifiés par sublimations successives, et synthétisés au laboratoire. Le taux d'impuretés peut ainsi être estimé inférieur à 1%. Les monocristaux de mélanges sont ensuite obtenus par évaporation lente (environ 3 ou 4 par jours) d'une solution de méthanol légèrement sous-saturée avec les deux composés purs.

La composition de chaque monocristal étudié a été vérifiée en deux temps :

- Au début de l'étude sur le diffractomètre automatique, où le paramètre "a" de la maille cubique est déterminé puis comparé aux valeurs prévues par l'étude cristallographique de Foulon [1]. Ce paramètre "a" peut varier de 9.81Å pour du CN-ADM pur, à 9.97Å pour du Cl-ADM pur. Pour un mélange de concentration  $x=0.25$ , on doit avoir  $a \sim 9.83\text{Å}$  à température ambiante (T.A).

- A la fin de l'expérience, où une étude chromatographique permet de déterminer les différentes concentrations avec une précision limitée par la petite taille des échantillons.

De manière générale, les cristaux utilisés lors de l'expérience sont directement tirés de la solution de croissance pour qu'ils aient un éclat et un état de surface de bonne qualité, puis utilisés le plus rapidement possible pour éviter l'altération de cet état de surface causée par une sublimation assez rapide.

Les cristaux sélectionnés ont une taille inférieure à  $0.8 \times 0.8 \times 0.8 \text{ mm}^3$  de façon à être baignés entièrement par le faisceau incident des rayons X. Ils sont ensuite collés à l'extrémité d'une baguette de verre par une quantité infime de colle pouvant supporter les traitements thermiques infligés aux cristaux. Comme notre travail est fondé sur la mesure d'intensités diffusées relativement faibles, la réalisation de cet interface (baguette/cristal) doit être effectuée avec le plus grand soin de manière à réduire au maximum le niveau du bruit de fond duquel les profils de diffusion émergent.

## II. LE DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE [2,3]

Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre à quatre cercles Philips PW 1100. Cet instrument entièrement automatisé comporte quatre parties principales:

• Une source conventionnelle de rayons X.

Un tube à rayons X, alimenté par un générateur de haute tension stabilisée, d'une puissance de 1500 W (50 kV et 30 mA), et utilisant une anticathode au molybdène sert à la production des rayons X. Un monochromateur au graphite pyrolytique permet de sélectionner la radiation  $K_{\alpha 1,2}$  de longueur d'onde moyenne  $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ . Enfin, un collimateur ( $\phi = 0.8 \text{ mm}$ ) permet de limiter la divergence et le diamètre du faisceau incident.

• Un système de détection.

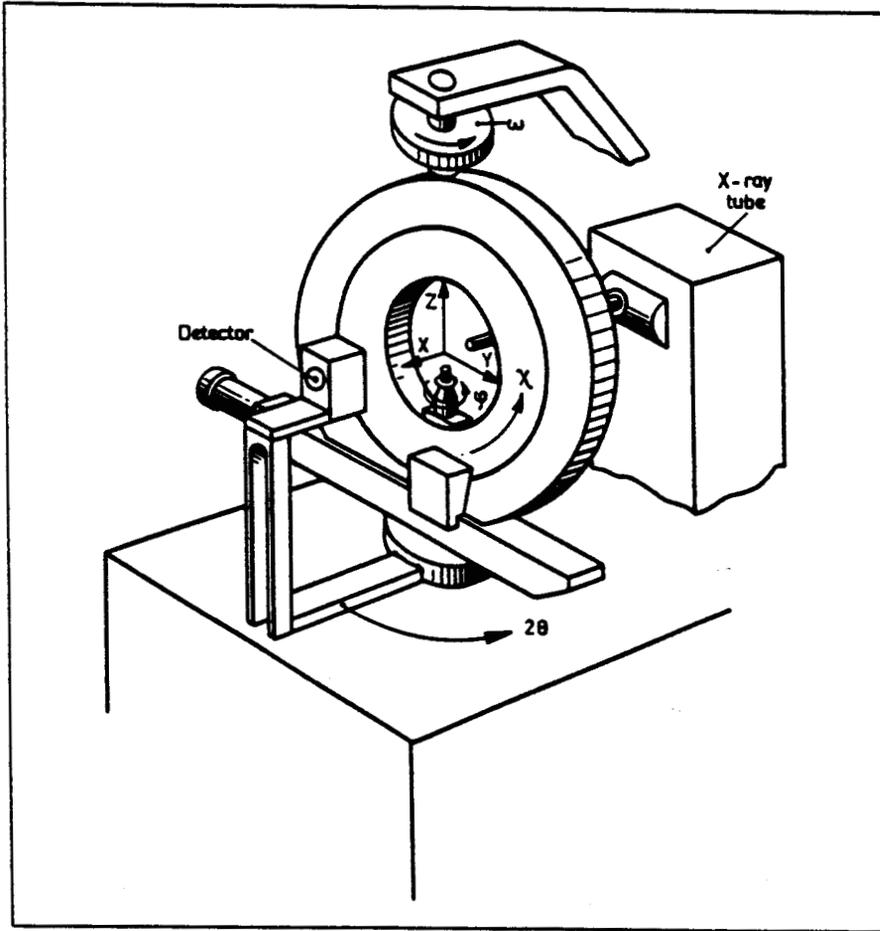
Le rayonnement diffracté par le cristal est détecté par un compteur à scintillation tournant autour d'un axe vertical et dont la position est repérée par l'angle  $2\theta$  (figure II-1). Pour toutes nos mesures, les ouvertures angulaires verticale et horizontale ont été fixées à  $1^\circ$  par un jeu de fentes placées sur le devant du détecteur.

• Un goniomètre à quatre cercles.

Pour placer une famille de plan réticulaires  $(h,k,l)$  espacés de  $d_{h,k,l}$  en position de réflexion sélective d'angle  $\theta_0$ , conformément à la loi de Bragg:

$$\lambda = 2 d_{h,k,l} \sin(\theta_0) \quad (1)$$

on utilise un goniomètre à quatre cercles entraînés par des moteurs pas à pas. Leur position est repérée par les angles  $\omega$ ,  $\chi$ ,  $\phi$  et  $2\theta$  (pour le détecteur) et les mouvements d'entrainements sont effectués par des moteurs pas à pas. La rotation rapide des cercles rend ce dispositif particulièrement adapté à l'étude des phénomènes dépendants du temps.



**Figure II-1** : Goniomètre à quatre cercles installé sur le diffractomètre Phillips (PW1100).

### •Procédures automatiques

La gestion des rotations, le stockage des données sur papier et sur disque, ainsi que des séquences de mesures préprogrammées sont prises en charge par un certain nombre de logiciels.

En particulier, après la mise en place et le centrage du cristal sur la tête goniométrique, une procédure efficace appelée "Peak Hunting" détermine les paramètres de 25 réflexions de Bragg et calcule les paramètres caractéristiques du cristal.

On peut ensuite tester la qualité et la mosaïcité du cristal en enregistrant le profil de quelques raies convenablement sélectionnées. Nous présentons sur la figure II-2 le profil d'une raie de Bragg enregistrée à température ambiante.

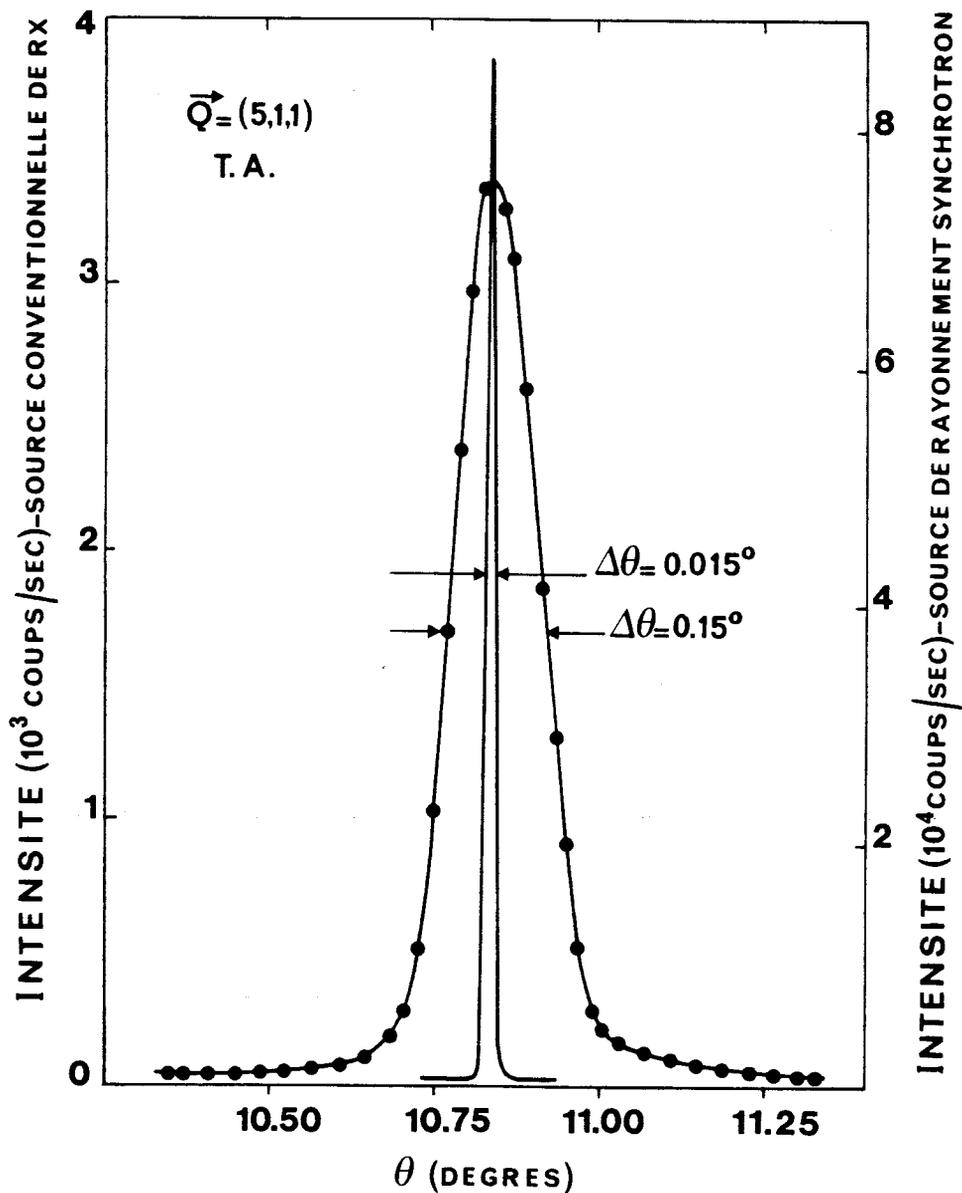
## III SOURCE DE RAYONNEMENT SYNCHROTRON

### - RESOLUTION EXPERIMENTALE

Nous avons également eu accès au diffractomètre automatique à cinq cercles du HASYLAB (HAMBourg SYNchrotron LABoratory) couplé à une source de rayonnement synchrotron produite par DESY (Deutsche Elektronen SYNchrotron). La très grande qualité de ce rayonnement (focalisation, puissance) nous a permis de mesurer des profils de raies de diffraction avec une excellente résolution.

La figure II-2 représente le profil de la réflexion de Bragg 511 à température ambiante pour le composé mixte  $x=0.25$ . La largeur à mi-hauteur de cette raie est :  $\Delta\theta_{511}=0.015^\circ$ . Ce résultat met en évidence une finesse exceptionnelle des raies de Bragg qui n'a été observée jusqu'à présent que sur des cristaux parfaits de silicium...

Ce profil peut être directement comparé à celui obtenu avec la source conventionnelle utilisée au laboratoire (figure II-2). En effet, les deux profils ont été déterminés à partir du même cristal, à la même température (température ambiante). De plus, un monochromateur réglable nous a permis d'ajuster la



**Figure II-2** : Comparaison des profils de raies de Bragg en  $\vec{Q} = (5,1,1)$  obtenus avec une source de rayons X conventionnelle ( $\lambda=0.7107\text{\AA}$  —●—) et une source de rayonnement synchrotron ( $\lambda=0.71\text{\AA}$  —), à partir d'un même cristal de  $(\text{CN-ADM})_{1-x}(\text{Cl-ADM})_x$ , ( $x=0.25$ ) à température ambiante. Le mode de balayage est :  $\theta-2\theta$ . Compte tenu de la finesse du second profil, nous pouvons admettre que la résolution expérimentale du diffractomètre Philips (PW 1100) est fournie par la largeur à mi hauteur du premier profil. Elle est d'environ  $3.6 \cdot 10^{-3} \text{\AA}^{-1}$ .

longueur d'onde du rayonnement synchrotron à 0.71 Å qui est la longueur d'onde de notre source conventionnelle.

Il est clair que la raie de Bragg 511 enregistrée avec le diffractomètre Phillips présente une largeur à mi-hauteur ( $\Delta\theta_{511}=0.15^\circ$ ) dix fois supérieure à celle enregistrée sur le diffractomètre à cinq cercles du HASYLAB. Cette largeur plus importante doit donc être attribuée à la résolution de notre dispositif expérimental conventionnel, et peut être estimée à  $3.6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  lorsqu'on l'exprime en fonction de  $|\vec{q}|$ , où  $\vec{q}$  est le vecteur du réseau réciproque dont l'origine est le centre de la raie étudiée (avec la convention  $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = \delta_{ij}$ ).

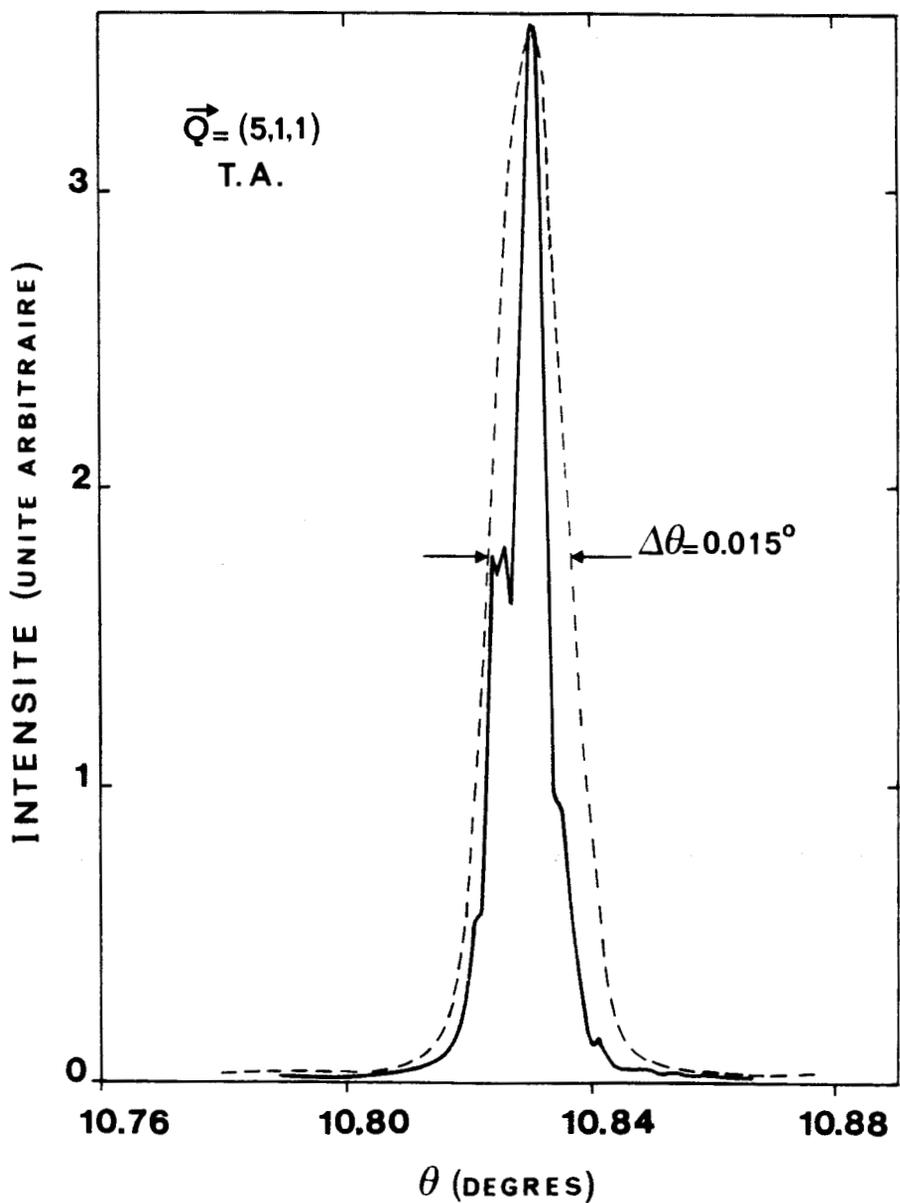
Les performances du rayonnement synchrotron nous ont permis de constater que certains cristaux de  $(\text{Cl-ADM})_{1-x}(\text{Cl-ADM})_x$  présentent des profils de raies de Bragg structurées (figure II-3). Cette structure, probablement liée à une très légère mosaïcité du cristal, indique que la résolution expérimentale du diffractomètre D5 du HASYLAB est inférieure à  $0.008^\circ$ .

#### IV MESURES EN TEMPERATURE - TREMPE

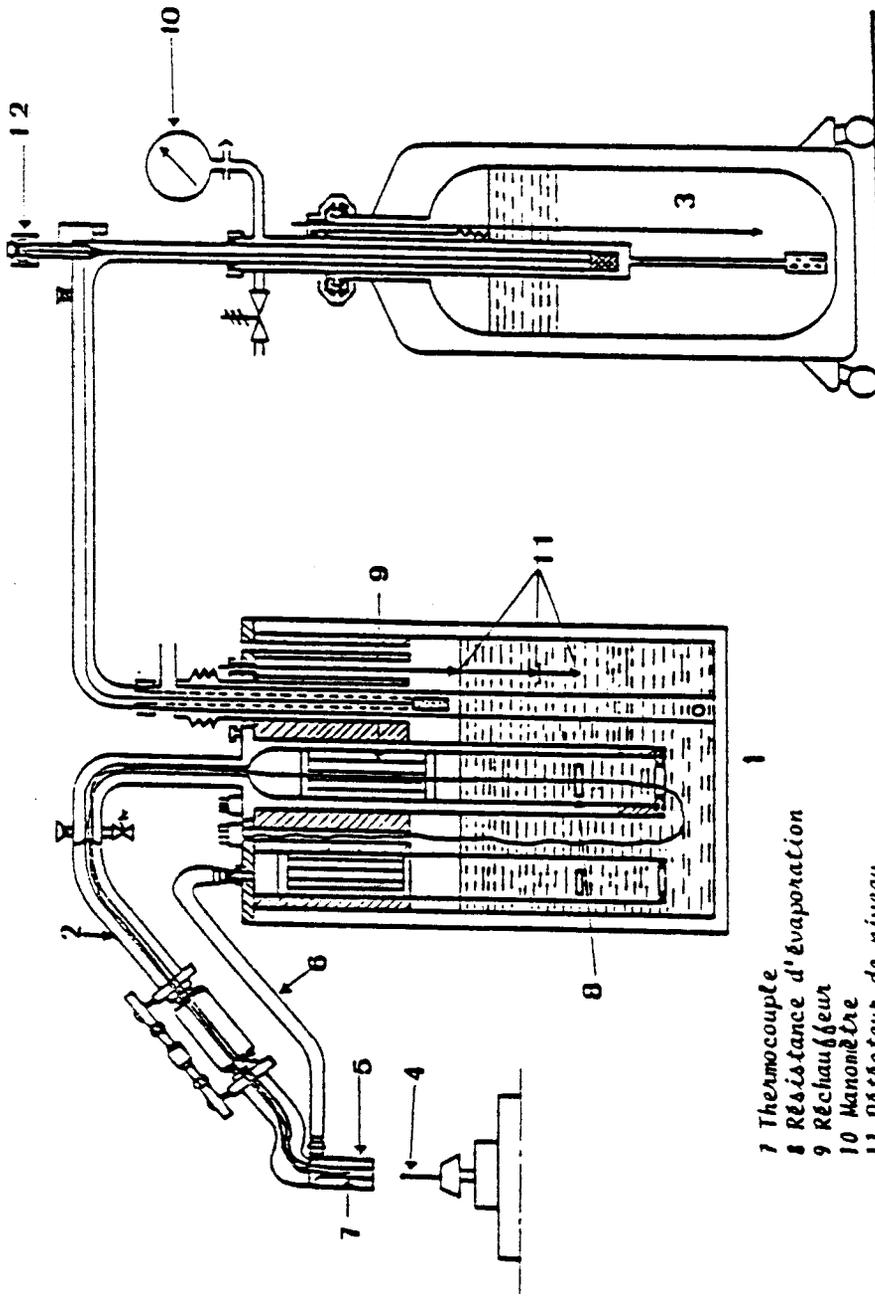
Que ce soit pour les expériences réalisées au HASYLAB ou sur le diffractomètre automatique Phillips, nous avons utilisé une chambre basse température à flux gazeux (Leybold Heraüs) qui permet d'étudier un domaine de température allant de 295K à 90K (figure II-4).

Un appareil de régulation détermine le débit et la température d'un flux d'azote qui s'écoule dans une canne de transfert jusqu'au cristal sans perturber le fonctionnement du goniomètre. Un second flux d'azote, sec et légèrement supérieur à  $0^\circ\text{C}$ , concentrique au premier, évite les risques de givre sur l'échantillon. La température de la veine froide est mesurée par un thermocouple situé à proximité du cristal. Le gradient de température qui existe entre le thermocouple et l'échantillon limite la précision en température à environ 1K, et les performances de l'appareil de régulation limite l'amplitude des fluctuations thermiques à  $\pm 0.5\text{K}$ .

Cet appareil présente une vitesse maximale de descente en température qui est de l'ordre de  $10^\circ\text{K/mn}$ . Pour réaliser des trempes plus rapides, il convient



**Figure II-3** : Profil de raie de Bragg structuré obtenu à partir de la source de rayonnement synchrotron (courbe en trait plein) qui indique que la résolution expérimentale est inférieure à  $0,008^\circ$ . Le mode de balayage est :  $\theta-2\theta$ . La courbe en tiretés correspond au profil non structuré de la figure I-2, obtenu avec un autre cristal de  $(\text{CN-ADM})_{1-x}(\text{Cl-ADM})_x$ , ( $x=0.25$ ).



- 1 Evaporateur
- 2 Canne de transfert
- 3 Réservoir
- 4 Cristal
- 5 Diffuseur
- 6 Flux de dégivrage

- 7 Thermocouple
- 8 Résistance d'évaporation
- 9 Réchauffeur
- 10 Manomètre
- 11 Détecteur de niveau
- 12 Electrovanne

Figure 1-4 : Chambre basse température.

de plonger brusquement le cristal dans le flux gazeux préalablement réglé à la température voulue. Etant donné la petite taille des échantillons, de telles trempes sont quasiment instantanées.

## V MESURE DE LA DIFFRACTION ET DE LA DIFFUSION

### • Diffraction

Une famille de plans réticulaires (h,k,l) espacés de  $d_{h,k,l}$  est placée en position de réflexion sélective avec un angle  $\theta_0$  selon la loi de Bragg donnée par l'équation (1).

Le profil des réflexions a toujours été enregistré avec la technique de balayage  $\theta - 2\theta$ . La rotation du détecteur est dans ce cas liée à celle du cristal lorsque ce dernier tourne à vitesse constante entre  $\theta_{0+\varepsilon}$  et  $\theta_{0-\varepsilon}$ , le détecteur l'accompagne sur un domaine angulaire double  $4\varepsilon$ .  $\varepsilon$  est de l'ordre du degré.

### • Diffusion

Les expériences de diffusion des rayons X en temps réel ont consisté à suivre l'évolution de quelques taches de structures (raies interdites du réseau cubique faces centrées : h k l de parité mixte) au cours du vieillissement isotherme d'un cristal. Dans chaque cas, nous avons utilisé la même technique de balayage  $\theta - 2\theta$  que précédemment, mais la plupart des profils de diffusion présentés dans ce mémoire sont exprimés en fonction de x défini par :

$$|\vec{Q}| = x |\vec{a}^*| \quad (2)$$

Pour pouvoir suivre les cinétiques d'évolution des raies de surstructure immédiatement après la trempe, nous avons dû prendre comme référence la maille cubique déterminée à température ambiante. En effet, la recherche des nouveaux paramètres de la maille retarderait les mesures de diffusion d'environ un quart d'heure et nous priverait donc d'informations essentielles associées aux premiers temps de la transformation. De plus, les nouveaux paramètres relaxent lentement au cours du temps. Il nous est par conséquent impossible de localiser avec précision les points de surstructure dans la nouvelle maille.

**Le choix du temps de comptage en chaque point résulte d'un compromis entre une résolution temporelle correcte et des intensités suffisantes pour obtenir des profils définis avec une bonne précision. Il faut également que l'évolution de la raie de surstructure soit négligeable vis à vis du temps nécessaire au balayage. Typiquement, le temps de comptage en chaque point est de l'ordre de 20 à 30 secondes avec le diffractomètre Phillips, et de 0.5 à 1 seconde avec le diffractomètre D5 du HASYLAB.**

**Pour certaines évolutions rapides (réversions, début des cinétiques), et certaines mesures réalisées dans le domaine de métastabilité, nous avons dû nous restreindre à la mesure de l'intensité diffusée en des points bien précis du réseau réciproque. L'enregistrement d'un profil complet aurait alors nécessité l'utilisation d'un détecteur linéaire multicanal.**

## **Références**

- [1] M. FOULON, thèse d'état de LILLE I, (1987).
- [2] Notice technique du diffractomètre Phillips PW1100.
- [3] M. MULLER, Mémoire Ingénieur CNAM, LILLE, (1981).



# ***CHAPITRE III***

***RAPPELS SUR LES COMPOSES***

***(CN-ADM)<sub>1-x</sub> (Cl-ADM)<sub>x</sub>***

***(x=0, x=1 et x=0.25)***



## I INTRODUCTION

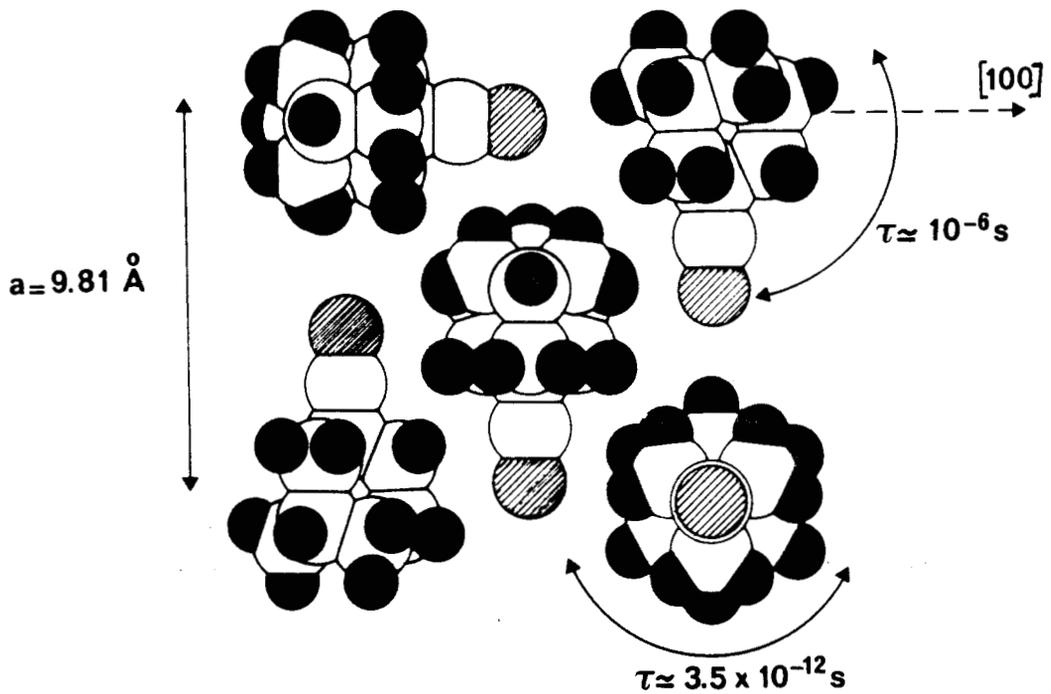
Bien qu'à température ambiante, le cyanoadamantane (CN-ADM) et le chloroadamantane (Cl-ADM) soient dans des phases à désordre d'orientation moléculaire présentant la même structure, ils se comportent de manière très différente au refroidissement. Le chloroadamantane transite immanquablement en la phase ordonnée basse température, alors que la phase désordonnée du CN-ADM peut être aisément sous refroidie. Sous trempe assez profonde, elle peut même donner un état de type vitreux (pour  $T < 170$  K) qui présente tous les caractères d'un verre conventionnel malgré la permanence du réseau cubique support. Le CN-ADM présente donc un état "cristal vitreux". Ce type d'état a été mis en évidence par Suga et Seki sur le Cyclohexanol puis sur d'autres composés [1,2].

La simplicité de sa structure désordonnée laisse penser que le CN-ADM puisse jouer le rôle d'un système modèle d'autant qu'il présente, après sous refroidissement, de très intéressantes manifestations de non équilibre. Elles consistent en des cinétiques de mise en ordre orientationnelle extraordinairement lentes qui peuvent être suivies en temps réel par diffraction des rayons X, et lors d'un réchauffement rapide, en réversions transitoires de cet ordre partiel dans la zone de transition vitreuse.

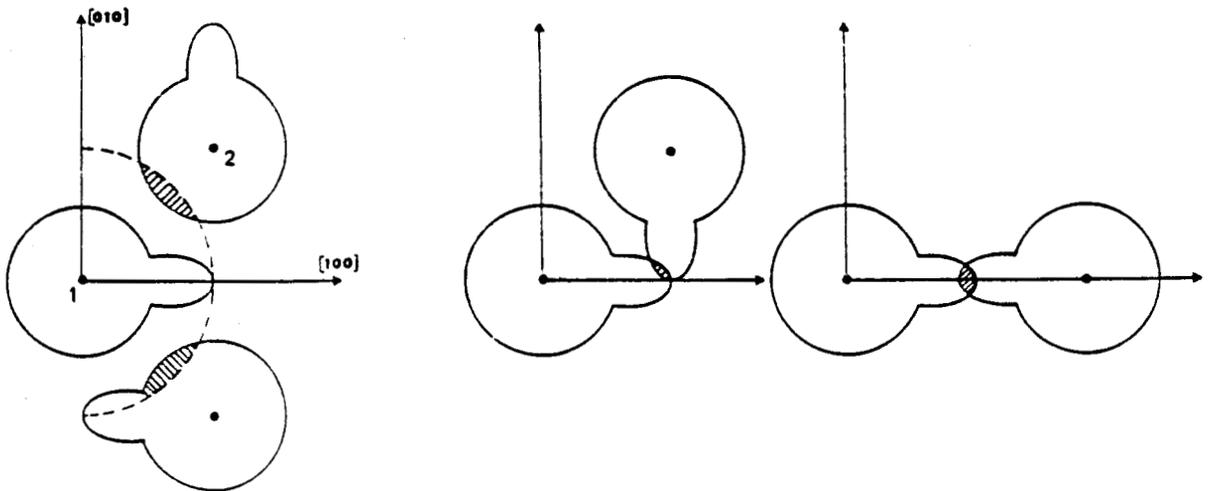
Une étude complète de ces mécanismes nécessiterait une investigation sur un large domaine de température. Malheureusement, à trop haute température, toute expérience en temps réel est rapidement interrompue par la transformation vers la phase la plus stable, entraînant la destruction des monocristaux [7,8]. Les informations obtenues sur le CN-ADM sont donc partielles et conjecturales.

Les composés mixtes  $(\text{CN-ADM})_{1-x} (\text{Cl-ADM})_x$  offrent des perspectives d'étude des états hors équilibre beaucoup plus étendues. Comme nous le verrons, ces systèmes peuvent être facilement trempés et leur cinétique de mise en ordre n'est jamais interrompue par une destruction du monocristal. De plus, ils aident à comprendre les observations déjà recueillies sur le CN-ADM.

Aux paragraphes II et III, nous résumons les résultats obtenus préalablement à notre étude sur les composés purs (CN-ADM et Cl-ADM) et les mélanges  $(\text{CN-ADM})_{1-x} (\text{Cl-ADM})_x$  avec  $x = 0.25$ .



**Figure III-1** : Exemple de configuration instantanée de molécules dans le plan [100] en phase plastique. On observe deux types de mouvements : le basculement lent des dipôles entre les axes d'ordre 4 et la rotation rapide autour de l'axe dipolaire (J.P. Amoureux et coll. [3]).



**Figure III-2-a** : Les effets du champ cristallin favorisent l'alignement des dipôles suivant les axes d'ordre 4 du cube.

**Figure III-2-b** : La gêne stérique est à l'origine d'interactions très fortes entre premiers et seconds voisins.

Il nous a semblé utile de présenter, avec quelques détails, les expériences de diffraction des rayons X. Cela permet en effet de mettre en évidence un certain nombre d'anomalies relatives au comportement du système. Bien que celles-ci semblent parfois subtiles, notre travail en fournit une explication cohérente, fondamentale pour expliquer le diagramme de phase et les comportements de non équilibre du système.

## II CYANOADAMANTANE ET CHLOROADAMANTANE

Les molécules de CN-ADM et Cl-ADM sont rigides, de formule respective  $C_{10}H_{15}CN$  et  $C_{10}H_{15}Cl$ , et de symétrie  $C_{3v}$ . Elles possèdent toutes les deux un important moment dipolaire suivant leur axe d'ordre 3 :  $\mu = 3.9$  Debye pour le CN-ADM, et  $\mu = 2.4$  Debye pour le Cl-ADM.

### II-1 CYANOADAMANTANE

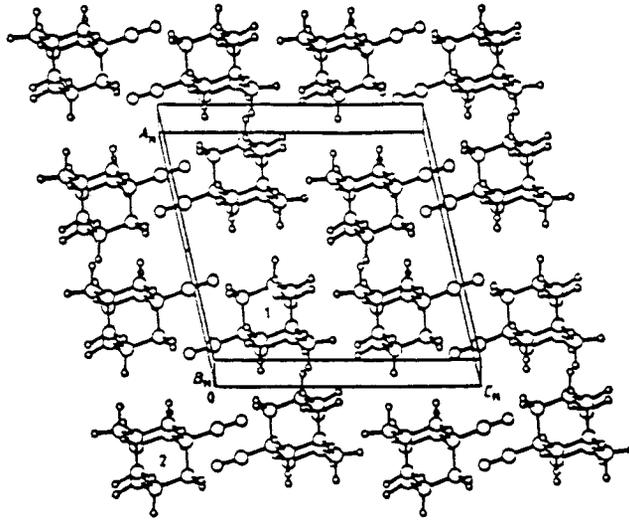
#### a) Phase désordonnée haute température (phase I)

A température ambiante, le CN-ADM est en phase cubique (c-f-c) à désordre d'orientation (phase I). Son groupe d'espace est  $Fm\bar{3}m$  et sa maille cristalline (de paramètre 9.81 Å à 295 K) contient 4 molécules [3].

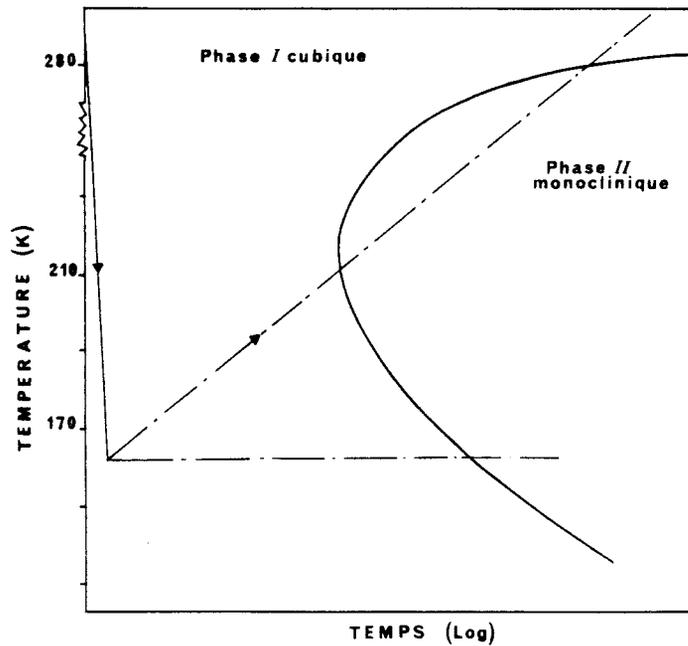
Les dipôles moléculaires peuvent prendre aléatoirement 6 orientations le long des axes d'ordre 4 du cube (figure III-1). Les temps de relaxation associés sont exceptionnellement longs :  $\tau \cong 3 \cdot 10^{-7}$  s à température ambiante [4]. D'autre part, il existe des rotations uniaxiales beaucoup plus rapides :  $\tau = 3.5 \cdot 10^{-12}$  s [4].

On constate sur la figure III-1 que l'encombrement stérique important des molécules doit gêner considérablement le mouvement de basculement des dipôles. Cet effet stérique favorise d'une part l'alignement des dipôles suivant les directions  $\langle 100 \rangle$  (figure III-2-a), et d'autre part crée des interactions très fortes entre premiers et seconds voisins (figure III-2-b) interdisant certaines configurations des molécules [5].

La phase I est stable entre la fusion et 283 K.



**Figure III-3** : Arrangement moléculaire dans la maille monoclinique (phase ordonnée et stable à basse température ; notée II) (Foulon et coll. [6]).



**Figure III-4** : Représentation schématique d'une trempe dans un diagramme TTT.

### **b) Phase ordonnée basse température (phase II)**

A plus basse température ( $T < 283$  K), le CN-ADM présente une phase non rotationnelle II stable qui est monoclinique de groupe d'espace C2/m (figure III-3) [6]. Elle est caractérisée par un ordre antiferroélectrique des dipôles le long des axes d'ordre 3 de la maille cubique initiale fortement déformée.

En fait, la phase I peut être aisément sous refroidie et la transition d'équilibre du premier ordre ( $I \leftrightarrow II$ ,  $T_{I,II} \cong 283$  K) ne peut être observée qu'au réchauffage et après vieillissement à basse température [7,8].

### **c) Phase désordonnée trempée**

Si l'on trempe assez profondément et suffisamment rapidement la phase I, il est possible d'éviter la zone de transformation la plus rapide vers la phase II caractérisée par un nez dans un diagramme TTT (figure III-4).

Que l'on travaille sur poudre ou sur monocristaux, les spectres de diffraction des rayons X montrent alors que la structure de la phase I trempée n'est pas modifiée, donc que le désordre moléculaire subsiste.

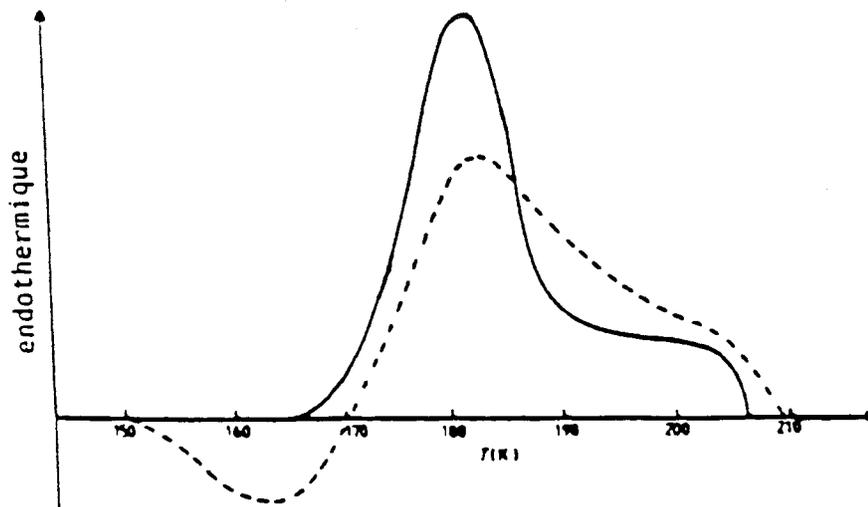
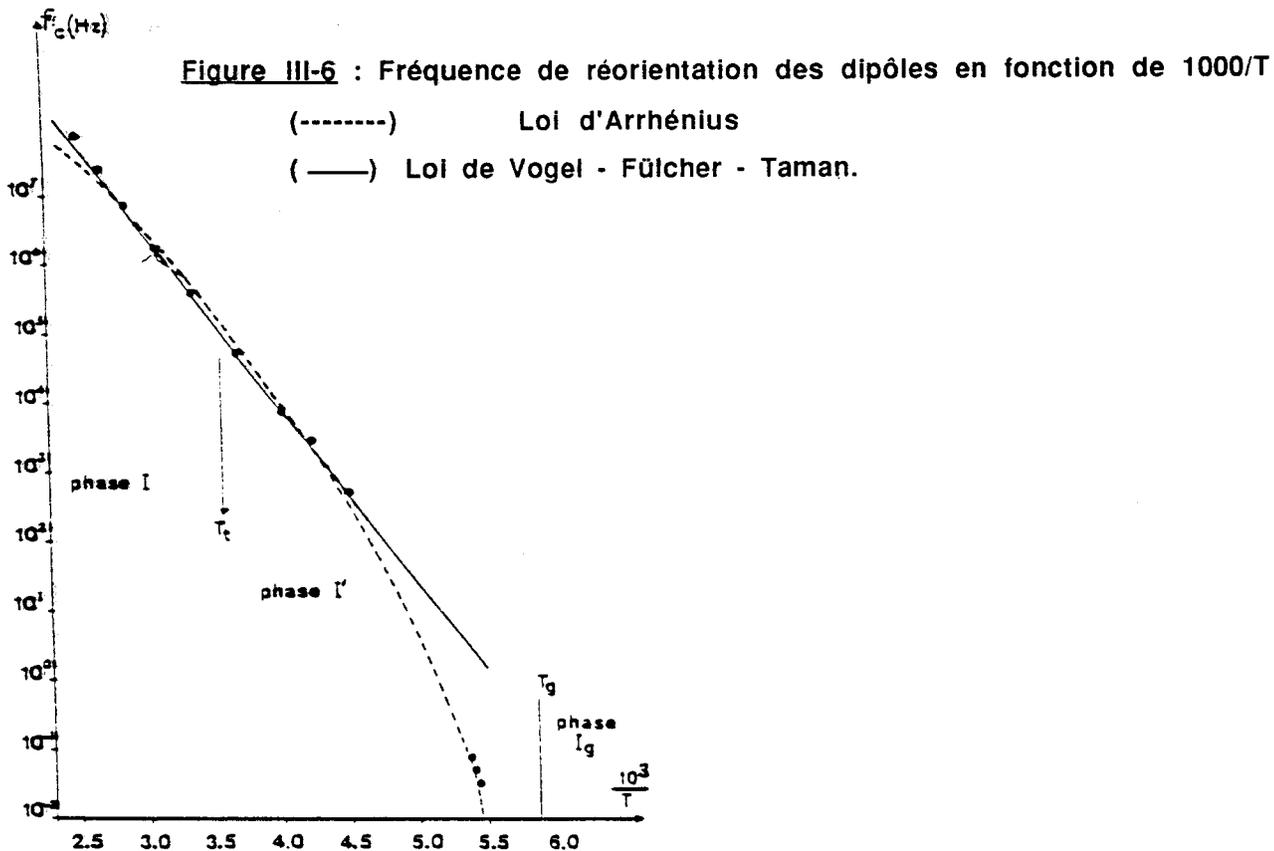
Les expériences de "AED" (analyse enthalpique différentielle) ainsi que les mesures diélectriques montrent que l'on atteint un état de verre d'orientation vers 170 K avec gel des mouvements dipolaires.

Des expériences de diffraction des rayons X résolues en temps permettent par ailleurs de mettre en évidence des relaxations extrêmement lentes du système.

#### **i) Analyse enthalpique différentielle**

La courbe de AED (figure III-5) obtenue pendant le réchauffage (40 K/mn) d'un échantillon de poudre trempé à 100 K se caractérise par un saut de chaleur spécifique situé environ à 170-180 K [6].

Ce saut de chaleur spécifique est tout à fait analogue à celui que l'on observe dans les verres conventionnels à  $T_g$ . De plus, cet accident endothermique est très sensible à l'histoire préalable de l'échantillon. Le pic qui termine le saut de



**Figure III-5 : Courbes de AED obtenues pendant le réchauffage après trempe rapide d'un échantillon de poudre n'ayant subi**

- (-----) aucun recuit  
(—) 2 heures de recuit à 160 K.

Cette anomalie de chaleur spécifique est habituellement observée sur les verres conventionnels (Foulon et coll. [6]).

chaleur spécifique est en effet d'autant plus haut et étroit que l'échantillon a été recuit à une température inférieure à  $T_g$ .

## ii) Relaxation diélectrique

Des expériences de relaxation diélectrique mettent en évidence un gel des mouvements dipolaires (figure III-6) [9]. Dans un diagramme d'Arrhénius, on peut constater que l'on passe d'un régime de Debye à haute température, à un régime de Vogel-Fülcher-Tamman à basse température, avec une amplification considérable du ralentissement des mouvements moléculaires dans le domaine de températures immédiatement supérieur à  $T_g$ .

## iii) Relaxation en temps réel du spectre de diffraction des rayons X

### *$\alpha$ : raies de surstructure*

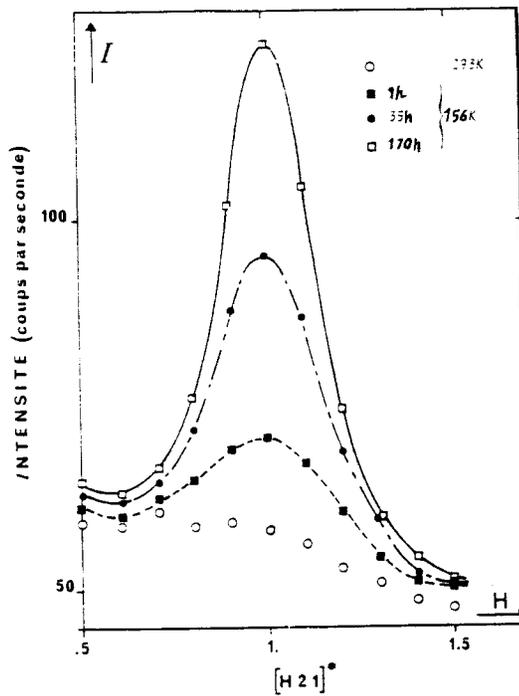
Des études de diffraction des rayons X en temps réel sur monocristaux trempés à des températures inférieures à  $T_g$  ont révélé [7,8] une manifestation structurale de non équilibre.

Cela se manifeste par la croissance lente de pics de surstructure en bord de zone de Brillouin (aux points X) qui sont des raies interdites du réseau cubique à faces centrées. Un exemple d'évolution est présenté sur la figure III-7, pour un vieillissement isotherme de huit jours à 156 K.

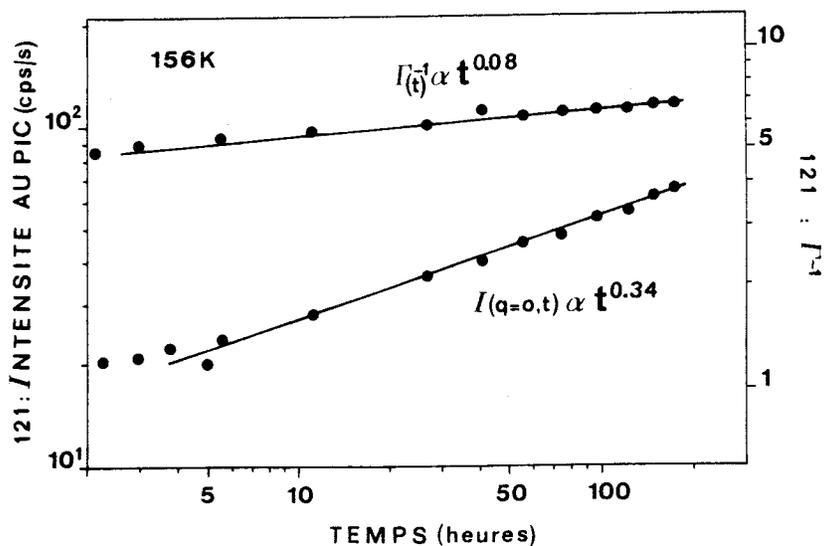
Cette évolution traduit une mise en ordre orientationnelle des dipôles moléculaires avec une symétrie plus basse que la symétrie cubique. Par ailleurs, c'est un moyen de mettre en évidence l'existence de réorientations moléculaires avec des temps caractéristiques si longs (quelques dizaines d'heures) qu'ils ne peuvent être observés par d'autres techniques.

La figure III-8 représente l'évolution correspondante de l'intensité au pic en fonction du temps. On constate que la croissance est immédiate mais lente. De plus, elle ralentit progressivement par la suite de sorte qu'un équilibre est loin d'être atteint après huit jours de recuit.

L'évolution parallèle de la largeur du pic (HWHM) est reportée sur la figure III-9. Après huit jours, la longueur de corrélation associée (déduite d'une formule



**Figure III-7** : Profils de la raie de surstructure 121 à différents instants d'un vieillissement isotherme à 156 K. On observe une croissance et un affinement lent du profil.



**Figure III-7bis** : Evolutions temporelles de l'intensité au pic ( $I_{121}$ ) et de l'inverse de la largeur à mi-hauteur ( $\Gamma_{121}^{-1}$ ) représentées en échelle logarithmique au cours d'une cinétique à 158 K. On peut remarquer la faible dépendance temporelle de ces deux quantités. Il semble de plus, que l'évolution de  $I_{121}$  au cours des premières heures de la cinétique présente une concavité vers le haut qui suggère une évolution plus rapide qu'une loi de puissance. Ce comportement est intrigant et nous tenterons de l'expliquer au chapitre IV (paragraphe V).

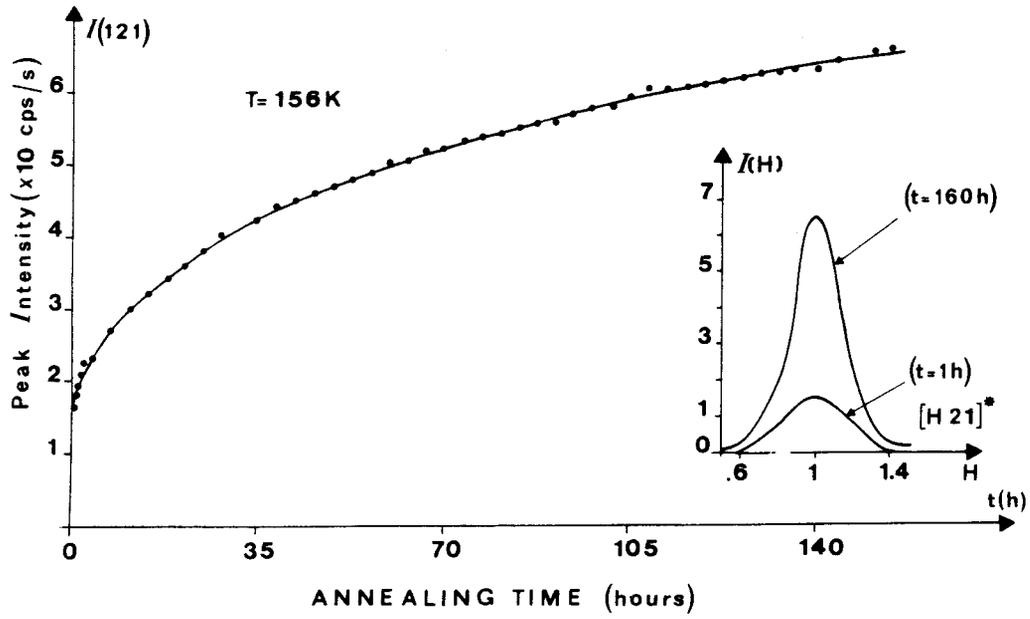


Figure III-8 : Cinétique de l'évolution à 156 K de l'intensité au pic de la raie de surstructure 121.

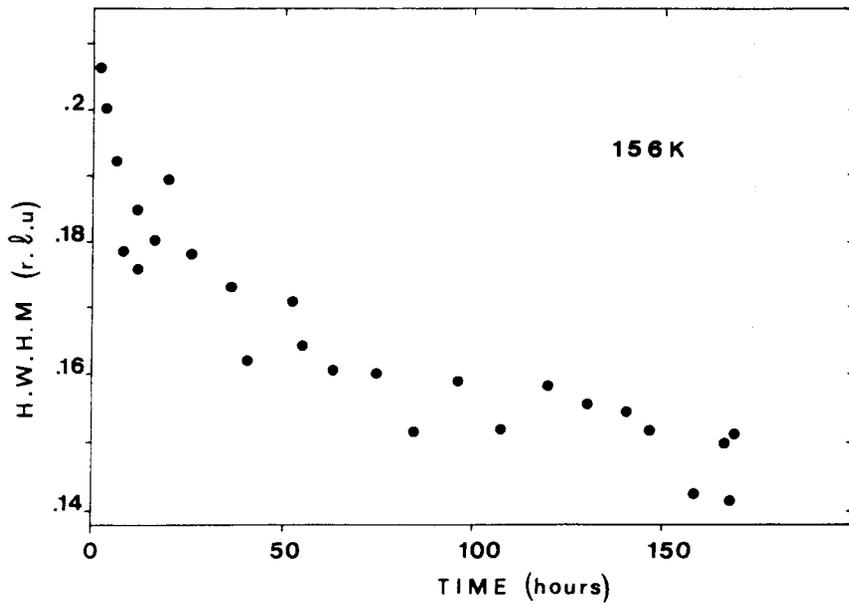


Figure III-9 : Cinétique de l'évolution à 156 K de la demi largeur à mi-hauteur de la raie de surstructure 121.

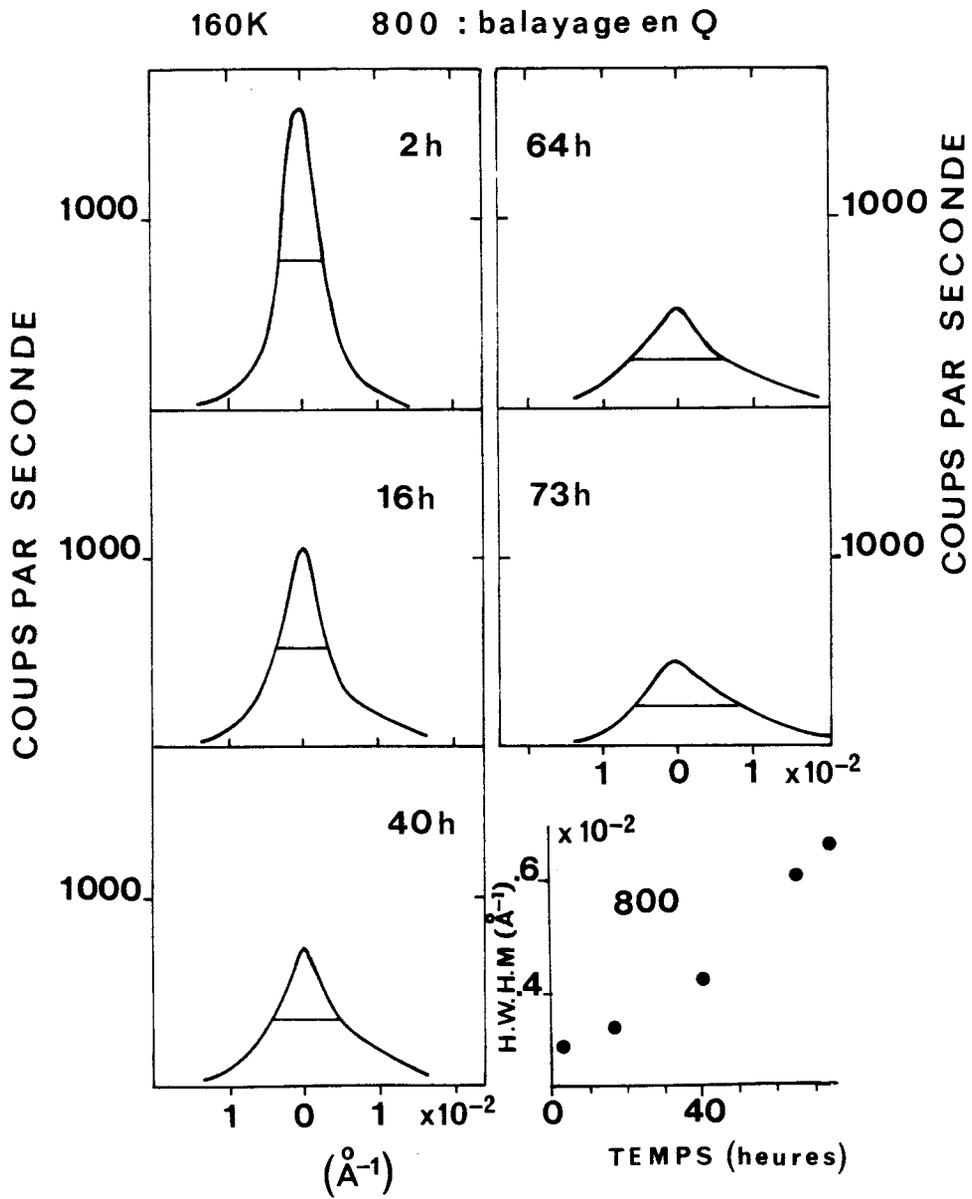


Figure III-10 : Profils de la raie de Bragg 800 à différents instants d'un vieillissement à 160 K. On observe une diminution progressive de l'intensité et un élargissement progressif du pic.

d'Ornstein Zernicke par exemple) est de l'ordre de 10 à 15 Å, ce qui est à peine supérieur au paramètre cubique.

On peut remarquer sur la figure III-8 que l'intensité croît à partir d'une valeur sensiblement plus élevée que celle mesurée à température ambiante. L'origine de cette apparente discontinuité est problématique.

*$\beta$  : raies principales*

Pendant un recuit isotherme à basse température et en parallèle à la croissance des pics de surstructure, il a été observé une évolution très importante des pics de Bragg principaux (relatifs à la maille cubique de référence). Cela reflète l'évolution du réseau lui-même.

Les caractères principaux de cette évolution sont les suivants :

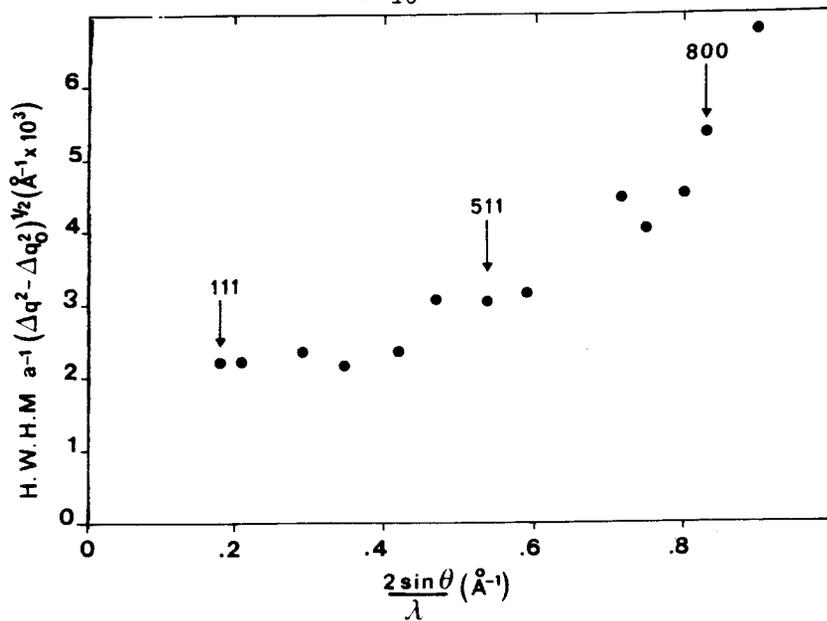
- Pour un pic donné (figure III-10), on observe au cours du temps une diminution progressive de l'intensité ainsi qu'un élargissement progressif de la raie.

- Après un temps donné de recuit (figure III-11), on peut noter que la largeur de la raie est fonction croissante du module du vecteur de diffusion :  $|\vec{Q}|$  caractérisant cette raie. Cela traduit l'existence de fluctuations intermoléculaires qui croissent avec la distance (imperfections dites du deuxième genre [10, page 494]).

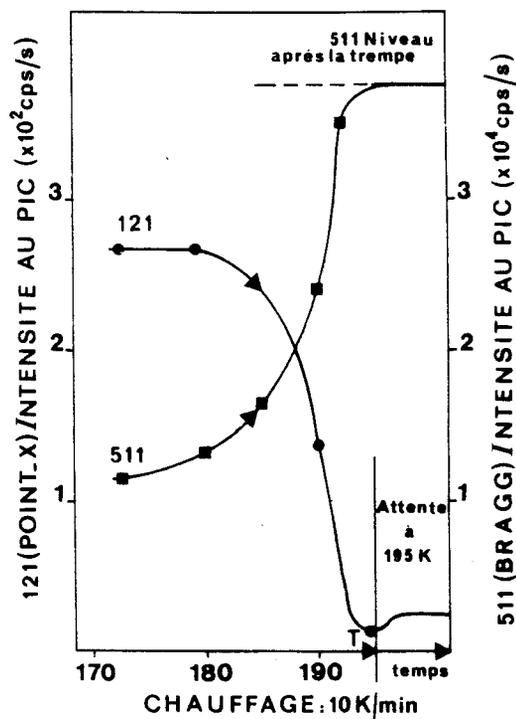
Comme le montre la figure III-11, cette croissance est linéaire aux petits angles de Bragg mais suit une évolution beaucoup plus rapide aux grands angles. Elle est même plus rapide que l'évolution en  $Q^2$  prédite pour un paracristal [10,11].

Dans cette expérience, l'ordonnée à l'origine de cette courbe est non nulle. Cela pourrait indiquer un élargissement associé à un effet de taille finie. En fait, l'origine d'un tel effet est difficile à concevoir : nous verrons que, sous l'effet d'un réchauffage contrôlé, les pics de Bragg retrouvent parfaitement les caractéristiques qu'ils ont avant la trempe (intensité au pic, intensité intégrée, profil). Le cristal n'est donc pas altéré par le traitement thermique.

En fait, il semble que l'élargissement en  $|\vec{Q}| = 0$  résulte d'une incertitude propre à la relative mauvaise résolution d'un diffractomètre équipé d'une source de



**Figure III-11** : Demi-largeurs des raies de Bragg principales en fonction de l'ordre de la réflexion après une trempe à 160 K. Par extrapolation, l'élargissement semble être non nul en  $|\vec{Q}| = 0$ .



**Figure III-12** : Réversion des domaines à la transition vitreuse. L'effondrement de la diffusion aux points X (121) et la restauration des pics de Bragg initiaux témoignent de la réversion à environ 183 K lorsque l'on réchauffe à la vitesse de 10 K/mn un échantillon vieilli à 172 K. L'étape finale de l'évolution de la raie 121 correspond à un vieillissement à 195 K.

rayons X conventionnelle. Nous nous sommes attachés en particulier à réexaminer ce point dans des expériences de rayonnement synchrotron (cf chapitre IV, paragraphe VI).

Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus sur le CN-ADM montrent l'existence de distorsions de réseau qui accompagnent le développement de l'ordre observé aux points X.

### *$\gamma$ : Réversion [7,8]*

Au réchauffage, après recuit à basse température, il a été noté que vers 183 K (figure III-12), une évolution rapide et en sens inverse des raies de surstructure et des pics de Bragg principaux : les pics de Bragg croissent et s'affinent de sorte que le profil et l'intensité intégrée mesurée immédiatement après la trempe sont parfaitement rétablis. Au même moment, le pic de surstructure s'effondre pour donner un niveau de diffusion qui est même inférieur à celui mesuré après la trempe.

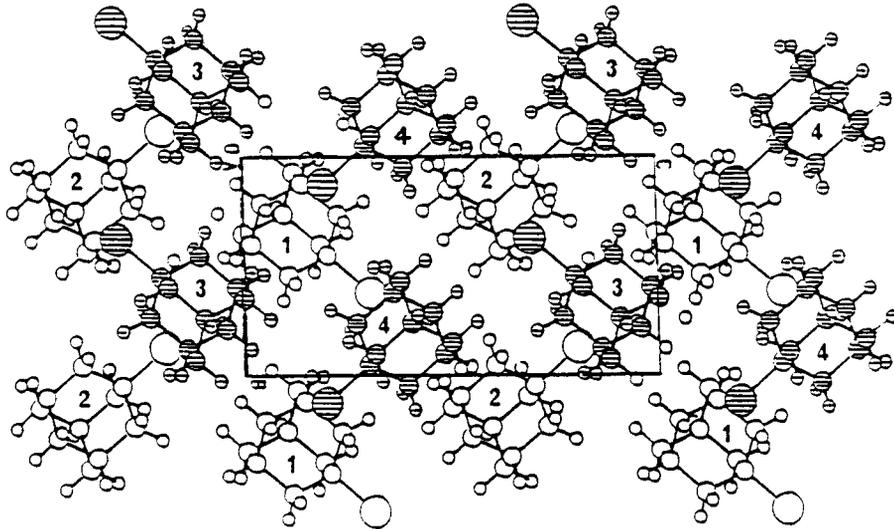
On constate en bas de la figure une oscillation d'intensité inexplicée. On assiste dans cette expérience à une réversion de l'ordre établi pendant le recuit et au rétablissement du spectre initial. Celui-ci est stationnaire pendant quelques minutes, mais toute observation ultérieure est impossible car aux températures supérieures à 180 K, la recristallisation vers la phase II survient rapidement et entraîne une destruction des monocristaux.

Cette transformation destructive peut se produire après une dizaine d'heures de recuit à 165 K. Mais le temps de transformation diminue sensiblement à plus haute température (environ une demi-heure à 180 K).

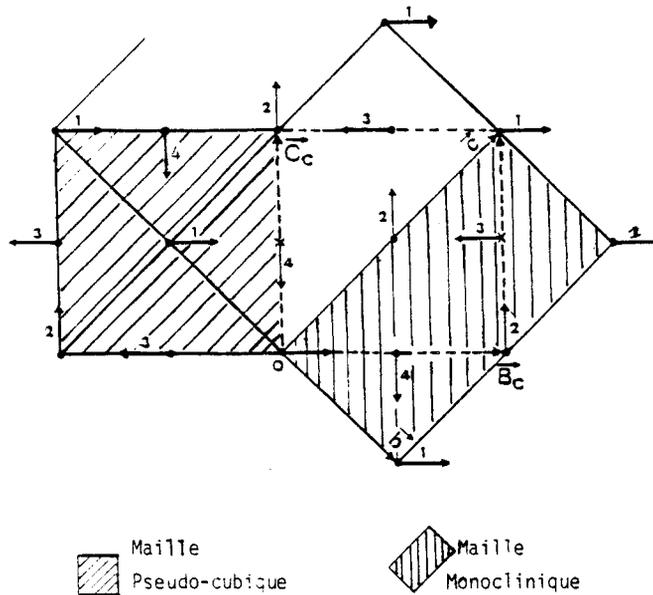
## II-2 CHLOROADAMANTANE

### a) Phase désordonnée haute température

A température ambiante, le Cl-ADM est dans une phase cubique (c-f-c) isomorphe à la phase I du CN-ADM. Les positions d'équilibre aléatoires des dipôles moléculaires sont identiques, bien que moins étroitement localisées le long des



**Figure III-13** : Arrangement moléculaire dans la maille monoclinique (phase II),  
(M. Foulon et coll. [6]).



**Figure III-14** : Orientations des axes dipolaires dans les mailles monoclinique et pseudo-cubique (phase ordonnée notée II) projetées dans le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$ .

- Les orientations 1 et 2 appartiennent au plan de côté 1/4.
- Les orientations 3 et 4 appartiennent au plan de côté 3/4.

axes d'ordre 4 de la maille cubique. De plus, les temps de résidence correspondants sont sensiblement plus courts à température ambiante.

C'est probablement en raison de cette dynamique moléculaire plus rapide qu'aucun retard notable ne se manifeste à la transition vers la phase basse température qui survient à 246 K [12].

#### b) Phase ordonnée basse température

La phase d'équilibre à basse température (désignée par III) est monoclinique:  $P2_1/C$  (figure III-13) [12]. Les dipôles gardent les orientations privilégiées initiales selon les directions  $\langle 100 \rangle$  de la maille cubique faiblement déformée. On observe également une mise en ordre assez complexe des dipôles dans l'un des plans  $[100]$  de la phase mère (figure III-14).

### III COMPOSE MIXTE : $(CN-ADM)_{1-x} (Cl-ADM)_x$ ( $x = 0.25$ )

Puisque les composés purs ont des structures cubiques isomorphes de paramètre voisin, il n'est pas surprenant que des cristaux mixtes puissent être obtenus à température ambiante [13] sur un large éventail de concentrations  $x$ .

Au chapitre II (figures II-2 et II-3) nous montrons à partir de mesures de diffraction des rayons X haute résolution (rayonnement synchrotron) que les cristaux obtenus sont d'une perfection comparable à celle des cristaux parfaits de germanium ou de silicium. Cela met en évidence la possibilité d'une parfaite syncristallisation du composé mixte.

A T.A., les mélanges obtenus ont des caractères structuraux [12] identiques à ceux des composés purs. Il est à noter que le paramètre de maille est légèrement supérieur à celui du CN-ADM (9.83 Å à 295 K). Puisque la molécule de Cl-ADM présente un encombrement stérique inférieure à celle de CN-ADM. Cela traduit un désordre moléculaire plus important que dans le composé pur ( $x=0$ ).

Foulon et Magnier [12,13] ont montré que dans la mesure où la concentration en Cl-ADM est inférieure à 70%, la phase désordonnée I du mélange

peut être trempée à B.T.. La structure déterminée alors à 110 K [12,13] est identique à celle de départ à la contraction près des paramètres de la maille.

De plus, dans une étude d'analyse enthalpique différentielle (A.E.D.), ils ont signalé l'existence :

- d'un saut de chaleur spécifique situé entre 155 K et 180 K,
- d'un pic endothermique vers 237-240 K.

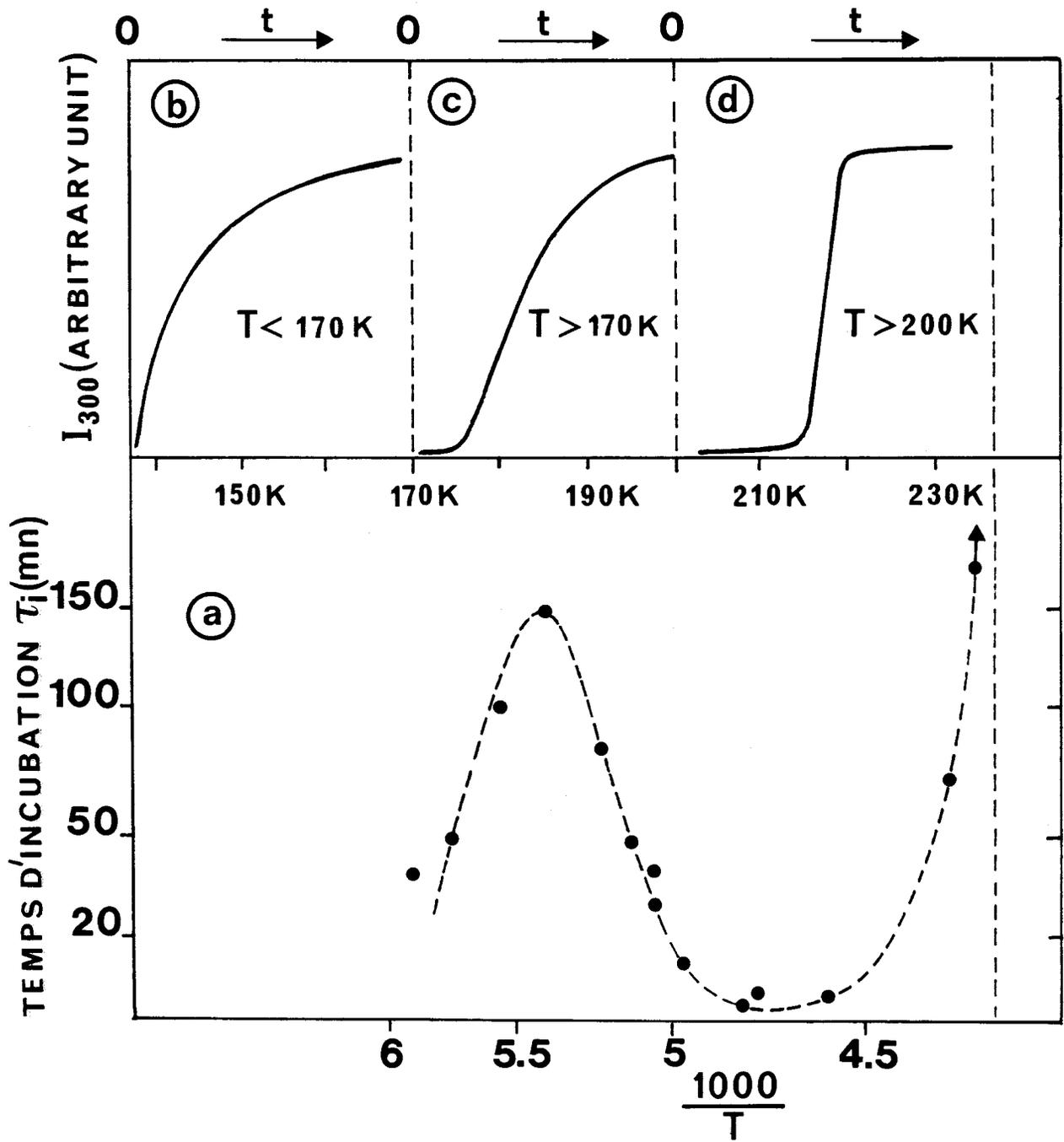
Comme le CN-ADM pur, le composé mixte ( $x=0.25$ ) présente donc un caractère vitreux ( $T_g \sim 165$  K) et une transition de phase du 1<sup>er</sup> ordre ( $T_t \sim 237$  K).

C. Caucheteux [8] d'une part, et M. El Adib [14] d'autre part, ont réalisé des études cinétiques du composé mixte ( $x=0.25$ ) trempé à des températures inférieures à 237 K.

Comme pour le CN-ADM pur, ils ont mis en évidence la croissance de pics de surstructure aux points X de la zone de Brillouin correspondant à une structure locale ordonnée pseudo quadratique notée III. Cependant, quelle que soit la profondeur de la trempe, aucune recristallisation vers la phase monoclinique (II) observée dans le composé pur n'a été mise en évidence sur l'échelle de temps des expériences. Cette absence de transition destructive constitue une différence essentielle avec le CN-ADM pur et permet des investigations cinétiques du domaine de non équilibre beaucoup plus larges, aussi bien en temps qu'en température.

Lors d'une remontée en température, ce sont les taches de surstructure aux points X elles mêmes qui disparaissent à  $T_t \sim 237$  K. Cela indique que, contrairement au CN-ADM, la transition détectée à 237 K n'est pas du type I - II, mais du type I - III.

L'étude cinétique [8,14] de l'installation de la phase III a permis d'avoir des renseignements supplémentaires. Elle montre en particulier que la mise en ordre est précédée d'un temps d'incubation aux températures supérieures à 170 K. Les évolutions sont par contre immédiates aux températures inférieures. Cela laisse penser que l'on pourrait avoir un domaine de métastabilité pour  $170 \text{ K} < T < 237 \text{ K}$  et d'instabilité pour  $T < 170 \text{ K}$ .



Figures III-15 : a) Evolution du temps d'incubation  $\tau_i$  en fonction de  $1000/T$ .

b), c) et d) Représentation schématique des courbes de croissance dans trois domaines de températures différents.

A titre indicatif, nous avons reporté sur la figure III-15-a, les variations du temps d'incubation  $\tau_i$  avec la température de trempe. Les figures III-15-b, c et d indiquent quand à elles la forme schématique des courbes de croissance dans différents domaines de températures :

- Pour  $T > 196$  K, les courbes de croissance ont des formes symétriques sigmoïdales (figure III-15-d).

- Pour  $T < 170$  K, l'absence de temps d'incubation donne aux courbes de croissance l'allure dissymétrique de la figure III-15-b.

- Pour  $170$  K  $< T < 196$  K (figure III-15-c), on assiste à la dissymétrisation progressive des courbes de croissance due à la réduction catastrophique du temps d'incubation à l'approche de 170 K.

## Références

- [1] H. Suga, S. Seki, (1974), J. of Non Crystalline Solids, 16, 171.
- [2] H. Suga, Pure and Appl. Chem. (1983), 55, n° 3, 427.
- [3] J.P. Amoureux, J.L. Sauvajol, M. Bee, Acta Cryst. (1981) A37, 97.
- [4] M. Foulon, J.P. Amoureux, J.L. Sauvajol, J. Lefebvre, M. Descamps, J. Phys. (1983), C.16, 265.
- [5] M. Descamps, J. Phys. C. Solid State Phys., (1982), 15, 7265.
- [6] M. Foulon, J.P. Amoureux, J.L. Sauvajol, J.P. Cavrot, M. Muller, J. Phys. C. Solid State Phys., (1984), 17, 4213.
- [7] M. Descamps, C. Caucheteux, J. Phys. C. : Solid State Phys., (1987), 20, 5073.
- [8] C. Caucheteux, Thèse d'Université : Lille I (1987).
- [9] J.P. Amoureux, G. Noyel, M. Foulon, M. Bee, L. Jora, Molecular Physics, (1984), 52, n° 1, 161.
- [10] A. Guinier, "Théorie et technique de la radiocristallographie", Dunod Paris (1956).
- [11] R. Hosemann, (1950), Z. Physik, 128, 1.
- [12] M. Foulon, Thèse d'Etat, Lille I (1987).
- [13] D. Magnier, Thèse d'Université Lille I, (1986).
- [14] M. El Adib, Thèse d'université, LILLE I, (1989).



# *CHAPITRE IV*

*ETUDE EXPERIMENTALE PAR  
DIFFRACTION DES RAYONS X  
RESOLUE EN TEMPS*



## I INTRODUCTION

Une lecture attentive des résultats obtenus précédemment sur les composés  $x=0$  et  $x=0.25$  [1,2,3,4] révèle un certain nombre d'anomalies apparentes dans les évolutions en temps et en température des pics de surstructure des cristaux trempés. Ces anomalies ont été signalées au cours du chapitre III et peuvent être récapitulées de la manière suivante :

- Après trempe profonde (par exemple 156 K), la croissance isotherme d'une raie de surstructure 121 est immédiate ; mais l'intensité au temps  $t = 0$  est très sensiblement différente du niveau d'intensité mesuré à température ambiante (figure III-8 ; composé  $x=0$ ).

- Après trempe du composé  $x=0.25$  à des températures un peu plus élevées (par exemple : 170-176 K), la croissance isotherme de la raie précédente présente aux premiers temps un caractère hésitant avec des apparentes inversions de courbure dans le tracé de  $I_{121}$  en fonction du temps.

- Dans les mises en évidence de réversions des raies de surstructure du composé  $x=0$  on peut noter en fin d'expérience une oscillation apparente du niveau d'intensité (figure III-12). Le niveau après réversion est même inférieur à celui mesuré immédiatement après la trempe.

Ces observations ont motivé un réexamen expérimental des évolutions des raies de surstructure. Nous avons réalisé ces expériences sur des monocristaux de composé mixte ( $x \neq 0.25$ ). Le choix du domaine de température est facilité par les observations de M. El Adib [1] : par une étude systématique d'évolutions isothermes de raies de surstructure 300 après trempe, il a en effet montré (cf. figure III-15) que ces cinétiques sont caractérisées par un temps d'incubation pour  $170 \text{ K} \leq T < 237 \text{ K}$ , alors que la croissance est immédiate à des températures plus basses. Cela laisse penser que dans le cadre d'une description champ moyen des transitions du premier ordre, 170 K marque la limite entre un domaine de métastabilité à haute température (H.T.), et d'instabilité à basse température (B.T.). Par référence à cette différence de comportement, nous présentons nos résultats en trois temps :

• Au paragraphe II, nous étudions en détail le domaine de métastabilité ( $170 \text{ K} \leq T < 237 \text{ K}$ ) et de stabilité ( $T > 237 \text{ K}$ ). Cela nous permet de mettre en évidence un ordre local dont l'évolution en température éclaire considérablement le diagramme de phase du système. On observe en effet un phénomène prétransitionnel à l'approche de la limite intrinsèque de métastabilité du système.

• Au paragraphe III, nous décrivons le comportement observé au voisinage immédiat de cette limite . Cela permet en particulier de mettre en évidence une rupture d'ergodicité et d'établir des liens avec la transition vitreuse observée dans le système.

• Au paragraphe IV, nous utilisons les résultats précédents pour analyser à nouveau l'évolution des raies après des trempes plus profondes (dans le domaine d'instabilité). Cela permet, pour la première fois dans un système à paramètre d'ordre non conservé, d'explorer les premiers temps d'une mise en ordre continue.

• Au paragraphe V, nous résumons et nous discutons les résultats établis dans les paragraphes précédents, afin de dégager les principales propriétés de non équilibre de la transition de phase.

• Au paragraphe VI, nous présentons quelques résultats préliminaires d'une expérience test utilisant la haute résolution du rayonnement synchrotron. Nous avons en particulier étudié en temps réel l'élargissement des pics de Bragg qui nous renseignent sur l'évolution du réseau support.

## II. FLUCTUATIONS DANS LES DOMAINES DE STABILITE ET DE METASTABILITE : ORDRE LOCAL ET HETEROPHASES

### II-1 RESULTATS EXPERIMENTAUX

D'un point de vue pratique, le domaine de métastabilité ne peut être étudié commodément que pour  $230 \text{ K} < T < 240 \text{ K}$  et  $T < 195 \text{ K}$ . En effet, la transformation vers la phase stable est la plus rapide vers 205-210 K, là où l'on note un nez dans le diagramme TTT (figure III-15). Dans la mesure du possible, nous avons essayé de faire des enregistrements sur un même monocristal dans tout le domaine de température. Nous n'avons donc pas exploré ce domaine de températures intermédiaires où l'on risque de détériorer l'échantillon après une courte période d'incubation.

Les expériences ont été effectuées sur un diffractomètre automatique Philips (PW 1100) équipé d'une source conventionnelle de rayon X (cf. chapitre II).

#### a) Domaine de stabilité ( $T > T_i=237 \text{ K}$ )

Des enregistrements systématiques effectués à température ambiante autour des points X situés en bord de zone de Brillouin ont révélé des amas de diffusion larges et de faible intensité (figure IV-1-a). Cette intensité est relativement plus importante autour des points  $\vec{Q} = (1,2,1)$  comme le montre la figure IV-1.

En refroidissant, on observe (figure IV-1-b) un accroissement d'intensité de ces amas (environ 60 % à 240 K).

Pour obtenir une bonne définition de ces profils, il est nécessaire d'effectuer des balayages très lents (7 heures à 240 K). Il est alors possible de les ajuster parfaitement sur une lorentzienne centrée au point X. Cela permet de mettre en évidence un léger affinement aux basses températures (figures IV-1a,b). Les largeurs à mi-hauteur des profils, exprimées en unité de réseau réciproque (urr) sont les suivantes :

$$\Gamma_{121} = 0.428 \text{ urr à } T = 298 \text{ K}$$

$$\Gamma_{121} = 0.411 \text{ urr à } T = 240 \text{ K.}$$

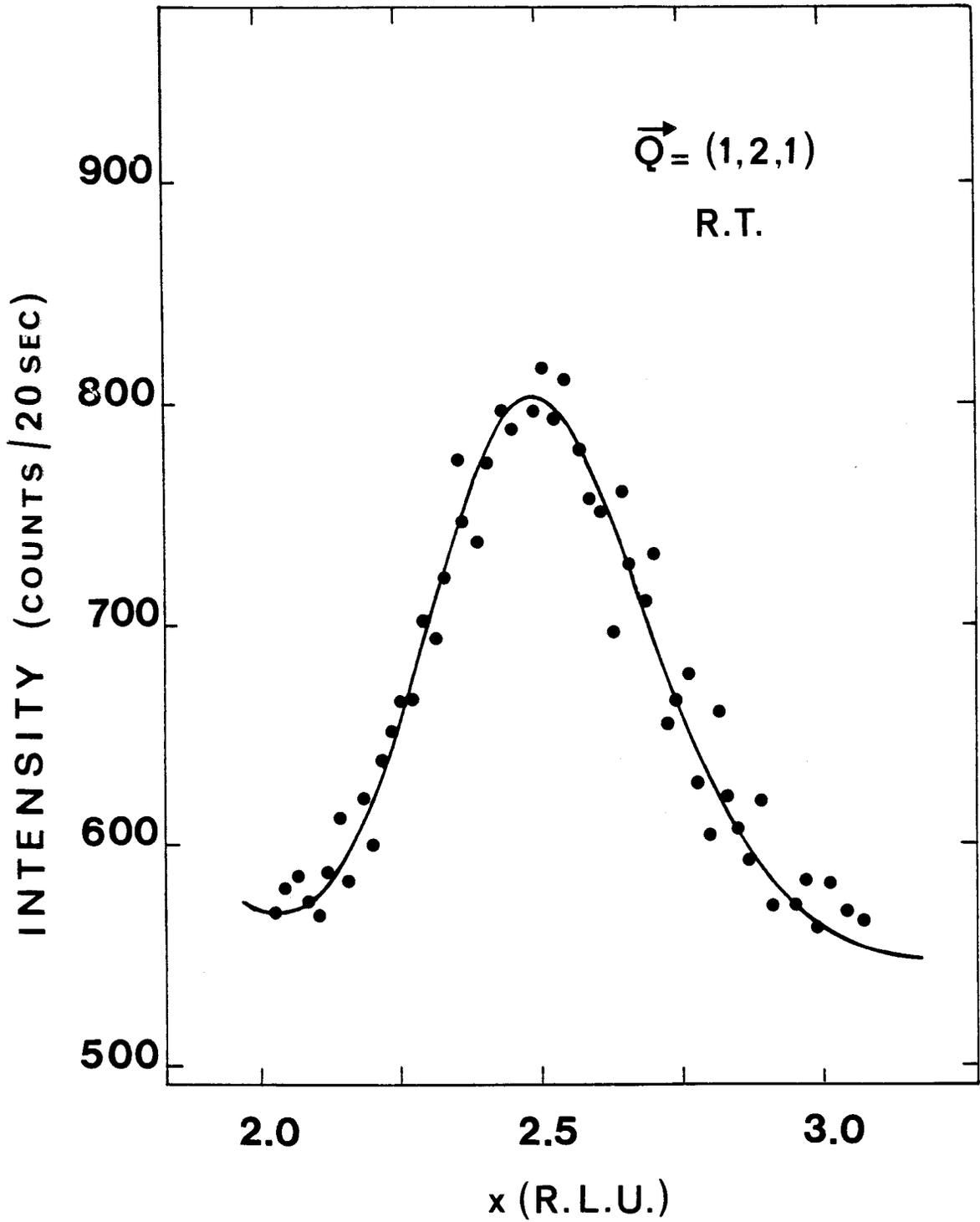
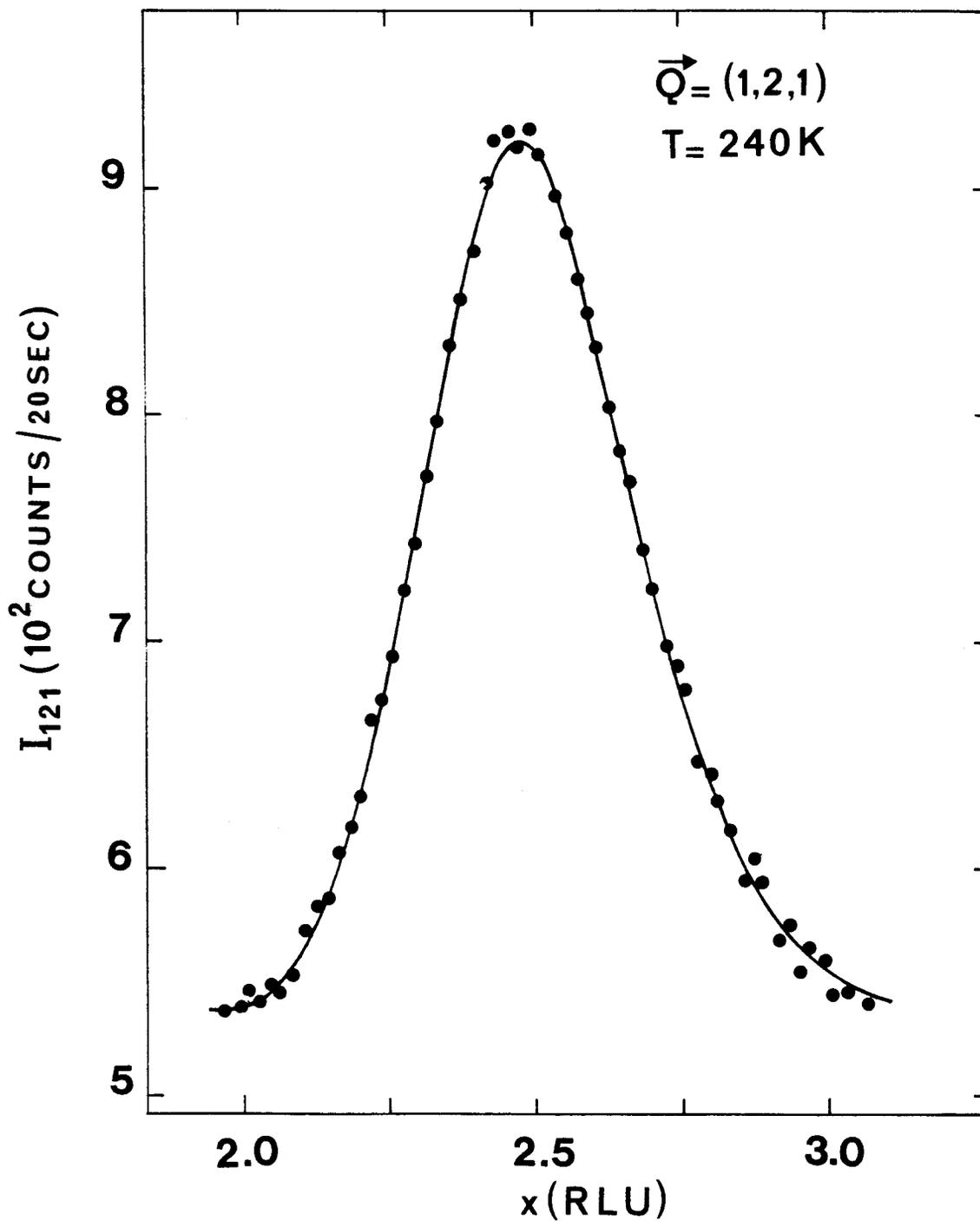
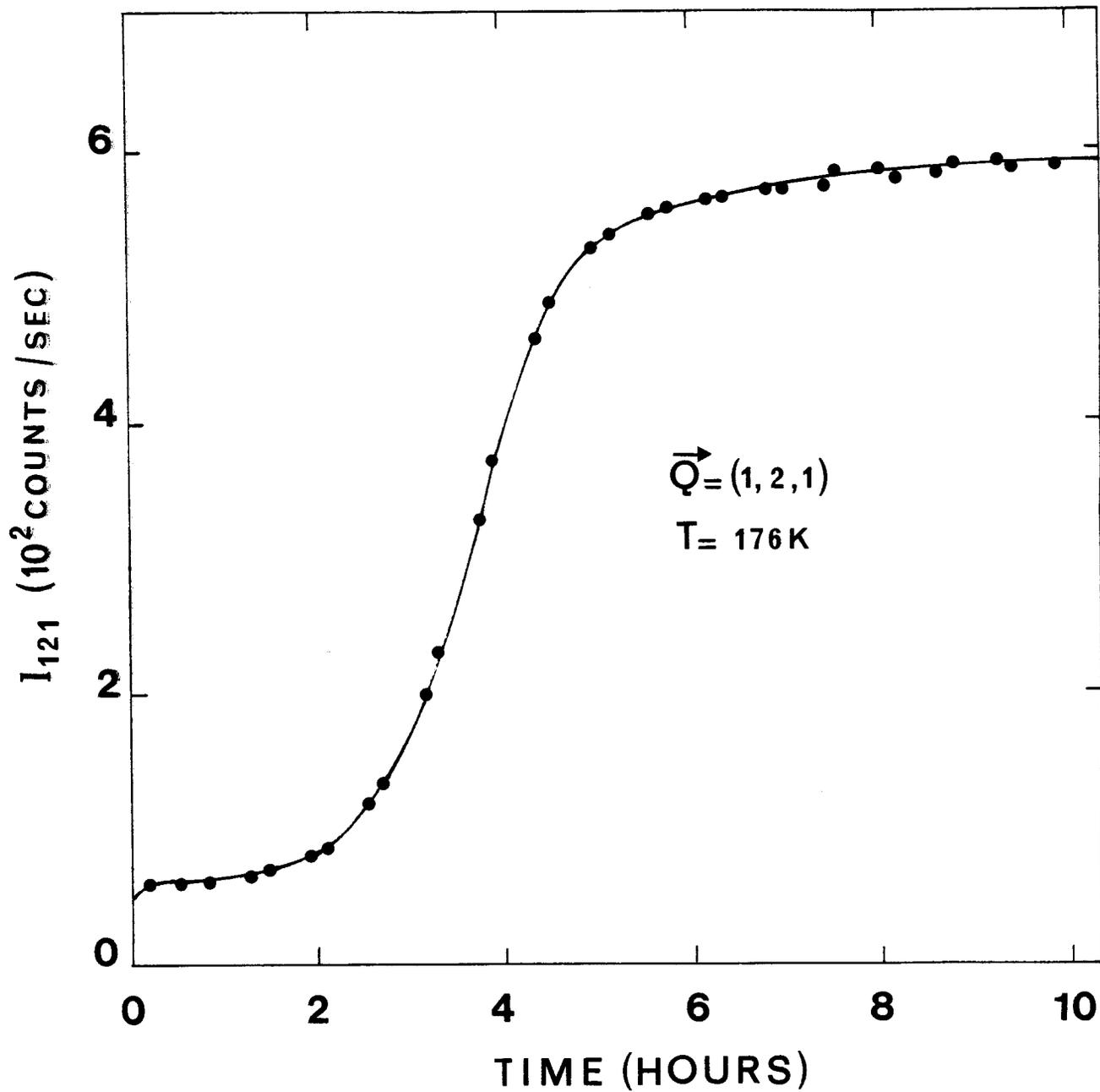


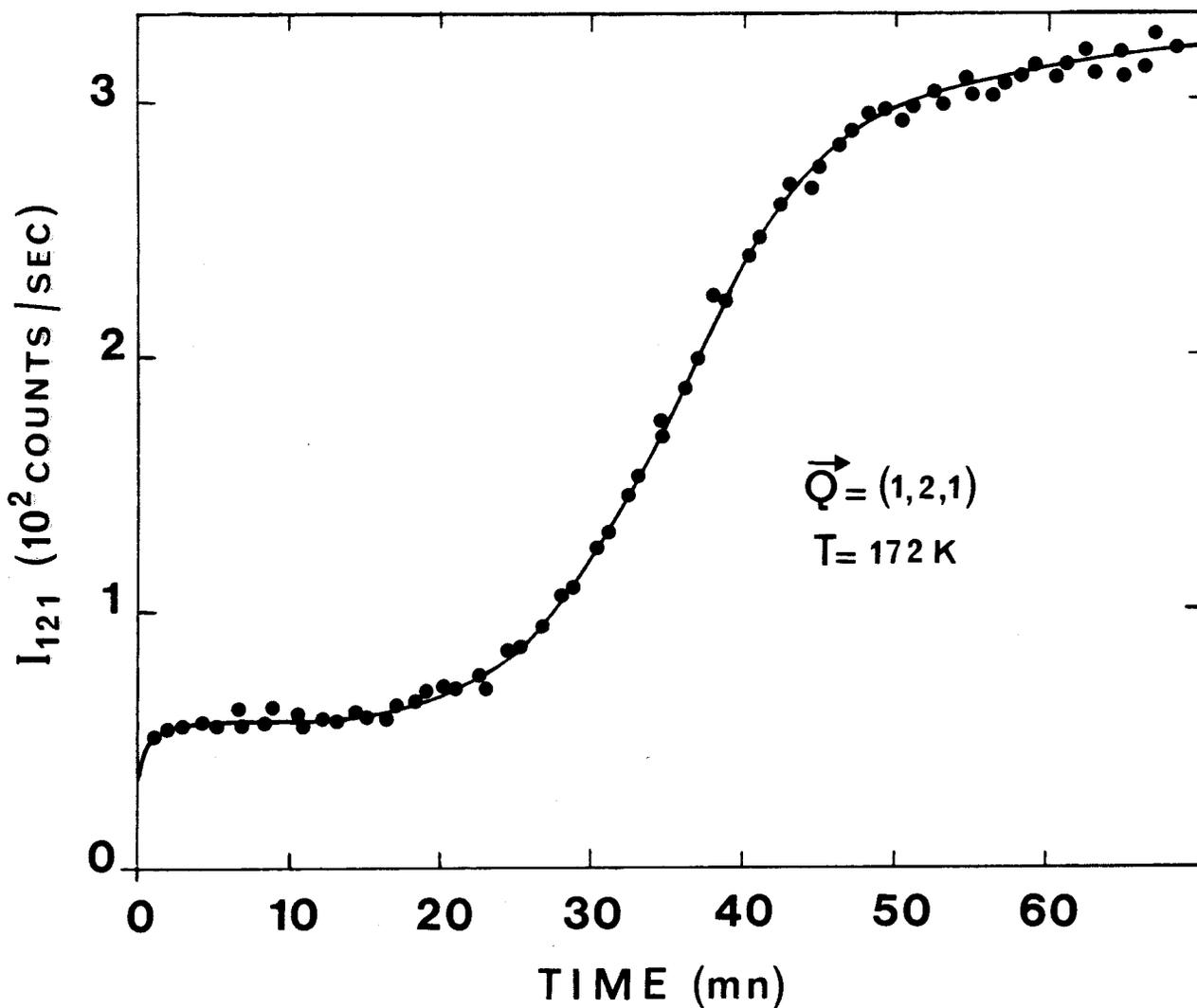
Figure IV-1-a : Profil de la raie de surstructure 121 enregistré à température ambiante. La courbe en trait plein correspond à une tentative d'ajustement sur une lorentzienne (cf. formule (1)). (N.B. durée totale du balayage : 35 mn)



**Figure IV-1-b** : Profil de la raie de surstructure 121 enregistré à 240 K. La courbe en trait plein correspond à une tentative d'ajustement sur une lorentzienne (cf. formule (1)). On constate que ce profil est plus intense et plus fin que celui enregistré à T.A. (N.B. durée totale du balayage : 7 H))



**Figure IV-2-a** : Evolution isotherme de l'intensité au pic de la raie de surstructure 121 après une trempe à 176 K. On note une période d'incubation d'environ 1 heure pendant laquelle  $I_{121}$  est constant, mais non nul.



**Figure IV-2-b** : Evolution isotherme de l'intensité au pic de la raie de surstructure 121 après une trempe à 172 K. On note une période d'incubation d'environ 15 minutes pendant laquelle  $I_{121}$  est constant, mais non nul.

Ces diffusions diffuses localisées traduisent l'existence d'un ordre local en phase désordonnée dont la longueur de corrélation croît avec le sous refroidissement.

**b) Domaine de métastabilité ( $T < T_1=237$  K)**

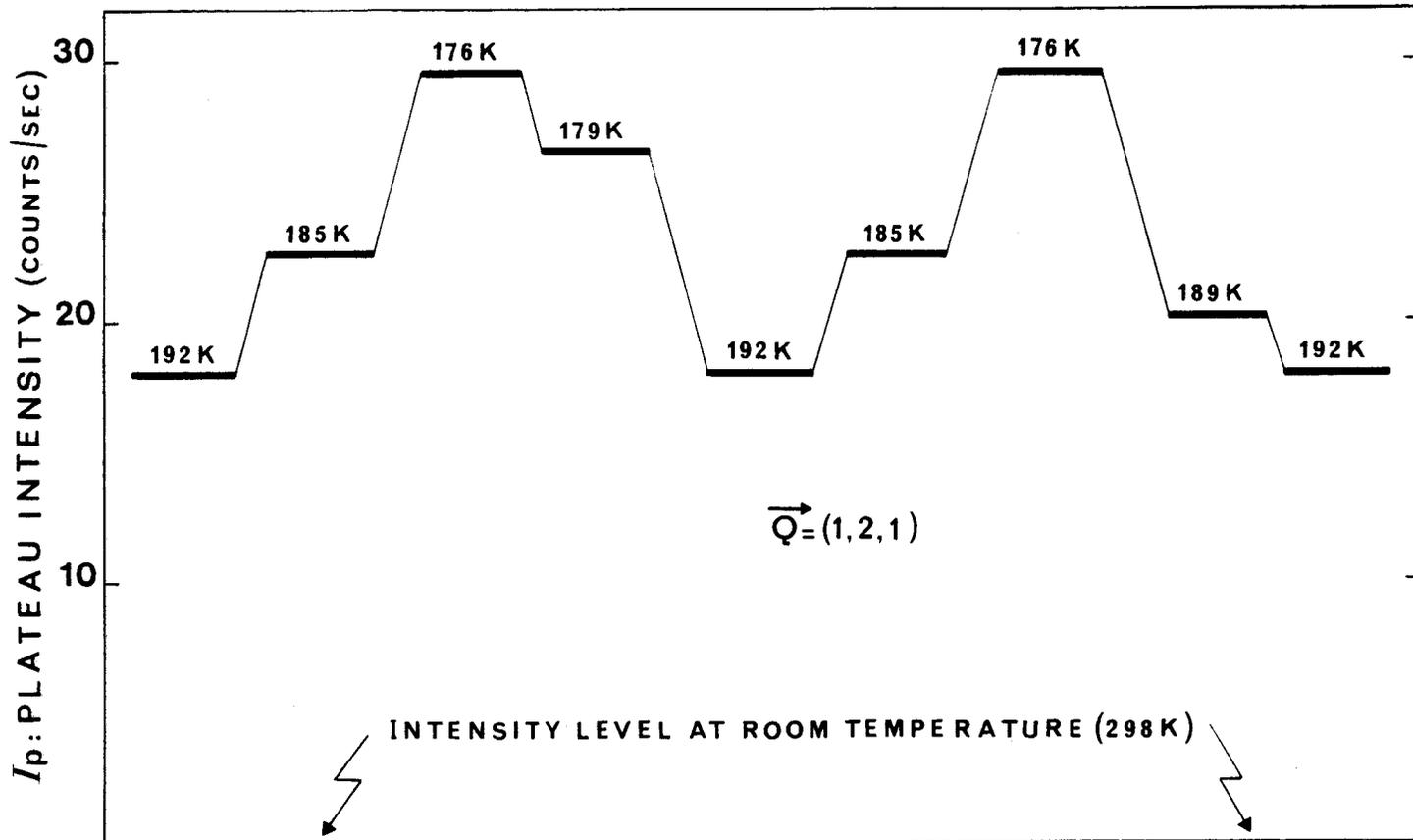
La figure IV-2-a montre l'évolution isotherme de l'intensité enregistrée en  $\vec{Q} = 121$  après trempe à 176 K. On peut noter une période d'incubation d'une heure environ après laquelle on observe un accroissement net de l'intensité. L'évolution est plus traînante aux temps longs, ce qui donne à la courbe une forme en "S". Cette allure sigmoïdale est typique d'un régime de nucléation croissance tel qu'il est décrit par exemple, par les lois phénoménologiques d'Avrami Kolmogorov [5,6]. La longueur du plateau correspond à la durée de vie de l'état métastable [7].

On peut remarquer cependant que l'intensité qui lui est associée n'est pas nulle. Elle correspond à un pic stationnaire qui s'établit rapidement après la trempe. Bien qu'il soit difficile à suivre avec une source conventionnelle, l'établissement du plateau peut quand même être détecté à basse température. Le temps de relaxation associé est de l'ordre de la minute à 176 K.

***1) Influence de la température sur la durée de vie de l'état métastable***

Il est impossible d'évaluer sur un même cristal l'évolution de la longueur du plateau en fonction de la température. La nucléation de la phase stable risque en effet d'introduire des défauts (dislocations), ce qui modifierait les conditions de transformation lors de trempes ultérieures.

Nous avons donc suivi les cinétiques de transformation isotherme sur la raie 121, avec des échantillons différents pour des températures comprises entre 172 et 195 K (figures IV-2-a et IV-2-b). On peut constater que les temps d'incubation diminuent quand T décroît :  $\tau_i(185K) \sim 150$  mn et  $\tau_i(172K) \sim 15$  mn. 172 K marque la limite à partir de laquelle on ne peut plus observer un plateau métastable bien défini. Ces cinétiques ont un comportement d'ensemble identique à celui de la cinétique à 176 K mais il est impossible de comparer les niveaux d'intensité du plateau initial de ces différentes expériences réalisées à partir d'échantillons différents.



**Figure IV-4** : Variation avec la température de la hauteur du plateau d'intensité métastable pendant la période d'incubation associée au traitement thermique (40 mn). On peut noter le caractère réversible de la hauteur du plateau qui révèle un état d'équilibre métastable à chaque température.

### ***ii) Effet de la température sur l'intensité du plateau initial***

Bien que le temps d'incubation soit fonction de la température, il est possible sur un même cristal et pendant 40 mn environ, de suivre l'évolution de l'intensité correspondant à ce plateau en fonction de la température dans le domaine [172 K - 195 K].

Le niveau d'intensité est sensiblement plus élevé qu'à température ambiante, ce qui autorise des temps de mesures plus courts. Cela permet, si l'on se limite à des mesures d'intensité en un point du réseau réciproque, d'effectuer plusieurs cycles en température avant d'observer un mécanisme de nucléation qui entraîne une croissance irréversible de l'intensité.

Comme on le voit sur la figure IV-4, un tel cycle entre différentes températures change réversiblement (pendant un certain temps) la hauteur du plateau. Il y a donc, semble-t-il, un équilibre métastable à chaque température. De plus, l'intensité du plateau augmente très sensiblement quand la température diminue. Ce type de comportement est analogue à celui observé pendant l'incubation de la démixtion dans des solutions solides Al-Zn [8].

### ***iii) Evolution des profils de raies***

Nous avons suivi l'évolution du profil du pic 121 pendant le vieillissement isotherme d'un échantillon trempé à 176 K. Les balayages sont nécessairement plus rapides que dans les expériences hautes températures puisque l'on désire mettre en évidence d'éventuelles modifications du profil au cours du temps. En particulier, leur durée totale doit être nettement inférieure à celle du temps d'incubation. Les intensités étant sensiblement plus élevées qu'au voisinage de la température ambiante, un profil bien résolu peut être obtenu en 9 minutes environ.

La figure IV-5 présente deux profils obtenus respectivement pendant la période d'incubation (à  $t = 52$  mn après la trempe) et dans l'étape de ralentissement final ( $t = 5$  heures après la trempe). Nous avons tenté des ajustements de ces profils sur une lorentzienne et sur une gaussienne d'expressions respectives :

$$I(x) = BF(x) + A \cdot \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + 4(x_0 - x)^2} \quad (1)$$

$$I(x) = BF(x) + A \cdot \exp \left( - \frac{(x_0 - x)^2}{2\Gamma^2} \right) \quad (2)$$

où  $I(x)$  est l'intensité mesurée en  $x$ ,  $BF(x) = \alpha x + \beta$  est un polynôme permettant d'évaluer le bruit de fond,  $A$  est la hauteur du pic,  $x_0$  sa position et  $\Gamma$  sa largeur à mi-hauteur (figures IV-5-a, b, c et d). On constate que le profil enregistré au cours des premiers temps de la cinétique s'ajuste parfaitement sur une lorentzienne (figures IV-5-a et b). Par contre, le profil enregistré en fin de cinétique s'ajuste parfaitement sur une gaussienne (figures IV-5-c et d) et absolument pas sur une lorentzienne.

Ces figures mettent en évidence un affinement sensible du profil. Les largeurs à mi-hauteur résultant de l'ajustement et corrigées de la résolution expérimentale sont données par :

$$\Gamma = (\Gamma_0^2 - \Gamma_r^2)^{1/2} \quad (3)$$

$\Gamma_0$  est la largeur à mi-hauteur du profil expérimental brut et  $\Gamma_r$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de Bragg 400 que nous considérons comme la résolution expérimentale de notre appareil ( $\Gamma_r \cong 0.09$  urr). Les valeurs trouvées dans la partie initiale et finale sont :

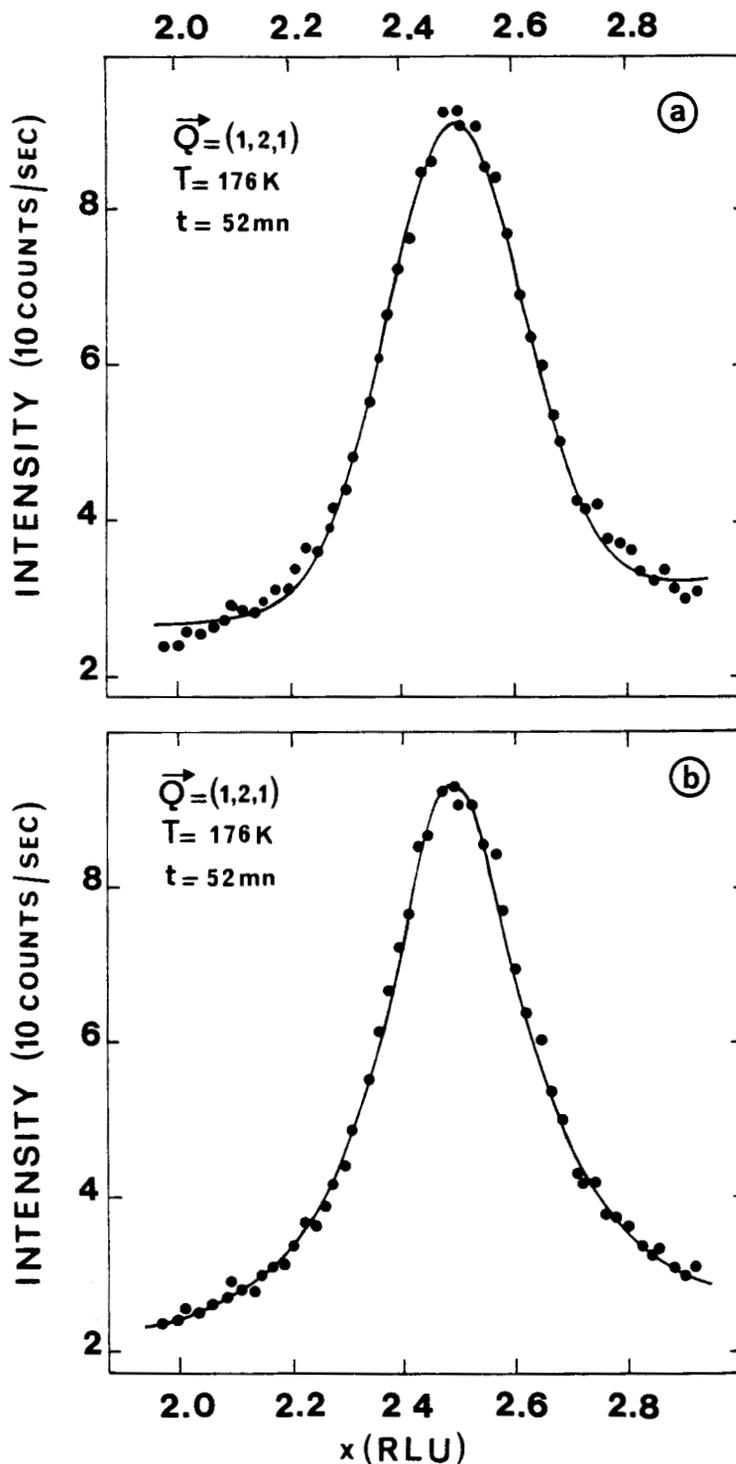
$$\Gamma_{121} (52') = 0.268 \text{ urr} \quad \text{et} \quad \Gamma_{121} (5 \text{ h}) = 0.195 \text{ urr}$$

Compte tenu des allures lorentziennes et gaussiennes des profils, les longueurs de corrélation effectives  $L_{121}$ , après 52 mn et 5h de recuit sont respectivement les suivantes (exprimées en unité de réseau direct) [9]:

$$L_{121} (52') = \frac{2}{\pi} \Gamma_{121}^{-1} (52') = 2.38 \text{ urd}$$

$$L_{121} (5 \text{ h}) = 0.888 \Gamma_{121}^{-1} (5 \text{ h}) = 4.55 \text{ urd}$$

L'évolution temporelle de  $\Gamma$  est représentée sur la figure IV-6. On constate qu'il y a une parfaite corrélation entre les variations de  $\Gamma_{121}$  et celles de  $l_{121}$  (figure IV-2). On retrouve en particulier le plateau correspondant à la période d'induction.

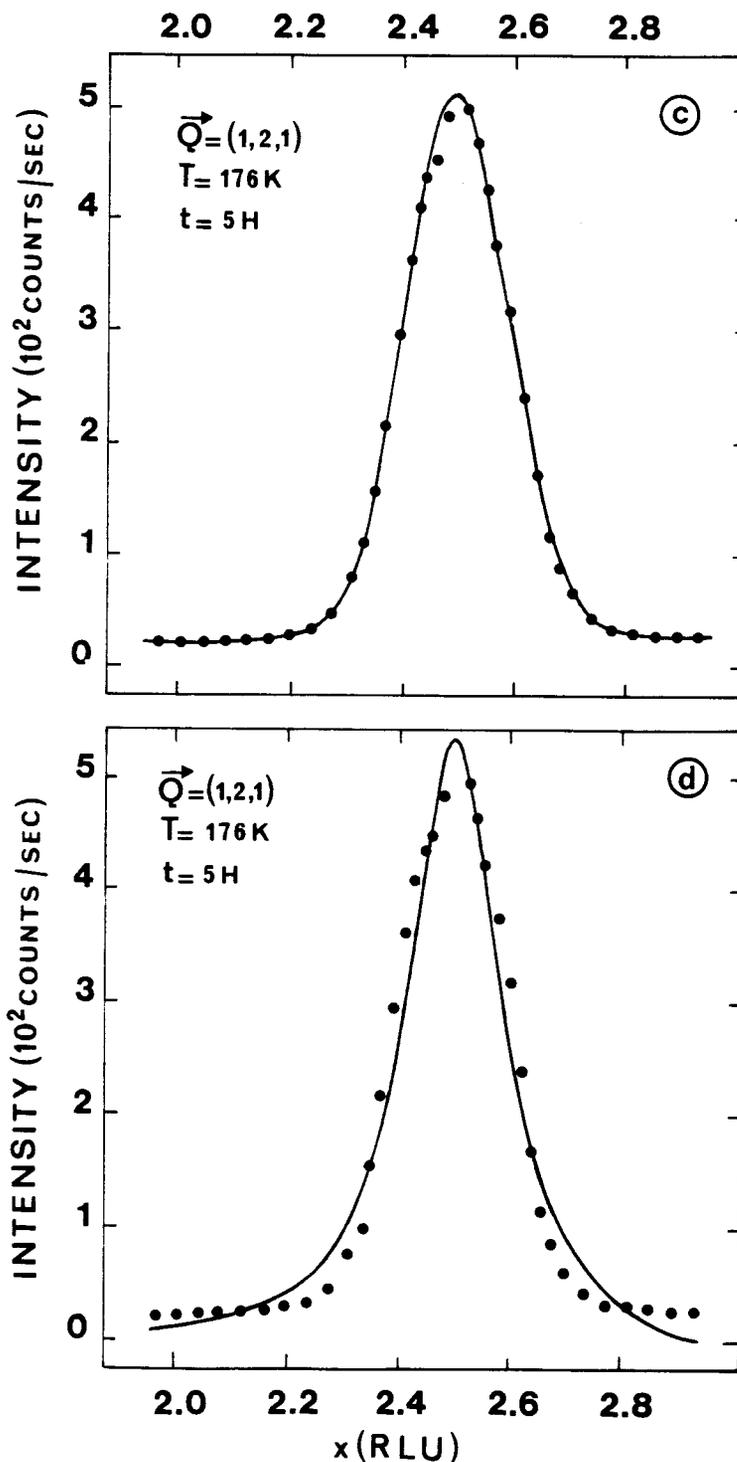


**Figure IV-5** : Profils de la raie 121 enregistrée au cours de la cinétique isotherme à 176 K (figure IV-2) :

**a et b** : pendant la période d'incubation ( $t = 52 \text{ mn}$  après la trempe)

**c et d** : au tout début de l'étape de ralentissement final ( $t \approx 5 \text{ H}$  après la trempe).

Des tentatives d'ajustement de ces profils sur des gaussiennes selon la formule (2) (a et c) et sur des lorentziennes selon la formule (1) (b et d), mettent clairement en évidence le caractère lorentzien des profils pendant la période d'incubation et leur caractère gaussien dans l'étape finale de transformation. (N.B. durée totale du balayage : 9')

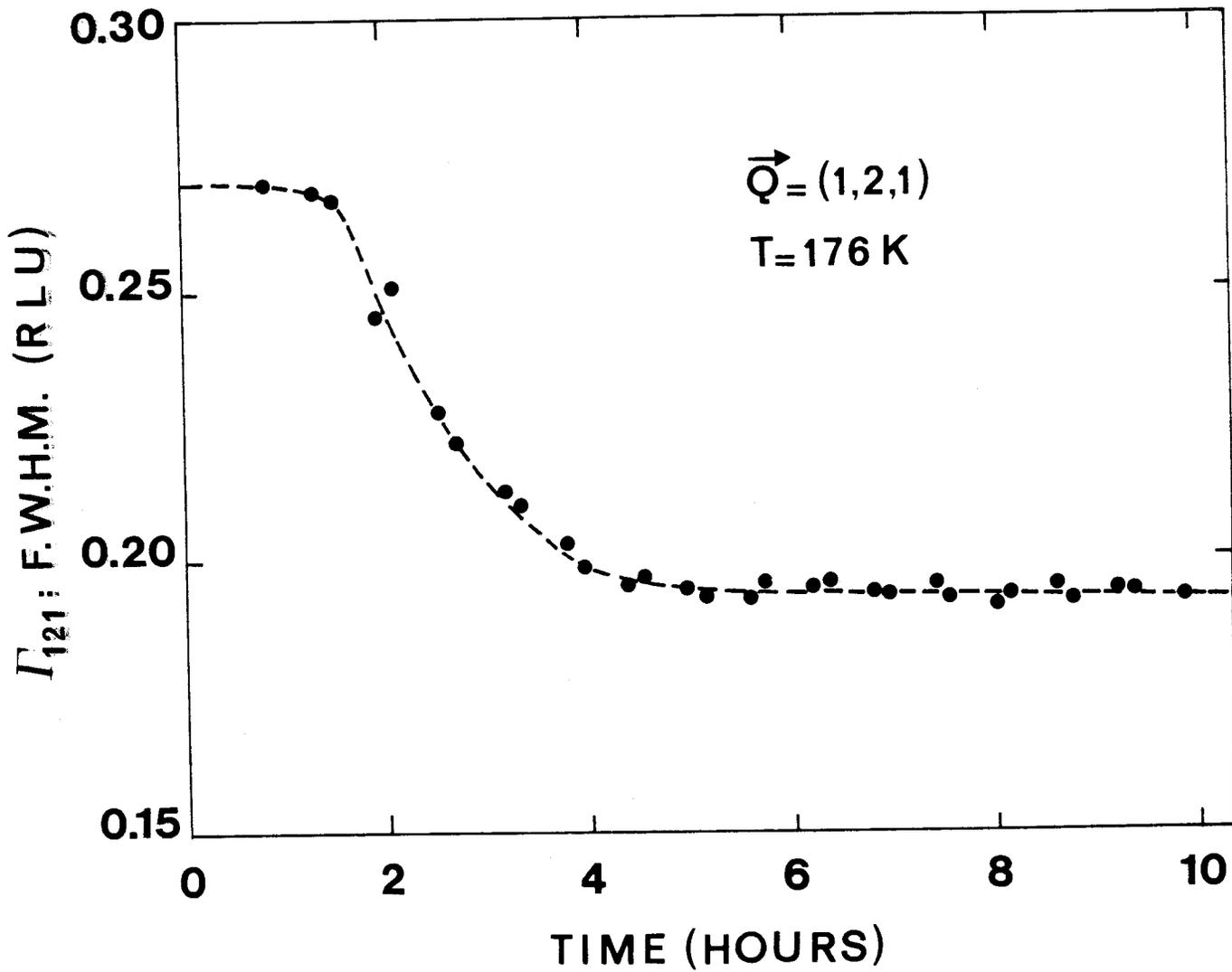


**Figure IV-5** : Profils de la raie 121 enregistrée au cours de la cinétique isotherme à 176 K (figure IV-2) :

**a et b** : pendant la période d'incubation ( $t = 52 \text{ mn}$  après la trempe)

**c et d** : au tout début de l'étape de ralentissement final ( $t \cong 5 \text{ H}$  après la trempe).

Des tentatives d'ajustement de ces profils sur des gaussiennes selon la formule (2) (a et c) et sur des lorentziennes selon la formule (1) (b et d), mettent clairement en évidence le caractère lorentzien des profils pendant la période d'incubation et leur caractère gaussien dans l'étape finale de transformation. (N.B. durée totale du balayage : 9')



**Figure IV-6** : Evolution isotherme de la largeur à mi-hauteur  $\Gamma_{121}$  de la raie de surstructure 121 après une trempe à 176 K. Le début de cette évolution se caractérise par une période d'incubation, parallèle à celle de la figure IV-2-a.

L'évolution du profil au cours de la cinétique à 176 K met clairement en évidence le changement de nature des fluctuations responsables de la diffusion enregistrée au même point du réseau réciproque au cours du temps.

De plus, la similitude des spectres des figures IV-1-a, b et IV-5-b met en évidence une continuité du comportement des profils enregistrés dans le domaine de stabilité de la phase I ( $T > 237$  K) et pendant le temps d'incubation qui suit la trempe en-dessous de  $T_t$ .

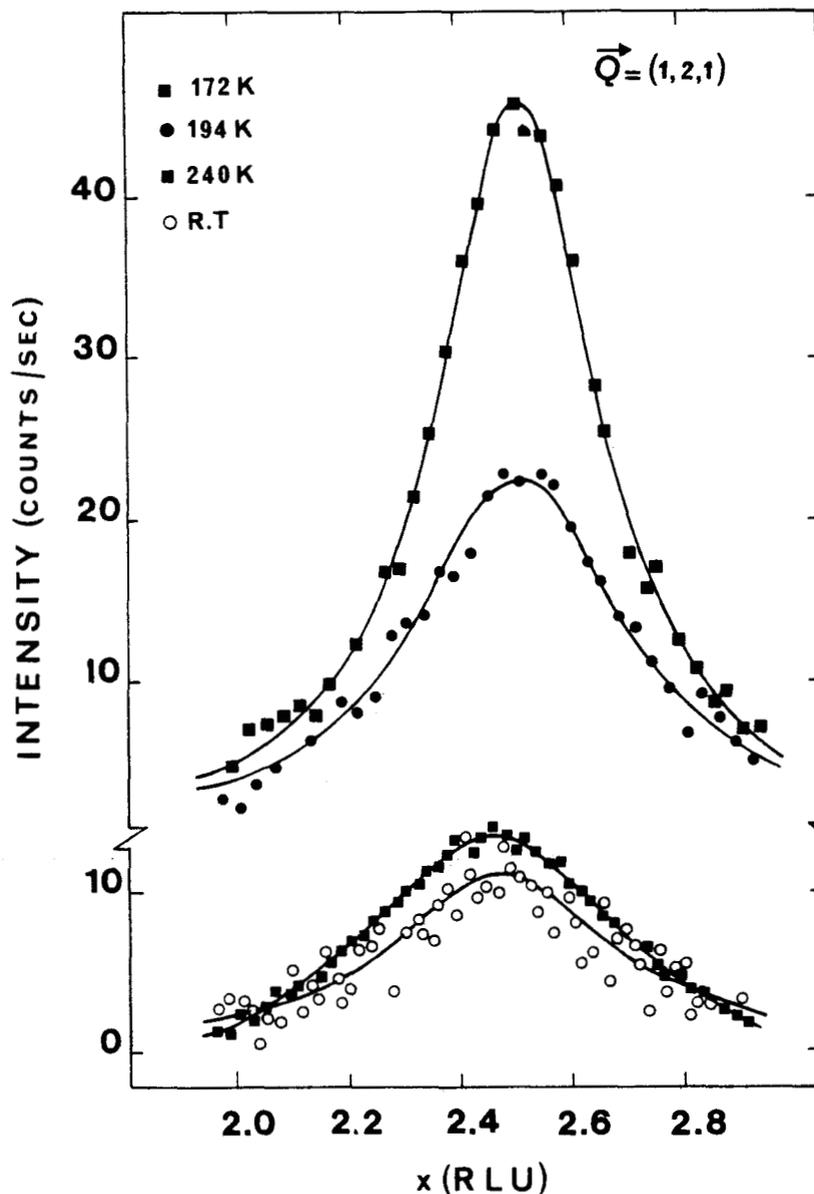
### c) Continuité de l'ordre local dans les domaines de stabilité et de métastabilité

La figure IV-7 montre l'évolution du pic 121 enregistré sur le même échantillon à haute température ( $T = 240$  K et à T.A.) et à deux températures différentes après trempe, pendant la période d'incubation. On constate que l'ajustement sur une lorentzienne est correcte aux quatre températures et que l'intensité au pic croît très fortement aux basses températures. La dispersion des points du profil enregistré à T.A. est due au faible temps de comptage utilisé ( $10''/\text{point}$ ). Cela afin de réduire le temps passé à T.A. où la sublimation peut être importante. La médiocre définition des profils enregistrés à basse température est due elle aussi au temps de comptage nécessairement limité par la durée de la période d'incubation.

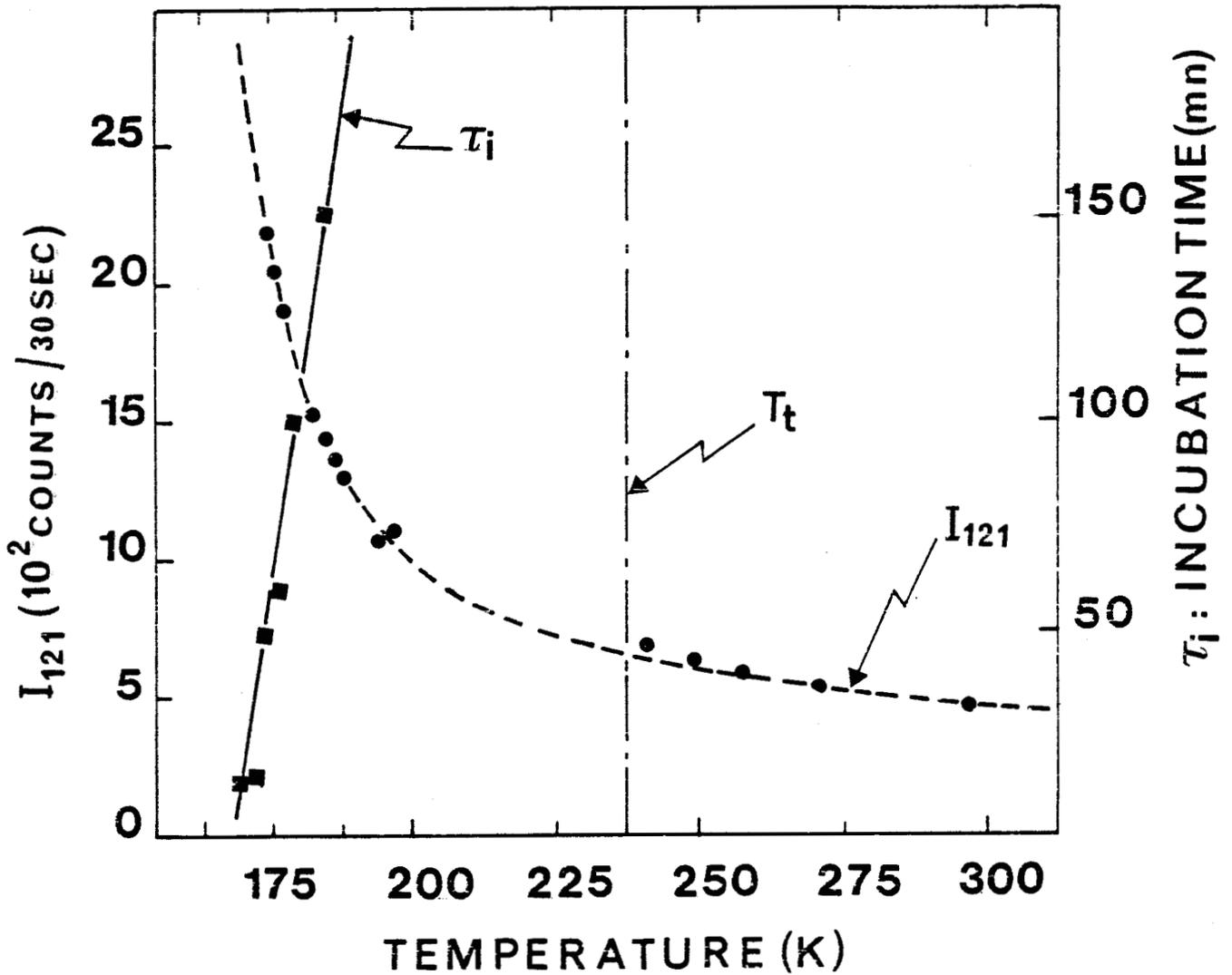
La figure IV-8 représente (pour un autre cristal) l'évolution de l'intensité au pic  $I_{121}$  de la raie 121 dans le domaine de stabilité et dans le domaine métastable au cours de la période d'incubation. On peut constater:

- qu'il y a continuité de l'évolution à haute ( $T > 237$  K) et basse ( $T < 237$  K) températures,
- que la courbe commence à présenter un caractère divergent à basse température (l'intensité à 175 K est 4.5 fois celle mesurée à température ambiante),
- de plus, cette divergence coïncide avec la réduction catastrophique de la durée de vie  $\tau_1$  de l'état métastable.

Ces résultats semblent donc montrer que les fluctuations en  $\vec{Q} = 121$  enregistrées pendant la période métastable sont, comme à haute température, associées à de l'ordre local. Ces fluctuations ne peuvent être suivies à des



**Figure IV-7** : Profils de la raie de surstructure 121 enregistrés dans le domaine de stabilité (à T.A. et à 240 K) et dans le domaine de métastabilité (à 194 K et à 172 K) pendant la période d'incubation. Les courbes en trait plein correspondent à des tentatives d'ajustement sur des lorentziennes (cf. formule (1)) (N.B. durée totale du balayage à T.A. : 12 mn; à 240 K : 6 H; à 194 K : 6 mn, et à 172 K : 12 mn).  
N.B. : La dispersion des points du profil enregistrée à T.A. est due au faible temps de comptage utilisé (10"/point) pour limiter la sublimation qui peut être importante à cette température. Le temps de comptage utilisé pour enregistrer les profils à 194 K et 172 K est quant à lui limité par la durée de vie de l'état métastable. Cela explique la médiocre définition de ces 2 profils.



**Figure IV-8** : Evolutions parallèles des niveaux d'intensité stables ( $T > T_t$ ) et métastables ( $T < T_t$ ) de la raie 121, et du temps d'incubation  $\tau_i$  avec la température. La durée des mesures dans le domaine de métastabilité ne peut excéder 40 mn, après quoi apparaît une augmentation isotherme irréversible de l'intensité  $I_{121}$  correspondant à la nucléation de la phase stable à basse température.

températures inférieures à 172 K car leur augmentation est corrélée à la diminution de la période d'incubation.

## II-2 ANALYSE

Pour interpréter les résultats, il est utile de rappeler les principes de l'analyse en champ moyen des transitions du premier ordre. Cela permet en particulier de distinguer les différents types de fluctuations que l'on peut attendre.

### a) Description en champ moyen des transitions de phase : fluctuations et mécanisme de transformation

#### α) Energie libre de Landau

La notion de paramètre d'ordre a été introduite par Landau [10] pour rendre compte du changement de symétrie lors d'une transition de phase. Il est nul dans la phase la plus symétrique (désordonnée ; haute température dans notre cas) et non nul dans la phase la moins symétrique (ordonnée ; basse température). Dans le cadre de la théorie phénoménologique de Landau, on développe l'énergie libre suivant les puissances successives d'un paramètre d'ordre  $\eta$ , ce qui équivaut à une théorie de champ moyen. Si pour simplifier on suppose que celui-ci est un scalaire, on obtient [11] :

$$F(\eta) = F_0 + A (T-T_c) \eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 + \dots \quad (4)$$

Les états stables de paramètre d'ordre  $\bar{\eta}$  correspondent à des puits de la fonction  $F(\eta)$  que l'on obtient par minimisation de l'énergie libre :

$$\left( \frac{\partial F}{\partial \eta} \right)_{\eta^-} = 0 \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right)_{\eta^-} \geq 0 \quad (5)$$

Selon la valeur des coefficients A, B, C, ... on distingue les transitions de phase du premier ordre des transitions du second ordre.

#### β) Les transitions du second ordre

Les transitions du second ordre sont des transitions continues, c'est-à-dire que l'énergie libre  $F(\eta)$  ne possède qu'un seul puits de potentiel, quelque soit la

température. Cela est réalisé lorsque :  $A > 0$ ,  $B = 0$  et  $C > 0$  (figure IV-9-a). Pour chaque température, il n'y aura donc qu'une seule valeur d'équilibre du paramètre d'ordre (figure IV-9-b) qui est donnée par :

$$\bar{\eta} = \left(\frac{A}{2C}\right)^{1/2} \cdot (T-T_c)^\beta \quad (\text{où } \beta = 0.5) \quad \text{pour } T < T_c \quad (6)$$

$$\bar{\eta} = 0 \quad \text{pour } T > T_c$$

A l'approche de  $T_c$ , la susceptibilité statique relative au paramètre d'ordre :

$$\chi = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right)_{\bar{\eta}=0}^{-1} \quad (7)$$

diverge selon une loi en :

$$\chi \sim (T - T_c)^{-1} \quad (8)$$

où l'exposant est typique d'un niveau d'approximation champ moyen. Cela résulte des fluctuations du paramètre d'ordre autour de sa valeur d'équilibre  $\bar{\eta} = 0$  qui sont des effets prétransitionnels correspondant au développement d'un ordre local homogène dans la phase haute température.

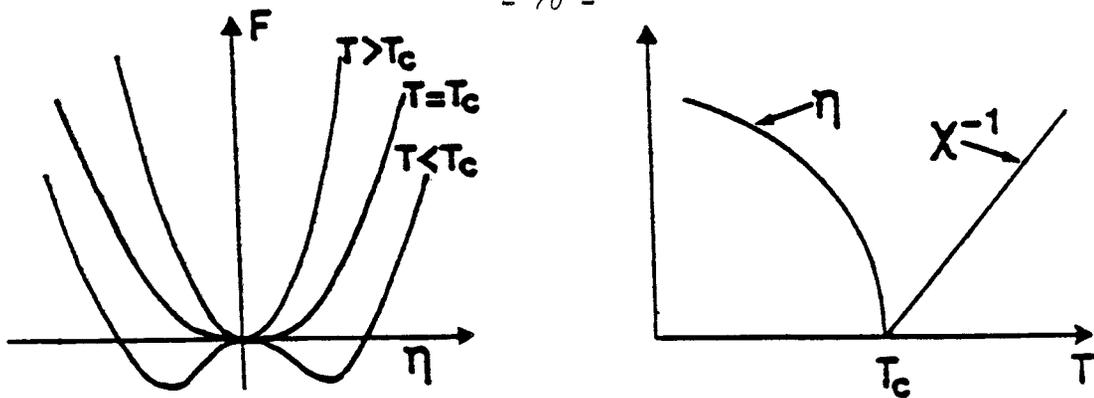
#### γ) Les transitions du premier ordre

Contrairement à une transition du second ordre, une transition du premier ordre se caractérise par une discontinuité du paramètre d'ordre  $\eta$ . Cela est réalisé lorsque les coefficients de l'équation (4) sont tels que :

- i)  $A > 0$ ,  $B < 0$  et  $C > 0$
- ii)  $A > 0$ ,  $B = 0$ ,  $C < 0$  et  $E > 0$
- (9)

Dans le deuxième cas, il est nécessaire d'introduire un terme d'ordre 6 :  $E\eta^6$  (où  $E > 0$ ) pour assurer la stabilité des phases. Les évolutions de  $F(\eta)$ ,  $\bar{\eta}$  et  $\chi^{-1}$  avec la température sont illustrées, dans ce cas particulier, sur les figures IV-9-c et IV-9-d.

Aux températures supérieures à  $T_m$ , seule la phase la plus symétrique est stable. La présence simultanée de deux minima dans la fonction d'énergie libre  $F(\eta)$



Figures IV-9 : a) Variation de  $F(\eta)$  avec la température pour une transition du second ordre. b) Variation de  $\eta$  et  $\chi^{-1}$  avec la température pour une transition du second ordre.

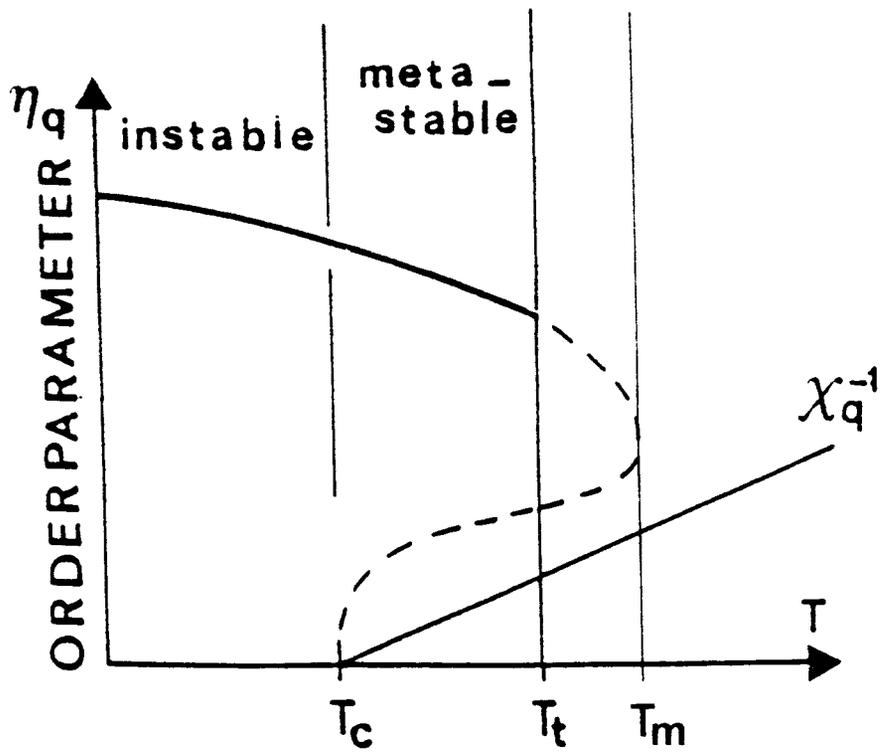
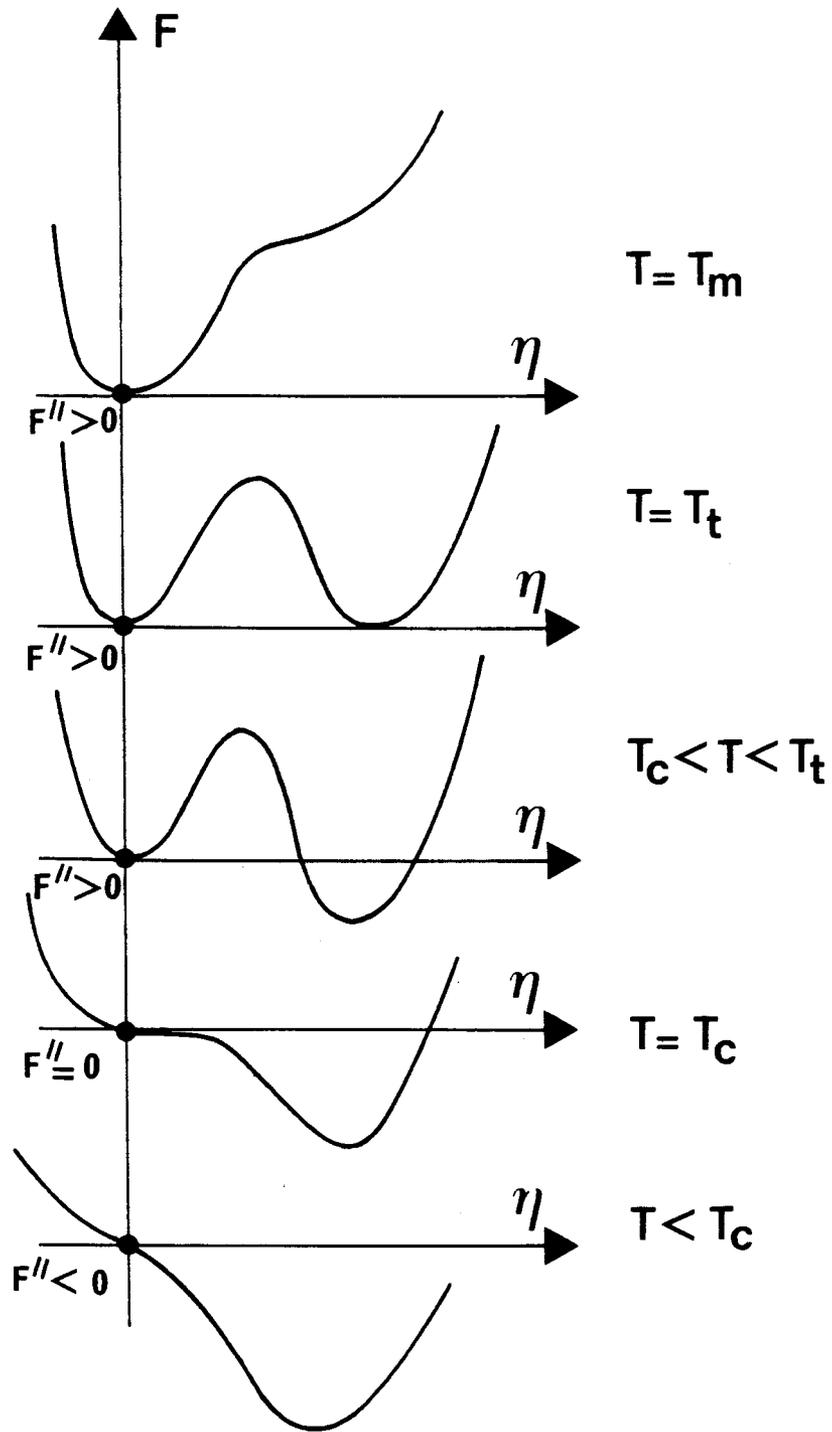
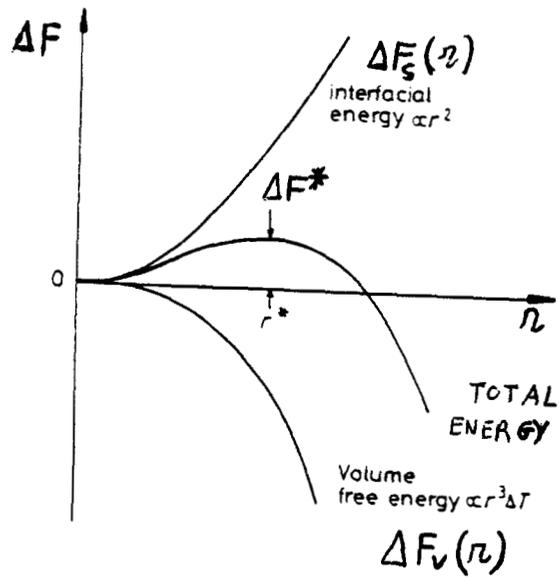


Figure IV-9-c : Variation de  $F(\eta)$  avec la température pour une transition du premier ordre.

$T_m$  est la limite métastable de la phase basse température,  
 $T_c$  est la limite métastable de la phase haute température,  
 $T_t$  est la température de transition.



**Figure IV-9-d** : Variation de  $\eta$  et  $\chi^{-1}$  avec la température pour une transition du premier ordre.



**Figure IV-10** : Variation d'énergie libre  $\Delta F(r)$  associée à la formation d'un noyau de rayon  $r$  de la phase stable à basse température. Cette variation résulte de la compétition entre un terme d'énergie de surface  $\Delta F_s(r) \propto r^2$  et d'un terme d'énergie de volume  $\Delta F_v(r) \propto -r^3$ .

lorsque  $T_c < T < T_m$  constitue une différence essentielle avec les transitions du second ordre, puisqu'elle permet l'existence d'états métastables.

C'est en-dessous de  $T_c$ , lorsque le coefficient du second ordre devient négatif, que la phase la plus symétrique devient instable.  $T_c$  est donc la limite intrinsèque de métastabilité en-dessous de laquelle la mise en ordre est continue. Elle coïncide avec l'effondrement total de la barrière de potentiel qui jusque là maintenait la phase haute température dans un état métastable.

La susceptibilité statique  $\chi$  diverge à  $T = T_c$  selon la loi :

$$\chi \sim (T - T_c)^{-1} \quad (8\text{-bis})$$

Cette susceptibilité reflète l'ordre local qui se développe dans la phase la plus symétrique ( $\bar{\eta} = 0$ ) soit dans son état stable ( $T > T_t$ ) soit dans son état métastable ( $T < T_t$ ).

Les deux puits de potentiel qui apparaissent dans la fonction d'énergie libre  $F(\eta)$  (4) associée aux transitions du premier ordre, suggèrent l'existence de 2 types de fluctuations :

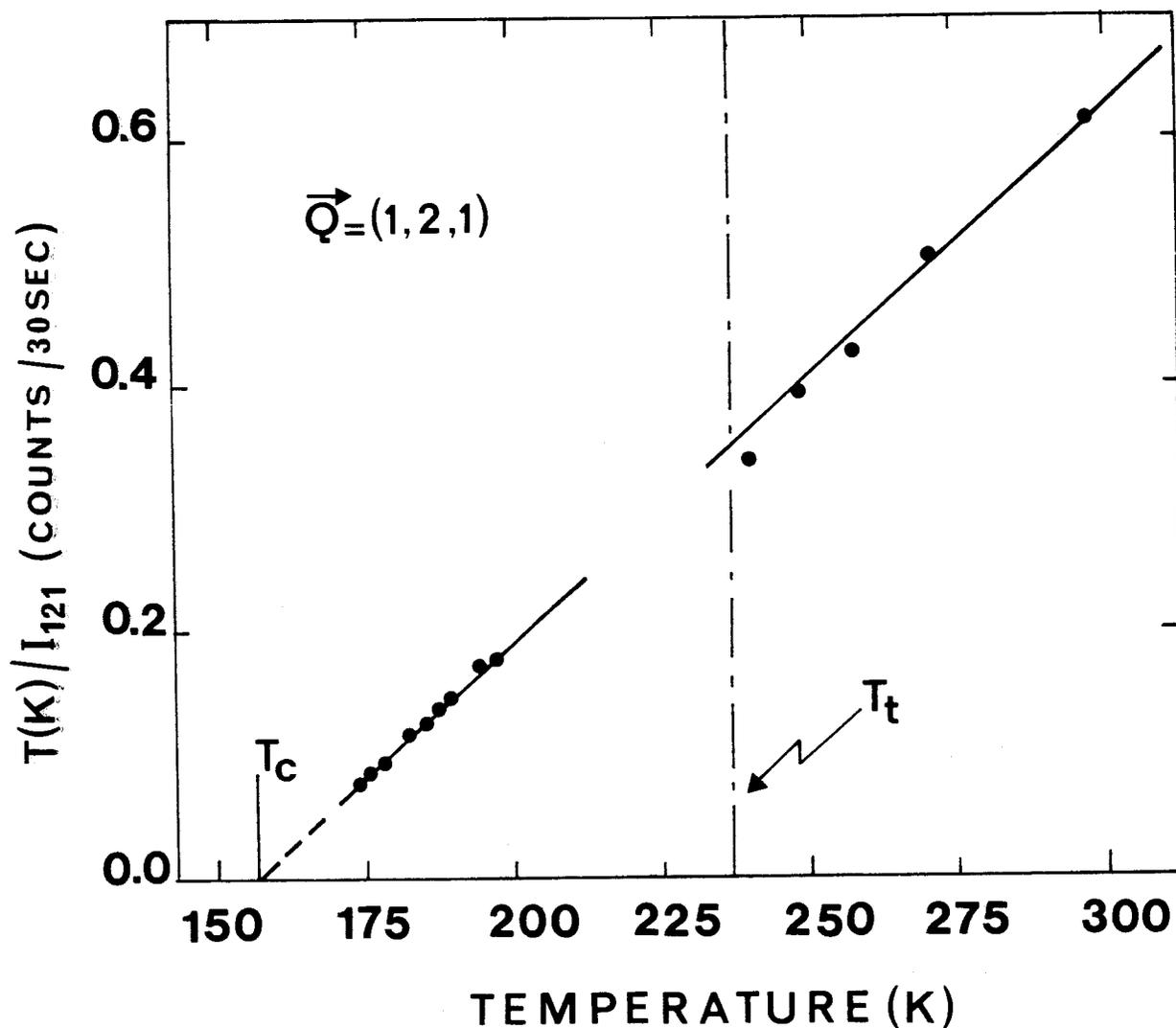
- des fluctuations hétérophases pour lesquelles  $\eta$  varie localement et brusquement de la phase stable à la phase métastable [12],
- des fluctuations homophases associées à la susceptibilité  $\chi$ . Elles se traduisent par des variations d'ordre local de petite amplitude, autour d'une valeur d'équilibre (éventuellement métastable).

Pour se développer, les fluctuations hétérophases doivent vaincre une barrière d'énergie

$$\frac{\Delta F^*}{kT} \quad (10)$$

où  $\Delta F^*$  résulte de la compétition entre un terme d'énergie de surface et un terme d'énergie volumique comme indiqué sur la figure IV-10. Cette barrière d'énergie détermine la vitesse de formation des germes qui induisent la transformation de phase. Ceux-ci apparaissent aléatoirement avec une vitesse :

$$J = v_a e^{-\frac{\Delta F^*}{kT}} \quad (11)$$



**Figure IV-11** : Variation avec la température de la susceptibilité Inverse  $\chi_{121}^{-1} = T/I_{121}$ . On constate que les données hautes ( $T > T_t$ ) et basses ( $T < T_t$ ) températures s'allignent sur une seule droite. L'extrapolation à 0 de cette droite permet d'estimer avec une bonne précision la température critique  $T_c$  qui marque la limite métastable champ moyen de la phase haute température. On peut remarquer le comportement champ moyen très profond ( $T_t - 63$  K) de notre système.

où  $v_a$  est typiquement de l'ordre de grandeur des fréquences des mouvements moléculaires.

Cette image n'est plus adaptée à la description de la mise en ordre dans le domaine d'instabilité. La densité d'amas instables ou de fluctuations est alors très importante car la barrière de nucléation s'effondre ( $\Delta F^*$  qui est de l'ordre de  $kT$  n'est plus un paramètre très significatif [7]). En principe, en-dessous de  $T_c$ , une mise en ordre continue devrait survenir donnant lieu à une microstructure différente de celle générée par un processus de nucléation croissance [11,12].

Il est à noter que :

- la limite intrinsèque de métastabilité  $T_c$  est l'équivalent de la spinodale dans les systèmes à démixtion,
- une distinction nette entre états métastables et instables est une prédiction de champ moyen. Les écarts théoriques à cette prédiction ont été très discutés [7,15].

#### b) Discussion des résultats expérimentaux

Dans notre système, la nature des fluctuations révélées par les taches de diffusion de rayons X apparaissant en bord de zone de Brillouin (aux points X) est clairement mise en évidence sur la figure IV-11. Dans cette figure, l'inverse de l'intensité  $I_{121}$  mesurée en  $\vec{Q} = 121$  et correspondant aux mesures d'intensités de la figure IV-8, est multipliée par  $T$  et tracée en fonction de  $T$ .

On observe que les points s'alignent sur une droite sur plus de 100 K : de 293 K à 172 K. L'extrapolation de cette droite coupe l'axe des abscisses à environ 158 K où l'on attend une singularité de l'intensité. Ce comportement s'interprète simplement dans le cadre de la théorie de champ moyen rappelée précédemment (au a) de ce paragraphe).

Si l'on désigne par  $\vec{\mu}_r$  une variable spécifiant l'orientation moléculaire au site  $\vec{r}$ , l'intensité diffusée associée à l'ordre local orientationnel est proportionnel à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation spatiale d'orientation, soit :

$$I(\vec{Q}) \propto \sum_{\vec{r}} \{ \langle \vec{\mu}_0 \vec{\mu}_r \rangle - \langle \vec{\mu}_0 \rangle \langle \vec{\mu}_r \rangle \} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} \quad (12)$$

D'après le théorème de fluctuation dissipation, la susceptibilité généralisée  $\chi(\vec{Q})$  est reliée à l'expression de l'intensité par :

$$\chi(\vec{Q}) \propto \frac{I(\vec{Q})}{T} \quad (13)$$

Si l'on se place dans une hypothèse de champ moyen et si l'on envisage une mise en ordre locale antiferroélectrique des dipôles, la susceptibilité (donc l'intensité) présente une divergence théorique en un point  $\vec{Q}^*$  du bord de zone de Brillouin. Cette divergence se produit à la température marquant la limite de métastabilité  $T_c$ . Le schéma de principe montrant l'évolution de  $\chi^{-1}(\vec{Q})$  est représenté sur la figure IV-9-c.

L'évolution mise en évidence sur la figure IV-11 est tout à fait en accord avec un comportement critique d'ordre local au point  $\vec{Q}^* = X$  du bord de zone de Brillouin et à une température critique virtuelle :  $T_c = 158$  K.

De plus, dans la description en champ moyen des phénomènes critiques, l'ordre local est caractérisé par une fonction de corrélation d'Ornstein Zernicke [16]. Dans le cas où les orientations peuvent être décrites par un modèle de Ising 1/2, elle peut s'écrire (à une température  $T$ ) :

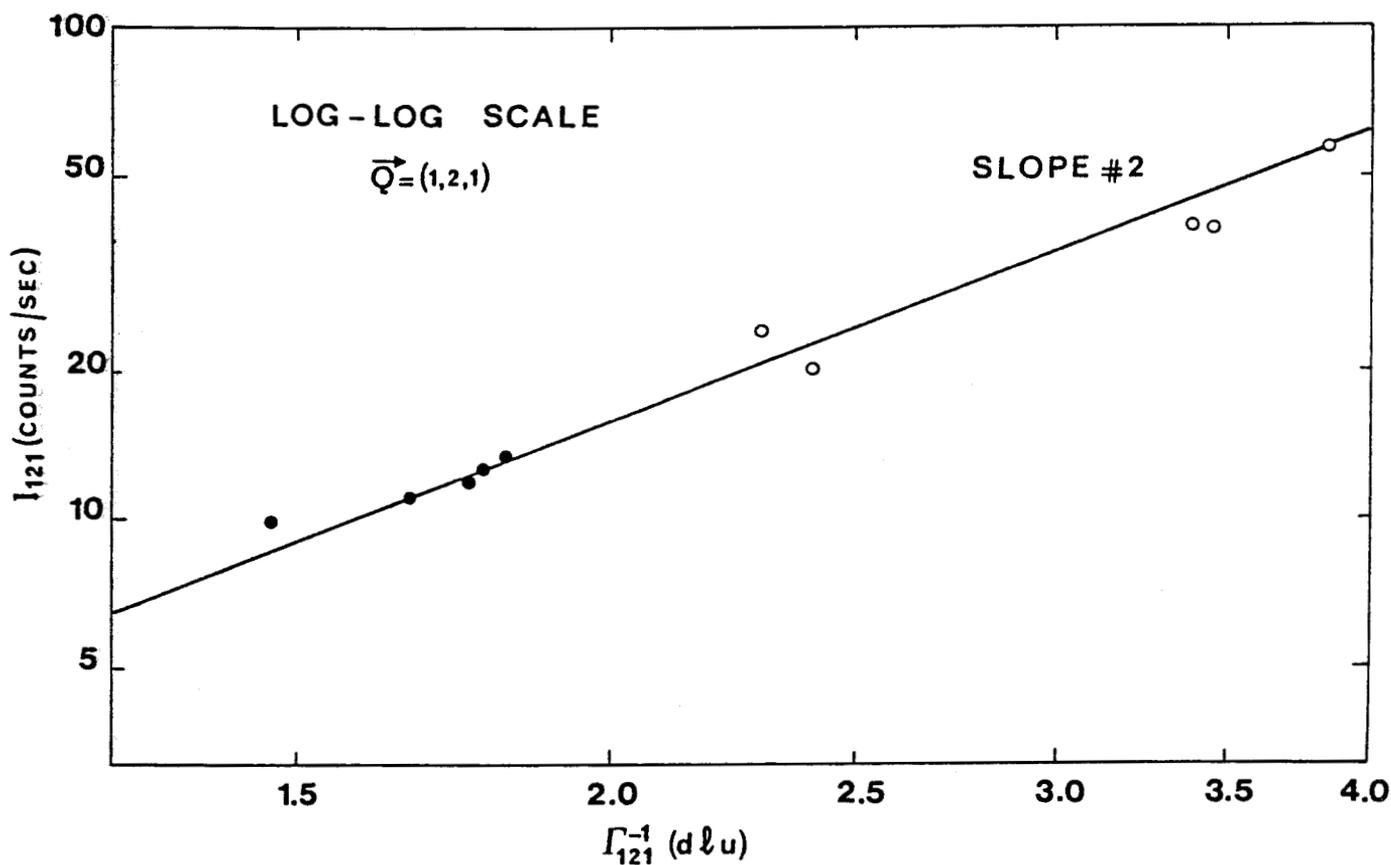
$$\langle \vec{\mu}_0 \cdot \vec{\mu}_r \rangle \cong \frac{\exp - \frac{2r}{L(T)}}{r} \quad (14)$$

où  $L(T)/2$  est la longueur de corrélation à la température  $T$  envisagée. Dans ce cas, la susceptibilité est une lorentzienne d'expression :

$$\chi_T(q) = \frac{1}{\left(\frac{1}{L}\right)^2 + (\pi q)} \quad (15)$$

où  $q$  est centré sur la réflexion de surstructure. La largeur à mi-hauteur  $\Gamma$  (en unité de réseau réciproque : u.r.r.) de cette courbe donne la longueur de corrélation (en unité de réseau direct u.r.d.) :

$$L(T) = \frac{2}{\pi} \Gamma^{-1}(T) \quad (16)$$

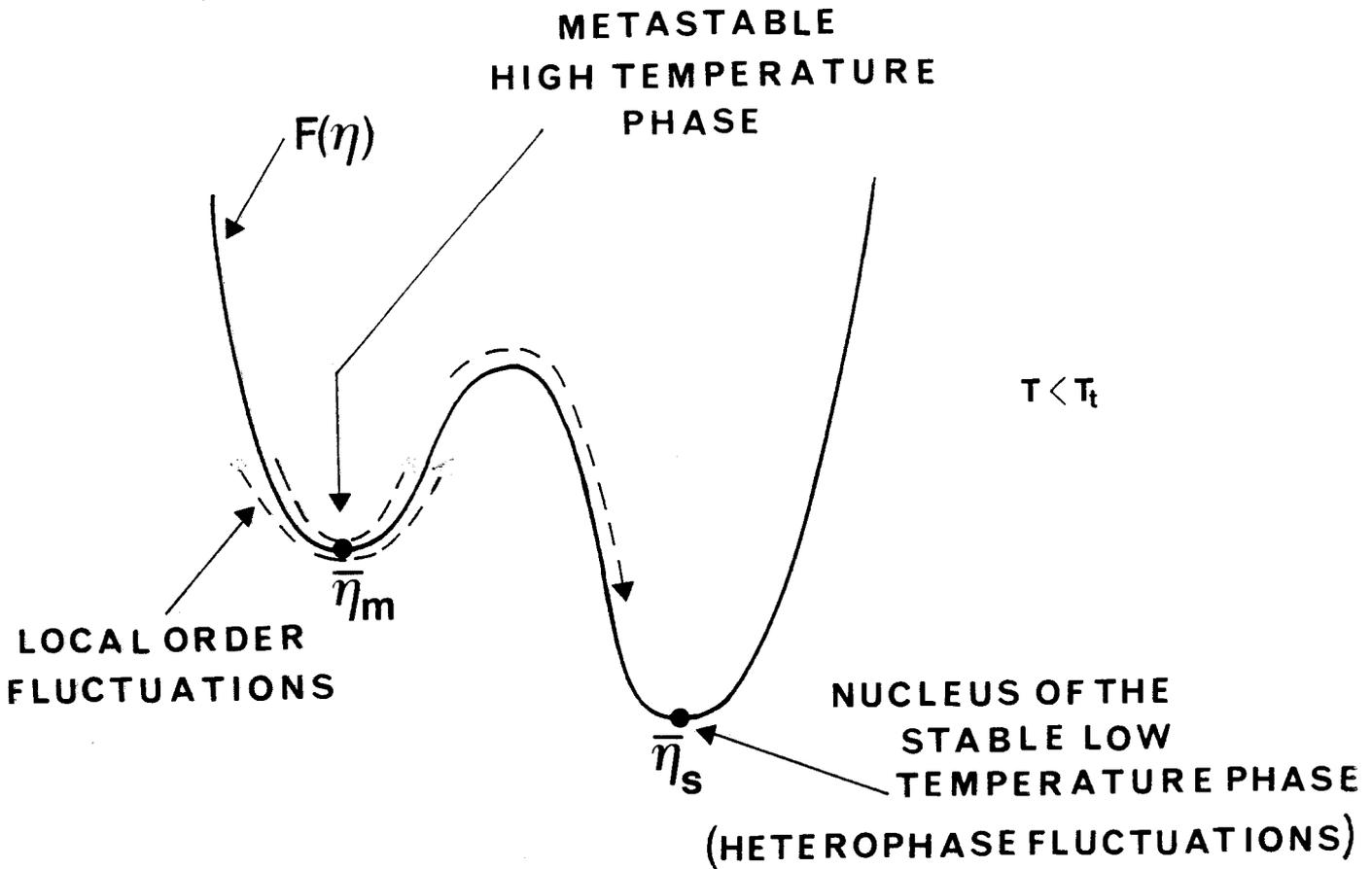


**Figure IV-12** : Evolution de l'intensité au pic de la raie 121 en fonction de l'inverse de la largeur à mi-hauteur (corrigée de la résolution selon la formule (3)) en échelle LOG-LOG.

L'ensemble des données semble s'ajuster sur une droite de pente 2.

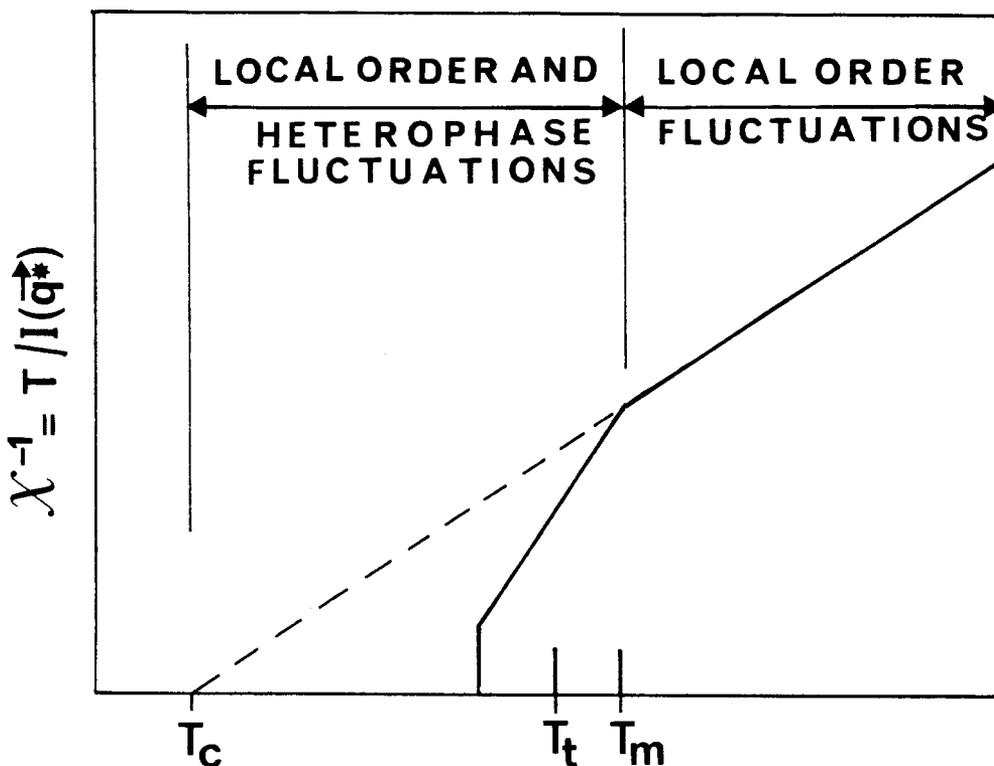
les " ● " correspondent aux températures supérieures à  $T_t$ .

les " ○ " correspondent aux températures inférieures à  $T_t$ .



**Figure IV-13** : Courbe d'énergie libre correspondante à une phase 'haute température' métastable et une phase 'basse température' stable.

- Les fluctuations d'ordre local sont associées à la courbure du puits métastable en  $\eta = \bar{\eta}_m$ .
- Les fluctuations hétérophases peuvent être représentées par des noyaux de la phase basse température ( $\eta = \bar{\eta}_s$ ) au sein de la matrice initiale ( $\eta = \bar{\eta}_m$ ). Leur formation nécessite de franchir la barrière de potentiel  $\Delta F$  qui sépare le puits métastable du puits stable.



**Figure IV-14** : Schéma de principe représentant la variation en température de la susceptibilité inverse  $\chi^{-1}$ . Cette variation est linéaire au-dessus de  $T_m$  (limite métastable de la phase basse température) et peut être extrapolée jusqu'à 0 pour déterminer la température critique  $T_c$  (limite métastable de la phase haute température). Pour  $T < T_m$ , des fluctuations hétérophases peuvent apparaître. Elles contribuent alors à une augmentation de l'intensité diffusée et créent un coude dans la courbe  $\chi^{-1} = f(T)$ .

Si l'on prend comme variable  $qL(T)$ , on peut réécrire la susceptibilité sous la forme

$$\chi(\vec{q}, T) = L^2(T) \cdot \hat{\chi}(\pi qL(T)) \quad (17)$$

où  $\hat{\chi}(\pi qL(T))$  est un profil lorentzien universel.

Ce schéma prédit donc une évolution de l'intensité au pic de diffusion (en  $q = 0$ ) comme le carré de l'inverse de la largeur du pic. Comme cela a été montré précédemment, les meilleurs ajustements de profils représentés sur la figure IV-7 sont lorentziens. La figure IV-12 représente en échelle Log-Log l'évolution de l'intensité au pic en fonction de l'inverse de la largeur à mi-hauteur. Bien que les incertitudes sur les mesures de largeurs soient assez importantes (les profils sont nécessairement mesurés rapidement à basse température : 10 secondes par point de mesure), on constate que l'évolution en

$$I_{121}(\vec{Q} \equiv \chi) \propto \Gamma^{-2} \quad (18)$$

est bien vérifiée.

Ces expériences permettent donc de mettre en évidence clairement deux types de fluctuations se manifestant au même point X du réseau réciproque :

- les fluctuations d'ordre local associées aux plateaux d'intensité, dont la hauteur reflète la courbure de l'énergie libre à la position du puits métastable (figure IV-13).
- les fluctuations associées au reste de la sigmoïde. Elles correspondent au développement de zones localisées ayant le paramètre d'ordre de la phase stable (fluctuations hétérophases) (figure IV-13).

Comme mentionné par Cook [14], un coude dans la courbe représentant l'évolution de  $T/I(Q^*)$  en fonction de  $T$ , peut être attendu à la limite métastable de la phase basse température (se produisant à la température  $T_m$  sur la figure IV-14). L'évolution serait alors du type de celle présentée sur la figure IV-14. L'accroissement d'intensité correspondant est lié à des fluctuations hétérophases qui peuvent commencer à apparaître en ce point.

Il ressort au contraire de nos expériences (figure IV-11) que l'on peut parfaitement définir des états métastables très profondément en-dessous de  $T_t$ . Ceux-ci ne sont pas contaminés par des fluctuations hétérophases. Cela permet

d'une part de voir que le système hors équilibre suit un comportement champ moyen sur un très large domaine de température et pour des sous-refroidissements très profonds (jusqu'à  $T_1 - 60$  K). D'autre part, cela fournit une estimation précise de la limite de métastabilité théorique correspondante. L'approche de cette instabilité est décrite dans le paragraphe suivant.

### III APPROCHE DE L'INSTABILITE INTRINSEQUE ET COMPORTEMENT NON ERGODIQUE

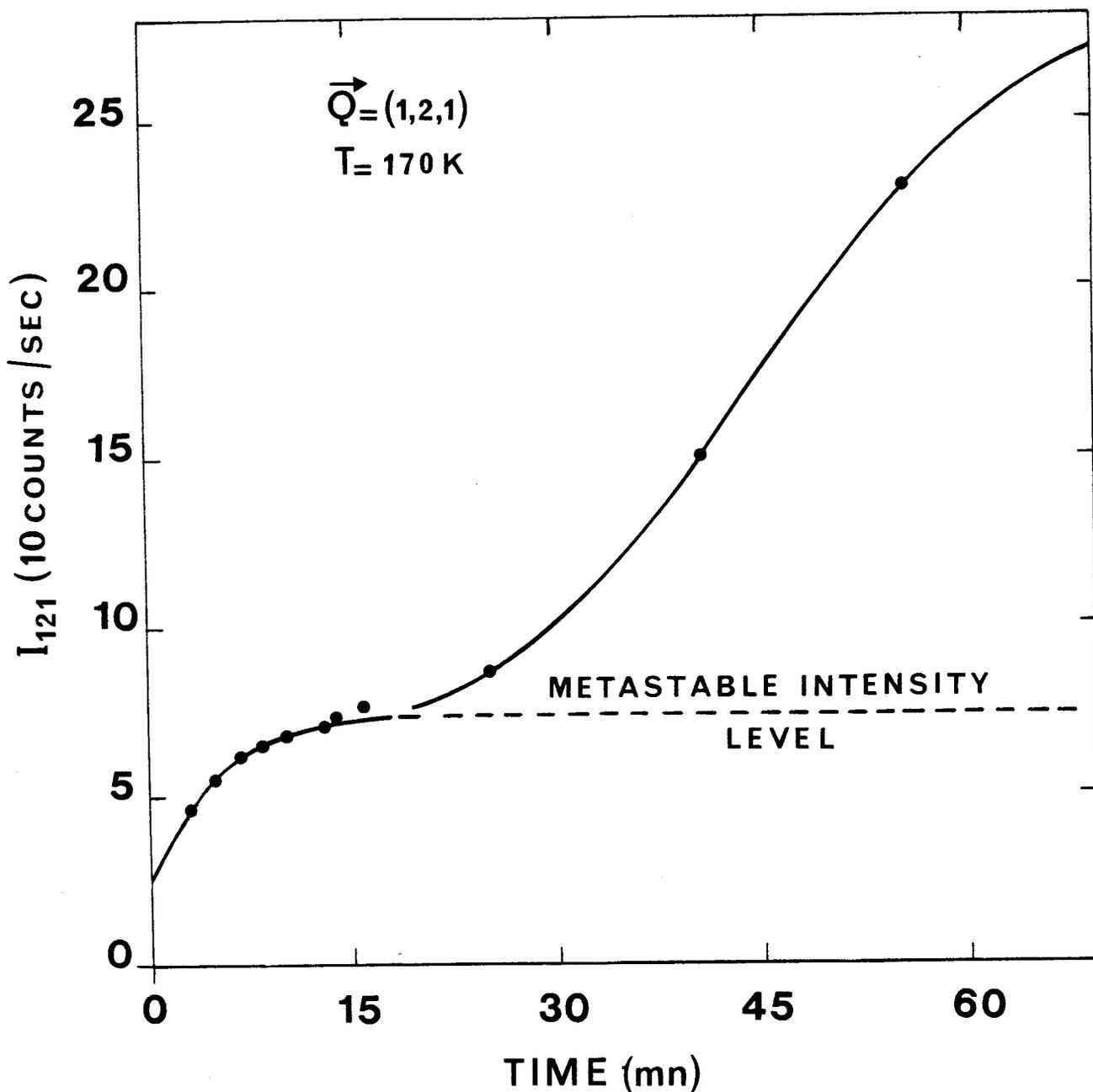
#### III-1 RELAXATION DES FLUCTUATIONS D'ORDRE LOCAL

Aux tous premiers instants de l'évolution isotherme à 176 K (figure IV-2-a), on peut constater que la diffusion diffuse relaxe rapidement après la trempe pour atteindre le niveau d'équilibre de l'intensité métastable en un temps  $\tau$  de l'ordre de la minute. La résolution temporelle de notre montage conventionnel n'est pas suffisante pour caractériser finement ce processus isotherme. L'environnement du diffractomètre D5 sur la ligne synchrotron du HASYLAB ne nous a pas permis non plus de suivre en temps réel les tous premiers instants des évolutions.

Lors d'expériences isothermes effectuées à différentes températures inférieures à 176 K sur des échantillons différents, nous avons pu constater cependant une croissance sensible de  $\tau$  quand la température de trempe diminue. On constate simultanément une diminution de la longueur du plateau. Cela est illustré sur les figures IV-2-a et IV-15 qui représentent les premiers temps d'évolutions isothermes  $I_{121}(t)$  respectivement à 176 K et 170 K.

La comparaison des évolutions isothermes à 176 K et 170 K (figure IV-15) met en évidence les évolutions notables se produisant dans ce domaine de température. Ces évolutions peuvent être suivies sur l'intensité au pic  $I_{121}$  et sur la largeur des raies  $\Gamma_{121}$  quand on dispose du temps nécessaire pour balayer l'ensemble de la raie de surstructure.

• A  $T = 176$  K (figures IV-2-a et IV-6),  $I_{121}$  et  $\Gamma_{121}$  restent constants pendant une longue période d'induction (45 mn environ) qui suit la rapide remise en équilibre métastable après la trempe à 176 K.



**Figure IV-15** : A l'approche de  $T_c$  :

\* le temps d'incubation,  $\tau_i \rightarrow 0$

\* le temps de relaxation  $\tau$  des fluctuations de l'ordre local augmente considérablement.

A  $T = 170$  K,  $\tau$  et  $\tau_i$  sont du même ordre de grandeur. Il est donc possible (malgré la faible résolution temporelle de notre dispositif expérimental) d'observer la relaxation des fluctuations d'ordre local vers leur équilibre métastable, immédiatement suivie par une forte augmentation d'intensité liée à la nucléation de la phase stable.

• On peut noter sur la figure IV-2-b que l'on a des états métastables encore clairement définis à 172 K sur une durée  $\tau_1$  de 15 minutes environ.

• A  $T = 170$  K (figure IV-15), on ne peut distinguer un plateau net, mais on constate clairement un changement de courbure : la relaxation initiale d'ordre local est suivie par une croissance plus lente que nous attribuons à un mécanisme de nucléation croissance homogène. Tout se passe comme si en même temps que la diminution de la durée de vie de l'état métastable il y avait ralentissement de la relaxation de l'ordre local. A 170 K, le temps caractéristique propre à cette relaxation rejoint celui qui caractérise la nucléation-croissance.

A cette température, il n'y a plus d'état métastable bien défini et il devient difficile de définir une intensité métastable limite  $I_{121}^\infty$ . Cependant, la portion de courbe relative à la relaxation de l'ordre local peut être ajustée sur une exponentielle avec un temps caractéristique  $\tau$ .

$$I_{121}(t) = I_{121}^0 + (I_{121}^\infty - I_{121}^0) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (19)$$

$I_{121}^\infty$  et  $\tau$  ont été obtenus par ajustement des premiers points de mesures (concavité vers le bas).  $I_{121}^0$  est la valeur estimée du niveau d'intensité atteint quand le système échappe à l'équilibre lors d'une trempe rapide comme cela est expliqué au paragraphe III-3.  $I_{121}^0$  correspond approximativement au niveau d'équilibre à 188 K. Sur l'échantillon considéré, les niveaux d'intensité d'ordre local sont mesurés avant la trempe (pour  $T_t < T < 298$  K). L'intensité à  $T = 188$  K est obtenue par extrapolation sur la courbe  $T/I_{121}(T) = f(T)$  (semblable à celle de la figure IV-11). Nous avons pu vérifier que la valeur de  $I_{121}^\infty$  obtenue par ajustement sur la loi (19) correspond à celle déterminée par extrapolation à 170 K de la droite  $T/I_{121}(T)$ . A 170 K nous obtenons les valeurs suivantes de  $\tau$  et de  $I_{121}^\infty$  :

$$\begin{aligned} \tau &\equiv 360 \text{ secondes} \\ I_{121}^\infty &\equiv 75 \text{ cps/s} \end{aligned} \quad (20)$$

### III-2 COMPARAISON ENTRE TEMPS DE RELAXATION DE L'ORDRE LOCAL ET TEMPS DE RELAXATION DIELECTRIQUE

Il est intéressant de comparer cette valeur de  $\tau$  (360s) à celle que l'on peut estimer à partir des mesures diélectriques. On ne peut cependant pas espérer un accord total puisque dans ces 2 types d'expériences, on a accès à des temps différents [17] :

- Dans une expérience de relaxation diélectrique, on mesure le temps de relaxation de la polarisation macroscopique. C'est donc une mesure en  $\vec{q} = 0$  (centre de zone de Brillouin) du temps de relaxation  $\tau_q$  de la transformée de Fourier spatiale du moment dipolaire moyen :

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{\mu}_q \rangle = - \frac{\langle \vec{\mu}_q \rangle}{\tau_q} \quad (21)$$

- Dans la mesure en temps réel de la relaxation de l'ordre local en un point  $\vec{q}$ , on a accès à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation spatiale des dipôles au même temps  $t$ . C'est-à-dire :

$$I(\vec{q}, t) = kT \chi(\vec{q}, t) = \sum_m \sum_{\vec{\ell}} \langle \vec{\mu}_l(t) \vec{\mu}_m(t) \rangle \exp(i \vec{q} \cdot (\vec{\ell} - \vec{m})) \quad (22)$$

et dans une approximation linéaire, le temps de relaxation de cette quantité est  $\tau_q/2$ . Si  $\tau_0$  est l'échelle de temps microscopique sur laquelle se produisent les réorientations moléculaires ( $\tau_0$  est fixé par la barrière de potentiel due au champ cristallin et donné par une loi d'Arrhénius), et dans le cas où les orientations et les interactions moléculaires sont décrites par un modèle de Ising 1/2 avec une intégrale d'échange  $J(\vec{r})$  alors, en champ moyen :

$$\tau_{\vec{q}} = \frac{\tau_0}{1 - \beta J(\vec{q})} \quad (23)$$

où  $J(\vec{q})$  est la transformée de Fourier de  $J(\vec{r})$ . Dans notre cas, la diffusion est mesurée en  $\vec{q}_x$  (bord de zone de Brillouin), sa relaxation est donc régie par  $\tau_{\vec{q}_x} \neq \tau_{\vec{q}=0}$ .

Les temps  $\tau_{\vec{q}=0}$  et les barrières d'activation déduits des mesures diélectriques à haute température sur les composés purs ( $x = 0$  ; [18]) et mixtes ( $x = 0.25$  ; [19,20]) sont très voisins :

- A température ambiante par exemple :

$$\tau(\vec{q} = 0, x = 0) \approx 5\tau(\vec{q} = 0, x = 0.25) \approx 3.10^{-7} \text{ s} \quad (24)$$

- A 170 K et à partir du comportement basse température du composé pur, on peut estimer :

$$\tau(\vec{q} = 0, x = 0.25) \approx 500 \text{ s} \quad (25)$$

Ce temps est tout à fait comparable à celui de la relaxation de l'ordre local (360 s) aux points X à la même température.

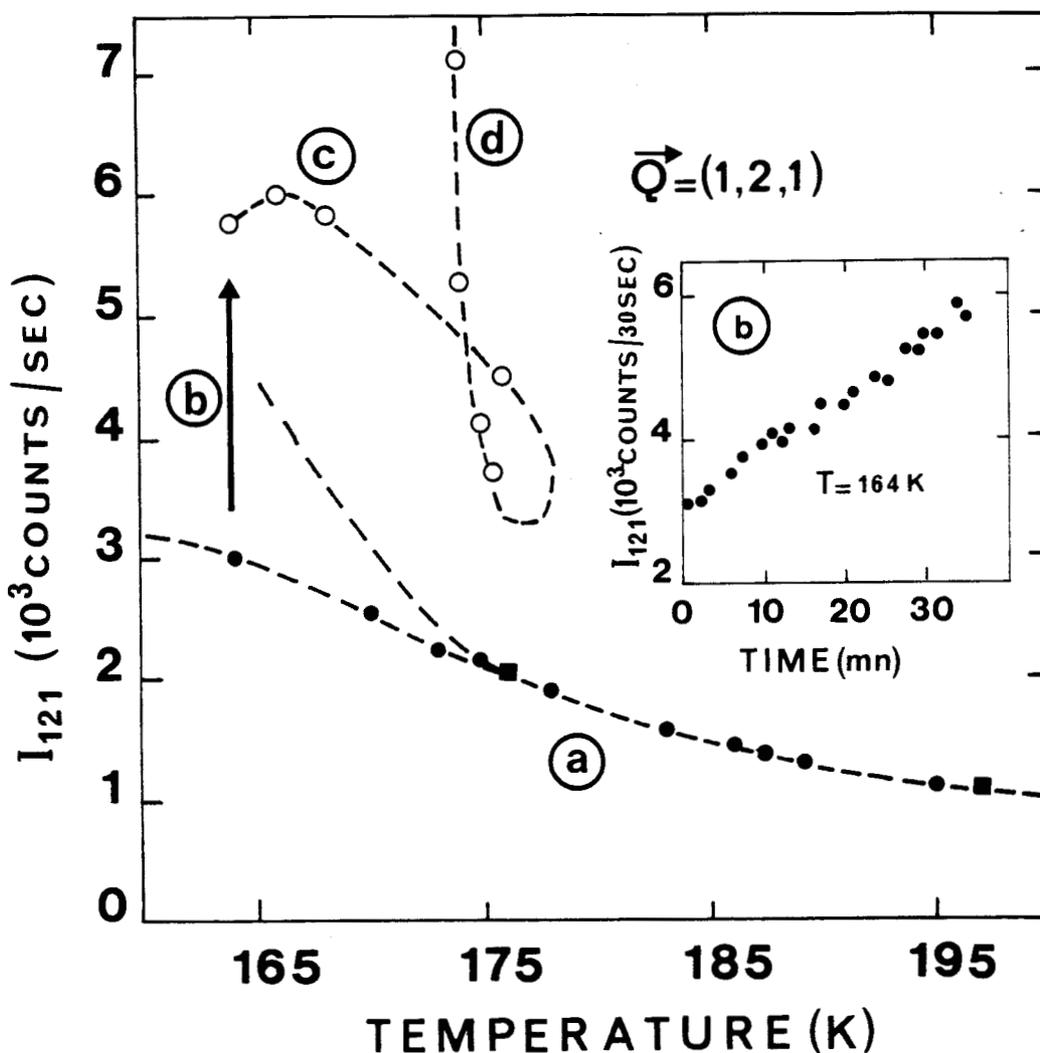
### III-3 COMPORTEMENT DE NON EQUILIBRE DU SYSTEME ET CONNEXION AVEC LE COMPORTEMENT VITREUX

#### a) Comportement sous refroidissement continu ( $\dot{T} = 0.5 \text{ K/mn}$ )

Les mesures effectuées au paragraphe III-1 ont été effectuées de manière isotherme sur des échantillons différents. Par contre, l'exploration du domaine de métastabilité décrite au paragraphe II a été effectuée en fonction de la température sur un même échantillon. De plus, nous avons pris soin de ne pas atteindre le domaine des trop basses températures ( $T < 172 \text{ K}$ ) où un état métastable n'est plus clairement défini.

Nous présentons ici des expériences de refroidissement continu jusqu'aux basses températures. Différents échantillons ont été utilisés pour observer l'influence de la vitesse de refroidissement. Avant toute expérience  $I_{121}(T)$  a été mesurée pour  $T > 237 \text{ K}$  de façon à situer la droite  $T/I_{121}(T)$ .

Dans l'expérience (a) de la figure IV-16, l'échantillon est trempé à  $T = 197 \text{ K}$  de manière à éviter la zone de nucléation rapide. Le refroidissement continu démarre à cette température avec une vitesse de l'ordre de  $\dot{T} = 0.5 \text{ K/mn}$ . On constate que pour les températures supérieures à 175 K, l'intensité augmente de



**Figure IV-16 :** Evolution de  $I_{121}$  au cours de différents traitements thermiques.

- a :: Expérience (a). Après trempe à 197 K, l'échantillon est refroidi jusqu'à 164 K à la vitesse moyenne  $\dot{T} = 0.5$  K/mn. On constate qu'en-dessous de 175 K, la divergence en  $1/(T-T_c)$  n'est plus vérifiée. On assiste au cours de cette étape au passage d'un comportement ergodique à un comportement non ergodique
  - " " Mesures effectuées pendant les étapes de refroidissement ( $\dot{T} \neq 0$ ).
  - " " Mesures effectuées lors de paliers isothermes ( $\dot{T} = 0$ ) de 2 à 3 mn.
- b :: Vieillessement isotherme à 164 K (médaillon).
- c :: Réchauffage de l'échantillon à 174 K ( $\dot{T} = 0.7$  K/mn). La "boucle" est due à l'inertie thermique de la chambre basse température.
- d :: Vieillessement isotherme à 174 K.

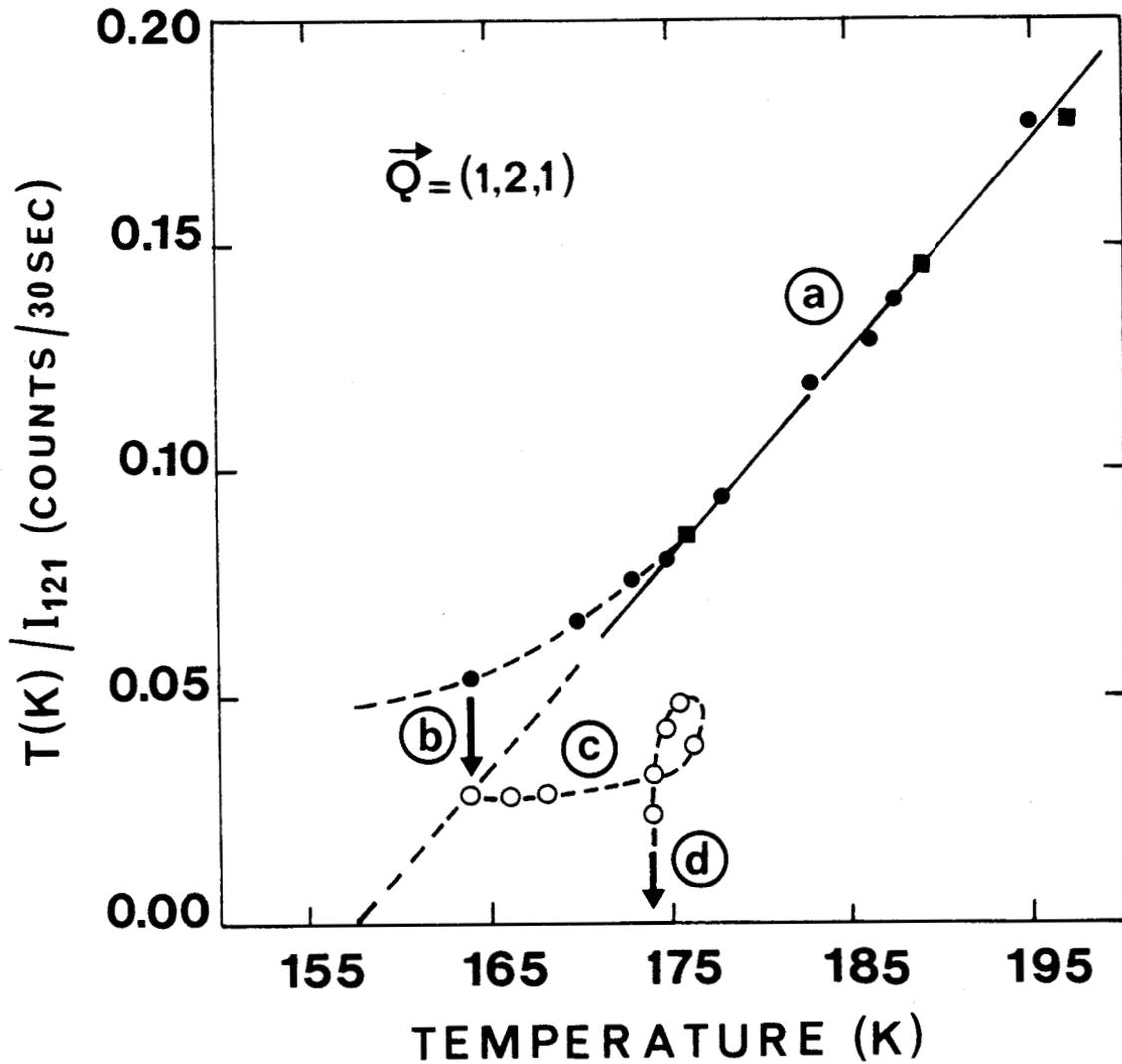
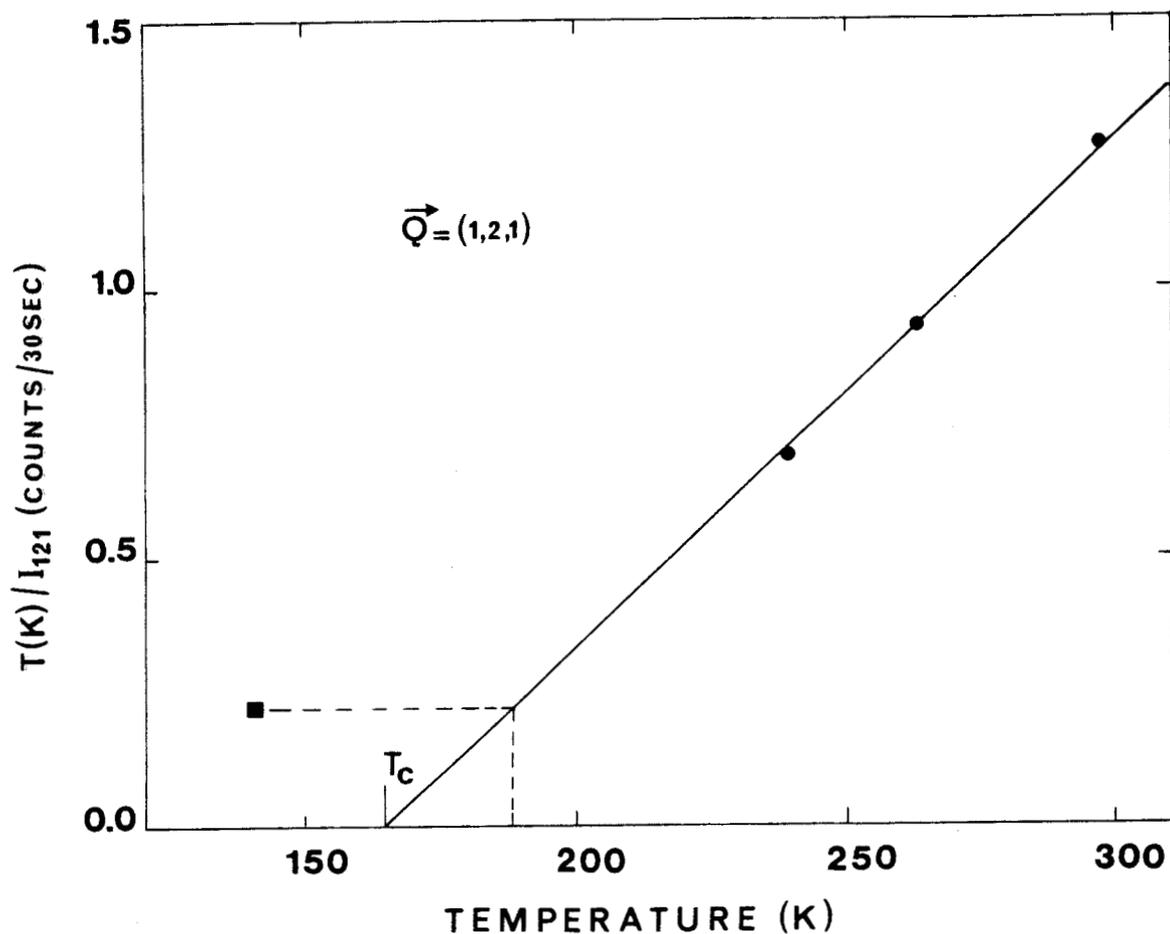


Figure IV-17 : Evolution de  $\chi_{121}^{-1}$  au cours de différents traitements thermiques.

- a :: Expérience (a). Après trempe à 197 K, l'échantillon est refroidi jusqu'à 164 K à la vitesse moyenne  $\dot{T} = 0.5$  K/mn. On constate qu'en-dessous de 175 K, la divergence en  $1/(T-T_c)$  n'est plus vérifiée. On assiste au cours de cette étape au passage d'un comportement ergodique à un comportement non ergodique
  - " " Mesures effectuées pendant les étapes de refroidissement ( $\dot{T} \neq 0$ ).
  - " " Mesures effectuées lors de paliers isothermes ( $\dot{T} = 0$ ) de 2 à 3 mn.
- b :: Vieillesse isotherme à 164 K .
- c :: Réchauffage de l'échantillon à 174 K ( $\dot{T} = 0.7$  K/mn). La "boucle" est due à l'inertie thermique de la chambre basse température.
- d :: Vieillesse isotherme à 174 K.



**Figure IV-18 : (expérience (b))**

Des mesures de diffusion en  $\vec{Q} = 121$  dans le domaine de stabilité permettent de définir la droite caractérisant le comportement d'équilibre de  $\chi_{121}^{-1} = T/I_{121}$  en fonction de T.

Le niveau d'intensité en  $\vec{Q} = 121$  est mesuré immédiatement après la trempe à 140 K. On constate que la susceptibilité qui lui est associée correspond à la valeur attendue à 188 K.

manière monotone avec le caractère divergent décrit précédemment (figures IV-8 et IV-11). Par contre, aux températures inférieures, on note un ralentissement considérable de cette évolution. En représentation  $T/I_{121}(T)$  (figure IV-17), les valeurs suivent la droite de champ moyen d'équilibre :  $\chi_{\text{éq}}^{-1}$  (121). Pour des températures inférieures à 175 K, on observe une déviation nette par rapport à la courbe d'équilibre :

- Si l'on arrête le refroidissement à 164 K, on constate alors une croissance lente mais monotone de l'intensité (médaillon de la figure IV-16).

- Dans une expérience où le refroidissement a été stoppé à une température nettement inférieure ( $T \approx 113$  K), aucune évolution n'a pu être observée sur des durées de l'ordre de 24 heures. L'intensité garde alors le niveau qu'elle a atteint à 170 K environ.

#### b) Comportement sous refroidissement brutal ( $T \approx 50$ K/s)

Dans l'expérience (b) de la figure IV-18, après exploration du domaine de stabilité ( $T > 237$  K), le cristal a été trempé directement à 140 K en le plaçant brusquement sous le jet d'azote réglé à cette température. La vitesse de trempe effective est alors de l'ordre de  $\dot{T} = 50$  K/s. L'intensité  $I_{121}$  mesurée immédiatement après la trempe est très nettement supérieure à celle enregistrée à température ambiante :

$$I_{121} (298 \text{ K}) = 231 \text{ cps/30"}$$

(26)

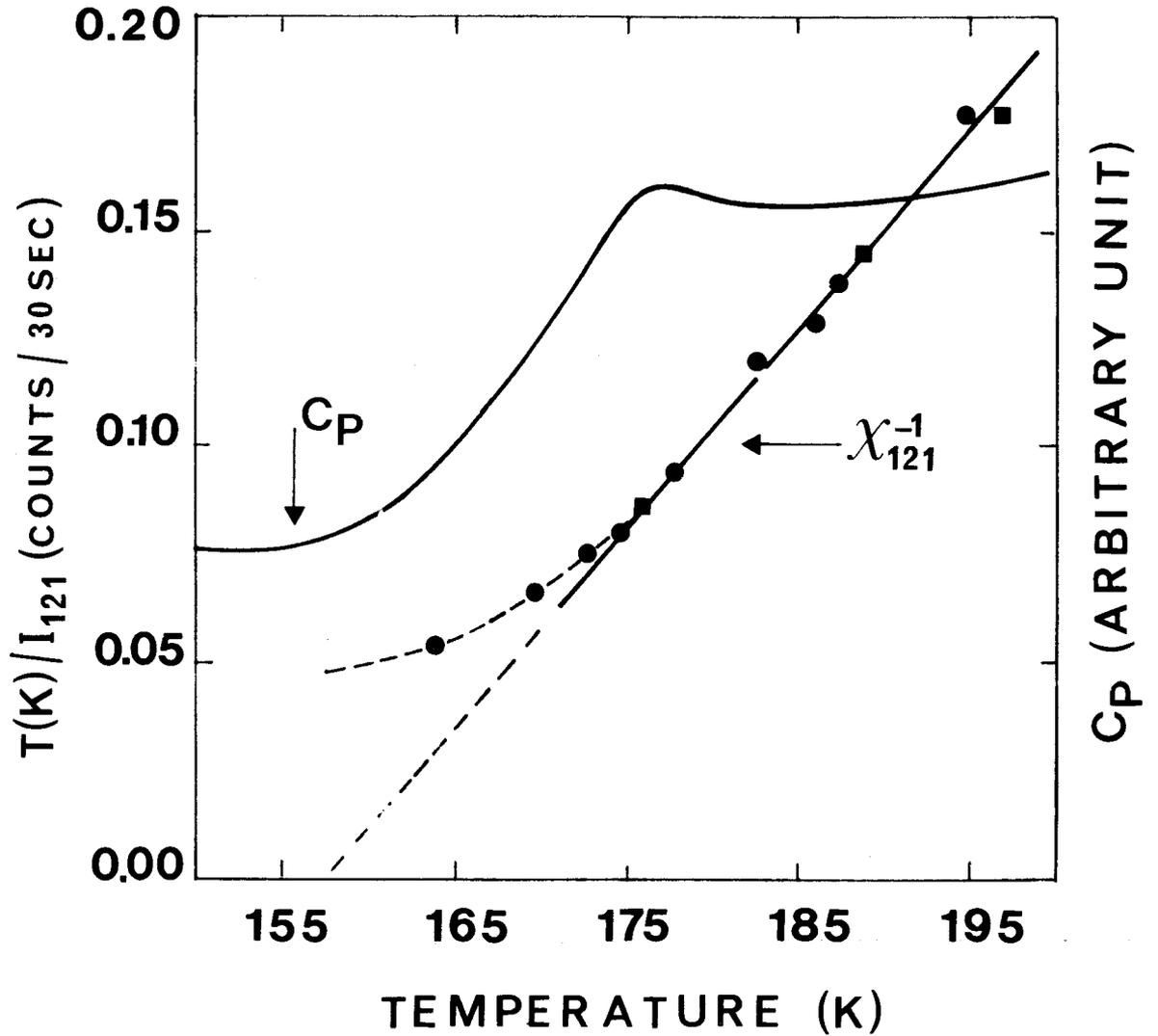
$$I_{121} (140 \text{ K}) = 647 \text{ cps/30"}$$

mais en représentation  $T/I_{121} = f(T)$ , on constate qu'elle correspond à la valeur attendue à 188 K sur la courbe d'équilibre.

#### c) Analyse

Ces résultats peuvent être interprétés de la manière suivante :

Quand on approche le domaine d'instabilité, on attend une chute de la barrière de nucléation  $\Delta F^*$  (cf. paragraphe II-2- $\gamma$ ) ce qui se traduit par la diminution observée de la durée de vie de l'état métastable. Une prolifération de noyaux



**Figure IV-19** : Evolutions parallèles de la chaleur spécifique  $C_p$  (déterminée par A.E.D. [22]) et de la susceptibilité inverse  $\chi_{121}^{-1}$  (les données sont celles de la figure IV-11). On peut noter la parfaite coïncidence entre le saut de  $C_p$  typique d'une transition vitreuse et la rupture d'ergodicité qui se manifeste par un coude sur la courbe  $\chi_{121}^{-1} = f(T)$ .

hétérophases est donc théoriquement attendue à l'approche de  $T_c$ . Si dans notre système des fluctuations hétérophases apparaissent, elles devraient donner une contribution supplémentaire à l'intensité et la courbe de la figure IV-17 présenterait alors un coude vers le bas comme cela est schématiquement illustré sur la figure IV-14. En fait, ce coude apparaît vers le haut.

Bien que l'on attende en principe un accroissement rapide d'intensité diffractée près de  $T_c$ , on constate donc au contraire, que le système semble être gelé à basse température : il échappe de fait à l'équilibre à une température qui est d'autant plus haute que la vitesse de trempe est grande. Le coude observé sur la courbe  $\chi_{121}^{-1} = f(T)$  est analogue à celui qui caractérise la transition vitreuse des liquides sous-refroidis quand on suit en température une grandeur extensive comme le volume.

Suite à des mesures calorimétriques (AED) sur le composé mixte ( $x = 0.25$ ) trempé, Magnier et Foulon [19,21] ont annoncé l'existence d'un accident sur un thermogramme, analogue à celui observé pour les verres conventionnels. Cet accident est signalé à une température  $T_g$  un peu inférieure à celle du composé pur ( $x = 0$ ) ; c'est-à-dire entre 150 K et 175 K. Ces mesures ont été reprises [22] afin de situer avec précision cet accident par rapport à la température de rupture d'équilibre déduite de notre caractérisation d'ordre local. On peut noter (figure IV-19), que le saut de  $C_p$  associé à la transition vitreuse coïncide avec le coude de  $\chi_{121}^{-1}$  (figure IV-17). Ces deux expériences ont été réalisées avec des vitesses de balayage assez voisines ( $T = 10$  K/mn pour la mesure de  $C_p$ ) pour pouvoir être valablement comparées.

De manière générale, la transition à  $T_g$  est due à des résonances de relaxation [23]. Le saut de  $C_p$  à  $T_g$  intervient quand l'échelle de temps  $\tau$  caractéristique de la dynamique des molécules devient comparable à l'échelle de temps naturelle de l'expérimentateur. En-dessous de  $T_g$ , le temps de relaxation de certains degrés de liberté devient long par rapport à la durée de l'expérience. Ils n'ont donc pas le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre et ne peuvent contribuer à la chaleur spécifique effective. Celle-ci semblera donc avoir une valeur plus faible que celle que l'on trouve avec une méthode de mesure plus lente. La définition de  $T_g$  est donc assez subjective et dépend des vitesses de balayage.

Il n'y a pas de mesure directe possible des temps de résidence moléculaire, mais la similitude des temps propres à la relaxation de l'ordre local et des temps de

relaxation diélectrique à 170 K donne une idée des temps de résidence individuels des dipôles moléculaires dans leur puits de potentiel, soit environ à cette température :

$$\tau_m \cong 400 \text{ s} \quad (27)$$

Ce temps est tout à fait équivalent à celui mis en jeu dans l'expérience (a) : Pour  $\dot{T} = 0.5 \text{ K/mn}$ , le temps nécessaire pour balayer  $\Delta T = 1 \text{ K}$  est  $t_b = 120 \text{ s}$ . Il est donc compréhensible que la rupture d'équilibre apparente se produise dans l'expérience (a) à une température de l'ordre de 170 K.

On peut vérifier que les temps  $t_b$  correspondant aux expériences (a) ( $\dot{T}_a = 0.5 \text{ K/mn}$  ;  $t_b(a) = 120 \text{ s}$ ) et (b) ( $\dot{T}_b \cong 50 \text{ K/s}$  ;  $t_b(b) \cong 0.02 \text{ s}$ ) sont dans un rapport qui n'est pas très éloigné de celui des temps diélectriques mesurés aux températures où le système échappe apparemment à l'équilibre :

$$\frac{t_b(a)}{t_b(b)} \cong 6000 \quad \frac{\tau(170 \text{ K})}{\tau(188 \text{ K})} \cong 3000 \quad (28)$$

Il ne faut bien sûr pas attendre un accord plus étroit compte-tenu de la grande incertitude sur  $t_b$ , et la variation très rapide de  $\tau$  près de 170 K (une décade en 3 K).

Le passage d'un comportement ergodique à un comportement non ergodique à basse température est donc très clairement mis en évidence sur l'évolution de l'ordre local. Il est intrigant de constater que cela se produit près de la limite intrinsèque de métastabilité  $T_c$ . Nous discuterons ces points au paragraphe V après avoir décrit quelques expériences de relaxation lentes à plus basse température (paragraphe IV).

## IV ETUDE DU DOMAINE D'INSTABILITE

Afin de mettre en évidence les éléments intéressants à suivre dans une étude expérimentale en temps réel du domaine d'instabilité, il est utile de rappeler brièvement la théorie de la transformation de phase dans ce domaine. Jusqu'à présent, les études expérimentales n'ont été menées que dans des alliages à démixtion (décomposition spinodale) et les théories ont été essentiellement développées pour ces systèmes à paramètre d'ordre conservé. La transformation intervenant dans notre système (rotation moléculaire sur un site) ne fait intervenir aucune loi de conservation. Cela introduit des différences de détail dans les prédictions concernant les systèmes conservés (qui sont les plus couramment présentés) et met en évidence les différences attendues dans un système comme le nôtre.

Nous ne considérerons la théorie de la décomposition spinodale que dans sa version linéaire (théorie de Cahn Hilliard [24, 25, 26]).

### IV-1 THEORIE CONTINUE DE LA DECOMPOSITION SPINODALE

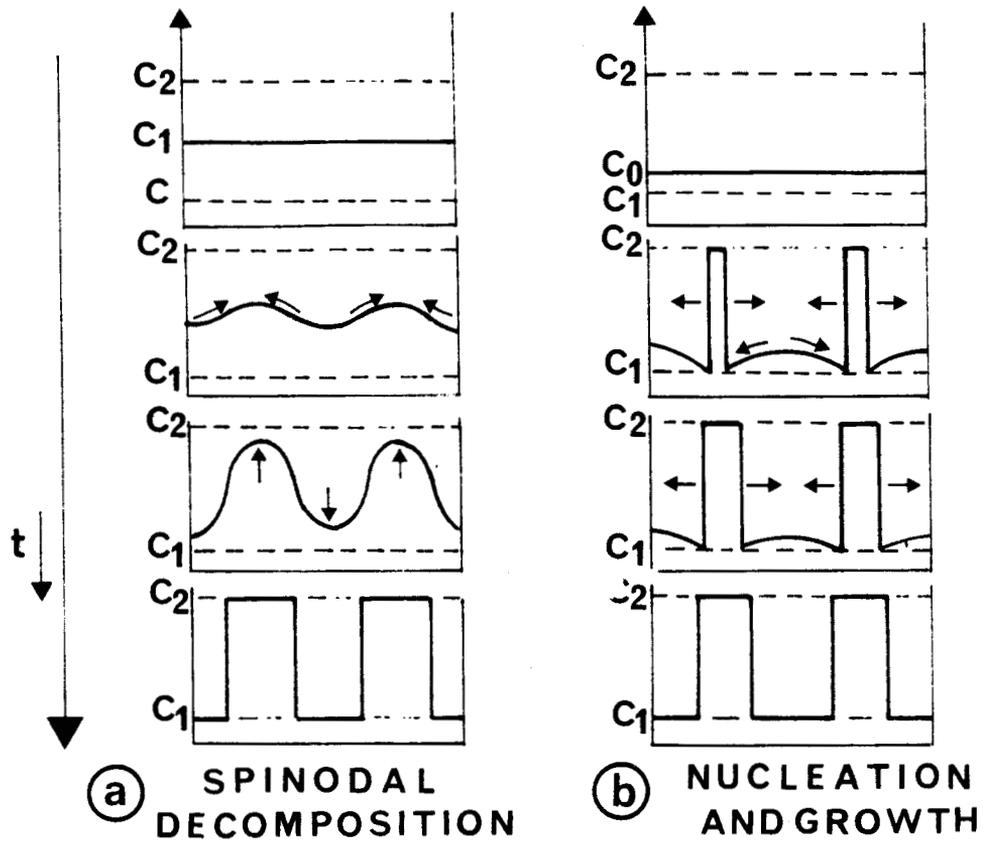
#### a) Facteur d'amplification

Considérons un alliage avec lacune de miscibilité, et une trempe en-dessous de la spinodale où la fonctionnelle d'énergie libre  $f$  est telle que :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} < 0 \quad (29)$$

L'alliage est immédiatement instable : des petites fluctuations de composition produisant des zones enrichies en A et en B entraînent une diminution d'énergie et sont spontanément amplifiées. On observe un mécanisme de diffusion ("up-hill") représenté sur la figure IV-20, jusqu'à ce que les compositions d'équilibre soient atteintes : C'est la décomposition spinodale.

La théorie de la décomposition spinodale [24, 27] part de l'équation de continuité de la concentration  $\vec{c}(\vec{r}, t)$  du système binaire :



**Figure IV-20** : Evolutions temporelles des fluctuations de concentration (hétérogénéités spatiales) dans un alliage binaire :

a) dans un régime de décomposition spinodale, c'est à dire au cours d'une transformation homophasé intervenant dans le domaine d'instabilité.

b) dans un régime de nucléation croissance, c'est à dire au cours de la formation d'hétérophases dans le domaine de métastabilité.

$$\frac{\partial \vec{c}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0 \quad (30)$$

qui exprime le fait que la concentration moyenne est conservée :

$$\frac{1}{V} \int_V \vec{c}(\vec{r}, t) \, dv = c_b \quad (31)$$

où  $V$  est le volume du système. Le courant  $\vec{j}(\vec{r}, t)$  est supposé proportionnel au gradient de la différence de potentiel chimique local  $\mu(\vec{r}, t)$

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -M \nabla \mu(\vec{r}, t) \quad (32)$$

où  $M$  est une mobilité. Pour trouver  $\mu(\vec{r}, t)$  en fonction de  $\vec{c}(\vec{r}, t)$ , on suppose l'existence d'une fonctionnelle d'énergie libre  $\Delta F(c)$  et l'on a la dérivée fonctionnelle suivante :

$$\mu(\vec{r}) = \delta (\Delta F(c)) / \delta \vec{c}(\vec{r}) \quad (33)$$

et par suite : 
$$\frac{\partial \vec{c}}{\partial t} = \nabla M \nabla (\delta (\Delta F) / \delta \vec{c}) \quad (34)$$

Aux premiers temps on peut prendre pour  $\Delta F(c)$  la fonctionnelle de Cahn-Hilliard :

$$\frac{\Delta F}{T} = \int \left[ \frac{f(\vec{c}(\vec{r}))}{T} + \frac{1}{2} K (\nabla c)^2 \right] d(\vec{r}) \quad (35)$$

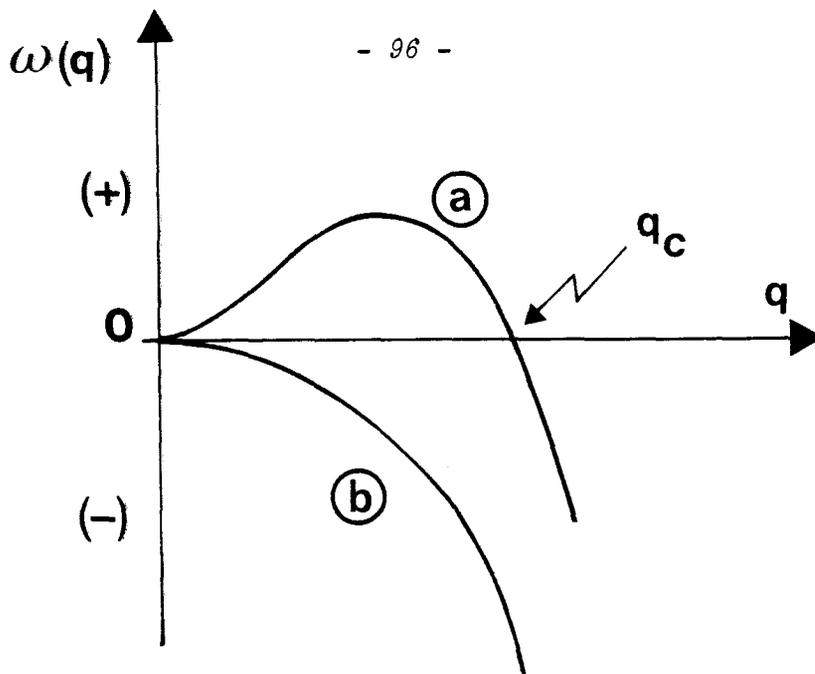
où  $K^{1/2}$  est la portée des interactions et  $f$  une densité d'énergie libre.

Les équations (34) et (35) donnent alors respectivement :

$$\mu(\vec{r}) = \left( \frac{\partial f}{\partial \vec{c}} \right)_T - KT \nabla^2 \vec{c}(\vec{r}) \quad (36)$$

et l'équation de Cahn Hilliard

$$\frac{\partial \vec{c}(\vec{r}, t)}{\partial t} = M \nabla^2 \left( \frac{\partial f(\vec{c}(\vec{r}, t))}{\partial \vec{c}} - KT \nabla^2 \vec{c}(\vec{r}, t) \right) \quad (37)$$

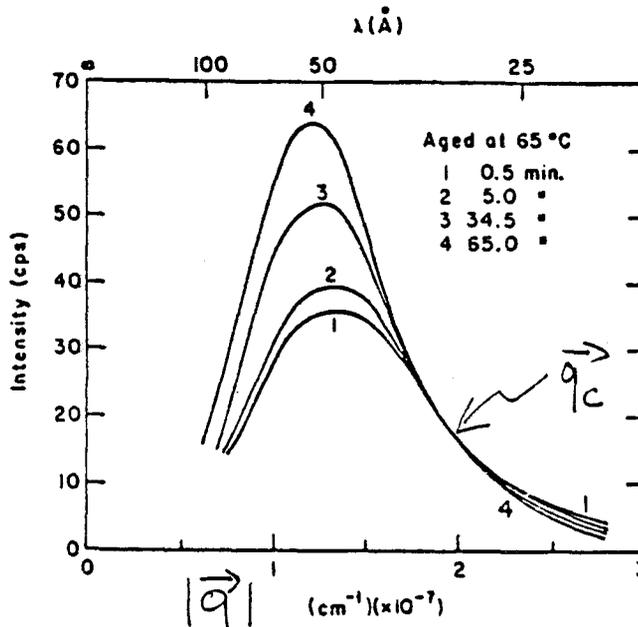


**Figure IV-21** : Comportement du facteur d'amplification  $\omega(q)$  tel qu'il est décrit par la théorie linéarisée de Cahn Hilliard :

a : après trempe dans le domaine instable.

b : après trempe dans le domaine métastable.

Il exprime le fait que dans le domaine instable, toutes les fluctuations du paramètre d'ordre de longueur d'onde  $\lambda > 2\pi/q_c$  sont amplifiées exponentiellement et celles tel que  $\lambda < 2\pi/q_c$  décroissent exponentiellement. Dans le domaine métastable, toute fluctuation décroît exponentiellement.



**Figure IV-22** : Exemple d'évolution temporelle de l'intensité diffusée autour du pic central dans un alliage (Al-Zn). On constate qu'il existe un vecteur  $\vec{q}_c$  où l'intensité est constante. De plus pour  $q < q_c$ , l'intensité croît au cours du temps alors que pour  $q > q_c$ , elle décroît. [50]

Cette équation n'est pas linéaire et ne peut être résolue analytiquement. Si l'on suppose qu'aux premiers temps de la transformation  $c(\vec{r}, t)$  est partout peu différent de  $C_0$  l'équation (37) peut être linéarisée autour de  $c_0$  et alors

$$\frac{\partial(c-c_0)}{\partial t} = M \nabla^2 \left( \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right)_{T, c_0} - K T \nabla^2 (c - c_0) \right) \quad (38)$$

Cette équation se résout par transformée de Fourier en suivant l'évolution d'une onde de concentration

$$c(\vec{r}, t) - c_0 = \delta c(\vec{q}, t) \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (39)$$

on trouve que

$$\delta c(\vec{q}, t) = \delta c(\vec{q}, 0) \exp(\omega(\vec{q}) t) \quad (40)$$

où le facteur d'amplification  $\omega(\vec{q})$  (cf. figure IV-21) est donnée par :

$$\omega(\vec{q}) = -M q^2 \left[ \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right)_{c_0} + K T q^2 \right] \quad (41)$$

• Si  $\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} > 0$  (domaine de métastabilité),

n'importe quelle petite fluctuation décroît avec le temps.

• Si  $\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} < 0$  (domaine spinodal),

$\omega(\vec{q})$  est positif pour  $q < q_c$  avec :

$$q_c^2 = K^{-1} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right)_{c_0} \quad (42)$$

Ces fluctuations de grande longueur d'onde devraient croître exponentiellement avec le temps jusqu'à ce que les termes linéaires négligés deviennent importants.  $\omega(q)$  est maximum en  $q_m = q_c / \sqrt{2}$ , et nul en  $q = 0$ .

On peut remarquer que si l'on négligeait le terme de gradient ( $K=0$ ) (34) se réduirait à la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) \nabla^2 c = D \nabla^2 c \quad (43)$$

où le signe du coefficient d'interdiffusion  $D$  est celui de  $\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}$  : dans le domaine spinodal, toutes les fluctuations seraient alors amplifiées.

**b) Facteur de structure**

Comme signalée précédemment, la quantité expérimentale intéressante (en diffraction des rayons X ou des neutrons) est la fonction de structure  $S(\vec{q}, t)$  : transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paires prises au même temps.

$$S(\vec{q}, t) \equiv \sum_{\vec{r}_i} \sum_{\vec{r}_j} \langle (c(\vec{r}_i, t) - c_0) (c(\vec{r}_j, t) - c_0) \rangle \exp [ i \vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i) ] \quad (44)$$

$$\equiv \langle \delta C(\vec{q}, t) \delta C(-\vec{q}, t) \rangle$$

Au niveau d'approximation précédent on peut écrire que :

$$S(\vec{q}, t) \equiv \langle \delta C(\vec{q}, 0) \delta C(-\vec{q}, 0) \rangle \exp (2\omega(\vec{q}) t) \quad (45)$$

Cette équation ne prend en compte que les fluctuations thermiques de l'état initial:

$$\langle \delta C(\vec{q}, 0) \delta C(-\vec{q}, 0) \rangle = \langle \delta C(\vec{q}) \delta C(-\vec{q}) \rangle_{T_0} \quad (46)$$

où  $T_0$  est la température avant trempe si celle-ci est infiniment rapide.

L'intensité des rayons X diffusés (autour du pic central) est proportionnelle à  $S(\vec{q}, t)$ . On attend donc, après trempe dans le domaine spinodal, une amplification exponentielle spontanée de la diffusion pour  $q < q_c$ .  $q_c$  devrait correspondre à un niveau de diffusion constant. Il y a un pic de diffusion en  $q_m$  car l'amplification est nulle en  $q = 0$  par suite de la conservation on attend en principe une situation telle qu'elle est présentée sur la figure IV-22 [48].

**c) Cas d'un paramètre d'ordre non conservé**

La description est identique. Au lieu de suivre la concentration, on suit cette fois l'évolution temporelle du paramètre d'ordre  $\eta$  qui n'est pas une quantité conservée. Dans une expérience, on prépare le système à haute température ( $T > T_t$ ) dans son état stable  $\bar{\eta} = 0$  et on le trempe brutalement à une température  $T < T_t$ .

Si l'on écarte légèrement le paramètre d'ordre de sa valeur  $\bar{\eta}$ , il se produit un processus de relaxation décrit par l'équation phénoménologique de Langevin [27] :

$$\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right) = -\Gamma \left(\frac{\partial F}{\partial m}\right) \quad (\text{où } \eta = \bar{\eta} + m \text{ et } m \text{ petit}) \quad (47)$$

$\Gamma$  est un coefficient cinétique constant positif. Comme précédemment (cf. IV-1-a), l'énergie libre du système  $F(\eta)$  doit prendre en compte les hétérogénéités  $\eta(\vec{r})$  qui peuvent se développer. Mais immédiatement après la trempe, si l'on peut supposer le système homogène et confondre  $F$  avec l'énergie de Landau (cf. formule (4)) alors :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\Gamma \left(\frac{\partial^2 F}{\partial m^2}\right)_{m=0} m = -\Gamma A (T-T_c) m \quad (48)$$

Le coefficient du second ordre (qui n'est autre que la susceptibilité inverse relative au paramètre d'ordre)  $\chi^{-1}$  s'annule en  $T = T_c$ .

- Pour  $T < T_c$  :  $\frac{\partial m}{\partial t} > 0$  : n'importe quelle fluctuation du paramètre d'ordre peut croître spontanément. L'état  $\bar{\eta} = 0$  est instable et le système va rapidement évoluer vers son nouvel équilibre dans un mécanisme de "transformation spinodale".

- Pour  $T > T_c$  :  $\frac{\partial m}{\partial t} < 0$  : l'état  $\bar{\eta} = 0$  est stable vis à vis des fluctuations du paramètre d'ordre de petite amplitude mais instable vis à vis des fluctuations de grande amplitude :  $(\eta_1)$  les fluctuations hétérophases. Il est dit métastable. Le système quitte l'état métastable par un mécanisme de "nucléation" des hétérophases.

La présentation que nous venons de donner aux tous premiers instants revient à supposer  $K = 0$  dans l'écriture de la fonctionnelle d'énergie (formule (35)) utilisée au paragraphe IV-1-a. Elle permet seulement de visualiser les comportements dynamiques au temps  $t=0$  dans les différents régimes.

Pour décrire l'évolution, ne serait ce qu'aux premiers temps, il faut prendre en compte les hétérogénéités dans une fonctionnelle de Landau Ginzburg :

$$F = \iiint_{\text{systeme}} \left[ f_h(\vec{\eta}(\vec{r})) + \frac{1}{2} K |\nabla \eta|^2 \right] d\vec{r} \quad (49)$$

où  $f_h$  est l'énergie libre du système homogène. Le terme de gradient, comme précédemment, est un terme de raideur exprimant qu'il est d'autant plus difficile de créer des fluctuations de paramètre d'ordre que la portée des interactions  $K$  est grande. Dans le domaine d'instabilité, ce terme de gradient aura pour effet de ne laisser s'amplifier spontanément que les fluctuations de  $\vec{\eta}(\vec{r})$  de grande longueur d'onde, moins coûteuses en énergie. Puisque l'équation de Langevin (47) remplace (34), l'équivalent de l'équation de Cahn Hilliard linéarisée (dans le cas d'un paramètre d'ordre à une composante) est remplacée par :

$$\frac{\partial \vec{\eta}(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\Gamma \left[ \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} - K \nabla^2 \eta \right] \quad (50)$$

c'est-à-dire que le terme  $M \nabla^2$  est remplacé par  $\Gamma$ .

Le traitement linéarisé est tout à fait analogue à celui présenté en IV-1-a. L'évolution temporelle des fluctuations de grande longueur d'onde ( $\lambda = 2\pi/q$ ) du paramètre d'ordre est donnée par :

$$\frac{d\vec{\eta}(\vec{q}, t)}{dt} = -\Gamma \left[ \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} + K T q^2 \right] \quad (51)$$

En raison de l'absence du facteur  $q^2$ , le maximum d'amplification (donc la croissance la plus rapide de  $S(\vec{q}, t)$ ) se produit en  $q=0$  plutôt qu'en une valeur  $q_m$  non nulle. Il doit bien sûr y avoir amplification nulle pour  $q = q_c \neq 0$ . En général,  $\vec{q}$  est mesuré à partir du vecteur  $\vec{Q}_{\text{BRAGG}}$  caractérisant la phase ordonnée :

$$\vec{q} = \vec{Q} - \vec{Q}_{\text{BRAGG}} \quad (52)$$

Pour la démixtion  $\vec{Q}_{\text{BRAGG}} = 0$ .

#### d) Mise en évidence expérimentale d'un régime exponentiel

Il est clair qu'une telle croissance exponentielle si elle existe ne peut durer indéfiniment puisque le système doit atteindre un équilibre. La théorie linéarisée

présentée précédemment ne peut en rendre compte car elle ne prend pas en considération les effets non linéaires ni les fluctuations de l'état final.

Ces effets ont été inclus dans des théories plus élaborées (Cook [28] et Langer [29]). Cependant, la question de savoir si il est possible de suivre un régime de croissance exponentielle fait l'objet de nombreuses controverses.

Il y a de ce point de vue une différence importante entre les cas où le paramètre d'ordre est non conservé ( $\Gamma$  est constant) et le cas où le paramètre d'ordre est conservé ( $\Gamma(q) = M q^2$ ).

Bien que les fluctuations croissent dans les deux cas, la vitesse de croissance est très petite dans le cas conservé alors que pour le cas non conservé la vitesse de croissance est fondamentalement une fréquence microscopique. De cela, il résulte que jusqu'à présent, c'est seulement dans les systèmes conservés (démixtion d'alliages) qu'une telle éventualité a été envisagée. Bien qu'il semble qu'une croissance exponentielle ait pu être observée dans certains cas [30, 31, 32], les résultats expérimentaux ont cependant été très controversés. De toute manière, même dans les cas conservés, seuls les systèmes à petit coefficient de diffusion  $M$  (alliages métalliques amorphes [33], où polymères [34]) présentent des décompositions spinodales suffisamment lentes pour en étudier aisément les premiers temps.

Dans les systèmes non conservés, il est admis [35] qu'un tel mécanisme ne pourrait être observé car, dans une expérience, la vitesse de trempe  $T$  est toujours finie. Dans l'équation (10) donnant la vitesse de nucléation  $v_a$  est assez large et  $\Delta F^*$  assez faible pour que la nucléation se produise dans le régime métastable avant que la trempe ne soit achevée. Il n'y a donc habituellement aucune chance d'observer une transformation de phase se produisant selon le schéma décrit précédemment puisqu'elle est précédée par la nucléation pendant le refroidissement.

#### IV-2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les cinétiques et la mesure statique d'ordre local montrent clairement que la limite absolue de métastabilité doit être approchée à environ 160 K. De plus, le mécanisme de gel des mouvements apparaît plus efficace que la nucléation quand

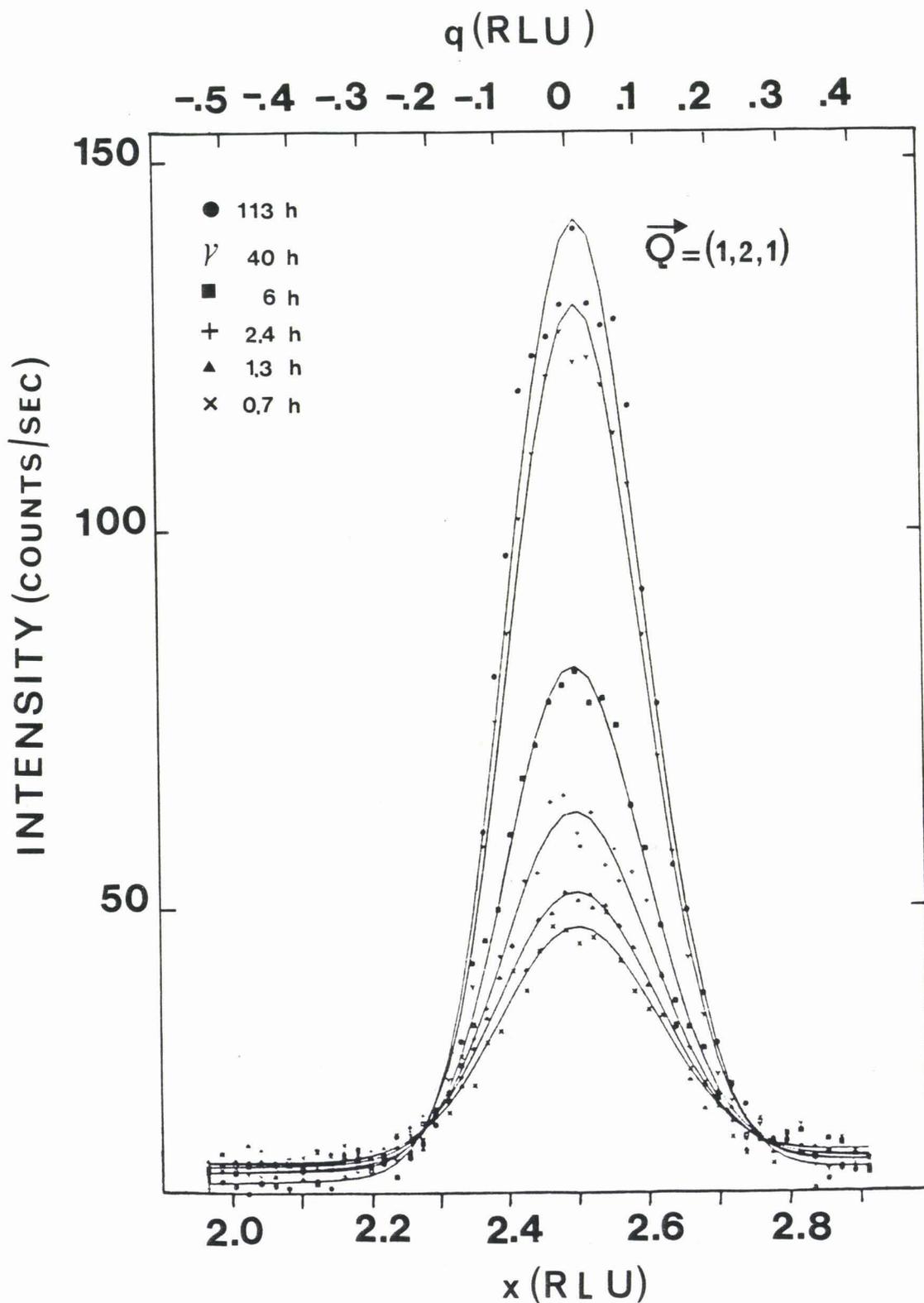


Figure IV-23 : Evolution au cours du temps du profil de la raie de surstructure 121 après trempe dans le domaine d'instabilité :  $T = 158$  K. Les points expérimentaux ont été ajustés sur des gaussiennes. Ces courbes présentent deux zones étroites de croisements, ayant des positions symétriques par rapport au centre de la raie. Cela permet de définir une portion du profil où les intensités croissent nettement, et une autre portion (les ailes) où les intensités décroissent légèrement.

on approche cette limite. Il semble donc que le  $(\text{CN-ADM})_{1-x}$   $(\text{CI-ADM})_x$  ( $x = 0.25$ ) soit a priori un composé très favorable pour tester un comportement exponentiel dans le cas d'une transformation à paramètre d'ordre non conservé, ce qui n'a jamais été observé. Nous avons donc repris des mesures cinétiques de la fonction de structure  $S(\vec{Q}, t)$  dans le domaine d'instabilité afin de les analyser dans l'esprit de la théorie brièvement présentée en IV-1.

#### a) Evolution temporelle de l'intensité diffusée en fonction de $\vec{q}$

Ne disposant que d'un compteur classique, la durée minimum d'enregistrement d'un profil de diffusion est de 10 minutes (dans ces conditions la statistique de comptage avec 10 secondes par point est assez médiocre). On ne peut donc espérer réaliser une analyse fine des évolutions, mais seulement dégager une tendance. Les balayages de raies ont été réalisés en géométrie  $\theta$ - $2\theta$ . Le vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  est alors dans le plan horizontal qui est le plan de déplacement du compteur. Cela permet d'avoir une résolution spatiale à peu près constante. On n'en serait pas assuré en effectuant un balayage en  $\vec{Q}$  selon une direction quelconque.

L'évolution isotherme du profil du pic 121 a été suivie pendant 113 heures à 158 K après trempe directe. Pendant les 40 premières minutes, seule l'intensité au pic a été enregistrée de manière répétitive (20 secondes par point de mesure). Par la suite, nous avons enregistré le profil lui-même. Quelques spectres enregistrés au cours de l'expérience sont présentés sur la figure IV-23. L'intensité  $y$  est tracée en fonction du vecteur de diffusion  $\vec{q}$ . Les données de cette figure peuvent être assez bien ajustées sur de simples gaussiennes (bien que de petites déviations soient observées, en particulier pour les premiers balayages). Etant donné la statistique de comptage, cela est suffisant pour estimer le niveau du bruit de fond. On peut remarquer que si l'on a une amplification très nette, pour les petites valeurs de  $\vec{q}$  ( $\vec{q}$  compté à partir de la position 121) l'intensité décroît systématiquement aux grands  $\vec{q}$  de part et d'autre du maximum. Ces tendances apparaissent clairement sur la figure IV-24 où sont reportées, d'une part l'ensemble des mesures d'intensité en  $q = -0.147$  urr et d'autre part, une moyenne des évolutions sur 10 points correspondant à de grandes valeurs de  $\vec{q}$  (de  $q = -0.514$  urr à  $q = -0.321$  urr). De plus, il y a une région intermédiaire de l'espace  $q$ , assez étroite, située de chaque côté du pic, où l'intensité commence par croître et ensuite décroît au fur et à mesure que l'intensité du pic et sa largeur évoluent. Il

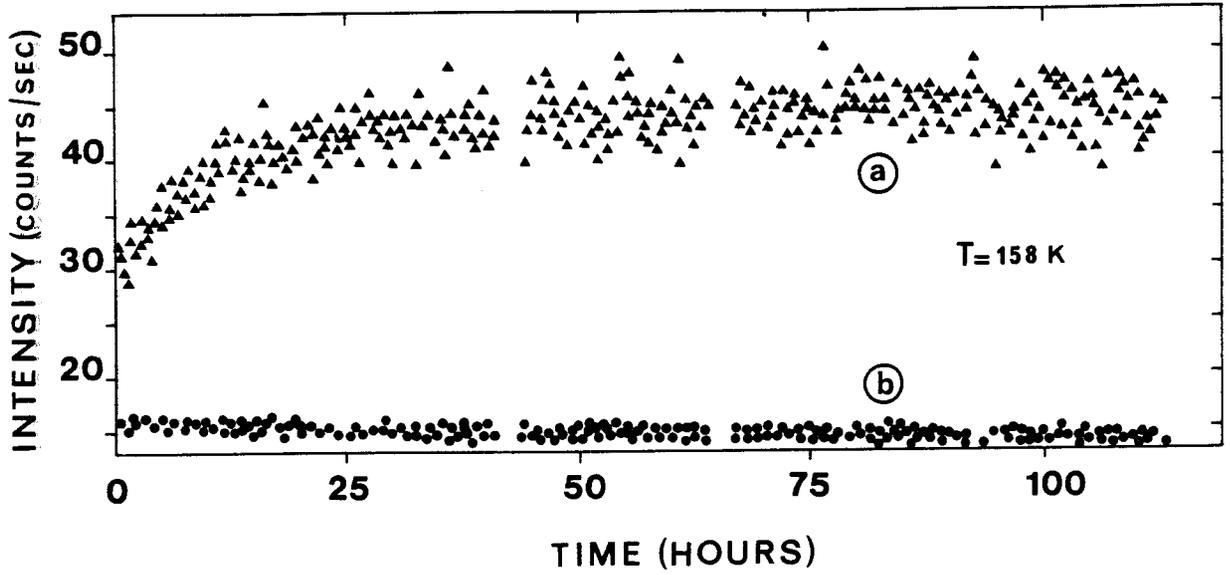
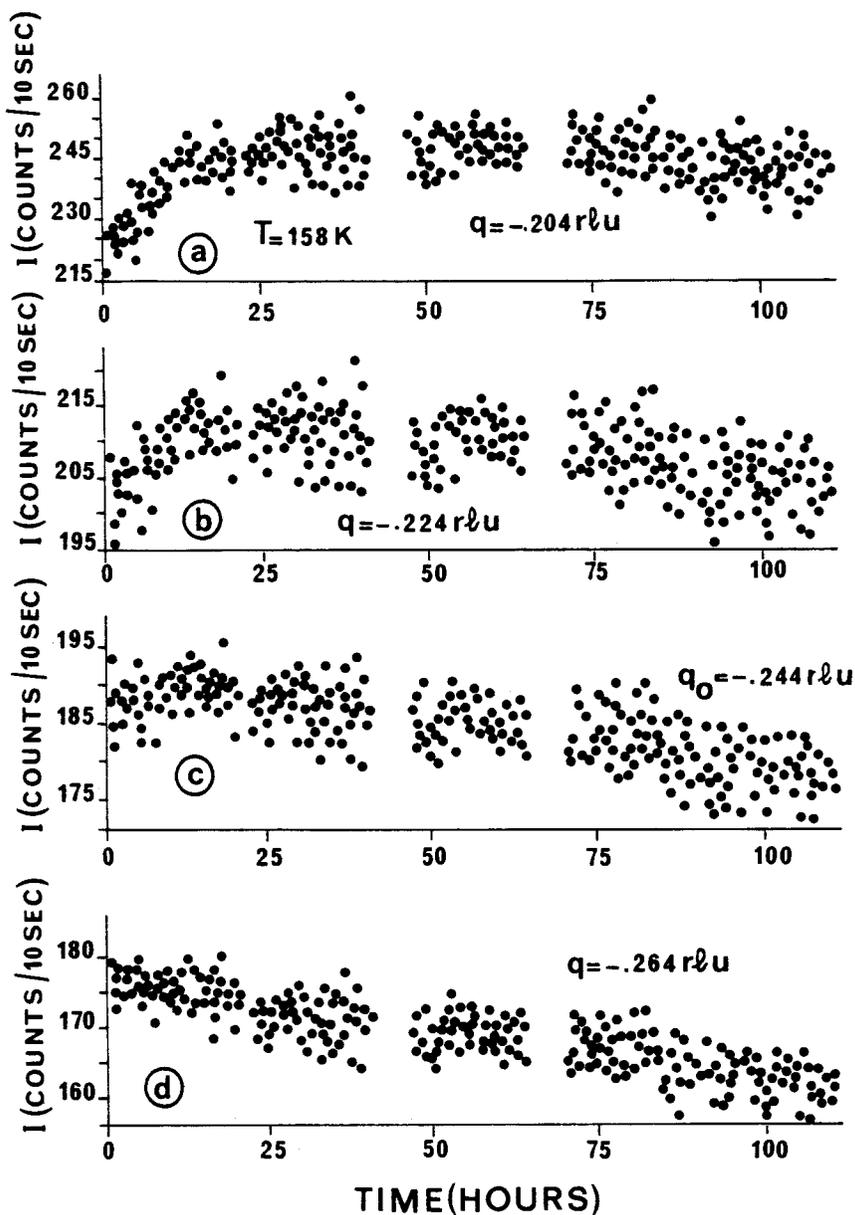
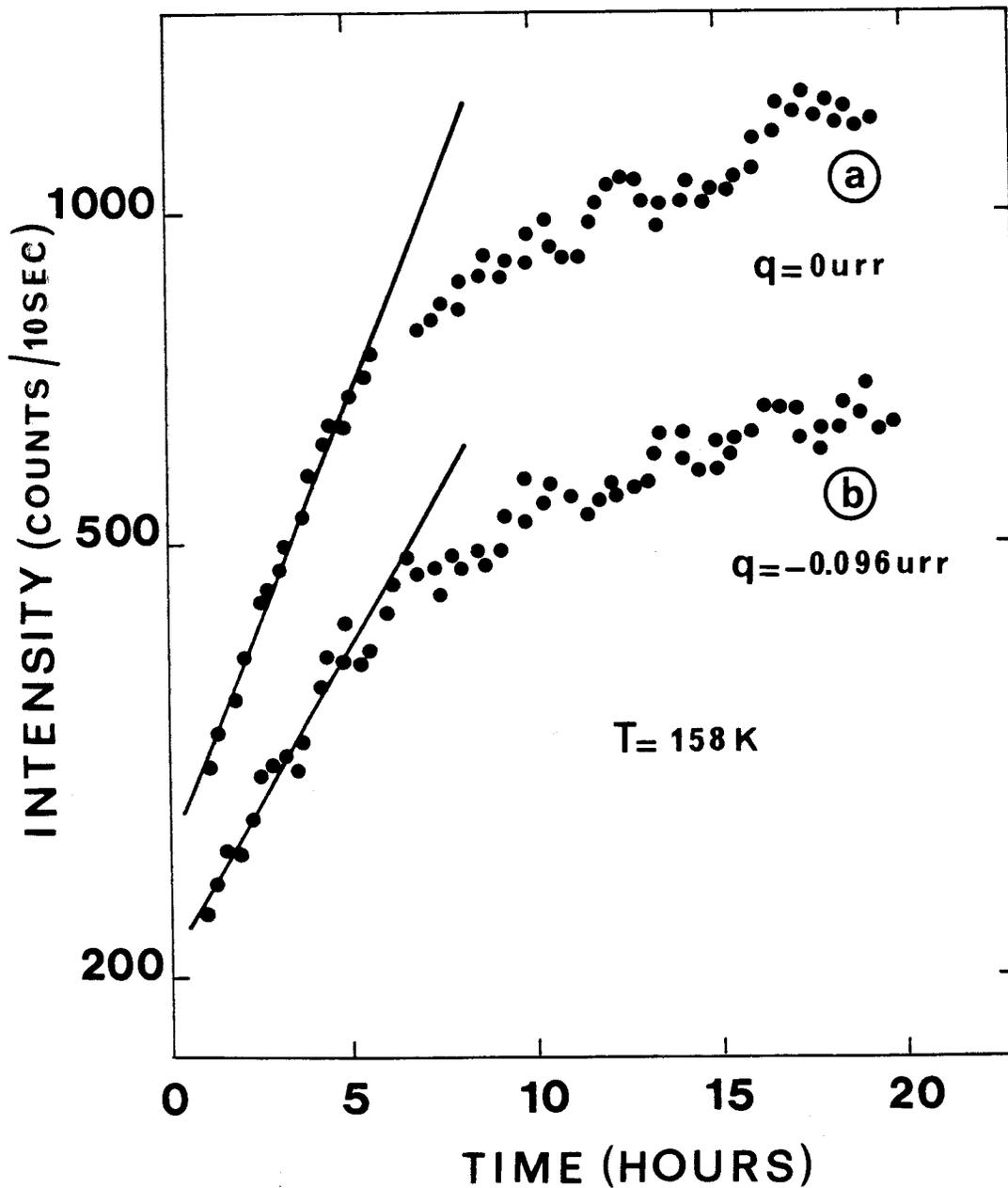


Figure IV-24 : Cinétique d'évolution isotherme de  $I_{121}(q)$  pour  $q = -0.147 \text{ urr}$ , et d'une moyenne des évolutions de  $I_{121}(q)$  pour  $-0.514 < q < -0.321 \text{ urr}$ .



**Figure IV-25** : Cinétiques d'évolution isothermes de l'intensité  $I_{121}(q)$  pour quatre valeurs de  $q$  espacées du pas de balayage : 0.02 urr et situées dans la zone de croisement observée sur la figure IV-23. On constate que pour  $q=q_0=-0.244$  urr l'intensité semble constante pendant quelques heures après la trempe à 158 K (cas c). Cette valeur de  $q_0$  marque un changement de comportement entre les cinétiques :

- en  $q=q_0 + 0.02$  urr (cas b) où  $I$  augmente immédiatement après la trempe à 158 K.
- et en  $q=q_0 - 0.02$  urr (cas d) où  $I$  diminue immédiatement après la trempe à 158 K.

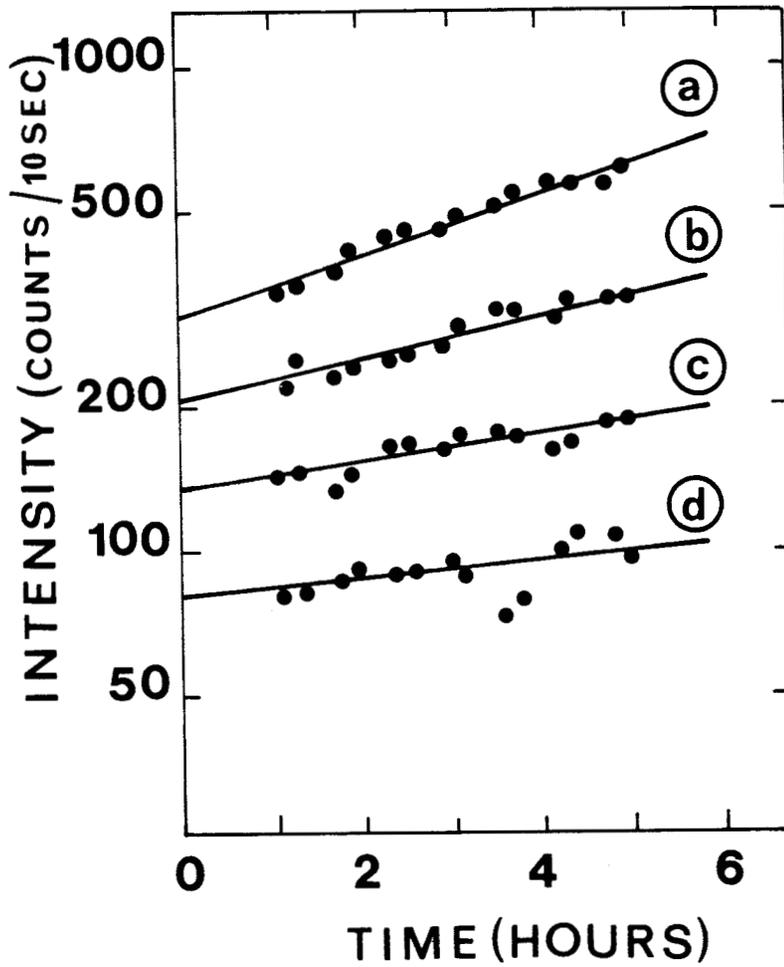


**Figure IV-26** : Cinétiques d'évolution isothermes  $I_{121}$ , représentées en échelle logarithmique, pour différents vecteurs  $\vec{q}$  après trempe à 158 K :

- a :  $q = 0 \text{ urr}$

- b :  $q = -0.096 \text{ urr}$

On peut noter un comportement linéaire pendant environ 5 heures.



**Figure IV-26bis** : Cinétiques d'évolution isothermes de  $I_{121}$  représentées en échelle logarithmique, pour différents vecteurs  $\vec{q}$  au cours des 5 heures qui suivent la trempe à 158 K :

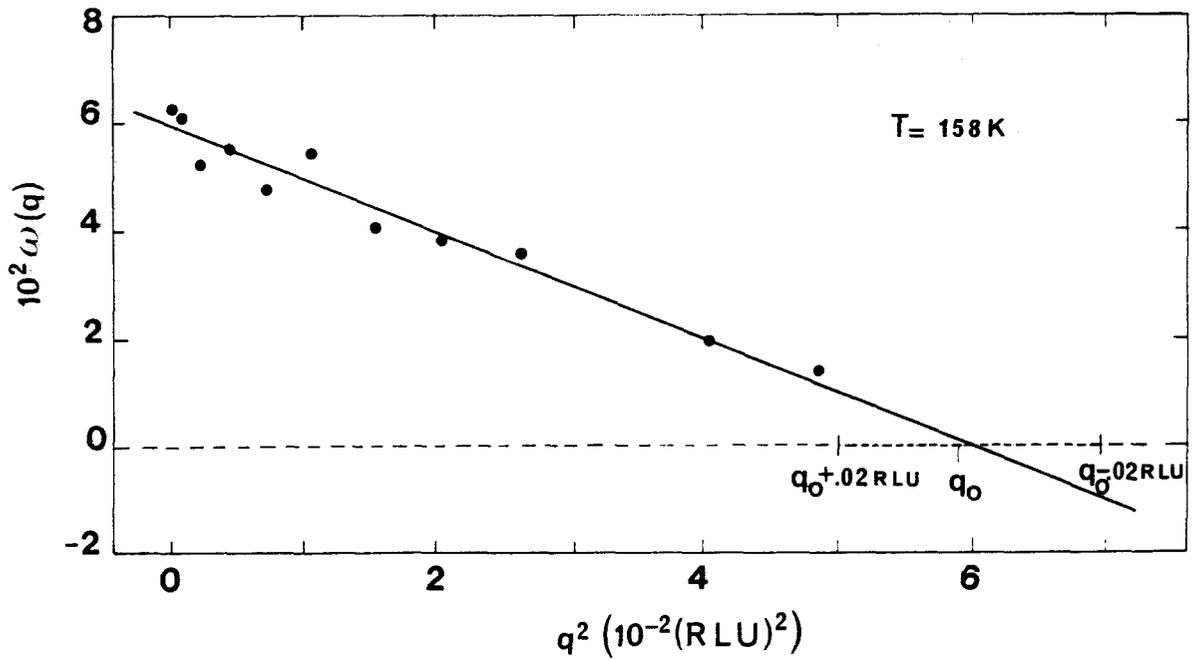
- a :  $q = 0$  urr

- b :  $q = -0.115$  urr

- c :  $q = -0.154$  urr

- d :  $q = -0.193$  urr

Ces données s'ajustent sur des droites dont la pente (qui n'est autre que le facteur d'amplification  $\omega(q)$ ) augmente avec  $q$ .



**Figure IV-27** : Variations du facteur d'amplification  $\omega(q)$  en fonction de  $q^2$ . Les points expérimentaux s'ajustent sur une droite. On peut remarquer que l'extrapolation à  $\omega = 0$  correspond à une valeur de  $q$  très proche de la valeur  $q_0$  déterminée sur la figure IV-25.

faut noter cependant que l'extension de cette zone est limitée : c'est une indication que la largeur du pic évolue peu.

La figure IV-25 présente des évolutions enregistrées pour quelques points  $\vec{q}$  de la zone Intermédiaire où un rebroussement est observé. Les valeurs de  $q$  correspondantes sont espacées du pas de balayage soit : 0.02 urr. On peut noter que l'évolution en  $q_0 = -0.244$  urr (figure IV-25-c) marque un changement de comportement. L'intensité  $y$  est apparemment constante pendant plusieurs heures après la trempe alors qu'elle décroît immédiatement après la trempe en  $q_0 - 0.02$  urr (figure IV-25-d) et croît immédiatement après la trempe en  $q_0 + 0.02$  (figure IV-25-b).

La figure IV-26 représente (sur une échelle logarithmique l'accroissement d'intensité en fonction du temps pour différents vecteurs  $\vec{q}$ . Il apparaît que l'intensité croît de manière exponentielle avec le temps pour toutes les valeurs de  $\vec{q}$ . Ce régime dure 5 heures pour les plus petites valeurs de  $\vec{q}$ . Sa durée est plus limitée quand  $q$  approche  $q_0$ . On note ensuite une déviation systématique par rapport à ce comportement.

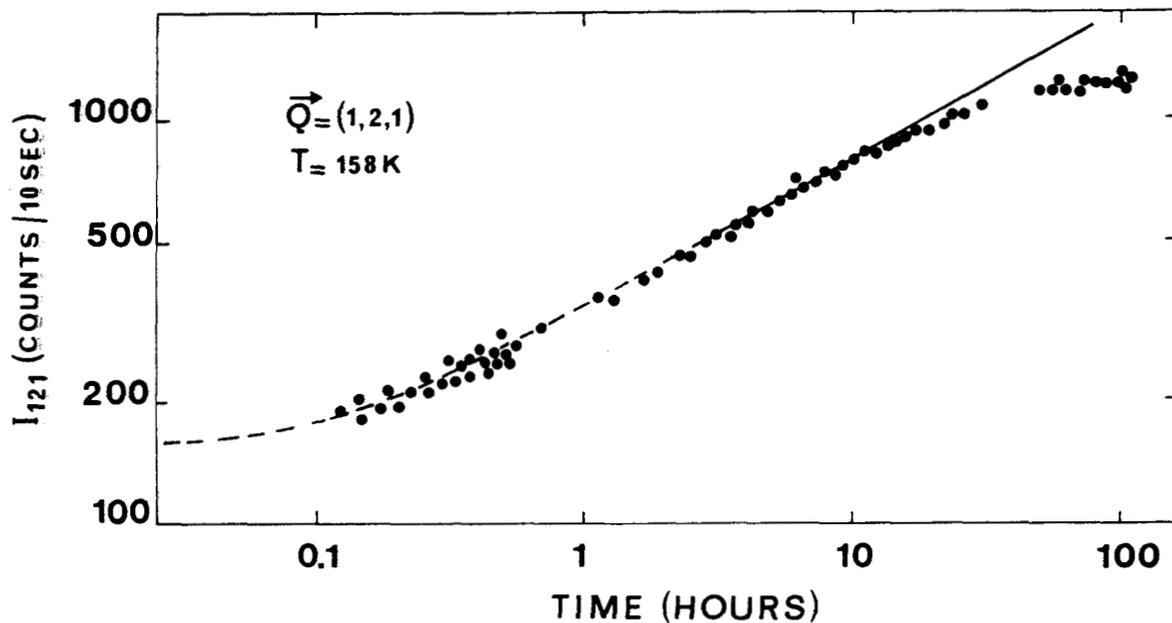
La vitesse de croissance de l'intensité dans l'étape initiale dépend de  $\vec{q}$  et l'on peut écrire :

$$I(\vec{q}, t) = I(\vec{q}, 0) \exp(2\omega(\vec{q}) t) \quad (53)$$

Cela suggère que les premiers temps de la mise en ordre continue se produisant à cette température (158 K), puissent être décrits par la théorie linéarisée de Cahn Hilliard.

La figure IV-27 représente l'évolution du facteur d'amplification apparent  $\omega(q)$  en fonction de  $q^2$ . Les points ont été obtenus à partir de la dérivée par rapport au temps du logarithme de la fonction de structure expérimentale (corrigée du bruit de fond, mais sans ajustement).

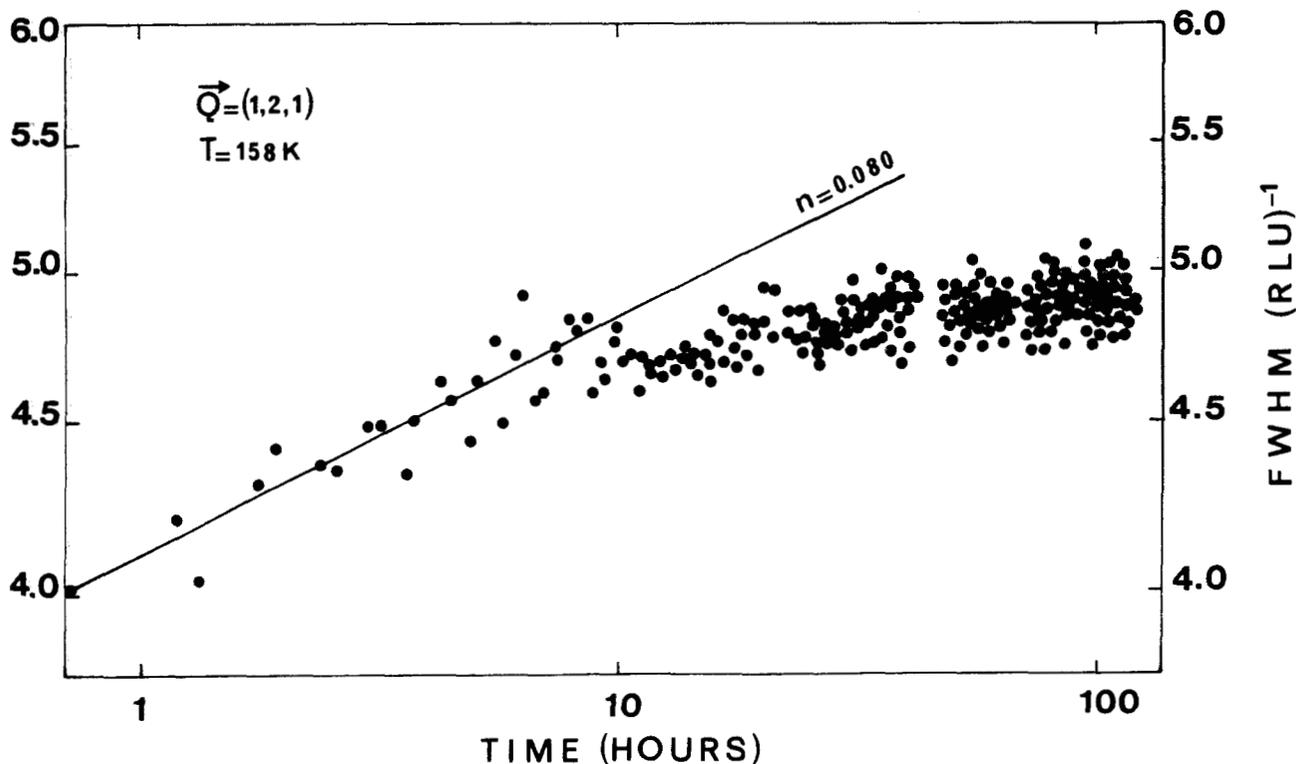
Après ajustement sur une gaussienne de chaque profil, les points viennent presque exactement s'ajuster sur la droite indiquée. L'extrapolation de cette droite en  $\omega = 0$  fournit une valeur de  $q$  très proche de la valeur  $q_0$  déterminée indépendamment sur la figure IV-25.



**Figure IV-28 :** Evolution temporelle de l'intensité au pic  $I_{121}$  après trempe à 158 K.

On distingue :

- un régime initial plus rapide qu'une loi de puissance.
- un régime transitoire correctement décrit par la loi de puissance :  $I_{121} \propto t^{0.38}$ .
- un régime final plus lent qu'une loi de puissance.



**Figure IV-29 :** Evolution temporelle de l'inverse de la largeur à mi hauteur de la raie 121 après trempe à 158 K. On constate que cette évolution est très lente ( $\Gamma_{121}^{-1} \propto t^{0.08}$ ), et ralentit même encore en fin de cinétique.

**b) Evolution globale de  $I_{121}$  et  $\Gamma_{121}^{-1}$**

L'ensemble de la cinétique (sur 113 heures) est reportée en échelle Log-Log sur les figures IV-28 et IV-29 décrivant respectivement les évolutions de l'intensité au pic  $I_{121}$  et de l'inverse de sa largeur  $\Gamma^{-1}$ . Après l'étape initiale qui vient d'être discutée, l'évolution de ces deux quantités ne peut être représentée par une seule loi de puissance. Cette étape initiale est suivie transitoirement par une évolution qui peut être caractérisée par des exposants de 0.38 pour  $I_{121}$  et 0.08 pour  $\Gamma^{-1}$ . Le rapport de ces exposants (4.75) et la forme gaussienne du pic indiquent que les fluctuations qui se développent à ce moment ne sont pas de l'ordre local. Le rapport des exposants étant très supérieur à 3, cette étape d'évolution est certainement loin d'une étape finale où la quantité transformée serait constante et où se produirait une redistribution des interfaces.

On peut noter après environ 10 heures le passage à une évolution extrêmement lente et très faiblement dépendante du temps. Pour  $\Gamma^{-1}$ , elle peut être caractérisée par un exposant de 0.015 bien qu'il soit alors difficile de distinguer cette évolution d'une évolution logarithmique.

Il est difficile de trouver une interprétation de mécanismes d'évolution aussi lents dans le cadre des prédictions classiques. Les évolutions les plus lentes sont attendues dans les étapes finales de transformation. A quantité transformée constante, on a alors une redistribution des interfaces entre domaines dégénérés de la même phase. Les mouvements des parois des domaines sont associés à la courbure des interfaces. Dans le cas des transformations à paramètre d'ordre non conservé, la théorie de Allen et Cahn (36) prédit une évolution de la taille des domaines selon la loi

$$\dot{R} \propto \frac{1}{R} \quad (54)$$

c'est-à-dire

$$R \propto t^{1/2} \quad (55)$$

Un certain nombre d'hypothèses ont été avancées puis contredites qui auraient pu justifier un exposant inférieur à 1/2 (dégénérescence élevée [37]; "Soft Wall"[38]).

C'est pour tenter d'expliquer ces lois d'évolution faible observées que nous avons entrepris les simulations numériques présentées dans la deuxième partie de cette thèse (chapitre V). L'hypothèse de base de ce calcul est la présence d'une

Incompatibilité stérique entre domaines résultant des interactions intermoléculaires très fortes existant dans le système. Il n'est pas improbable que les effets élastiques jouent eux aussi un rôle important dans la lenteur des évolutions. Ces effets élastiques sont mis en évidence sur la déformation des pics de Bragg principaux (IV-6). Il n'y a pas à notre connaissance de prédictions théoriques ou de résultats de simulations relatifs aux lois d'évolutions des tailles caractéristiques en présence de ces effets.

Il est important de signaler que des mesures analogues effectuées sur le CN-ADM à  $T = 156$  K (chapitre III, figure 9-bis) ont donné après une période initiale plus rapide, une évolution en loi de puissance sur plus de 100 heures pour les intensités des pics et les largeurs inverses. Les exposants sont identiques à ceux trouvés ici pendant la période transitoire. Mais la phase finale de ralentissement n'est pas observée.

Il faut noter que les systèmes diffèrent sur deux points qui peuvent modifier les observations cinétiques :

- La température pseudo spinodale ( $T_c$ ) du composé pur n'est pas connue. Il est donc difficile de situer l'expérience.

- La légère différence existant entre les temps de relaxation moléculaires (un facteur cinq à température ambiante) peut avoir des répercussions plus importantes à l'échelle de l'expérience en temps réel effectuée à plus basse température. Il n'est pas impossible que le ralentissement final ne soit observé qu'après 100 heures pour le composé pur ( $x = 0$ ).

## V DISCUSSION - CONCLUSION

La discussion de ce travail expérimental peut porter sur deux points :

- les propriétés de non équilibre de la transition de phase du 1<sup>er</sup> ordre.
- la transition vitreuse.

### a) Dynamique de la transition

On peut résumer les résultats de la manière suivante :

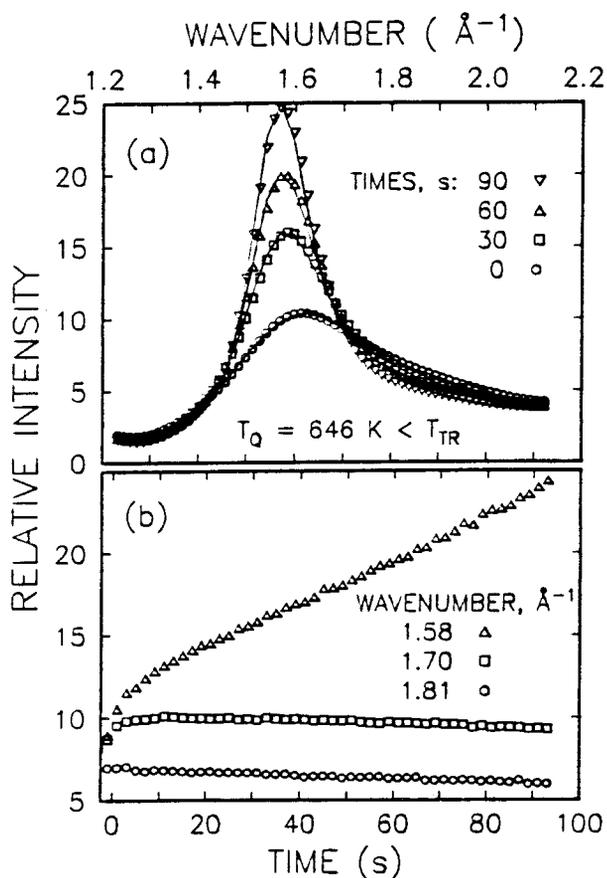
La limite absolue de métastabilité associée à la transition de phase du composé  $(\text{CN-ADM})_{1-x} (\text{Cl-ADM})_x$  a été localisée à  $T_C \sim 160 \text{ K}$ .

Cette localisation a été possible car on peut observer des états métastables bien définis à des températures peu éloignées de  $T_C$ . Cela permet de suivre l'ordre local dans le régime stable et métastable sur un large domaine de températures. Le système reste dans un régime de champ moyen très profondément dans la région métastable probablement en raison de la longue portée des interactions dipolaires. Les résultats présentés montrent directement comment les fluctuations d'ordre local et les fluctuations hétérophases se développent à l'approche de  $T_C$ . C'est la première fois que le diagramme de non-équilibre d'un système non diffusif à paramètre d'ordre non conservé peut être étudié en temps réel de manière aussi profonde. Pour juger de l'intérêt de ce système en tant que modèle des transitions du 1<sup>er</sup> ordre, il suffit de comparer les résultats présents à une étude similaire très récente (mais sur poudre) réalisée sur un système non conservé  $\text{AuCu}_3$  [39]. La figure IV-31 permet de situer la transition d'équilibre  $T_t$  et l'évolution de l'ordre local de ce composé. Les figures IV-30-a et IV-30-b représentent l'évolution mesurée au pic de surstructure 100. On peut établir une comparaison en ce qui concerne :

- les temps caractéristiques de la transformation.
- la définition des états métastables.
- le domaine de température sur lequel peut être suivi l'ordre local.

Il semble de plus que le domaine d'instabilité de notre système peut être atteint sans contamination de nucléation pendant la trempe. Bien que ce ne soit qu'une première investigation, il semble même que l'équivalent d'un régime spinodal (mise en ordre continue) ait pu être mis en évidence à basse température dans ce système non conservé, ce qui est unique. Sur ce dernier point, des études plus approfondies sont à envisager. Elles nécessitent une meilleure résolution spatiale et temporelle. Leurs interprétations devraient alors permettre de tester les modèles plus élaborés de Cook [40] et Langer [41].

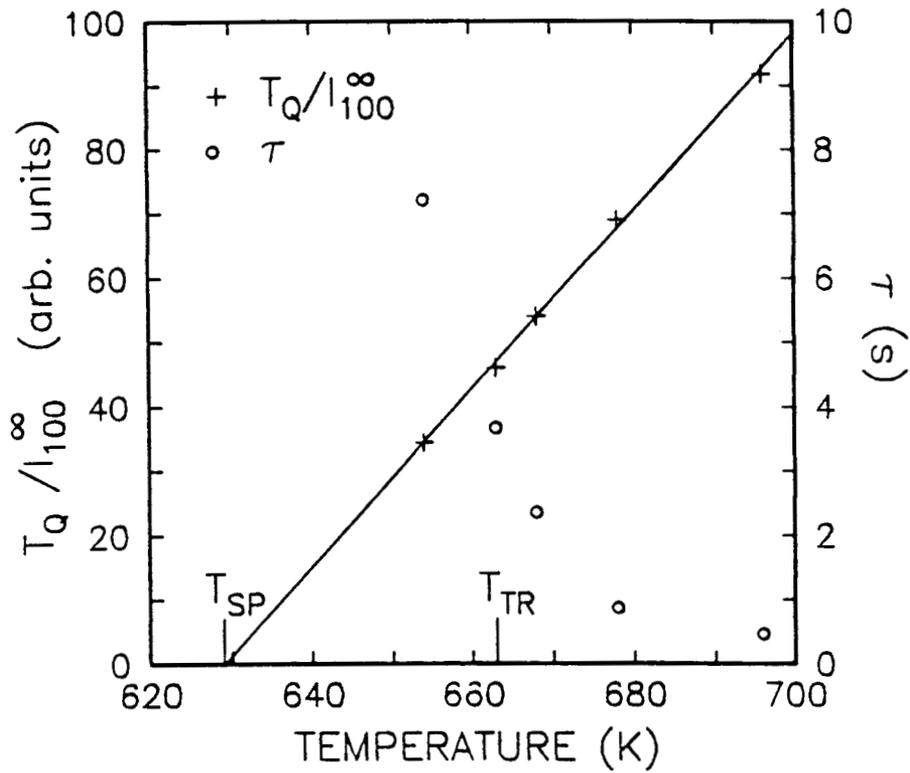
Un dernier thème d'étude important devrait concerner le voisinage immédiat de la pseudo spinodale qui peut être aisément explorée en temps réel : En effet, la notion de température spinodale est purement une notion de champ moyen. Mais en fait, un comportement de champ moyen n'est attendu que si le critère de Ginzburg est satisfait [7], c'est à dire :



(a) Scattered intensity as a function of  $|\mathbf{k}|$  for different times after the quench. The solid lines are fits (see text). (b) The intensity as a function of time for various wave numbers.

**Figure IV-30 :** (a) Intensité diffusée en fonction de  $|\vec{k}|$  à différents instants après la trempe du composé  $\text{AuCu}_3$ .

(b) Evolutions temporelles de l'intensité pour différentes valeurs de  $|\vec{k}|$  (D'après K. F. Ludwig et coll. [43]).



The ratio  $T_Q/I_{100}^\infty$ , which extrapolates to zero at  $T_{sp} \approx 629$  K. Also shown is the relaxation time  $\tau$  for fluctuation reequilibration following the quench.

**Figure IV-31** : Courbe analogue à celle de la figure IV-11 ( $\chi^{-1} = f(T)$ ) déterminée par K. F. Ludwig et coll. [43] dans le cas de l'alliage AuCu<sub>3</sub>. Il faut souligner que la résolution temporelle du dispositif expérimental utilisé est de l'ordre de 100 ms.

$$K d \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{(2-d/2)} > 1 \quad (56)$$

où  $R$  est la portée des interactions et  $d$  la dimension de l'espace. Par conséquent, la spinodale ne peut donc être fine et il doit y avoir un "régime spinodal" plus ou moins large faisant la transition entre le régime de métastabilité et d'instabilité. La description du mode de transformation dans ce domaine intermédiaire est un énorme problème théorique [7, 40].

Du point de vue expérimental, une analyse à haute résolution des profils  $S(\vec{q}, t)$  dans ce domaine devrait permettre de mettre en évidence un régime fractal qui a été observé par simulations. Il faudrait également s'attacher à vérifier les critères de Ginzburg dynamiques établis par Binder [7].

#### b) Transition vitreuse

Le composé mixte ( $x=0.25$ ) présente une transition vitreuse à une température  $T_g$ . Cette transition est tout à fait analogue à celles des verres usuels et peut être détectée par un saut de  $C_p$  en analyse thermique (figure IV-32). Le composé s'apparente donc aux cristaux vitreux [41]. Nos résultats montrent clairement comment la relaxation en temps réel de l'ordre local est arrêtée à  $T_g$  lors d'un refroidissement à vitesse donnée. De plus cette relaxation se produit en temps réel avec un temps caractéristique qui est de l'ordre des temps de relaxations dipolaires microscopiques, soit plusieurs centaines de secondes à 170 K. En dessous de  $T_g$ , les relaxations lentes n'ont plus le temps de se produire sur une échelle de temps accessible à l'expérience. Nos expériences montrent comment cette "rupture apparente d'ergodicité" dépend de la vitesse de refroidissement. L'étude en temps réel de l'ordre local permet d'accéder à des relaxations difficilement observables par les techniques spectroscopiques classiques. Si les mesures présentées dans ce mémoire montrent clairement comment survient la transition vitreuse quand on suit les relaxations structurales, elles ne peuvent donner une explication définitive à la raison de l'apparition de cette transition vitreuse. La question la plus fondamentale est en fait de savoir pourquoi les mouvements sont extraordinairement ralentis au voisinage de  $T_g$ . Ce ralentissement catastrophique apparaît sur un diagramme d'Arrhénius où sont reportées les évolutions des fréquences diélectriques à haute température et les mesures de relaxation au voisinage de  $T_g$ . Il est clair que les relaxations propres à ces deux domaines ne peuvent s'aligner (figure III-6).

Ce comportement est caractéristique des verres de manière générale et les explications théoriques apportées font l'objet de nombreuses controverses [42, 43] : On peut signaler les théories récentes de "mode coupling" selon lesquelles, par un effet de réaction causé par le couplage à la première composante de Fourier de la fonction de corrélation spatiale, les temps caractéristiques (donc l'inverse de la viscosité dans les verres usuels) devraient présenter une divergence en loi de puissance, donc une transition vitreuse, quand la température décroît :

$$\tau = \tau_0 \left( \frac{T}{T_X} - 1 \right)^\alpha \quad (57)$$

avec  $\alpha \approx 1.8$  [44]. En fait, les tests de cette théorie sur un certain nombre de verres conduisent à un bon accord sur un certain domaine de températures pour une valeur de  $T_X$  qui en moyenne vaut  $1.3 T_g$ . Ce type de théorie ne se réfère par exemple en aucune manière au comportement paradoxal des verres relevé par Kauzmann : la décroissance de  $C_p$  se produit "juste à temps" pour éviter une "crise" thermodynamique due à la rapidité avec laquelle l'entropie du système désordonné sous refroidi approche celle de la phase ordonnée

$$\int_{T_k}^{T_f} \frac{C_p(\text{dés}) - C_p(\text{ord})}{T} dT = \Delta S_t \quad (58)$$

La "crise" thermodynamique se produirait à  $T_k$ , température en dessous de laquelle l'entropie du système désordonné deviendrait inférieure à celle du système ordonné stable. Tout se passe comme si le ralentissement des mouvements se produisait un peu au dessus de  $T_k$  pour que le système n'ait pas à résoudre ce paradoxe thermodynamique. Ces différentes approches font intervenir, en plus de  $T_g$  deux températures caractéristiques  $T_k$  et  $T_X$  situées de part et d'autre de  $T_g$  et ne sont pas encore reconciliées. L'étude du composé mixte que nous présentons peut peut-être aider à éclairer ce problème dans la mesure où l'on constate que, de manière intrigante,  $T_g$  est situé à une température légèrement supérieure à  $T_c$  qui marque la limite absolue de métastabilité de la phase désordonnée. On peut alors imaginer que cette approche de  $T_c$  conduit à un ralentissement des mouvements de rotation selon trois scénarios :

- un effet de ralentissement critique près de la transition effective du 2<sup>ème</sup> ordre qui se produit à  $T_c$  : cela pourrait justifier un ralentissement des modes propres à la limite de zone (caractérisés par  $\tau(q_X)$ ) mais on ne voit pas facilement

comment ils pourraient entraîner un ralentissement de la polarisation elle-même (caractérisée par  $\tau(q=0)$ ).

- la transition vitreuse se produit quand la susceptibilité généralisée  $\chi(q_x)$  excède une certaine valeur et dans ce cas la transition vitreuse ne serait qu'aidée par l'approche de  $T_C$ . Cette explication pourrait être en accord avec une adaptation de la théorie de "mode coupling" au désordre orientationnel.

- près de  $T_C$ , se produit une génération inévitable de noyaux hétérophases en raison de la chute de la barrière de nucléation  $\Delta F^*$ . Par un effet de couplage entre les orientations moléculaires et les tensions de réseau générées par les amas de la nouvelle phase, il y aurait génération de champs aléatoires (ce couplage est mis en évidence par les éloignements des pics de Bragg). Le système, en produisant ces amas, générerait lui-même une frustration qui est un mécanisme intrinsèque aux systèmes verres de spins. La théorie de K. Michel [45, 46] utilisée pour expliquer le comportement vitreux (au sens des verres de spins) des mélanges KCN - KBr serait alors susceptible d'application. Une étude en temps réel plus approfondie de l'approche de  $T_C$  devrait du point de vue de la transition vitreuse apporter également des éclaircissements. Quel que soit le scénario envisageable et si la proximité entre  $T_g$  et  $T_C$  devait être autre chose que fortuite, cela pourrait aider à la compréhension de la transition vitreuse en général. Dans les verres issus de liquide (donc sans réseau) permettant une mesure à trois dimensions de  $S(\vec{q})$ , il est naturellement plus difficile d'établir clairement l'existence d'une limite de métastabilité; il n'empêche qu'elle est tout à fait envisageable.

## VI ETUDE A HAUTE RESOLUTION SPATIALE DES PROFILS DE BRAGG : EVOLUTION EN TEMPS REEL

Dans leur étude par diffraction X conventionnelle du cyanoadamantane ( $x=0$ ), Descamps et Caucheteux [2] ont observé qu'après trempe à basse température, la largeur ( $\Gamma$ ) des réflexions de Bragg croît au cours du temps (figure III-10). De plus, à un instant donné, la largeur est une fonction fortement croissante de  $|\vec{Q}|$  ( $\vec{Q}$ , vecteur de diffusion) (figure III-11).

Ces expériences sont cependant difficiles à interpréter car, avant la trempe, et immédiatement après, la largeur apparente des pics de Bragg est déterminée par la résolution spatiale de l'appareil. De plus les profils sont à corriger de la contribution de la raie  $K\alpha_2$ .

L'évolution reportée sur la figure III-11 pose par exemple deux problèmes que l'on ne peut résoudre :

\* La valeur en  $Q = 0$  de  $\Gamma(Q)$  est apparemment très différente de zéro, ce qui peut laisser penser à un certain effet de la taille d'échantillon.

\* La loi d'évolution  $\Gamma(|\vec{Q}|)$  est impossible à déterminer précisément.

Nous reportons ici quelques résultats préliminaires d'une expérience test réalisée au HASYLAB (Hambourg) où nous avons pu tirer profit de la haute résolution spatiale du diffractomètre à cinq cercles (D5) installé sur la source synchrotron. Les conditions de trempe des échantillons étaient identiques à celles des autres expériences (jet d'azote régulé). La longueur d'onde choisie est celle de la radiation  $M\alpha_1$ . Deux échantillons du composé mixte ( $x=0.25$ ) ont été utilisés, de taille ( $\sim 0.6 \times 0.6 \times 0.6$  mm). Ils avaient été testés préalablement sur le montage conventionnel. La largeur des profils 511 étaient alors de l'ordre de  $\Gamma_{FWHM} \approx 0.15^\circ$  (en  $\theta$ ). Faute de temps, nous n'avons pu réaliser qu'une expérience à 190 K où les évolutions sont assez rapides. Une expérience à une température inférieure à 190 K a été interrompue par un incident technique où l'échantillon a été ramené brutalement à T.A..

A température ambiante et immédiatement après la trempe, les balayages en  $\omega$  (et  $\omega - 2\theta$ ) ont relevé que ces échantillons avaient une mosaïcité extrêmement faible : respectivement  $\Gamma_{FWHM} = 0.015^\circ$  et  $0.007^\circ$  en  $\vec{Q} = 511$  (figures IV-32 et IV-33-a). Une structure a même pu être perçue dans le profil le plus fin. Ces largeurs sont analogues à celles que peuvent donner sur cet appareil des cristaux parfaits de silicium ou de germanium!

L'évolution du profil de la raie 511 mesurée lors d'un vieillissement isotherme à 190 K est reportée sur la figure IV-33. On note un élargissement progressif du pic (largeur multipliée par 70 en 40 heures) et une forte décroissance de l'intensité au pic (divisée par 20 en 40 heures).

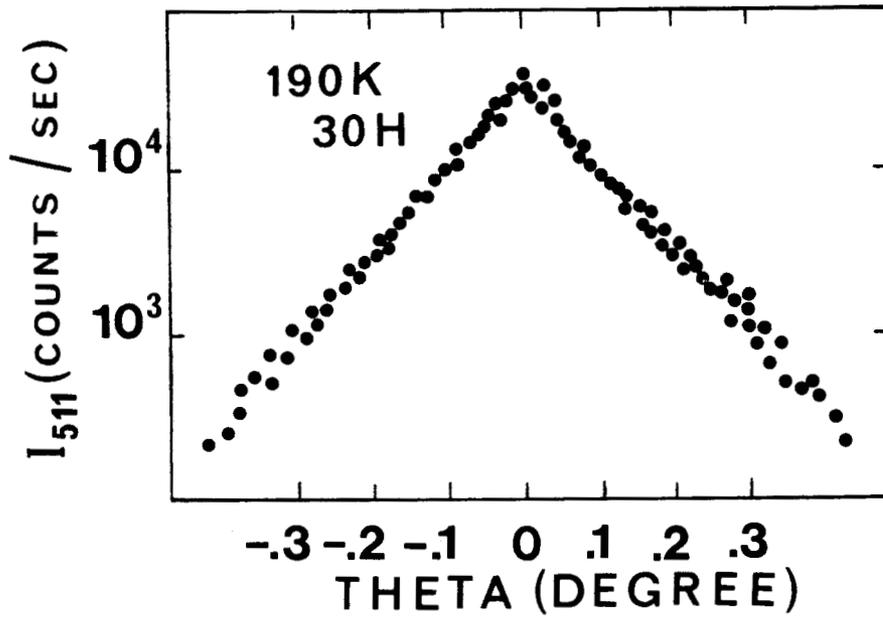


Figure IV-34 : Profil de la raie de Bragg 511 enregistrée 30 heures après une trempe à 190 K et représenté en échelle logarithmique.

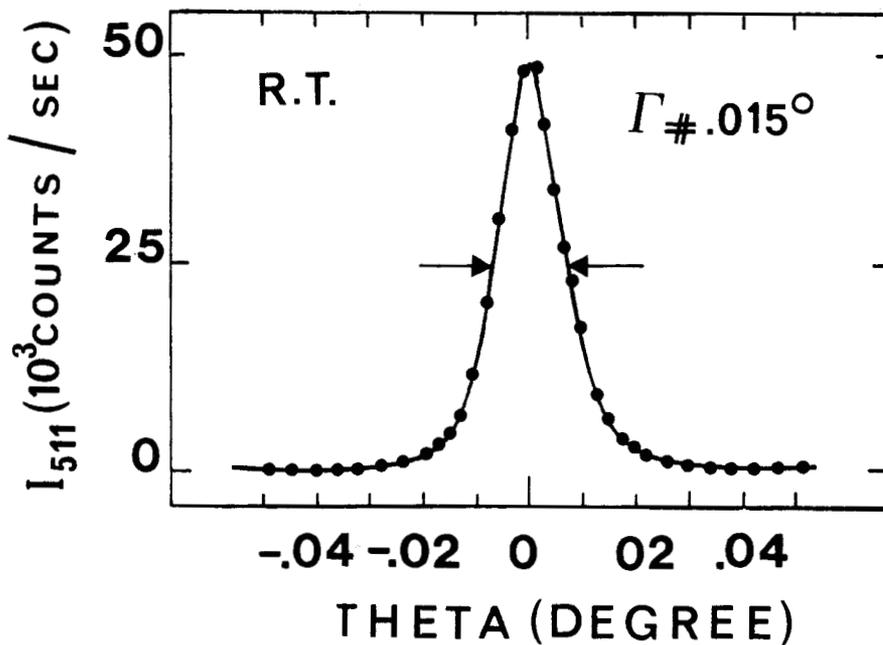


Figure IV-32 : Profil de la raie de Bragg 511 enregistrée à T.A. et obtenue grâce à une source de rayonnement synchrotron.

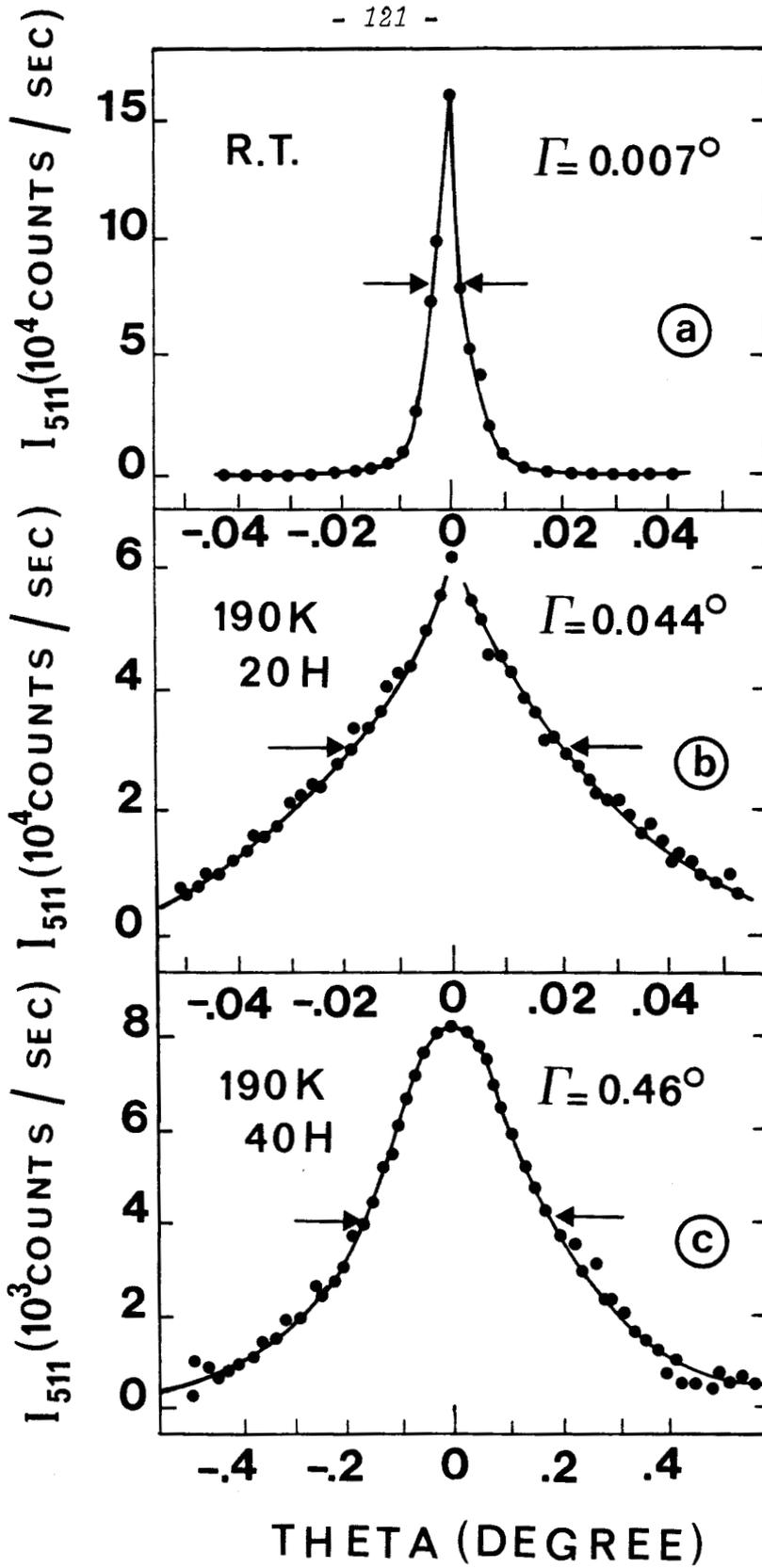


Figure IV-33 : Profil de la raie de Bragg 511 enregistrée à T.A. et à différents instants après une trempe à 190 K (avec une source de rayonnement synchrotron).

Au cours du temps, les profils prennent une allure exponentielle :

$$I \sim \exp(-\alpha |q|) \quad (q \text{ est centré sur le maximum}) \quad (59)$$

Sur le tracé logarithmique de la figure IV-34 qui représente un pic après 30 heures de recuit, on peut noter que cette loi décrit correctement tout le profil.

Au cours de l'évolution ultérieure, après 40 heures par exemple (figure IV-33-c), nous avons noté cependant un "arrondissement" du pic pour les petites valeurs de  $q$ . Un profil anormal de ce type a été observé également dans la phase "vitreuse" de cristaux mixtes  $(KCl)_{0.2}(KCN)_{0.8}$  [47]. Il a été attribué à l'effet d'une superposition de tensions connecté à la microstructure en domaine de l'échantillon.

Dans notre cas, nous savons qu'il est associé à la mise en ordre du système. L'expérience a été menée à 190 K, dans le domaine de métastabilité où la mise en ordre se produit certainement par nucléation. Les tensions révélées par les élargissements sont très probablement dues aux contraintes imposées par la cohérence entre matrice désordonnée et noyaux ordonnés. Le comportement après réchauffage brutal à la température ambiante est très révélateur de cette cohérence. Les élargissements reportés sur la figure IV-33 sont quasiment réversibles : la largeur mesurée sur l'échantillon réchauffé est de  $\Gamma_{FWHM} = 0.05^\circ$ .

Le léger élargissement par rapport au spectre initial (figure IV-33-a) reflète une modification de la mosaïcité, très probablement associée à l'arrondissement du profil noté après 40 heures. Lors d'une expérience menée à plus basse température (170 K) et malheureusement interrompue après 25 heures, nous avons pu vérifier que l'élargissement est alors totalelement réversible. Les élargissements observés mettent donc en évidence un couplage fort entre la mise en ordre d'orientations qui apparaît en bord de zone de Brillouin et les tensions de réseau.

Ces expériences, limitées en temps, ont révélées que la très grande qualité des cristaux justifie l'utilisation d'un montage à très haute résolution spatiale. Des mesures plus longues et plus systématiques devraient fournir des renseignements très riches quant à l'évolution du réseau cubique pendant les recuits.

## Références

- [1] M. El Adib, Thèse d'Université, Lille I (1989).
- [2] C. Caucheteux, Thèse d'Université, Lille I (1987).
- [3] M. Descamps, C. Caucheteux, J. Phys. C : Solid State Phys. (1987), 20, 5073.
- [4] M. Descamps, M. El Adib, C. Caucheteux
- [5] M. Avrami, J. of Chem. Phys. (1939), 7, 1103 ; (1940), 8, 212 ; (1941), 9, 177.
- [6] J.D. Axe, Proceeding of the 6th International Meeting on Ferroelectricity, Japanese Journal of Applied Physics (1985), 24, supplément 24-2, 46.
- [7] K. Binder, Theory of first order phase transitions (1987), Report Prog. Phys.50, 783.
- [8] N. Luiggi, J. P. Simon, P. Guyot, (1980), Acta. met., 28, 1115.
- [9] A. Guinier, "Théorie et techniques de la radiocristallographie", Dunod Paris, (1956).
- [10] L.D. Landau, Zh. Ekop. Ther. Fiz., (1937) 7, 19.
- [11] J.C. Toledano, P. Toledano, "The Landau theory of phase transitions" World Scientific Lecture notes in Physics (1987), 3.
- [12] J. Frenkel, Kinetic theory of liquids (Clarendon, Oxford) (1946), 374.
- [13] H.E. Cook, M. Suezawa, T. Kajitani, L. Rivaud (1977), Journal de Phys., C7, 12, 430.
- [14] H.E. Cook, D. de Fontaine, J.E. Hilliard (1969), Acta Met. 17, 765.

- [15] D.W. Herrmann, W. Klein, D. Stauffer (1982), *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1262.
- [16] E. Stanley, "Introduction to phase transition and critical phenomena", Clarendon Press, (1971), Oxford.
- [17] N. Suzuki, R. Kubo, (1968), *J. of the Phys. Society of Japan*, **24**, n° 1, 51.
- [18] J.P. Amoureux, Communication privée.
- [19] M. Foulon, Thèse d'Etat (1987), Lille I.
- [20] J.M. Sauvage, M. Descamps, Communication privée.
- [21] D. Magnier, Thèse d'université, LILLE I, (1986).
- [22] M. Bertault, Communication privée.
- [23] W. Götze, "Aspects of structural glass transition", in "liquids freezing and the glass transition", J.P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn Justin editors, (1990), North Holland.
- [24] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, (1958), *J. Chem. Phys.*, **28**, 258.
- [25] P. Guyot, J. P. Simon, (1986), *J. de Chim. Phys.*, **83**, n°11/12, 703.
- [26] J. W. Cahn, (1968), *Trans. Metall. Soc.*, **242**, 166.
- [27] J. D. Gunton, M. San Miguel, P. S. Sahni, in "Phase Transition and critical phenomena", Vol. 8C Domb and J. L. Lebowitz, Academic Press (N.Y.), (1983).
- [28] H. E. Cook, (1986), *Acta Met.*, **18**, 297.
- [29] J. Langer, M. Bar-on, H. D. Miller, (1975), *Phys. Rev.*, **A11**, 1417.
- [30] G. Laslaz, P. Guyot, (1977), *Acta Met.*, **25**, 277.
- [31] M. Hennion, D. Ronzaud, P. Guyot, (1982), *Acta Met.*, **30**, 599.

- [32] S. Katano, M. Iizumi, (1982), J. Phys. Soc. Jap., 51, 347.
- [33] A. Agarwal, H. Herman, (1973), Scripta Met., 7, 503.
- [34] H. L. Snyder, P. Meakin, S. Reich, (1983), Macromolécules, 16, 757.
- [35] K. Binder, (1980), Journal de Phys., Colloque C4, 75.
- [36] S. M. Allen, J. W. Cahn, Acta Met., (1979), 27, 1085.
- [37] P. S. Sahní, D. J. Srolovitz, G. S. Grest, M. P. Anderson, S. A. Safran, (1983), 28, 2705.
- [38] O. G. Mouritsen, (1983), Phys. Rev. B, 28, 3150.
- [39] K. F. Ludwig, G. B. Stefenson, J. L. Jordan-Sweet, J. Mainville, Y. S. Yang, M. Sutton, (1988), Phys. Rev. Lett., 61, 1859.
- [40] W. Klein, K. Unger, Phys. Rev. B, (1983), 28, 445.
- [41] H. Suga, S. Seki, (1974), J. of non crystalline Solids, 16, 171.
- [42] "Dynamics of disordered Materials", (1989), Springer Proceeding in Physics, 37, Richter, Dianoux, Petry, editor.
- [43] C. A. Angell, (1988), J. Phys. Chem., 49, 863.
- [44] U. Bengtzellus, W. Goetze, A. Sjolander, (1984), 5915.
- [45] K.H. Michel, (1987), Phys. Rev. B, 35, 1414.
- [46] C. Bostoen, K.H.Michel, (1988), Z. Phys. B, Condensed Matter, 71, 369.
- [47] K. Knorr, A. Loidl, (1986), Phys. Rev. Lett., 57, 460.
- [48] J.W. Cahn, (1968), "Spinodal decomposition", Transaction of met. soc. of AIME, 242.



# **CHAPITRE V**

**DYNAMIQUE D'AMAS  
EN INTERACTION STERIQUE**  
*(Simulations numériques)*



## I INTRODUCTION

Nous avons vu (cf chapitre III) que le CN-ADM et les composés mixtes  $(\text{CN-ADM})_{1-x} (\text{Cl-ADM})_x$  sont dans une phase à désordre d'orientation à température ambiante. Après trempe profonde en-dessous de la température de transition, ils présentent une cinétique de mise en ordre des dipôles qui se caractérise par une très faible dépendance de la taille caractéristique  $L(t)$  des domaines ordonnés. On a typiquement :

$$L(t) \sim t^{0.08} \quad (1)$$

Les théories actuelles [1] prévoient des croissances de domaines qui suivent des lois de puissance :

$$L(t) \sim t^n \quad (2)$$

où les exposants de croissance  $n$  permettent de distinguer quelques grandes classes d'universalité. Les valeurs possibles de ces exposants sont résumés dans le tableau 1.

On distingue habituellement les systèmes à paramètre d'ordre conservé (donnant lieu à des démixtions), des systèmes à paramètre d'ordre non conservé (donnant lieu à des transitions ordre-désordre). De plus, la dynamique de tous ces systèmes comporte deux régimes différents [2,3,4,5] :

- Les premiers temps de la transformation, où les amas de la nouvelle phase se développent au sein de la phase de départ par un processus de nucléation croissance. Lors de cette étape, le taux de transformation est inférieur à 1.

- L'étape finale, où le taux de transformation est égal à 1. L'évolution du système se traduit alors par un réarrangement des interfaces entre les domaines dégénérés de la phase transformée. Ce réarrangement implique un grossissement progressif de la taille des domaines. C'est ce qu'on appelle l'étape de coalescence ou de mûrissement.

Pour cette dernière étape, un calcul théorique mené par S. Allen et J. Cahn [6] dans un système à paramètre d'ordre non conservé et doublement dégénéré,

conduit à un exposant de croissance  $n = \frac{1}{2}$ . Dans le cas d'un système à paramètre d'ordre conservé, J.M. Lifshitz et V.U. Slyozov [7] ont montré que la valeur de l'exposant est :  $n = 1/3$ .

Récemment, à partir d'un modèle de rotateur plan sur un réseau triangulaire, Mouritsen a suggéré [8] que l'existence de parois d'interfaces ayant une certaine épaisseur ("Soft Walls") pourrait constituer un nouveau critère de définition d'une classe d'universalité. Il semble que l'exposant de croissance  $1/4$  avancé ne soit valable que transitoirement.

En ce qui concerne le CN-ADM, la mise en ordre est non-diffusive et le paramètre d'ordre est non conservé. Si l'on se réfère au tableau V-1, la plus petite valeur envisageable de l'exposant de croissance est donc :  $n = 1/2$ , ce qui est très nettement supérieur à la valeur  $n = 0.08$  déterminée expérimentalement. En outre, notre système n'étant que partiellement transformé durant les périodes de temps accessibles à l'expérience, il semble que nous soyons toujours dans le régime initial.

ORDER PARAMETER	NON CONSERVED	CONSERVED
STAGE	[2,3,4]	[11]
EARLY STAGE	1	1/2
LATE STAGE	1/2	1/3

**tableau V-1** : Exposants universels de croissance dans le régime initial et dans le régime final pour des systèmes conservés et non conservés, prévus par les théories actuelles.

Un des points essentiels de la structure du CN-ADM est l'existence de très importantes répulsions stériques pour certaines configurations moléculaires (figure III-2). Il semble donc raisonnable de penser que de nombreux caractères de la transformation dans ce système soient liés à la nécessité d'accommoder les

**incompatibilités entre orientations de molécules voisines, et par conséquent entre domaines dégénérés.**

**Nous avons donc envisagé un modèle simple de transformation prenant en compte des effets stériques afin de voir s'ils peuvent être à l'origine d'une modification des lois temporelles de mise en ordre.**

**Les caractéristiques de ce modèle sont développées au paragraphe II et la simulation numérique par une méthode de Monte Carlo (cf. annexe 1) de son évolution dynamique est exposée au paragraphe III. Nous étudions ensuite, dans les paragraphes IV et V les conséquences statiques et dynamiques des interactions stériques sur les cinétiques de mise en ordre.**

## **II MODELE SEMI PHENOMENOLOGIQUE**

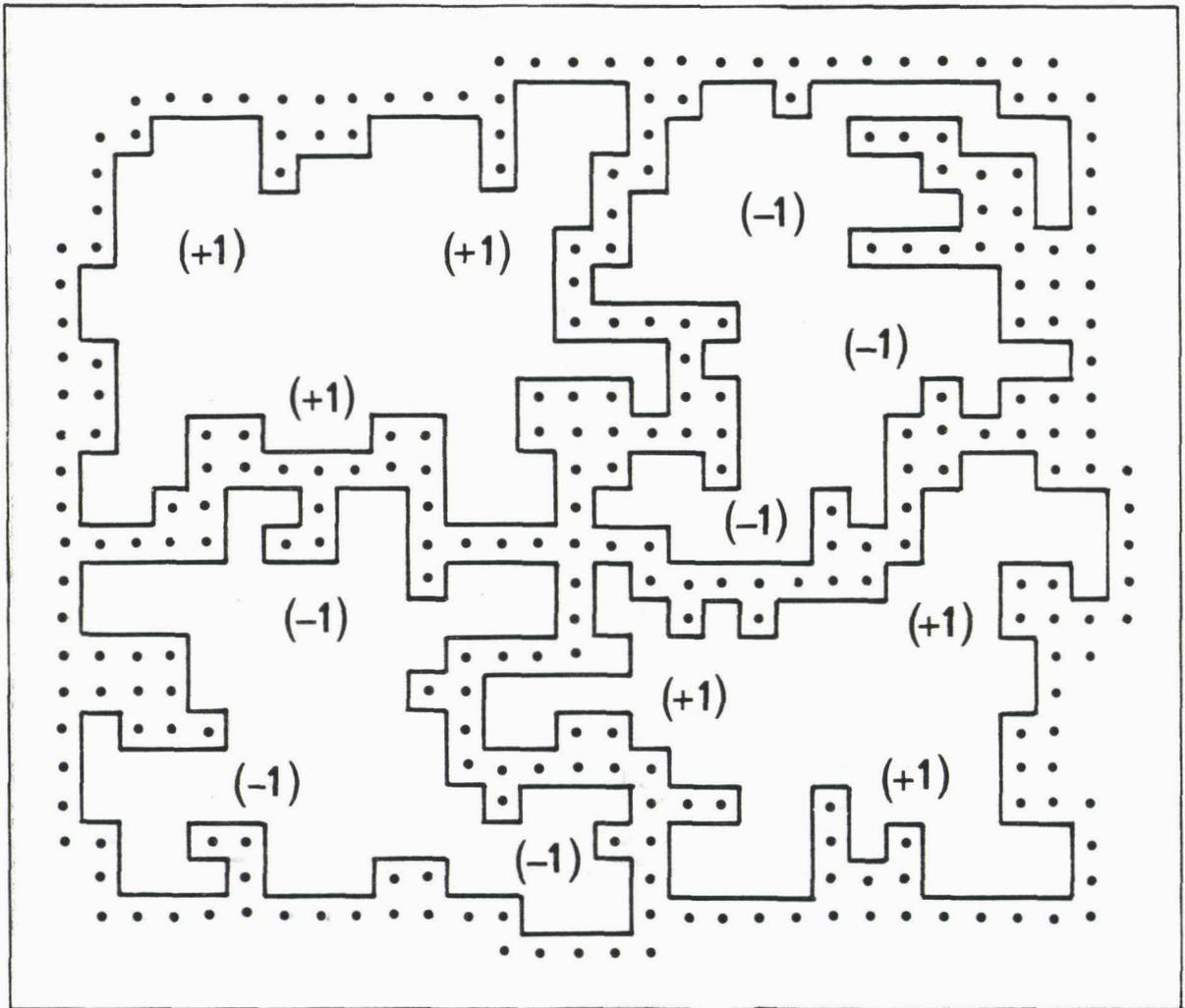
**Ce modèle s'inspire des caractéristiques structurales du CN-ADM, mais il n'a cependant pas la prétention de pouvoir simuler le système réel qui est beaucoup plus complexe (un tel modèle devrait faire également intervenir des interactions dipolaires très fortes, ainsi que d'importantes contraintes élastiques). Notre objectif se limitera donc à cerner les effets de la gêne stérique sur les transitions ordre-désordre.**

**Nous avons testé ce modèle par simulations numériques de Monte Carlo dans un cas bidimensionnel :**

**Soit un réseau carré où chaque site  $i$  est associé à une variable "de spin"  $\sigma_i$  pouvant prendre l'une ou l'autre des trois valeurs possibles :  $\sigma_i = -1, 0$  ou  $+1$ .**

- Un site  $i$  pour lequel  $\sigma_i = 0$  est sensé appartenir à la phase désordonnée initiale, et il lui est associé une énergie 0.**
- Un site  $i$  pour lequel  $\sigma_i = \pm 1$  est sensé appartenir à l'une ou l'autre réalisation - dégénérée - de la phase ordonnée stable, et il lui est associé une énergie  $-\mu < 0$ .**

**Pour introduire la gêne stérique, nous interdisons à deux spins premiers voisins d'être respectivement dans les états  $-1$  et  $+1$ . Nous supposons donc qu'un**



**Figure V-2** : Représentation schématique d'amas en interaction stérique. On constate que les amas formés de spins différents ne peuvent en aucun cas avoir de contacts directs, et qu'ils sont toujours séparés par une bande de matrice désordonnée (formée de spins  $\sigma = 0$ ).

spin dans l'état 0 peut s'accomoder stériquement à n'importe quel voisinage, alors qu'il y a incompatibilité stérique entre les spins dans l'état +1 et les spins dans l'état -1.

Il en résulte que des amas ordonnés, de dégénérescence différente, ne pourront jamais être contigus. Ils seront par conséquent toujours séparés par une bande de matrice désordonnée ( $\sigma = 0$ ) (figure V-2). La définition d'un amas est ici intuitive. Il consiste en un groupe de sites associés à une même valeur de  $\sigma$  ( $\sigma = +1$  ou  $\sigma = -1$ ), où chaque site est relié à au moins un autre site du groupe par une liaison de premier voisin.

Le caractère phénoménologique du modèle est lié à la nature de la variable  $\sigma_i$  qui représente l'appartenance du site  $i$  à une phase ou à une autre et non une grandeur microscopique (comme son état orientationnel par exemple). Par contre les interactions à courte portée (premiers voisins) lui confèrent son caractère microscopique.

### III EVOLUTION DYNAMIQUE DU SYSTEME : SIMULATIONS PAR LA METHODE DE MONTE CARLO

Pour simuler l'évolution du système précédent par une méthode de Monte Carlo, nous utiliserons la procédure de Métropolis [9] et une dynamique de Glauber [10]. Ce mécanisme de "spin flip" s'apparente en effet parfaitement à la dynamique du système réel, par opposition au "spin exchange" de Kawasaki [5] adapté aux systèmes diffusifs. Les principes de ce type de simulations sont détaillés dans l'annexe 1.

Considérons un système bidimensionnel de  $N$  sites porteurs de spins. Une étape de la simulation (Monte Carlo Step ou m.c.s.) consiste à sélectionner au hasard  $N$  sites et à modifier leur état selon les règles suivantes :

- 1) Un site  $i$  et un nouvel état  $\sigma$  ( $= -1, 0, \text{ ou } +1$ ) sont choisis aléatoirement.
- 2) Si le spin sélectionné  $\sigma_i$  et sa nouvelle valeur  $\sigma$ , sont toutes les deux égales à zéro ou toutes les deux différentes de zéro, aucun changement n'a lieu.

- 3) Si le spin sélectionné est différent de zéro et la nouvelle valeur  $\sigma$  égale à zéro,  $\sigma_i$  prend la valeur 0 avec la probabilité  $\lambda = e^{-\beta\mu}$ . Ce paramètre  $\lambda$  est proportionnel à l'activité inverse des états  $\sigma = \pm 1$  et correspond à une température nulle lorsque  $\lambda=0$  et à une température infinie lorsque  $\lambda=1$ .

Si le spin sélectionné est nul et si la nouvelle valeur de  $\sigma$  est différente de zéro, alors  $\sigma_i$  prend la valeur  $\sigma$  (avec la probabilité  $\lambda=1$ ) sauf si cette opération met en position de premiers voisins, des spins dont les états sont respectivement +1 et -1.

C'est cette dernière exception qui traduit la gêne stérique et impose la présence de parois désordonnées entre les amas de spins  $\sigma = +1$  et les amas de spins  $\sigma = -1$ .

Toutes ces règles sont schématisées sur l'algorithme de la figure V-3, dont N itérations correspondent à la réalisation d'un mcs. Cette unité de temps semble naturelle puisque pour un grand nombre de mcs chaque site est sondé en moyenne une fois au cours d'un mcs.

#### N.B.1

Pour limiter les effets de tailles et éliminer les effets de bord, nous avons toujours utilisé des réseaux carrés comptant au moins  $N = (80)^2$  sites et qui vérifient des conditions aux limites périodiques.

#### N.B.2

Lorsqu'on simule une trempe, la configuration initiale doit être complètement désordonnée. Pour cela, les N sites du réseau sont tous pris dans l'état  $\sigma_i = 0$ . Cette configuration de départ est liée au caractère semi-phénoménologique du modèle et se distingue des configurations représentatives d'une température infinie dans les modèles purement microscopiques, où le désordre provient du mélange des différents états accessibles aux molécules.

#### N.B.3

La dégénérescence de la configuration la plus stable (obtenue lorsque  $\lambda \rightarrow 0$ ) est infinie en l'absence d'interactions stériques puisque n'importe quelle configuration où les spins sont dans des états  $\sigma_i = \pm 1$  a l'énergie

PROCEDURE DE  
MONTE CARLO

PRISE EN CONSI-  
DERATION DE LA  
GENE STERIQUE

STRATEGIE  
DE  
METROPOLIS

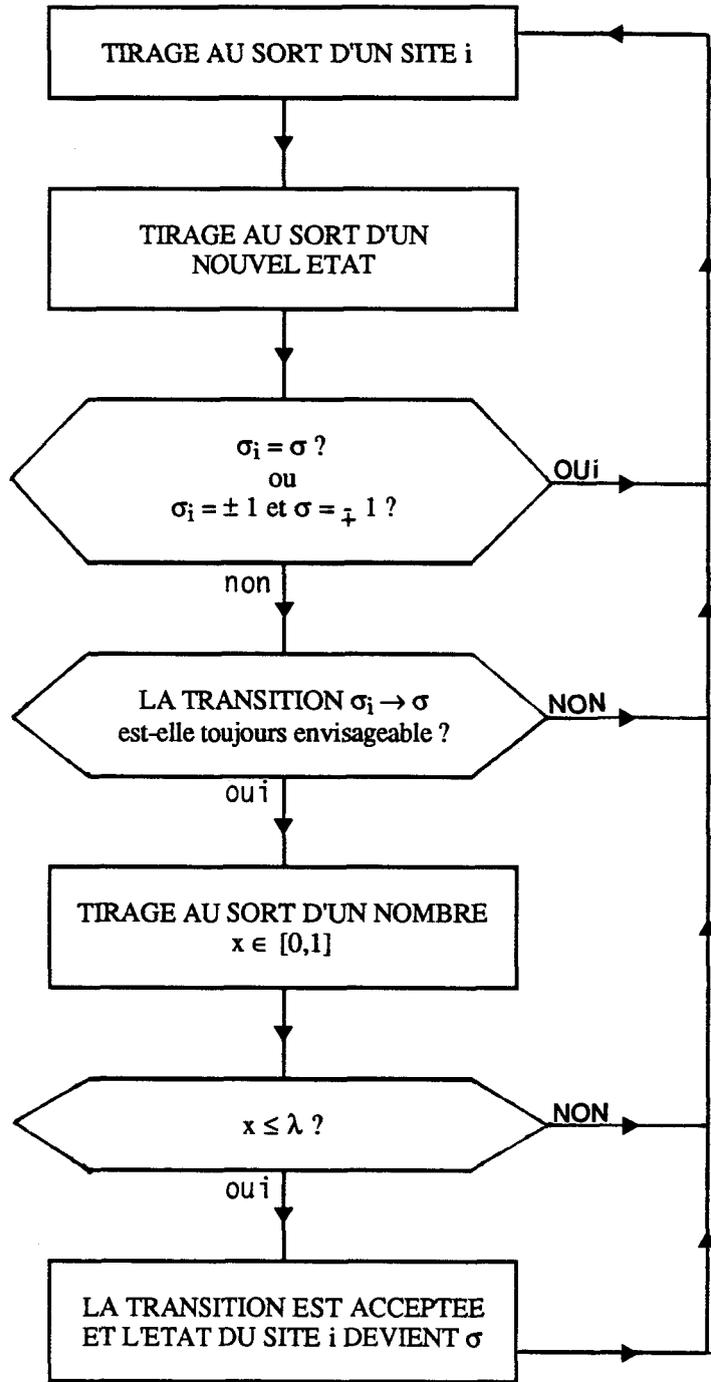


Figure V-3 : N itérations de cet algorithme correspond à un Monté Carlo step (mcs).

$\lambda = 0$  si la transition diminue l'énergie du système, et  $\lambda = \exp(-\beta\mu)$  sinon.

minimale. Cette dégénérescence est profondément affectée par la présence des interactions stériques puisqu'il n'y a plus que deux configurations d'énergie minimale : celle avec tous les spins dans l'état  $\sigma_i = +1$  et celle avec tous les spins dans l'état  $\sigma_i = -1$ .

## IV EFFETS STATIQUES DES INTERACTIONS STERIQUES

La dynamique précédente qui prend en compte la gêne stérique, modifie profondément les principales propriétés d'équilibre thermodynamique du système. Une des modifications les plus remarquables concerne la valeur de la fraction transformée à l'équilibre  $q_{eq}$ , c'est-à-dire le pourcentage total de spins appartenant à l'une ou l'autre des deux phases ordonnées dégénérées :  $\sigma = +1$  ou  $\sigma = -1$ .

### IV-1 SUR LA FRACTION TRANSFORMEE A L'EQUILIBRE

La figure 4 permet de comparer les valeurs de la fraction transformée à l'équilibre pour différentes valeurs du paramètre  $\lambda$ , dans le cadre d'un modèle incluant les interactions stériques et d'un modèle sans aucune interaction. Ce dernier cas est trivial et il peut être résolu de manière exacte.

#### a) Absence d'interaction stérique

Si  $\lambda$  est l'activité inverse des états  $\sigma = +1$  et  $\sigma = -1$  et si l'activité inverse de l'état  $\sigma=0$  est égale à 1, la fonction de partition configurationnelle du système s'exprime ainsi :

$$Z^N = \left(1 + \frac{2}{\lambda}\right)^N \quad (3)$$

On en déduit immédiatement la fraction transformée d'équilibre :

$$q_{eq} = \frac{1}{N} \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \text{Log}(Z^N)}{\partial (1/\lambda)} \quad (4)$$

soit :

$$q_{eq} = \frac{2}{\lambda+2} \quad (5)$$

Ce résultat est parfaitement cohérent avec la procédure de Métropolis fondée sur la condition "d'équilibre détaillée" (cf. annexe 1). On peut en effet écrire qu'en un site donné :

$$P_{\theta q}(\sigma=0) W(\sigma=0 \rightarrow \sigma=+1) = P_{\theta q}(\sigma=+1) W(\sigma=+1 \rightarrow \sigma=0) \quad (6)$$

où  $P_{\theta q}(\sigma)$  est la probabilité d'équilibre avec laquelle le spin considéré est dans l'état  $\sigma$ , et  $W(\sigma \rightarrow \sigma')$  est la probabilité par unité de temps que ce spin transite vers l'état  $\sigma'$ . En reprenant les mêmes activités inverses que précédemment, on obtient:

$$(1-q_{\theta q}) 1 = \frac{q_{\theta q}}{2} \lambda \quad (7)$$

On retrouve donc bien l'expression (3), à savoir :

$$q_{\theta q} = \frac{2}{\lambda+2} \quad (5)$$

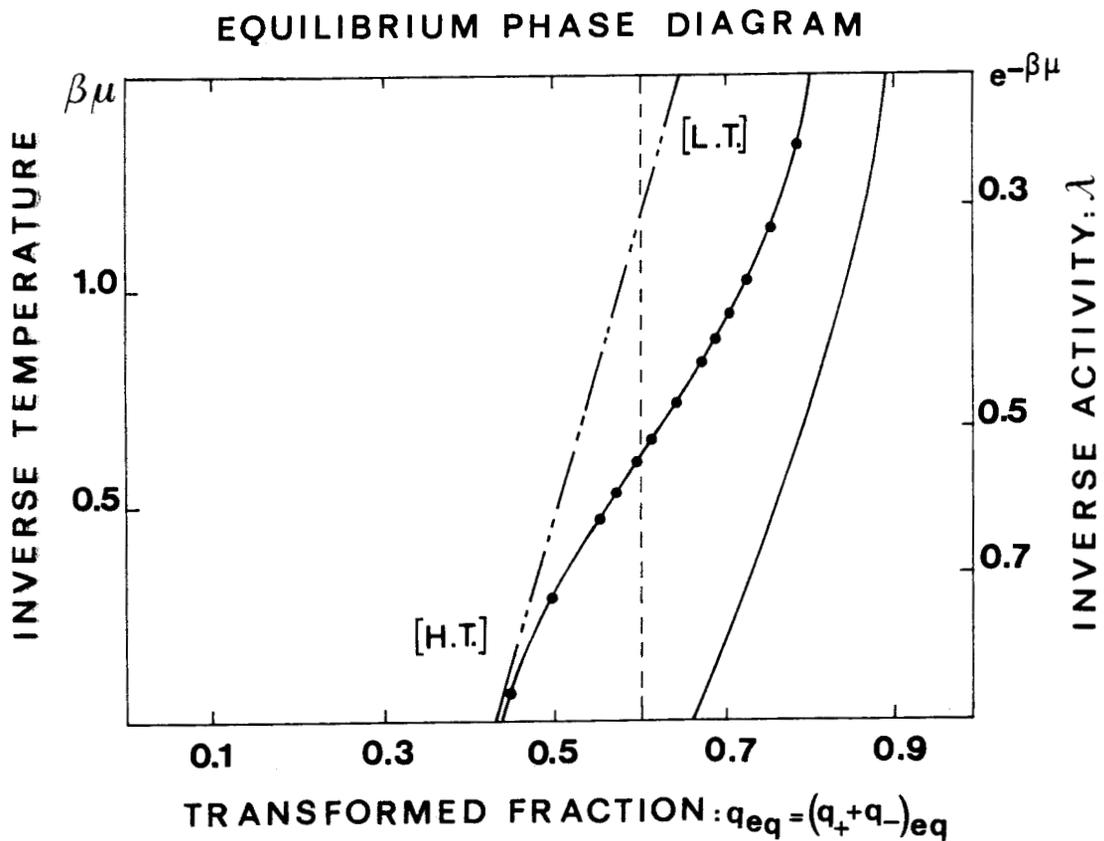
#### b) Présence d'interactions stériques

En présence des interactions stériques, le calcul exact de  $q_{\theta q}$  est impossible et il faut avoir recours aux simulations numériques.

- Aux hautes températures, le système atteint facilement son équilibre. Il suffit donc de simuler l'évolution du système selon la méthode décrite dans le paragraphe précédent, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

- Aux basses températures l'évolution du système est trop lente et l'équilibre trop difficile à atteindre pour pouvoir utiliser la même démarche. Il faut alors avoir recours à des simulations à densité constantes qui associées à un calcul d'approximation par perturbation statistique, permettent d'obtenir les valeurs de  $q_{\theta q}$  pour les basses températures. Ce calcul spécifique de  $q_{\theta q}$  se trouve détaillé dans l'annexe 2. Il a été réalisé par J. Naudts (Université d'Anvers) avec qui nous collaborons.

Comme on peut le constater sur la figure V-4 qui donne les quantités transformées en fonction de la température, les interactions stériques favorisent la présence de matière désordonnée. C'est aux températures les plus élevées (et à la limite à température infinie :  $\lambda=1$ ) que cet effet est le plus visible. Pour un modèle sans interaction stérique les trois états ( $\sigma = -1,0,+1$ ) doivent apparaître avec la



**Figure V-4** : Evolution de la quantité transformée totale à l'équilibre, en fonction de l'activité inverse  $\lambda$  des spins +1 et -1 :

- dans un modèle sans gêne stérique.
- dans un modèle avec gêne stérique (les points résultent de simulations à densité constante effectuées par J. NAUDTS, cf annexe II).
- · — évaluée par une approximation de champ moyen dans le cadre d'un modèle avec gêne stérique.

même probabilité et la fraction non transformée  $q_0$  (pourcentage de sites dans l'état désordonné  $\sigma=0$ ) est évidemment égale à  $\frac{1}{3}$ . Cette valeur est très nettement inférieure aux 57.0 % que l'on trouve par simulations numériques dans le cadre d'un modèle avec interactions stériques.

### c) Approximation "Champ Moyen"

Parallèlement aux simulations, nous avons effectué un calcul de  $q_{\acute{e}q}$  dans une approximation de champ moyen [11]. La fonction de partition exacte du système est donnée par :

$$Z^N = \sum_{\{\Omega\}} \prod_{(ij)} A(\sigma_i, \sigma_j) \prod_{i=1}^N b(\sigma_i) \quad (8)$$

où  $A(\sigma_i, \sigma_j)$  est la fonction de compatibilité des spins situés sur les sites  $i$  et  $j$ , et  $b(\sigma_i)$  est l'activité du spin  $\sigma_i$  :

$$\begin{cases} A(\sigma_i, \sigma_j) = 0 \text{ si } (\sigma_i, \sigma_j) = (\pm 1, \mp 1) \\ A(\sigma_i, \sigma_j) = 1 \text{ sinon} \end{cases} \quad (9) \quad \begin{cases} b(0) = 1 \\ b(+1) = b(-1) = 1/\lambda \end{cases} \quad (10)$$

En champ moyen, on remplace la fonction de compatibilité pour sa moyenne sur un site :

$$A(0, \sigma_j) = 1 \quad , \quad A(+1, \sigma_j) = A(-1, \sigma_j) = 1 - \frac{q_{\acute{e}q}}{2} \quad (11)$$

On en déduit alors la fonction de partition champ moyen, et la valeur de  $q_{\acute{e}q}$

$$Z_{CM} = 1 + 2 \left(1 - \frac{q_{\acute{e}q}}{2}\right)^4 \frac{1}{\lambda} \quad (12)$$

$$q_{\acute{e}q} = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \text{Log}(Z_{CM})}{\partial (1/\lambda)} = \frac{2 \left(1 - \frac{q_{\acute{e}q}}{2}\right)}{\lambda + 2 \left(1 - \frac{q_{\acute{e}q}}{2}\right)^4} \quad (13)$$

La résolution de cette équation pour  $\lambda = 1$ , fournit une fraction non transformée  $q_0$  égale à 56.9 % qui est en parfait accord avec le résultat des simulations numériques.

Pour des valeurs plus basses de la température ( $\lambda < 1$ ) les estimations de la fraction transformée par un calcul de champ moyen, devient fortement des résultats

issus des simulations numériques (Figure V-4). Ceci est un effet des très fortes corrélations engendrées par les interactions stériques et qui rendent caduques le calcul champ moyen lorsque les sites  $\sigma=\pm 1$  ne sont plus suffisamment dilués dans la matrice des sites  $\sigma=0$ .

#### IV-2 SUR LE PHENOMENE DE PERCOLATION

Un autre effet caractéristique des interactions stériques concerne la symétrie entre les sites  $\sigma=+1$  et les sites  $\sigma=-1$  présent à l'équilibre.

Il est clair qu'en l'absence d'interactions stériques, les proportions de sites dans les états  $\sigma=+1$  d'une part et  $\sigma=-1$  d'autre part est au maximum égale à 50 %. Aucune de ces deux espèces ne peut atteindre la densité de percolation qui est d'environ 59 % pour un réseau carré. La brisure de symétrie qui accompagne la transition de percolation ne se produit donc jamais et l'on a toujours les mêmes quantités des spins dans chacun des deux états dégénérés:  $\sigma=+1$  et  $\sigma=-1$ .

Par contre, les interactions stériques favorisent la percolation. En effet, dans le cas limite où la température devient très basse la fraction totale transformée tend vers 1 et il y a nécessairement percolation des spins qui ne sont pas dans l'état  $\sigma=0$  (i.e. : les sites indifféremment dans les états ordonnés  $\sigma=\pm 1$ ). Comme les contraintes stériques forcent les amas à être homogènes, l'amas percolant n'est formé que d'une seule espèce de spins ( $\sigma=+1$  ou  $\sigma=-1$ ). Donc, pour une valeur de  $\lambda$  comprise entre 0 et 1, le système doit subir une transition de percolation et une brisure de symétrie.

Nous étudierons plus en détail les aspects dynamiques de cette brisure de symétrie au paragraphe V-5.

### V CONSEQUENCES DYNAMIQUES DES INTERACTIONS STERIQUES

Dans ce paragraphe, nous étudions la cinétique de mise en ordre du système lorsqu'il est trempé rapidement depuis une configuration initiale complètement désordonnée ( $\sigma_l=0, \forall l=1, \dots, N$ ), jusqu'à un état final caractérisé par une activité inverse  $\lambda$  des spins  $+1$  et  $-1$ .

## V-1 METHODES NUMERIQUES ET CARACTERISTIQUE GENERALES DES SIMULATIONS

### a) Méthodes numériques

L'évolution dynamique du système après trempe est simulée sur un ordinateur Micro Vax II par la méthode de Monte Carlo exposée au paragraphe III. Pour réduire les temps de calcul nous avons conçu un programme Fortran optimisé dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

- Les valeurs des spins du réseau carré bidimensionnel sont stockées dans un tableau à une dimension (SITE (I), I=1,...,N) et les "adresses" des premiers voisins de chaque spin sont mémorisées dans un autre tableau (V (I,n), n=1,...,4). Ainsi la variable SITE (I) représente l'état du spin occupant le site I, et les quatre variables SITE (V(I,n)) pour n=1,...,4 représentent les états des quatre spins premiers voisins de celui situé au site I. Cette méthode, couramment utilisée [12], améliore les performances du programme (en éliminant, par exemple, les instructions "IF" nécessaires au respect des conditions aux limites périodiques) et elle n'utilise qu'un seul nombre aléatoire pour le tirage au sort d'un site.

- Ces nombres aléatoires sont générés par la fonction RAN(X) intégrée au Micro Vax II et peuvent parfois présenter une périodicité difficile à contrôler. Il est donc nécessaire au coeur des simulations de modifier régulièrement la "racine" du générateur de nombres aléatoires pour éviter d'introduire des corrélations artificielles.

- Comme nous le verrons par la suite, il est important de déterminer la "taille" des amas ordonnés qui se forment dans le système. Pour cela, nous utilisons la méthode de Hoshen et Kopelman [12] qui présente l'avantage d'utiliser un temps de calcul simplement proportionnel au nombre de sites du réseau.

### b) Caractéristiques des systèmes étudiés

La taille des systèmes étudiés doit être choisie avec soin car il y a lieu de trouver un compromis entre le nombre de sites du système, le nombre de simulations sur lequel les résultats sont moyennés et l'échelle de temps (en m.c.s.) sur laquelle s'effectuent les simulations, de manière à ce que le temps de calcul soit raisonnable et accessible à un Micro Vax.

Ce compromis est nécessaire puisqu'un réseau trop petit engendre rapidement des effets de taille finie, et des résultats moyennés sur un nombre insuffisant de simulations peuvent être affectés par des problèmes de non ergodicité.

A titre indicatif, une simulation typique pour un système de  $N = (100)^2$  spins étudié pendant 10 000 mcs, correspond à 3.5 heures de temps ordinateur.

### c) Résultats bruts des simulations

Les figures V-5-a,b,c représentent des configurations typiques du système à trois instants (10, 100 et 1000 mcs) de son évolution, pour une activité Inverse  $\lambda = 0.5$  et un réseau de  $N = (160)^2$  sites. Les couleurs rouges et noires sont associées respectivement aux spins +1 et -1, et pour la clarté de la figure nous n'avons pas représenté les spins 0.

Une inspection visuelle de ces trois configurations instantanées montre que des amas homogènes formés de spins +1 (rouges) ou de spins -1 (noirs) se forment au cours de la simulation et qu'ils deviennent ramifiés lorsqu'ils grossissent. On peut également vérifier que des amas formés de spins différents ne sont jamais en contact, ce qui est une conséquence directe des interactions stériques.

La figure 5-c représente le système lorsqu'il est proche de la percolation [5]. Cette dernière se produit lorsqu'un amas infini (percolant) se forme dans le système par l'intermédiaire des conditions aux limites périodiques.

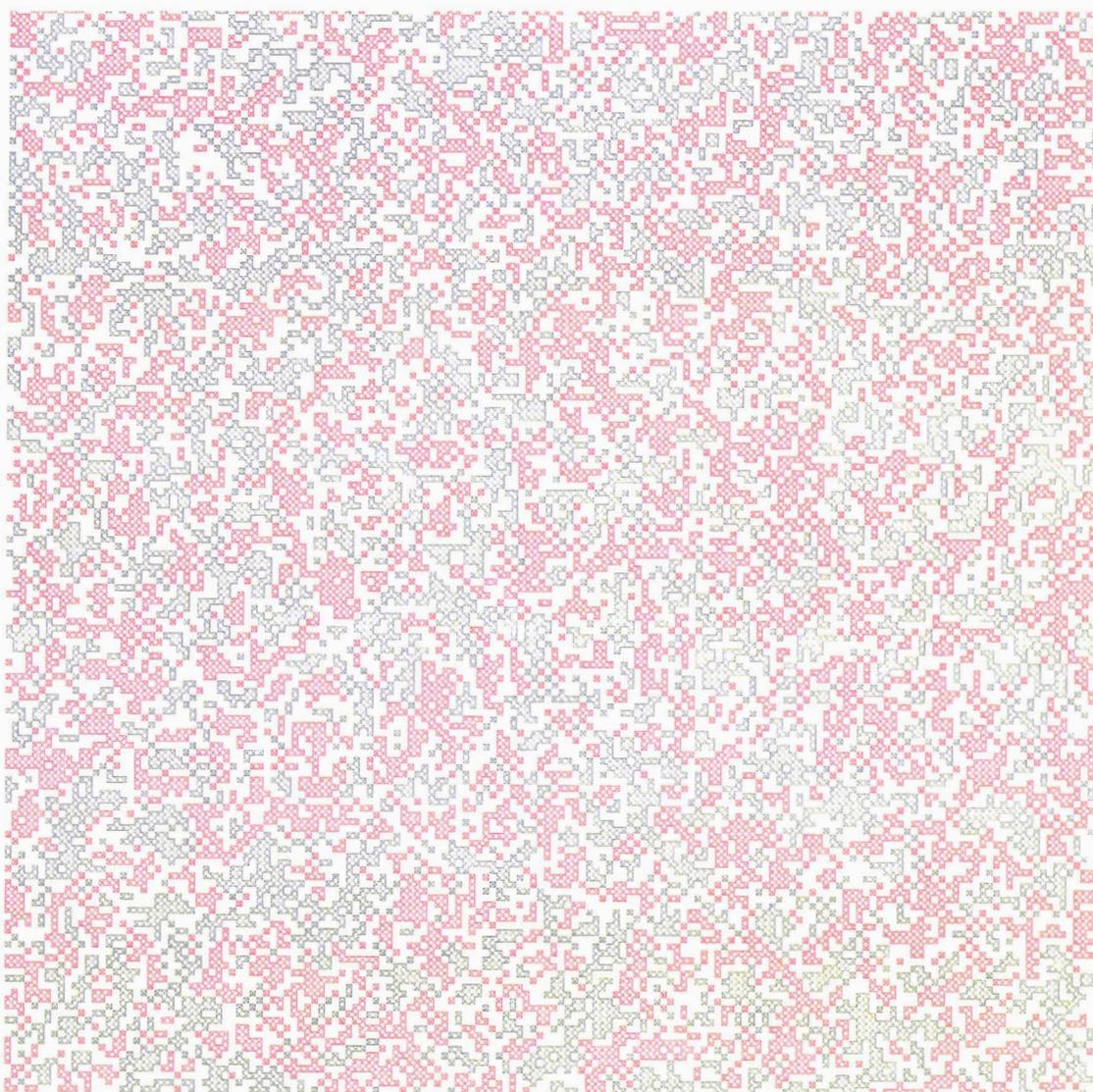
Pour discuter l'évolution dynamique du système, nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement aux évolutions temporelles des grandeurs suivantes :

1) La quantité transformée  $q(t) = q_+(t) + q_-(t)$  (figures V-6-a,V-7-a, et V-12) qui est la somme du pourcentage ( $q_+$ ) de sites occupés par des spins +1 et du pourcentage ( $q_-$ ) de sites occupés par des spins -1.

2) Le nombre total d'amas ordonnés dans le système :  $n(t)$  (figures V-6-b, V-7-b)

INSTANTANEOUS CONFIGURATION OF THE SYSTEM

$t = 10 \text{ mcs}$  ,  $N = (160)^2$  ,  $\lambda = 0.5$



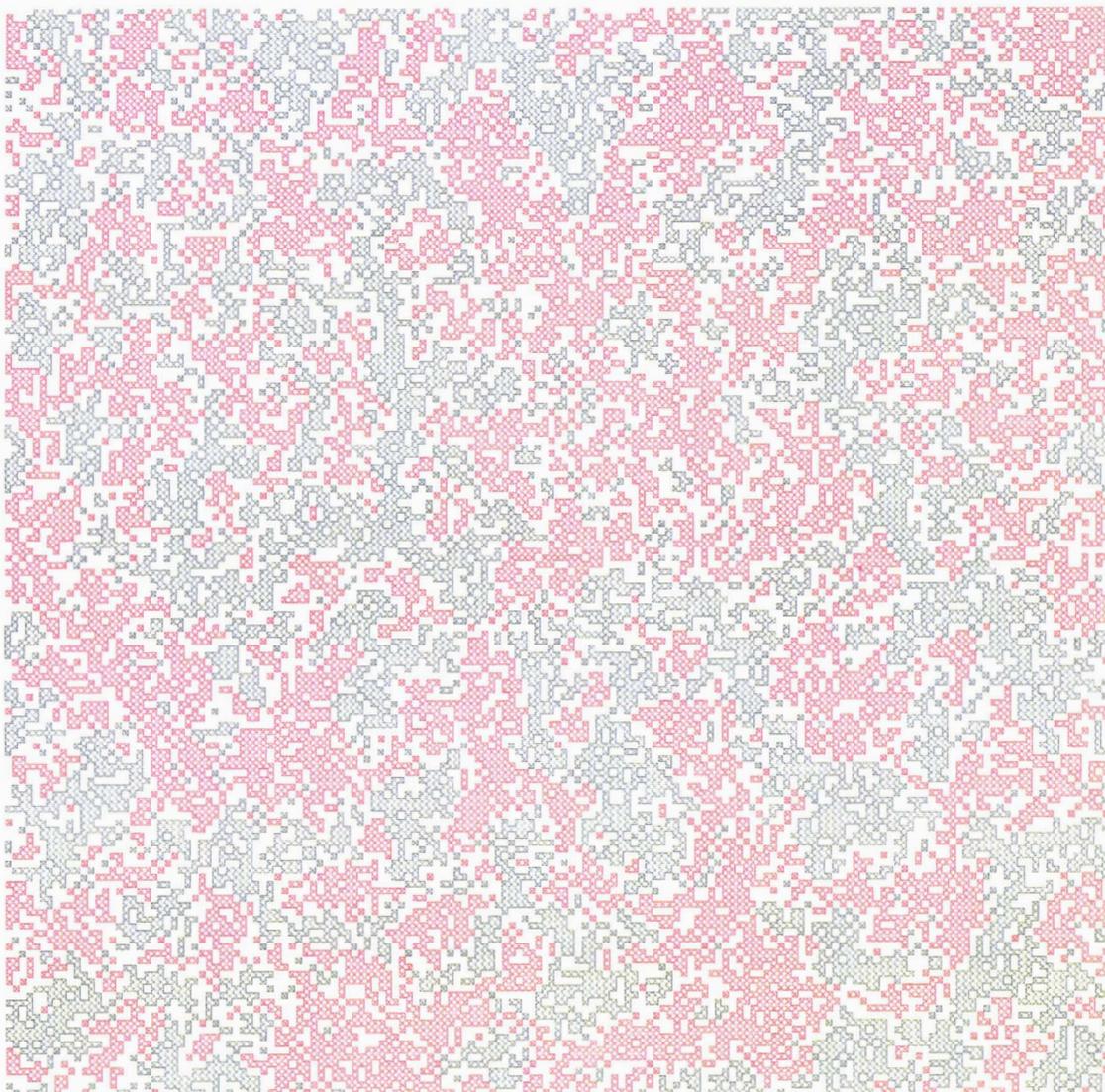
$q = 51.6\%$  ,  $n = 3086$  ,  $\langle M \rangle \sim 4.3$

Figure 5-a



INSTANTANEOUS CONFIGURATION OF THE SYSTEM

$t = 100 \text{ mcs}$  ,  $N = (160)^2$  ,  $\lambda = 0.5$



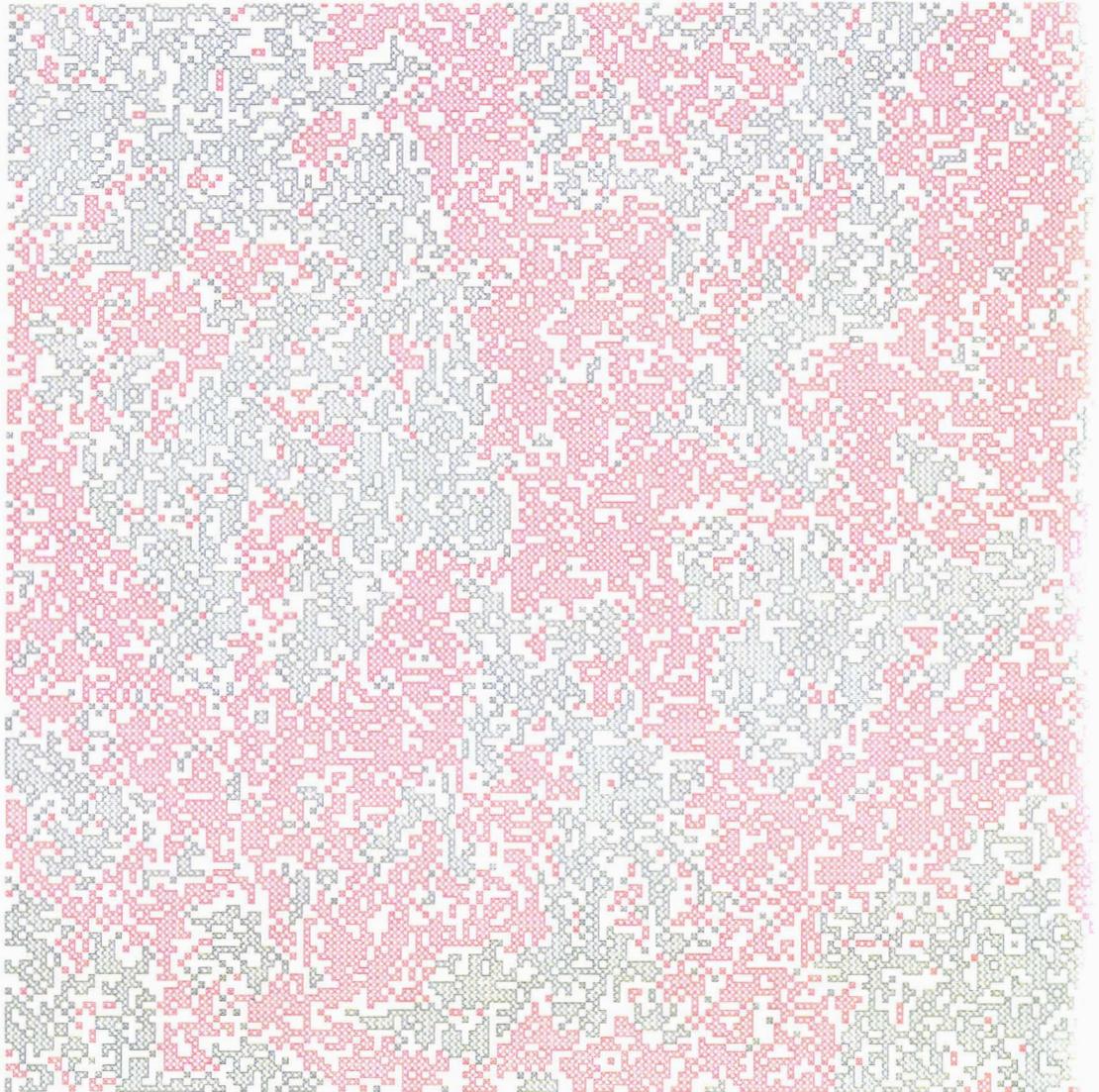
$q = 57.2\%$  ,  $n = 1880$  ,  $\langle M \rangle \sim 7.8$

Figure 5-b



INSTANTANEOUS CONFIGURATION OF THE SYSTEM

$t = 1000 \text{ mcs}$  ,  $N = (160)^2$  ,  $\lambda = 0.5$



$q = 59.1\%$  ,  $n = 1510$  ,  $\langle M \rangle \sim 10.0$

Figure 5-c



3) La masse moyenne des amas ordonnés :  $\langle M(t) \rangle$  définie comme le nombre moyen de sites constituant un amas (figures V-6-c, V-7-c, V-11-a, V-11-b, V-13-a, V-13-b). Habituellement on étudie la taille caractéristique  $R$  des domaines qui s'identifie à la racine carrée de la masse (exemple : un amas qui s'étend sur 100 sites du réseau a une taille caractéristique égale à 10 fois le paramètre de la maille). Une autre définition pourrait consister à identifier la taille d'un amas à son rayon de giration. Ces deux définitions sont équivalentes dans la mesure où les domaines ont des formes compactes.

Comme on peut le voir sur les figures V-5-a,b,c les amas qui se forment sous l'effet d'une contrainte stérique sont extrêmement ramifiés et la première définition de la taille d'un amas n'a plus de signification. Nous nous concentrerons donc plutôt sur l'évolution temporelle de la masse moyenne des amas et non sur leur taille.

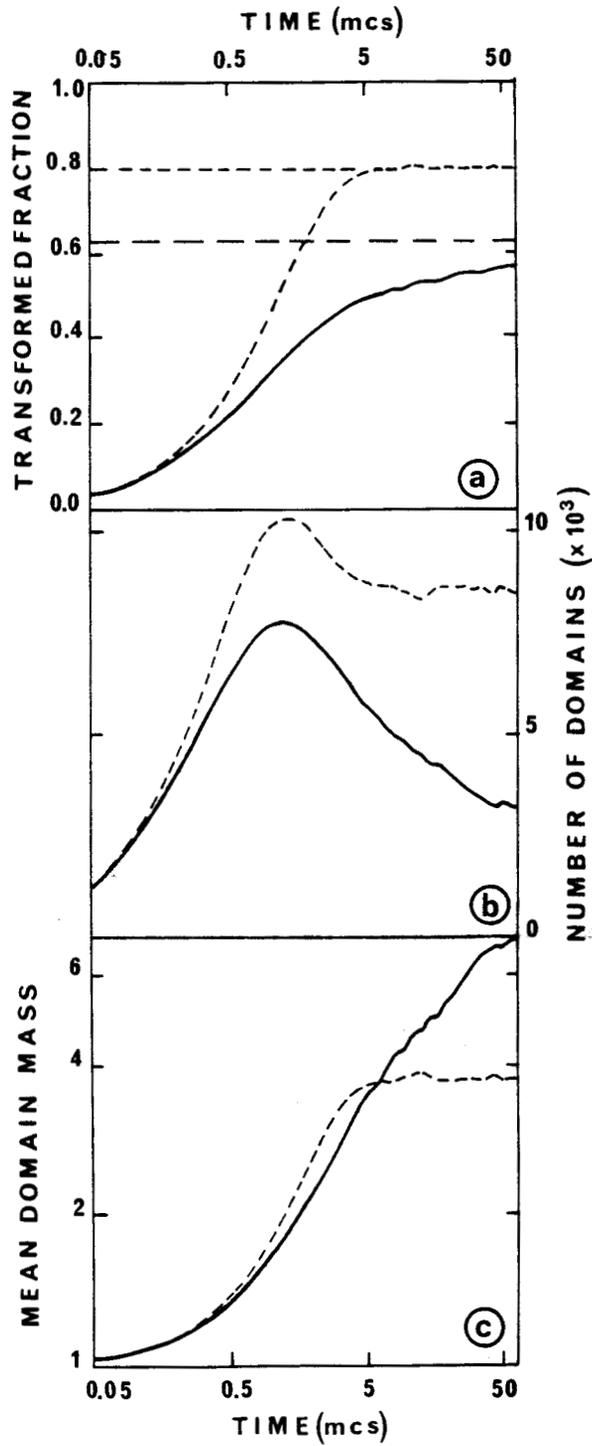
4) La dissymétrie des spins +1 et -1 :  $q_+(t) - q_-(t)$  (figures V-15-a,b,c,d, V-16, V-17, V-18, V-19). Malgré la dégénérescence des états +1 et -1, cette quantité est pertinente pour suivre l'évolution dynamique du système.

#### d) Les 3 régions de la cinétique

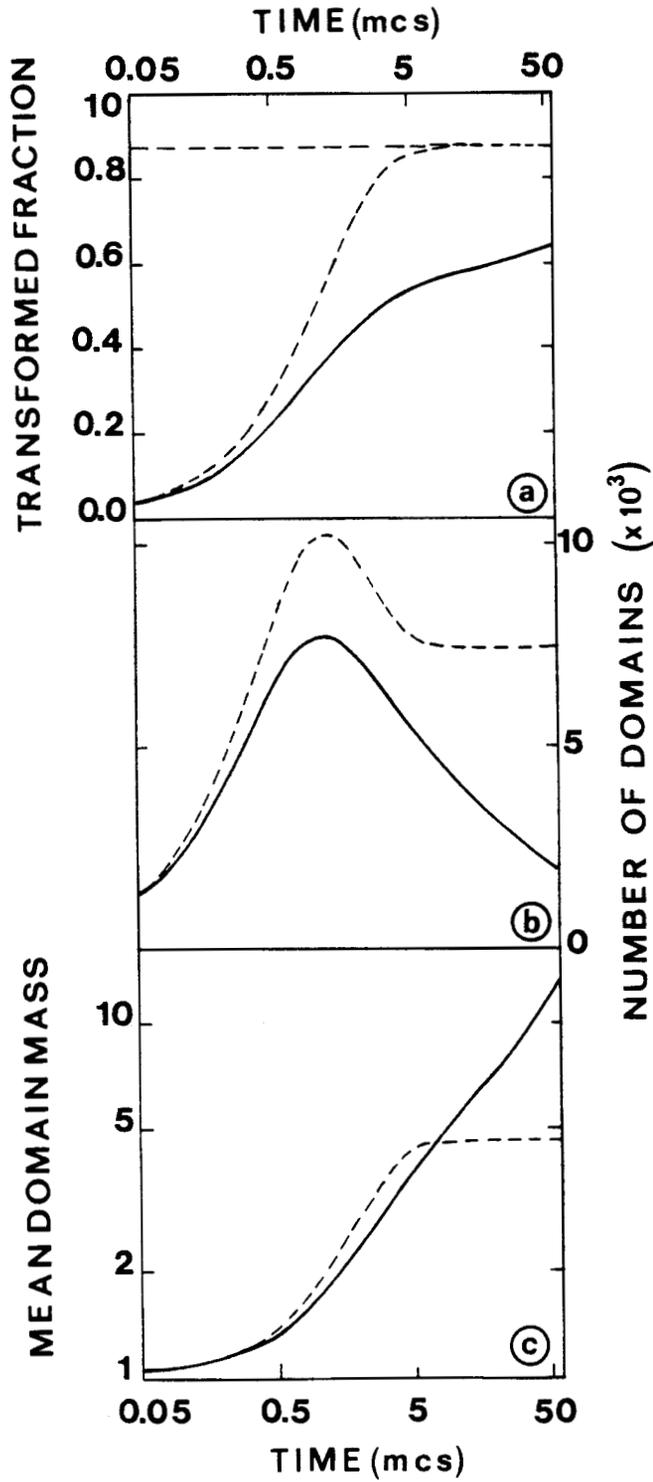
Les résultats que nous présentons dans ce paragraphe ont été obtenus pour des systèmes avec et sans interactions stériques, et pour deux valeurs différentes du paramètre  $\lambda$  ( $\lambda=0.5$  et  $\lambda=0.3$ ) qui représente la température du système. Par comparaison de ces résultats, il est donc possible d'évaluer l'influence des interactions stériques et de la température sur la dynamique du système. L'aspect général des résultats associés au modèle avec interactions stériques, nous conduisent à considérer 3 régimes cinétiques différents :

1) Les tous premiers temps de la transformation : de 0 à environ 5 ou 6 mcs (figures V-6 et V-7). Cette étape très courte correspond à la mise en équilibre du système sans interaction stérique. Elle permet de mettre en évidence l'influence progressive des interactions stériques sur l'évolution du système trempé. Son étude fait l'objet du paragraphe V-2.

2) Un régime initial (figures V-11-a,b, V-13-a,b et V-12) qui débute vers 5 mcs et dont la durée peut varier entre 100 et 1000 mcs selon la valeur de  $\lambda$ .



**Figure V-6** : Evolutions temporelles parallèles (pour  $\lambda = 0.5$ ) de la fraction transformée (6-a), du nombre total d'amas (6-b) et de la masse moyenne des amas (6-c), pour des systèmes sans gêne stérique ( - - - ) et avec gêne stérique ( — ). Les barres horizontales (6-a) représentent les valeurs d'équilibre de la fraction transformée.



**Figure V-7 :** Evolutions temporelles parallèles (pour  $\lambda = 0.3$ ) de la fraction transformée (6-a), du nombre total d'amas (6-b) et de la masse moyenne des amas (6-c), pour des systèmes sans gêne stérique ( - - - ) et avec gêne stérique ( — ). Les barres horizontales (6-a) représentent les valeurs d'équilibre de la fraction transformée.

Comme nous le verrons au paragraphe V-3, cette deuxième étape se caractérise par une évolution de la masse moyenne des amas suivant une loi de puissance.

3) Un régime final (figures V-11-a,b V-13-a,b et V-12) qui débute lorsque l'évolution de la masse moyenne des amas devient plus faible que la loi de puissance du régime précédent. Nous nous intéresserons à cette dernière étape dans le paragraphe V-4.

Bien que la plupart des quantités suivies aient des comportements différents dans chacun de ces 3 régimes, la dissymétrie des états +1 et -1 semble insensible aux différents changements de régimes. Le paragraphe V-5 sera consacré à l'étude détaillée de ce phénomène.

## V-2 LES TOUS PREMIERS TEMPS DE LA TRANSFORMATION : MISE EN EVIDENCE DES EFFETS STERIQUES

Les figures V-6 et V-7 nous permettent de comparer les premiers temps (de 0.05 à 60 mcs) des simulations avec et sans effets stériques pour les activités inverses  $\lambda=0.5$  et  $\lambda=0.3$ .

### a) Modèle sans gêne stérique

#### 1) Simulations numériques

En l'absence d'interactions stériques et quelque soit la température, la fraction transformée augmente continûment pendant au moins les cinq premiers mcs. Or, le nombre de domaines n'augmente très fortement que pendant les tous premiers instants de la transformation, après quoi il chute brusquement entre 1 et 2 mcs. La transformation ne résultant que d'un remplissage aléatoire du réseau, ce phénomène ne peut avoir d'origine dynamique. Il provient simplement de la coagulation des amas qui devient inévitable lorsque la fraction transformée dépasse un certain seuil critique. Ce seuil, à partir duquel le nombre total d'amas chute, est indépendant de la température et peut-être estimé (théoriquement : V-2-a-II ou d'après les simulations : figures V-6 et V-7) à 53.3 %. Il est clair que pour un tel système, ce seuil sera toujours atteint puisque même à très haute température ( $\lambda=1$ ) la fraction transformée dépasse 2/3.

La chute du nombre d'amas dans le système se poursuit alors, tandis que la fraction transformée continue sa progression. Ces deux quantités finissent par atteindre leur valeur d'équilibre vers 5 mcs. Le nombre d'amas à l'équilibre étant d'autant plus faible que la fraction transformée à l'équilibre ( $q_{\text{éq}} = 1 - \frac{\lambda}{2+\lambda}$  cf. IV-1) est importante.

Jusqu'à 1 ou 2 mcs l'augmentation de la masse moyenne des amas est essentiellement due à un phénomène de nucléation alors que par la suite, de 2 à 5 mcs, la masse des amas progresse à la fois par nucléation (la fraction transformée augmente toujours) et par coagulation (les nouvelles nucléations mettent en contact des amas préexistants, diminuant ainsi leur nombre).

Après 5 mcs, la fraction transformée, le nombre d'amas et leur masse moyenne, atteignent leur valeur d'équilibre. Les trois régimes : nucléation, coagulation et équilibre sont très nettement marqués sur les courbes décrivant l'évolution temporelle du nombre de domaines  $n(t)$  dans le système.

## ii) Estimation théorique du seuil de coagulation

Le régime de coagulation débute lorsque le nombre d'amas dans le système commence à diminuer. Ce phénomène se produit pour une valeur bien particulière de la fraction transformée :  $q_{\text{coag}}$  que nous appelons "seuil de coagulation". Pour déterminer la valeur de ce seuil de coagulation, il suffit d'écrire que pour  $q=q_{\text{coag}}$  une petite variation de la quantité transformée diminue le nombre total d'amas.

Considérons donc un spin 0 qui transite vers l'état +1 et identifions la probabilité pour que cette opération crée un nouvel amas, à la probabilité qu'elle fasse coaguler 2 amas préexistants. Ces probabilités étant fonction du voisinage du site considéré, il est nécessaire d'envisager les 5 cas suivants :

$$P(0 \rightarrow +1/0) = q_0^4 + 4 q_+ q_0^3 + 6 q_+^2 q_0^2 + 4 q_+^3 q_0 + q_+^4 \quad (14)$$

$$P(0 \rightarrow +1/1) = 4 q_+ q_0^3 + 12 q_+^2 q_0^2 + 12 q_+^3 q_0 + 4 q_+^4 \quad (15)$$

$$P(0 \rightarrow +1/2) = 6 q_+^2 q_0^2 + 12 q_+^3 q_0 + 6 q_+^4 \quad (16)$$

$$P(0 \rightarrow +1/3) = 4 q_+^3 q_0 + 4 q_+^4 \quad (17)$$

$$P(0 \rightarrow +1/4) = q_+^4 \quad (18)$$

où:  $P(0 \rightarrow +1/m)$  représente la probabilité qu'un spin 0 transitant vers l'état +1 ait m spins +1 premiers voisins. Les probabilités individuelles pour que ces spins premiers voisins du nouveau spin +1, soient dans les états 0, +1 ou -1, s'identifient à  $q_0$ ,  $q_+$  et  $q_-$  puisqu'en l'absence d'interactions stériques, il n'y a aucune corrélation entre les spins du réseau.

En raison de la dégénérescence des spins +1 et -1, on a  $q_+ = q_-$  et il est clair que les probabilités (14) à (18) sont les mêmes pour un spin 0 transitant vers l'état -1 :

$$\forall m = 0, \dots, 4 \quad P(0 \rightarrow +1/m) = P(0 \rightarrow -1/m) \quad (19)$$

Dans le tableau V-8, nous récapitulons la variation  $\Delta n$  du nombre d'amas  $n$  lorsqu'un spin 0 transite vers un état +1 ou -1 au seuil de coagulation, selon la valeur de  $m$ .

$m$	$\Delta n$
0	1
1	0
2	-1
3	-2
4	-3

**Tableau V-8** : Variations  $\Delta n$  du nombre d'amas total lorsqu'un spin 0 ayant  $m$  spins +1 premiers voisins transite vers l'état +1.

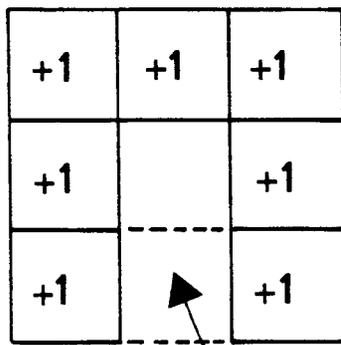
Les cas  $m = 2, 3$  ou  $4$  peuvent éventuellement laisser invariant le nombre de domaines, si les amas dont la coalescence est envisagée sont déjà reliés par ailleurs. Cette situation est illustrée sur la figure V-9.

Cependant, lorsque la coagulation commence, les simulations prouvent que la masse moyenne des amas n'excède pas deux spins. Nous pouvons donc négliger ces cas particuliers qui restent anecdotiques puisqu'ils font intervenir des amas constitués d'au moins 5 spins.

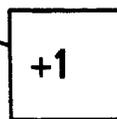
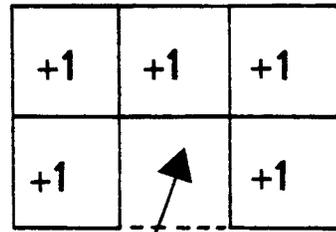
On peut donc déterminer avec une bonne approximation le seuil de coagulation en écrivant que le processus démarre lorsqu'en ajoutant un spin +1 ou

$$m=2 \quad \Delta n=0$$

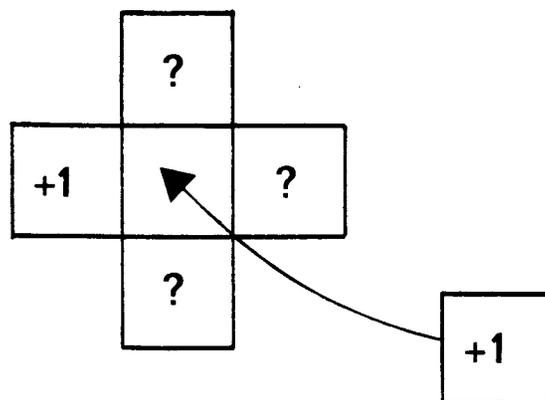
- 155 -



$$m=3 \quad \Delta n=0$$



**Figure V-9** : Exemples de cas particuliers où un spin 0 ayant au moins deux spins +1 comme premiers voisins, laisse invariant le nombre total d'amas lorsqu'il transite vers l'état +1.



**Figure V-10** : Illustration du niveau d'approximation de la formule (31).

-1' dans le système, les chances d'augmenter le nombre de domaines sont égales à celles de le diminuer. Cela est réalisé lorsque :

$$P(0 \rightarrow +1/0) = \sum_{m=2}^4 P(0 \rightarrow +1/m) \quad (20)$$

Compte-tenu des expressions (14) à (18) on détermine  $q_{\text{coag}}$  en résolvant numériquement l'équation suivante :

$$2 q_+^4 - 4 q_+^3 + 4q_+ = 1 \quad (21)$$

On trouve finalement :  $q_+ = 0.26639$  au seuil de coagulation

Donc :

$q_{\text{coag}} = 2q_+ = 53.3 \%$
------------------------------------

(22)

**b) Modèle avec gêne stérique**

**i) Simulations numériques**

L'influence dynamique des effets stériques sur l'évolution du système est considérable.

La diminution du nombre d'amas dans le système (début de la coagulation) se produit exactement au même instant que lorsqu'il n'y a pas de gêne stérique. Ce phénomène est curieux puisqu'à cet instant, la quantité transformée est encore bien loin du seuil de coagulation précédent ( $q_{\text{coag}} = 53.3 \%$ ). On peut donc dire que les effets stériques abaissent le seuil de coagulation.

Ce comportement se conçoit facilement. La probabilité de créer un "lien" entre deux amas de même nature est d'autant plus grande que la probabilité de nucléer un site du même type sur le pourtour d'un amas préexistant est grande. Cette dernière est évidemment maximum lorsque le pourtour de cet amas est dépourvu de sites de l'autre phase dégénérée ; ce qui est le cas avec la gêne stérique.

Les effets stériques modifient donc la répartition de l'état des sites dans le système, de manière à diminuer le nombre et la masse moyenne des amas nécessaires au démarrage de la coagulation.

De plus, ils ralentissent l'évolution du système et il est clair sur les figures V-6 et V-7 qu'aucune des trois quantités a atteint sa valeur d'équilibre après 60 mcs (soit : 12x5 mcs). La gêne stérique favorise donc le processus de coagulation et la croissance des domaines ordonnés, donnant lieu à des configurations d'équilibre formées d'amas très grands. Ces amas peuvent même parfois atteindre des tailles macroscopiques, c'est-à-dire que leur masse est du même ordre de grandeur que le nombre de sites N du réseau.

## ii) Estimation théorique du seuil de coagulation

Le principe du calcul est le même que celui développé précédemment (cf. V-2-a-ii) mais la présence des interactions stériques modifie les probabilités  $P(0 \rightarrow +1/m)$ . En effet, la transition d'un spin 0 vers un état +1 implique maintenant que ses premiers voisins ne soient pas des spins -1. Les probabilités (14) à (18) s'en trouvent simplifiées et deviennent :

$$P(0 \rightarrow +1/0) = P^4(0/+1) \quad (23)$$

$$P(0 \rightarrow +1/1) = 4 P(+1/+1) P^3(0/+1) \quad (24)$$

$$P(0 \rightarrow +1/2) = 6 P^2(+1/+1) P^2(0/+1) \quad (25)$$

$$P(0 \rightarrow +1/3) = 4 P^3(+1/+1) P(0/+1) \quad (26)$$

$$P(0 \rightarrow +1/4) = P^4(+1/+1) \quad (27)$$

$P(\sigma/+1)$  représente la probabilité qu'un spin donné soit dans l'état  $\sigma$  sachant que l'un de ses voisins est un spin +1. Les corrélations entre spins, provenant des effets stériques, rendent les probabilités  $P(0/+1)$ ,  $P(+1/+1)$  et  $P(-1/+1)$  différentes de  $q_0$ ,  $q_+$  et  $q_-$  ; et l'on a les relations suivantes :

$$P(-1/+1) = 0 \quad (\text{gêne stérique}) \quad (28)$$

$$P(0/+1) + P(+1/+1) = 1$$

Pour déterminer les probabilités conditionnelles  $P(0/+1)$  et  $P(+1/+1)$  au seuil de coagulation, il nous faut à nouveau résoudre l'équation (20) pour les nouvelles probabilités  $P(0 \rightarrow +1/m)$  ((23) à (27)). L'équation résultante est la même que l'équation (21) :

$$2P^4(+1/+1) - 4P^3(+1/+1) + 4P(+1/+1) = 1 \quad (29)$$

La résolution numérique fournit alors la valeur de  $P(+1/+1)$  au démarrage de la coagulation.

$$P(+1/+1) = 0.26639 \quad (30)$$

Nous ne connaissons pas les relations qui lient  $P(+1/+1)$  et  $P(0/+1)$  aux quantités  $q_+$  et  $q_0$ . Pour estimer  $q_{\text{coag}}$ , il nous faut alors faire l'approximation suivante :

$$\begin{aligned} P(+1/+1) &= \frac{q_+}{q_0 + q_+} \\ P(0/+1) &= \frac{q_0}{q_0 + q_+} \end{aligned} \quad (31)$$

Ces expressions de  $P(+1/+1)$  et  $P(0/+1)$  vérifient les équations (28), mais la valeur de  $P(+1/+1)$  est surestimée puisqu'elle ne prend pas en considération la possibilité pour les trois autres voisins (inconnus), d'être des spins -1. Cette approximation est illustrée sur la figure V-10.

En utilisant les équations (28) et (31) ainsi que la valeur numérique de  $P(+1/+1)$  (30), on peut cependant déterminer une borne supérieure de la valeur réelle de  $q_{\text{coag}}$  :

$$\boxed{q_{\text{coag}} = 2q_+ \leq 42 \%} \quad (32)$$

Cette valeur est à comparer au 34 % que l'on peut estimer à partir des simulations numériques (figures V-6 et V-7).

Nos estimations théoriques de  $q_{\text{coag}}$  en absence et en présence d'interactions stériques prouvent que celles-ci abaissent le seuil de coagulation. Mais, dans les deux cas, on peut affirmer que le processus de coagulation se déclenche pour une valeur critique de la probabilité conditionnelle  $P(+1/+1)$  donnée par l'expression (30). En l'absence d'interaction stérique, il est clair que  $P(+1/+1) = q_+$ .

Le critère marquant le début de la coagulation est donc la probabilité  $P(+1/+1)$  qu'un premier voisin d'un spin +1 soit lui-même un spin +1.

### V-3 CROISSANCE DES DOMAINES : REGIME INITIAL

Le régime initial du système avec interactions stériques débute, par définition, après 5 ou 6 mcs lorsque dans les mêmes conditions le système sans interaction stérique a atteint son équilibre (cf. paragraphe V-2). Au cours de cette étape, les grandeurs suivies ( $q(t)$ ,  $n(t)$ ,  $\langle M(t) \rangle$ ) évoluent toujours vers leurs valeurs d'équilibre. Cette évolution prolongée est une conséquence directe des interactions stériques.

#### a) Evolution de la masse moyenne des amas $\langle M(t) \rangle$ :

Les figures V-11-a et V-11-b représentent l'évolution de la masse moyenne des amas pour des activités inverses  $\lambda = 0.5$  et  $\lambda = 0.3$  sur une période de 10 000 mcs et pour des réseaux de  $N = 80^2$  sites.

Tracée dans un diagramme Log-Log, on remarque que l'évolution temporelle de cette quantité ( $\langle M(t) \rangle$ ) s'apparente à une loi de puissance sur une certaine période de temps :

$$\langle M(t) \rangle \sim t^n \quad (33)$$

Ce comportement s'amorce déjà dans les tous premiers temps de la transformation (à  $t \equiv 1$  mcs), et perdure pendant un temps qui est d'autant plus long que la température (c'est-à-dire  $\lambda$ ) est basse. Pour  $\lambda = 0.5$ , on peut l'observer jusqu'à 60 mcs, alors que pour  $\lambda = 0.3$  on l'observe jusqu'à 600 mcs. Après quoi, l'évolution de  $\langle M(t) \rangle$  ralentit, marquant la fin du régime initial et le début d'un régime final qui fait l'objet du paragraphe V-4.

L'exposant qui intervient dans la loi de puissance (33) est de l'ordre de 1/2 ( $n(\lambda=0.5) = 0.47$ ,  $n(\lambda=0.3) = 0.49$ ). Il semble que pour les activités inverses  $\lambda$  inférieures à 0.5 la valeur de  $n$  soit très proche de 1/2. Par contre, des simulations réalisées pour des activités inverses  $\lambda$  supérieures à 0.5 fournissent des exposants aussi faibles que 0.4. Cependant, le nombre de mcs sur lequel la loi (33) est vérifiée devient alors très faible (entre 5 et 10 mcs) et il est difficile d'estimer la valeur de  $n$ .

Si l'on suppose que la taille caractéristique moyenne  $\langle L(t) \rangle$  des amas est directement liée à leur masse moyenne  $\langle M(t) \rangle$  par :

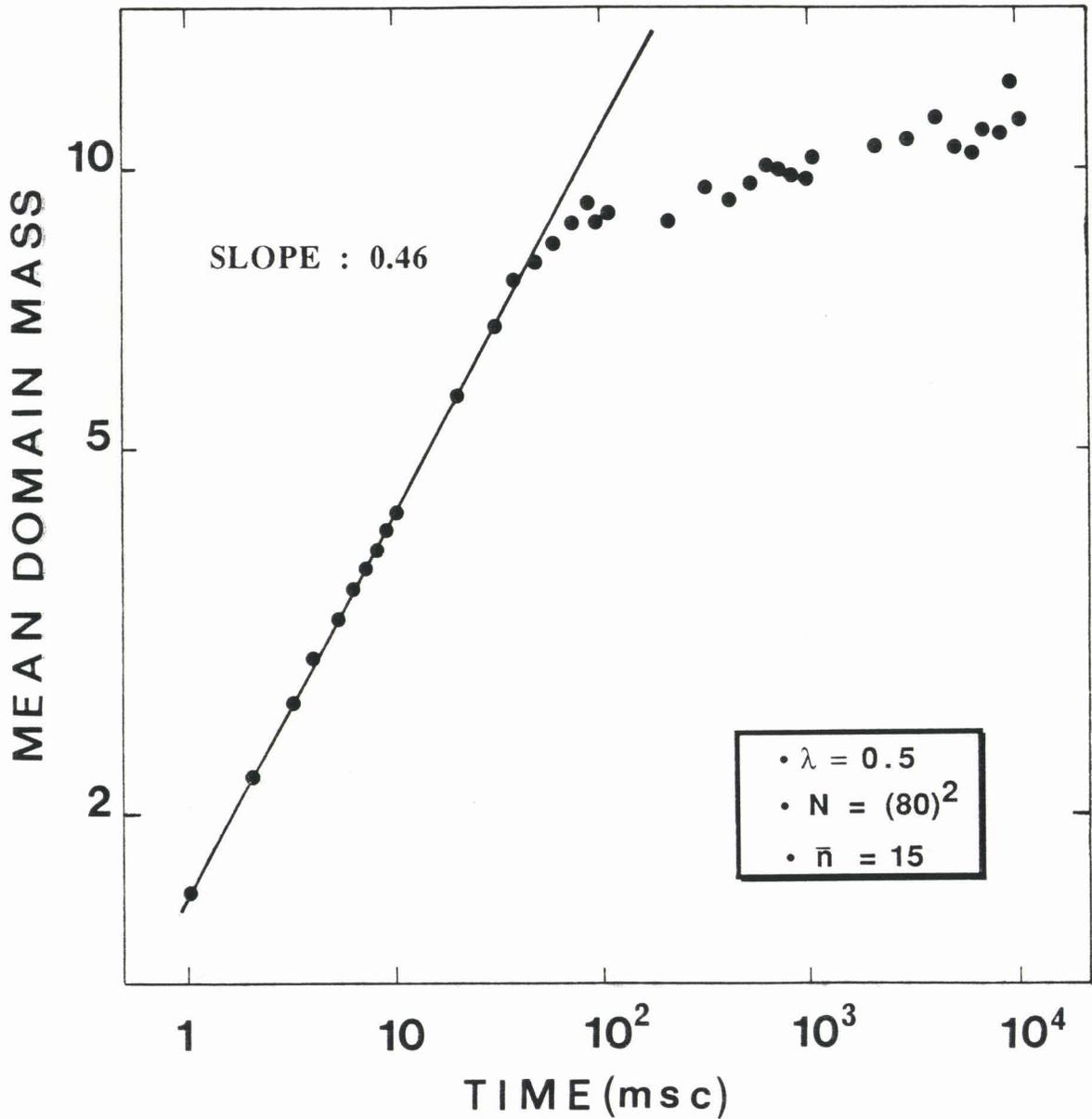


Figure V-11-a : Evolution temporelle de la masse moyenne des domaines pour une activite inverse  $\lambda = 0.5$  et un systeme de  $N = 80^2$  spins. Les resultats sont moyennes sur  $\bar{n} = 15$  simulations independantes.

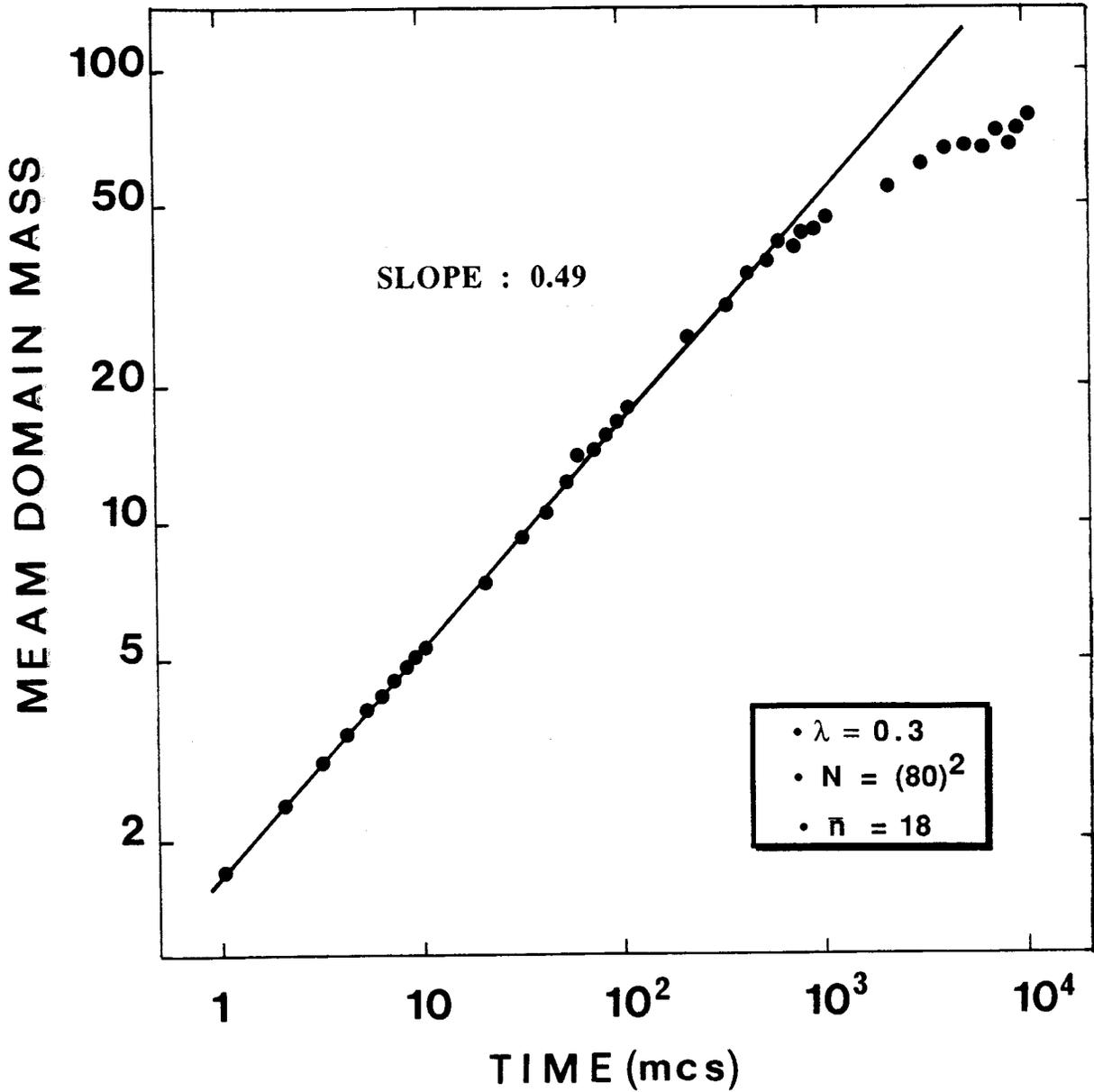


Figure V-11-b : Evolution temporelle de la masse moyenne des domaines pour une activité inverse  $\lambda = 0.3$  et un système de  $N = 80^2$  spins. Les résultats sont moyennés sur  $\bar{n} = 18$  simulations indépendantes.

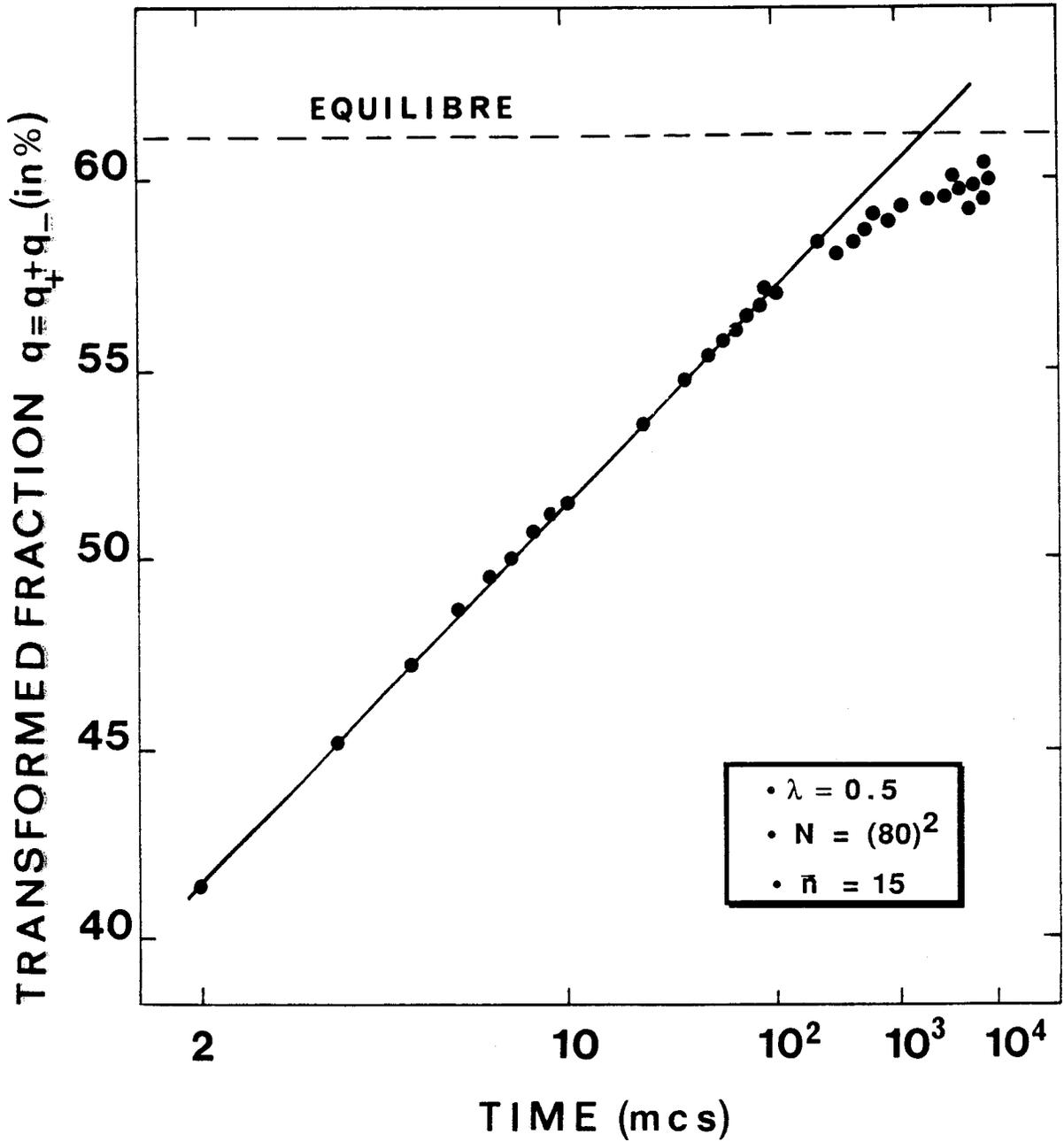


Figure V-12 : Evolution temporelle de la fraction transformée pour une activité inverse  $\lambda = 0.5$  et un système de  $N = 80^2$  spins. Les résultats sont moyennés sur  $\bar{n} = 15$  simulations indépendantes. L'évolution plus lente que  $\text{Log}(t)$  nous a conduit à utiliser une échelle de temps en  $\text{Log}(\text{Log}(t))$ . La barre horizontale ( - - - ) représente la valeur d'équilibre.

$$\langle L(t) \rangle \propto \langle M(t) \rangle^{1/2} \quad (34)$$

on obtient un exposant de croissance  $n/2 \leq 1/4$  qui peut être comparé à ceux du tableau V-1. On constate alors que cette valeur de l'exposant de croissance ( $n \leq 1/2$ ) est représentative d'une croissance inhabituellement lente pour un système non diffusif à paramètre d'ordre non conservé.

#### b) Evolution de la fraction transformée : $q(t)$

La croissance très lente des domaines est couplée à une croissance encore plus lente de la fraction transformée. Comme on peut le voir sur la figure 12, cette fraction transformée  $q(t)$  est correctement représentée par une loi très lente :

$$q(t) \sim \text{Log} (\text{Log } t) \quad (35)$$

sur un peu plus de deux décades. Bien entendu, ce nombre de décades est beaucoup trop faible pour soutenir la réalité physique d'une telle loi temporelle. Néanmoins, elle est suffisante pour affirmer que la fraction transformée évolue nettement plus lentement que le logarithme du temps.

#### V-4 CROISSANCE DES DOMAINES : REGIME FINAL

Le régime final débute lorsque les évolutions des différentes quantités ( $q(t)$ ,  $\langle M(t) \rangle$ ) deviennent plus faibles que celles en vigueur dans le régime initial.

#### a) Evolution de la masse moyenne des amas : $\langle M(t) \rangle$

I : C'est sur l'évolution temporelle de la masse moyenne des amas que le passage du régime initial au régime final est le plus marqué (figures V-11-a,b).

Bien que ralentie, la croissance des domaines persiste après 10 000 mcs indiquant que cette étape finale se prolonge au-delà de cette limite. On peut également remarquer qu'à la fin des simulations, la valeur de la masse moyenne des amas est très dépendante de  $\lambda$ . Les valeurs obtenues après 10 000 mcs, pour  $\lambda = 0.5$  et  $\lambda = 0.3$ , diffèrent pratiquement d'un ordre de grandeur.

II : On pourrait penser que le ralentissement de l'évolution qui caractérise le régime final, soit un effet de la taille finie du système.

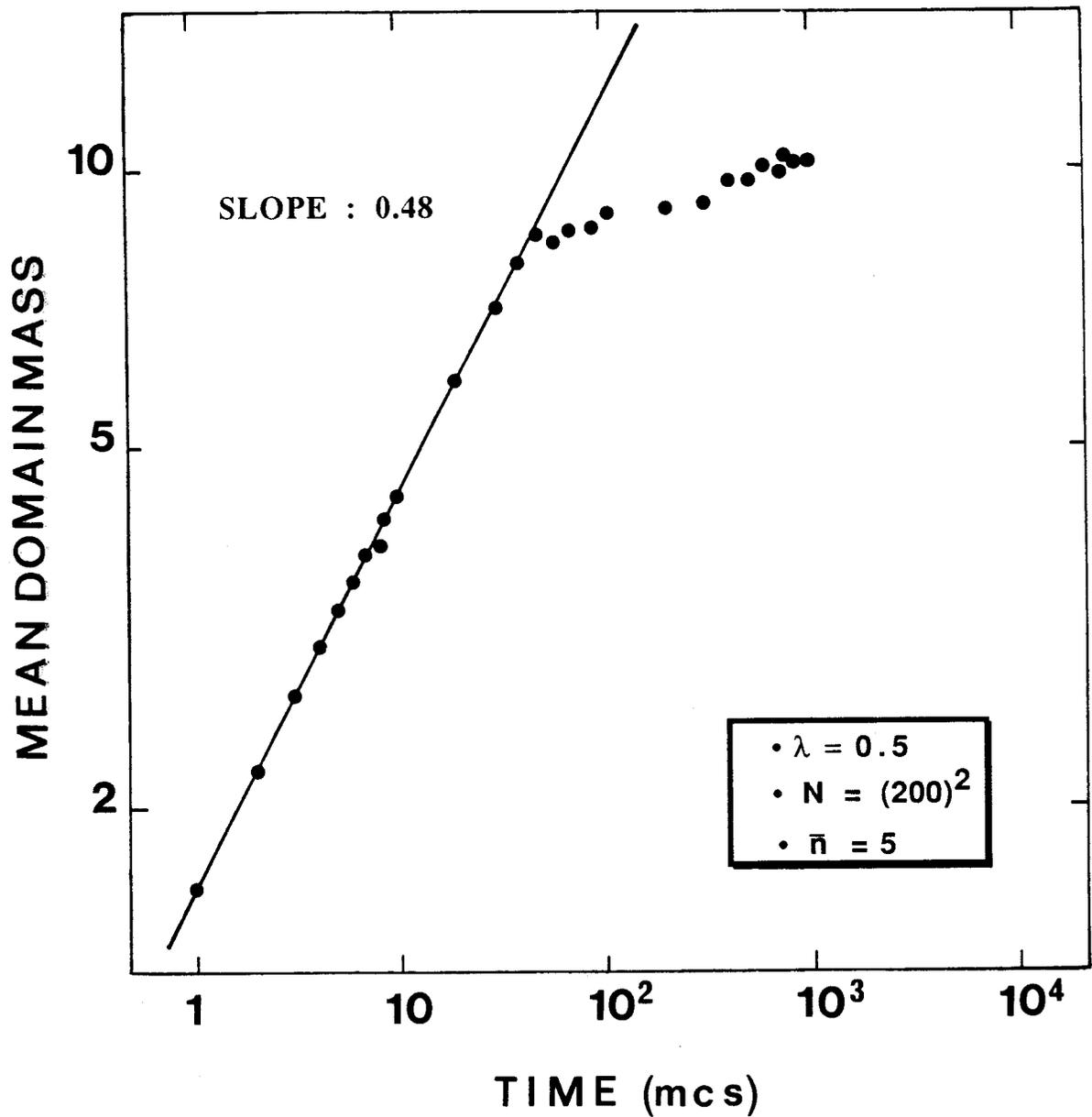


Figure V-13-a : Evolution temporelle de la masse moyenne des domaines pour une activité inverse  $\lambda = 0.5$  et un système de  $N = 200^2$  spins. Les résultats sont moyennés sur  $\bar{n} = 5$  simulations indépendantes.

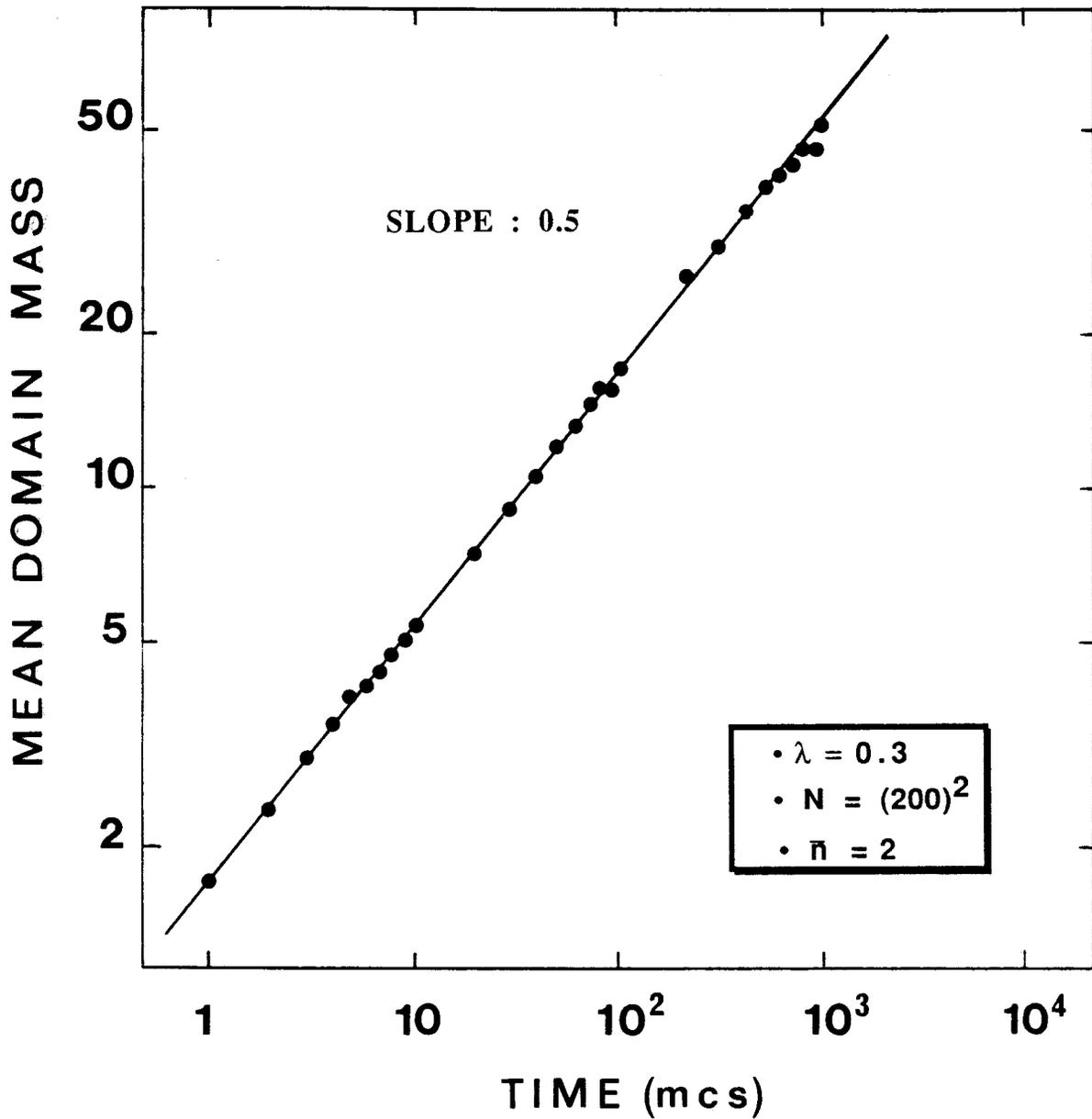


Figure V-13-b : Evolution temporelle de la masse moyenne des domaines pour une activité inverse  $\lambda = 0.3$  et un système de  $N = 200^2$  spins. Les résultats sont moyennés sur  $\bar{n} = 2$  simulations indépendantes.

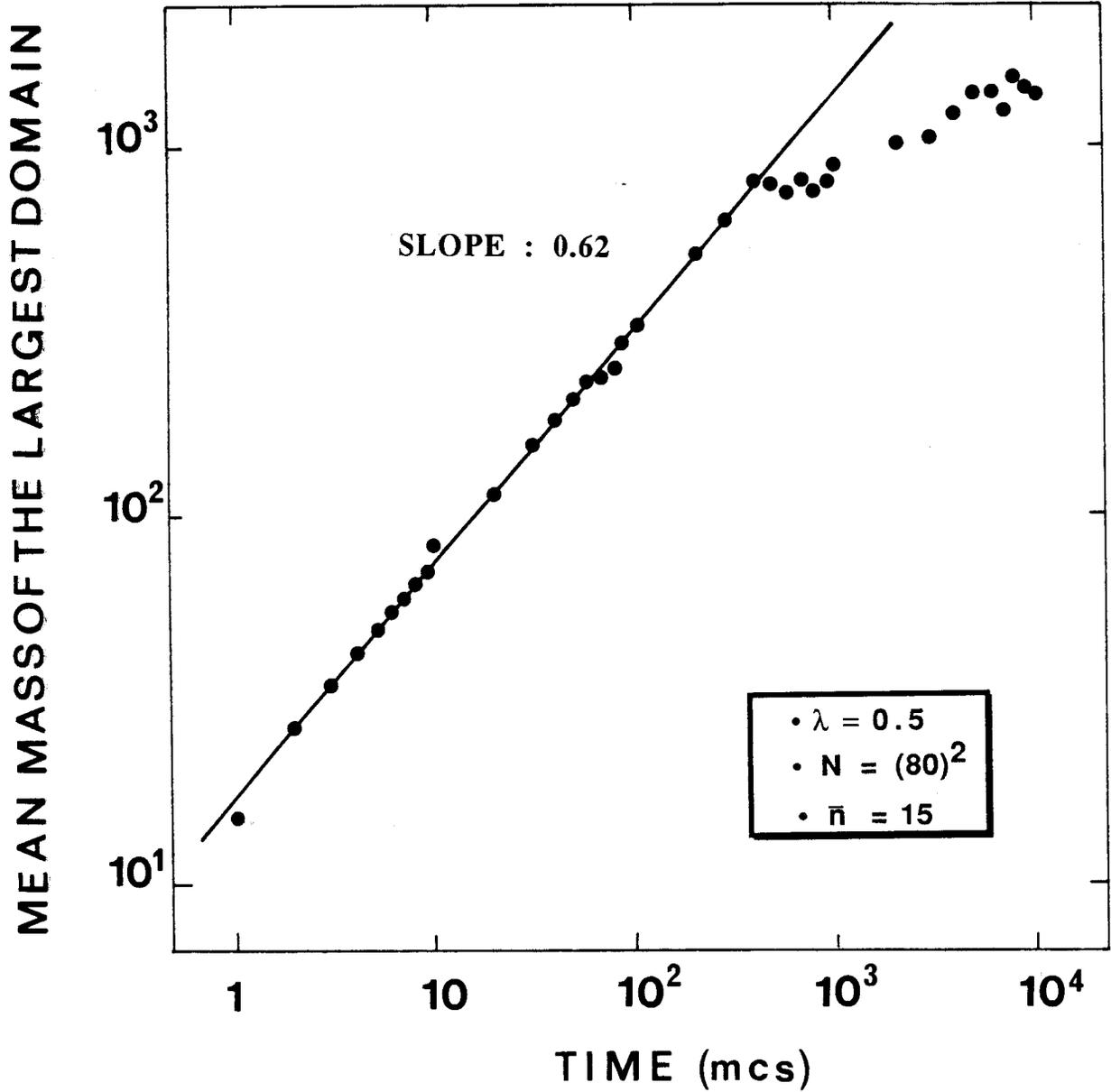


Figure V-14-a : Evolution temporelle de la masse de l'amas le plus grand pour une activité inverse  $\lambda = 0.5$  et un système de  $N = 80^2$  spins. Les résultats sont moyennés sur  $\bar{n} = 15$  simulations indépendantes.

MEAN DOMAIN MASS WITHOUT THE LARGEST

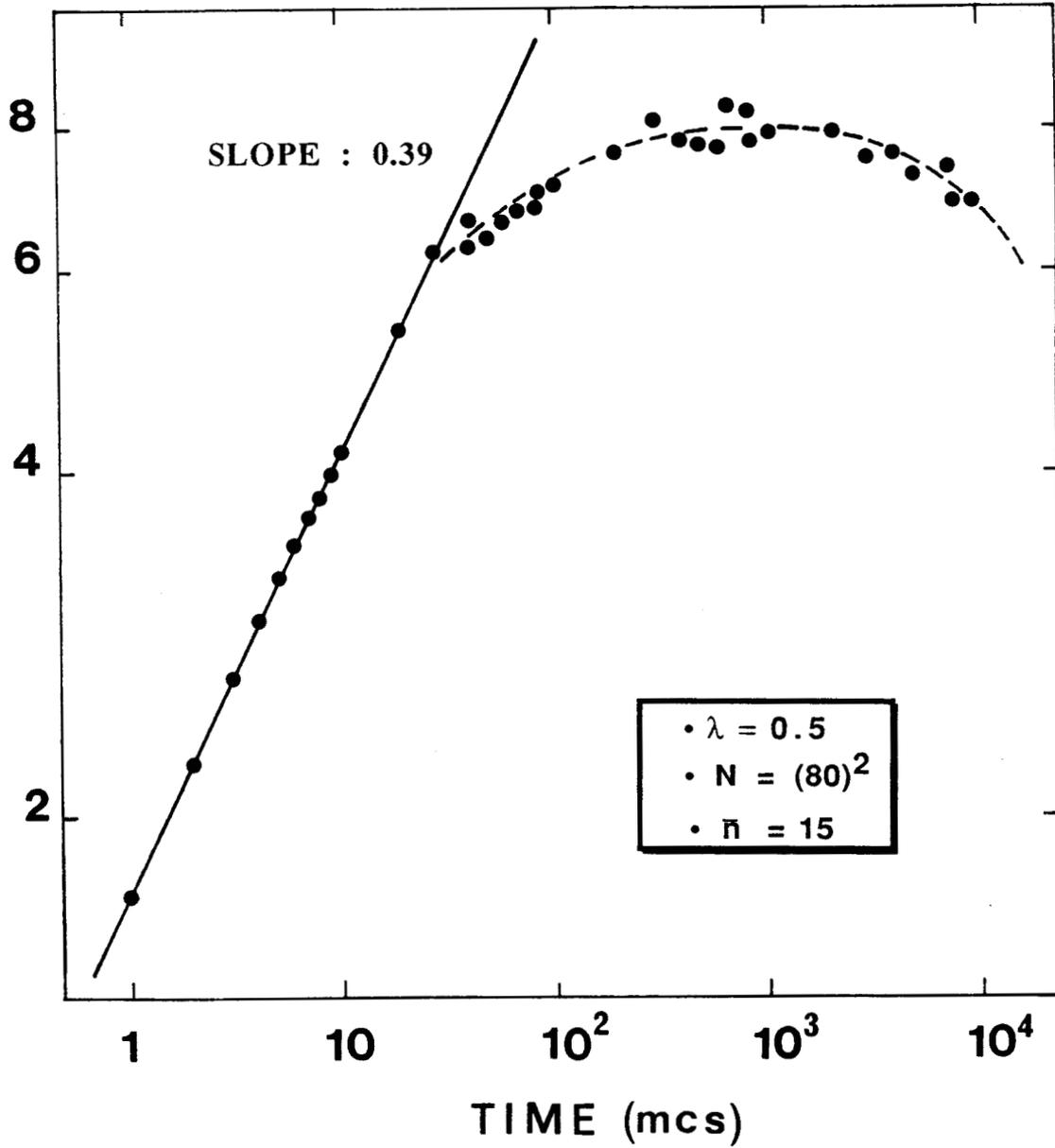


Figure V-14-b : Evolution temporelle des amas privés du plus grand pour une activité inverse  $\lambda = 0.5$  et un système de  $N = 80^2$  spins. Les résultats sont moyennés sur  $\bar{n} = 15$  simulations indépendantes.

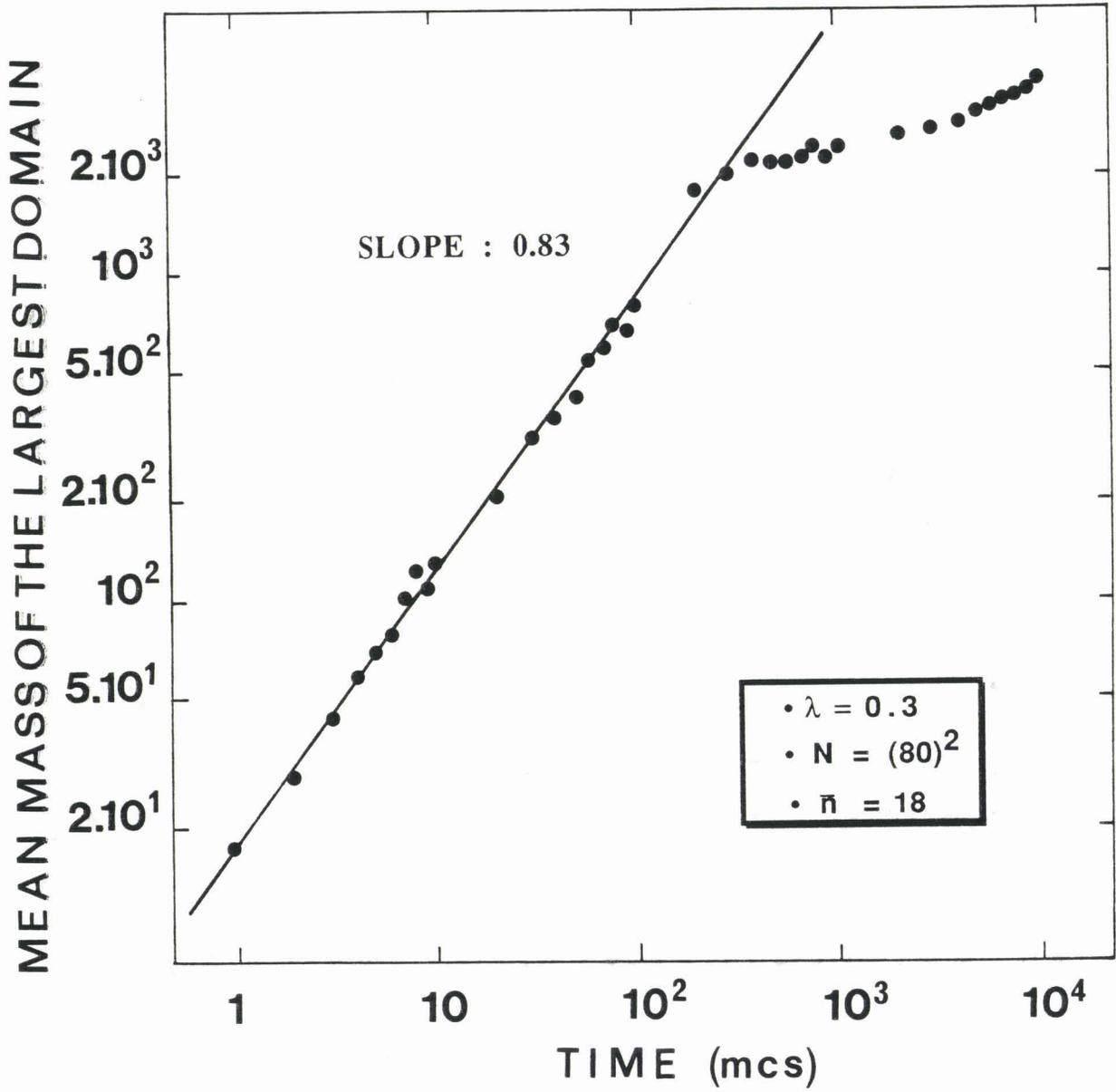


Figure V-14-c : Evolution temporelle de la masse de l'amas le plus grand pour une activité inverse  $\lambda = 0.3$  et un système de  $N = 80^2$  spins. Les résultats sont moyennés sur  $\bar{n} = 18$  simulations indépendantes.

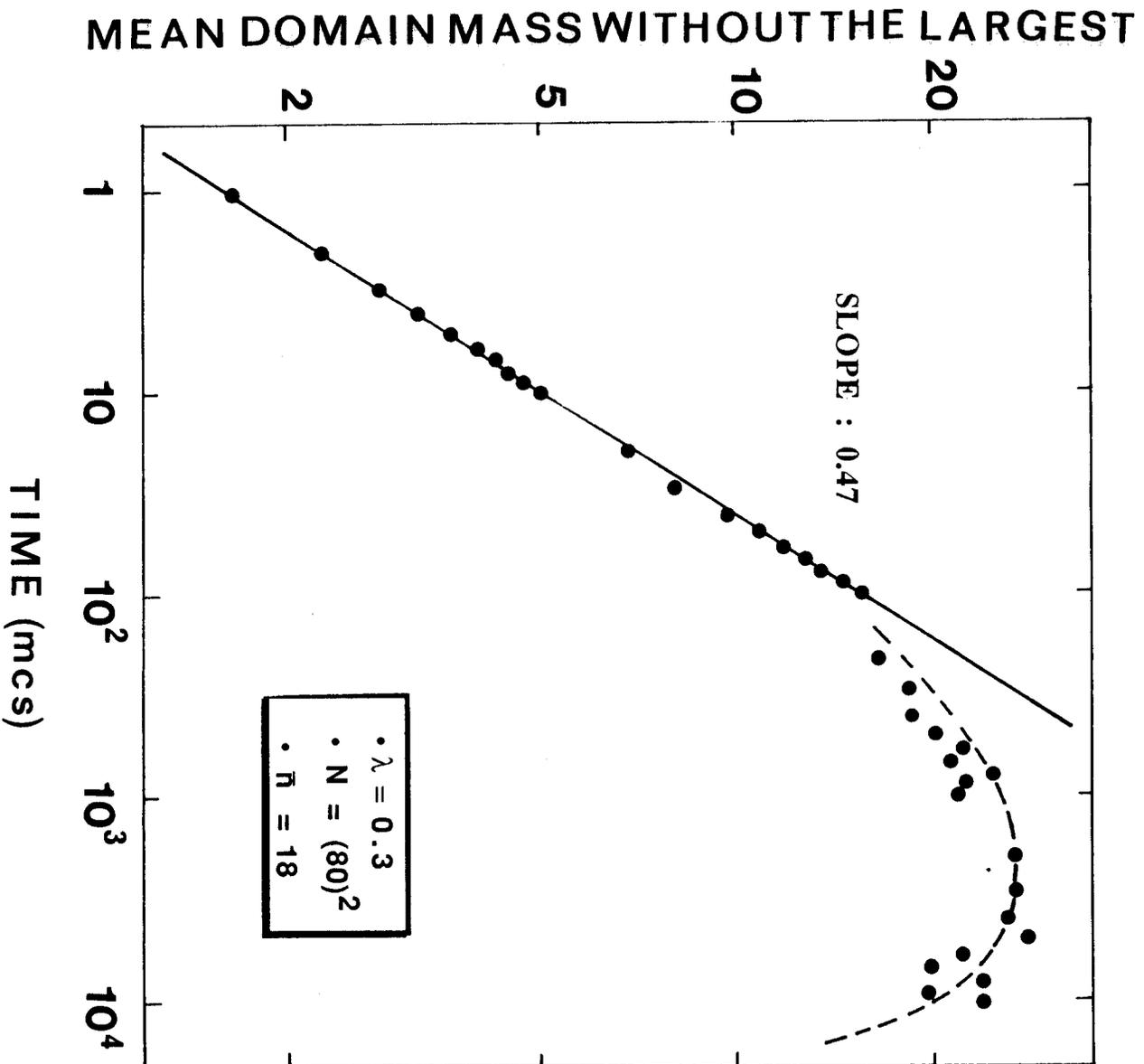


Figure V-14-d : Evolution temporelle des amas privés du plus grand pour une activité inverse  $\lambda = 0.3$  et un système de  $N = 80^2$  spins. Les résultats sont moyennés sur  $\bar{n} = 18$  simulations indépendantes.

En effet, dans un système infini, on peut imaginer que la masse moyenne des amas puisse croître indéfiniment. Dans un système fini, ce comportement est bien sûr impossible, et un effet de saturation doit nécessairement se produire pour une valeur suffisamment grande de la masse moyenne des amas.

iii : En fait, des simulations utilisant des réseaux de plus grandes dimensions :  $N = 200^2$  sites (figures V13-a,b) fournissent des résultats tout à fait analogues à ceux des figures V-11-a,b.

En raison des temps de calcul très longs que requièrent ces systèmes très grands, nous nous sommes limités à des simulations d'une durée de 1 000 mcs. Il est donc difficile d'évaluer l'influence de la taille du réseau sur le phénomène de ralentissement pour l'activité inverse  $\lambda = 0.3$ , puisque celui-ci se produit vers 1 000 mcs (figure V-13-b).

Par contre, pour  $\lambda = 0.5$  (figure V-13-a), il est clair que pour les deux tailles de réseaux ( $N = 80^2$  et  $N = 200^2$ ) on observe un même phénomène de ralentissement au même instant de la simulation ( $t \cong 60$  mcs). Il semble donc que le régime final des simulations ne soit pas associé à un effet de taille finie, et que l'évolution du système ralentit bien avant que l'équilibre ne soit atteint.

iv : Ce phénomène se produit lorsque les plus grands domaines présents dans le système ne peuvent plus progresser par absorption de domaines plus petits stériquement compatibles avec eux. L'évolution est alors gouvernée par le plus grand domaine qui grossit au détriment des autres par un déplacement très lent de son interface.

Les figures V-14- a,b,c,d illustrent parfaitement ce comportement pour les 2 valeurs de l'activité  $\lambda = 0.5$  et  $\lambda = 0.3$ . Elles représentent les évolutions temporelles de :

- la masse de l'amas le plus grand (V-14-a,c)
- la masse moyenne des amas privés du plus grand (V-14-b,d).

On constate que la masse de l'amas le plus grand augmente au cours du régime final, alors que la masse moyenne des autres amas passe par un maximum, puis chute. Cela prouve donc bien que dans l'étape finale, l'amas le plus grand progresse au détriment des autres.

### **b) Evolution de la quantité transformée : $q(t)$**

Au cours de l'étape finale, on note également un ralentissement de la fraction transformée (figure V-12). Sa valeur d'équilibre, déduite des simulations à densité constante (cf. paragraphe IV et annexe II), confirme que le système est encore loin de son état d'équilibre après 10 000 mcs.

Puisqu'un seul amas (le plus grand) gouverne irrémédiablement l'évolution du système en fin de simulation, les contributions  $q_+(t)$  et  $q_-(t)$  à la fraction transformée totale  $q(t)$  doivent nécessairement être disproportionnées. Cet aspect de l'évolution du système est développé au paragraphe suivant.

## **V-5 BIFURCATION DEPENDANT DU TEMPS**

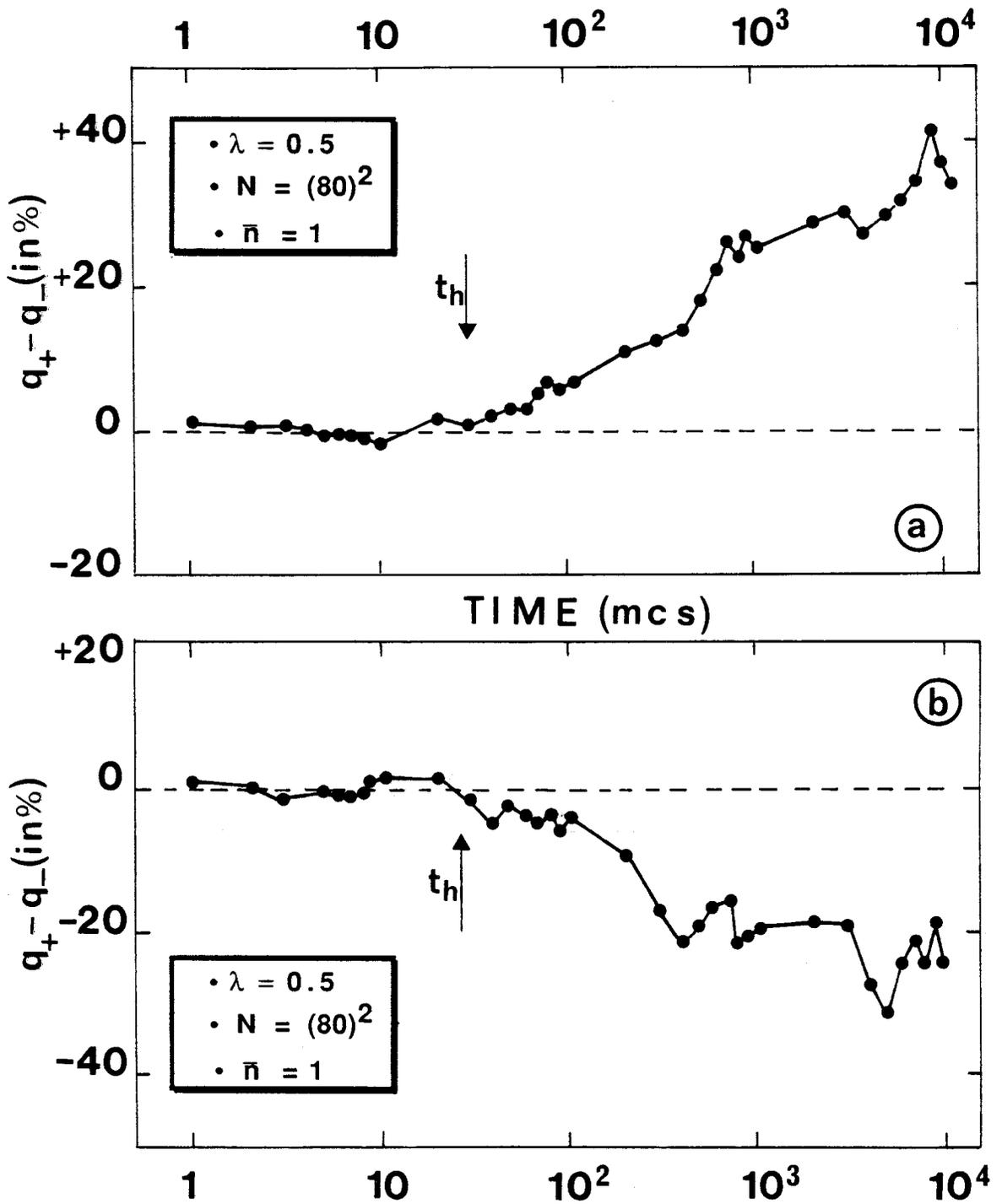
### **a) Evolution temporelle de la dissymétrie effective : $q_+(t) - q_-(t)$**

Malgré la dégénérescence des états +1 et -1 nous avons remarqué au cours des simulations l'apparition systématique d'une dissymétrie entre ces deux états. Nous avons donc étudié dans un premier temps, l'évolution temporelle de la dissymétrie effective :  $q_+(t) - q_-(t)$ , représentant la disproportion des spins +1 et -1.

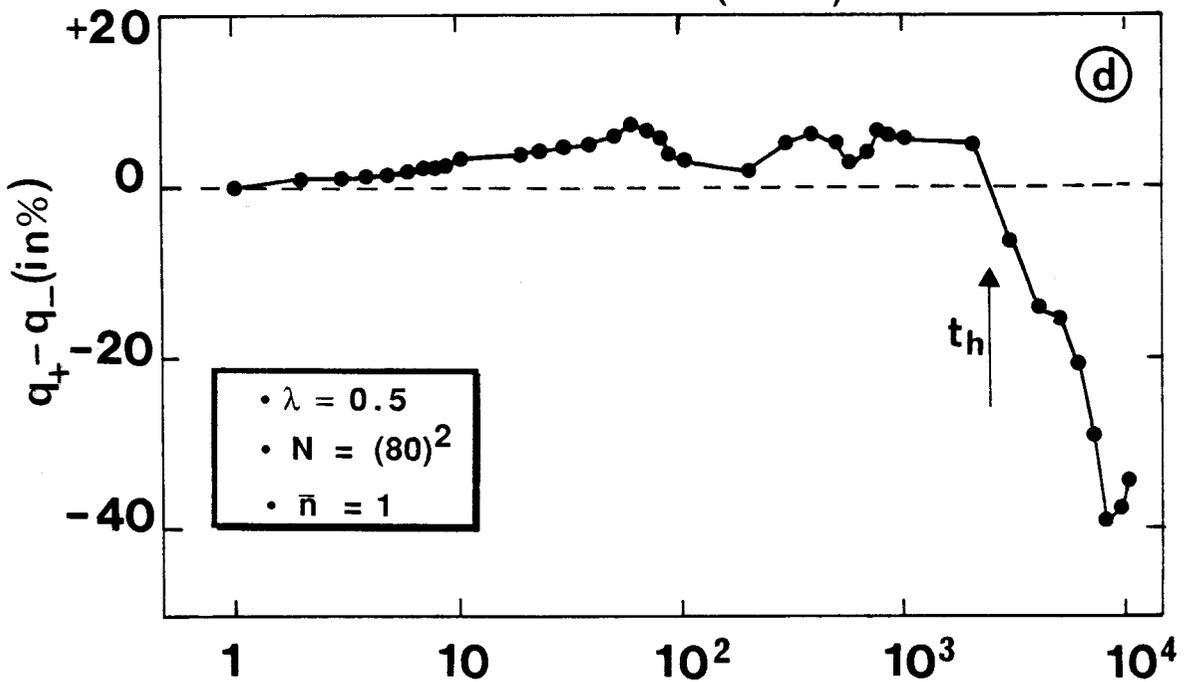
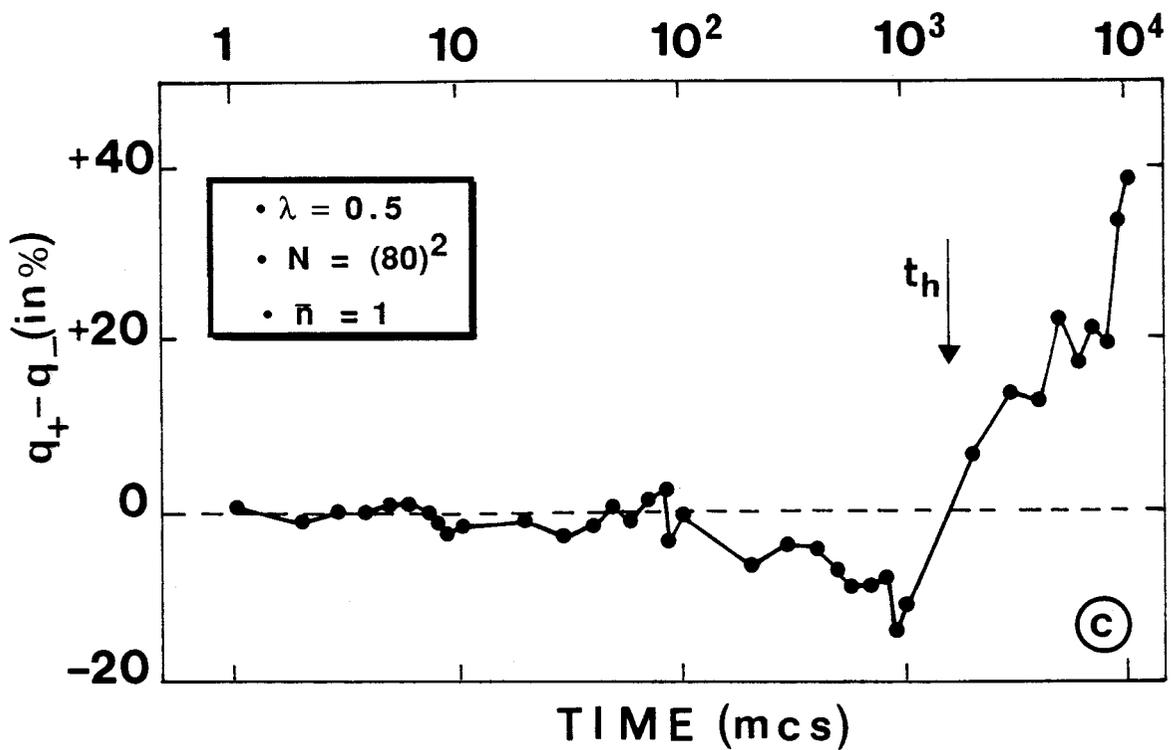
Nous avons réalisé huit simulations distinctes de l'évolution dynamique du système, pour un réseau de  $N = 80^2$  sites et une activité inverse  $\lambda = 0.5$ . Pour quatre de ces huit simulations, l'évolution de la dissymétrie effective  $q_+(t) - q_-(t)$  est présentée sur les figures V-15-a,b,c,d.

Sur chacune des ces quatre courbes on constate qu'après une période d'hésitation, le système bascule inévitablement vers une configuration où l'un des deux états (+1 ou -1) est très largement prédominant.

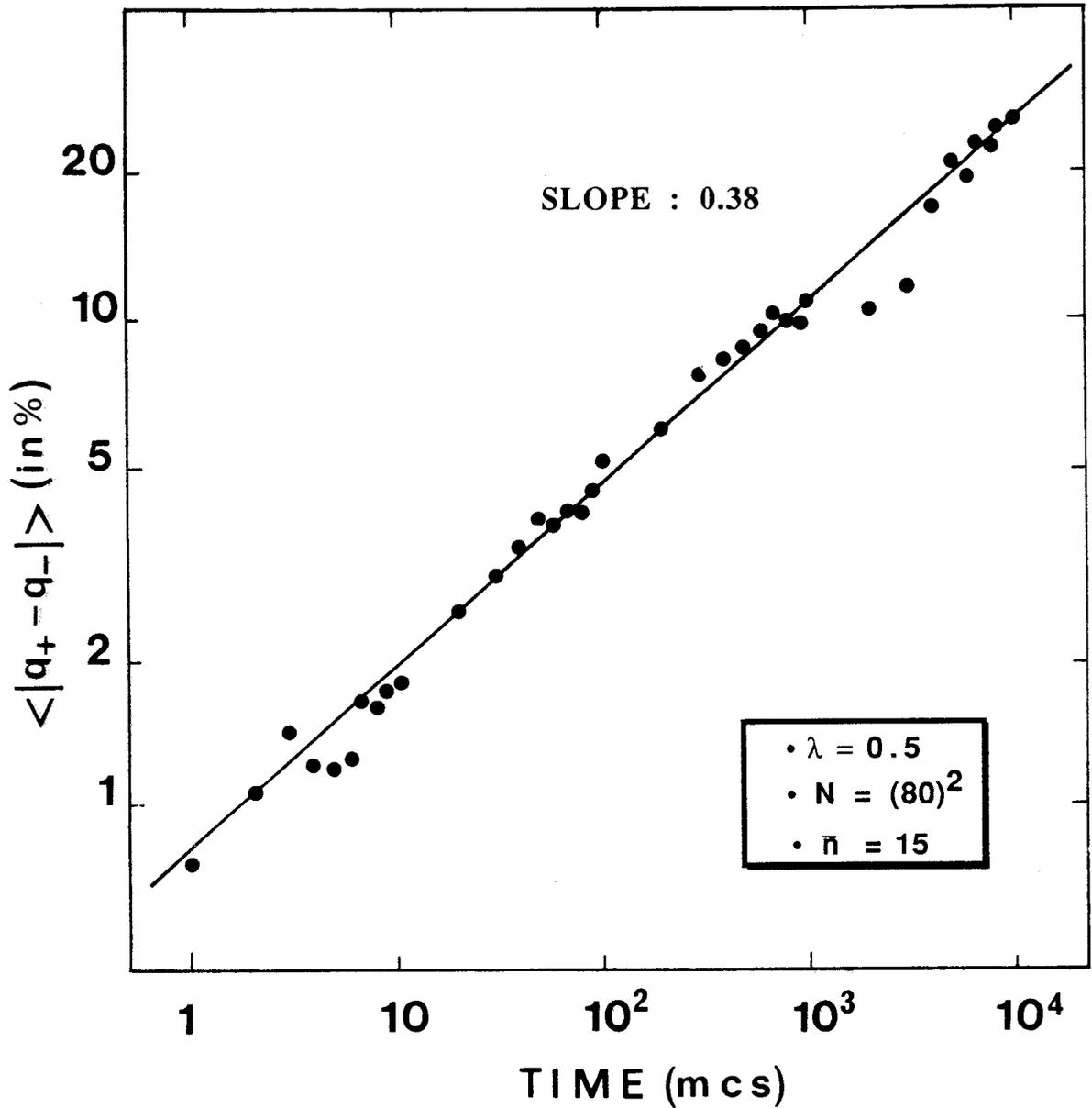
Par définition, cette période d'hésitation (notée  $t_h$  par la suite) débute immédiatement après la trempe ( $t = 0$  mcs) et se termine lorsque la courbe  $q_+(t) - q_-(t)$  coupe l'axe des temps pour la dernière fois. Cette période d'hésitation est très variable d'une simulation à l'autre. De ce point de vue, les figures V-15-a,b d'une part, et les figures V-15-c,d d'autre part, représentent les situations les plus extrêmes obtenues pour l'ensemble des huit simulations. Ainsi, les deux premières courbes montrent un temps d'hésitation d'environ 30 mcs, et les trois dernières un temps d'hésitation d'environ 2 000 mcs.



Figures V-15-a,b,c,d : Quatre simulations individuelles décrivant l'évolution temporelle de la dissymétrie effective  $q_+ - q_-$  pour l'activité inverse  $\lambda = 0.5$ . On remarque qu'une dissymétrie importante (20% à 40%) apparaît systématiquement à la fin des simulations ( $t = 10^4$  mcs). Cette dissymétrie favorise aléatoirement les spins +1 ou les spins -1.



Figures V-15-a,b,c,d : Quatre simulations individuelles décrivant l'évolution temporelle de la dissymétrie effective  $q_+ - q_-$  pour l'activité inverse  $\lambda = 0.5$ . On remarque qu'une dissymétrie importante (20% à 40%) apparaît systématiquement à la fin des simulations ( $t=10^4$  mcs). Cette dissymétrie favorise aléatoirement les spins +1 ou les spins -1.



**Figure V-16** : Evolution temporelle de la dissymétrie absolue  $|q_+ - q_-|$  pour une activité inverse  $\lambda = 0.5$  et un système de  $N = 80^2$  spins. Les résultats sont moyennés sur  $\bar{n} = 15$  simulations indépendantes. On y constate que cette quantité s'ajuste parfaitement sur une loi de puissance sur quatre décades.

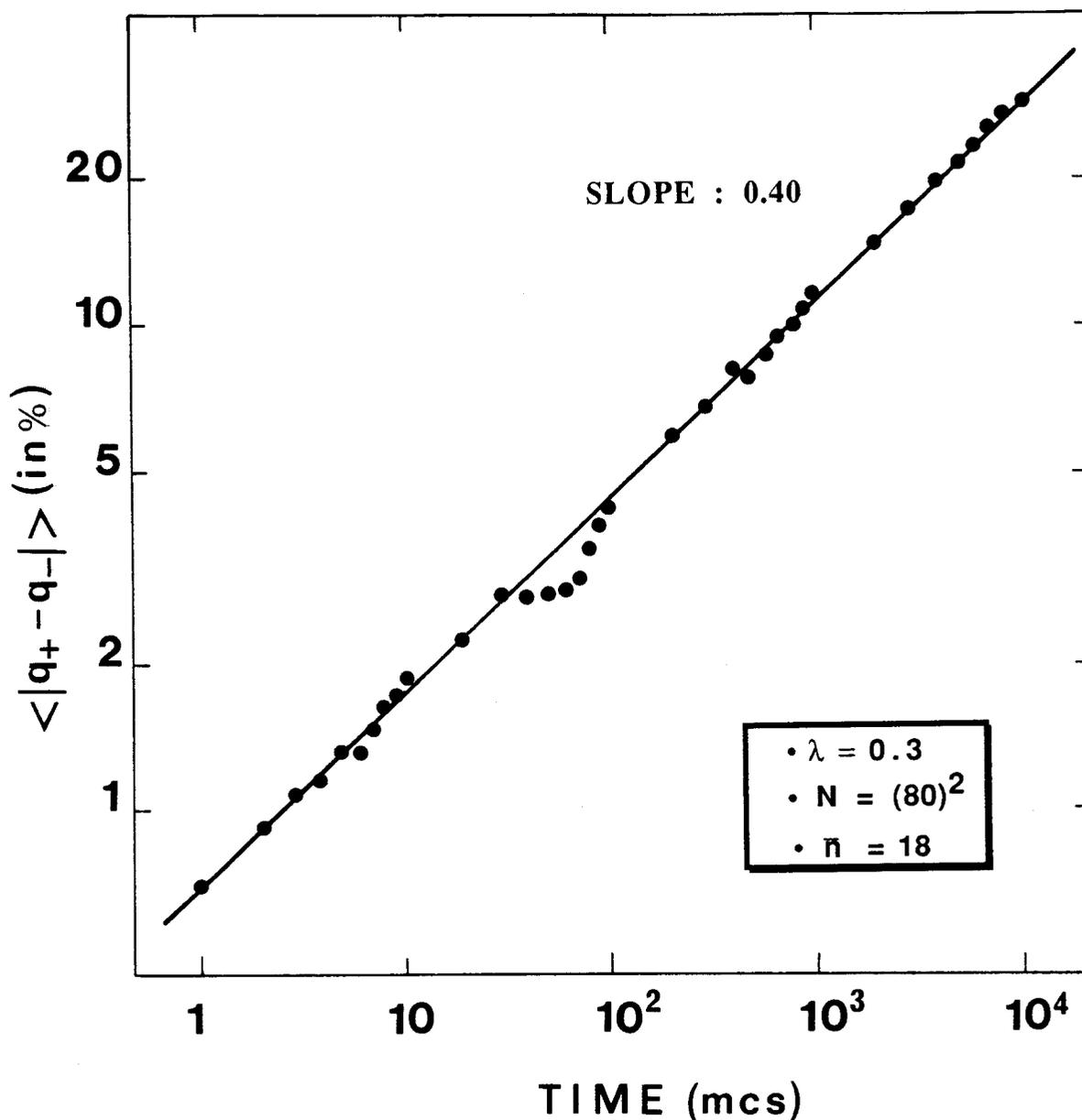


Figure V-17 : Evolution temporelle de la dissymétrie absolue  $|q_+ - q_-|$  pour une activité inverse  $\lambda = 0.3$  et un système de  $N = 80^2$  spins. Les résultats sont moyennés sur  $\bar{n} = 18$  simulations indépendantes. On y constate que cette quantité s'ajuste parfaitement sur une loi de puissance sur quatre décades.

Il est également clair sur ces quatre courbes que plus la période d'hésitation  $t_h$  est longue, plus la dissymétrie qui la suit apparaît de manière brusque et soudaine.

La dissymétrie effective en fin de simulation est elle aussi variable. Nous avons en effet noté des disproportions  $q_+ - q_-$  entre les deux espèces allant de  $\pm 20\%$  à  $\pm 40\%$  selon les simulations.

D'une simulation à l'autre, la prédominance de l'une ou l'autre des deux espèces de spins est aléatoire. Par conséquent, la différence  $q_+(t) - q_-(t)$ , moyennée sur un très grand nombre de simulations, doit être nulle à tout instant :

$$\langle q_+(t) - q_-(t) \rangle = 0 \quad \forall t \quad (36)$$

Par contre, la moyenne sur plusieurs simulations de la quantité  $|q_+(t) - q_-(t)|$ , qui intègre indifféremment les déséquilibres favorisant l'une ou l'autre des deux espèces dégénérées, semble bien adaptée pour suivre l'évolution temporelle de la dissymétrie.

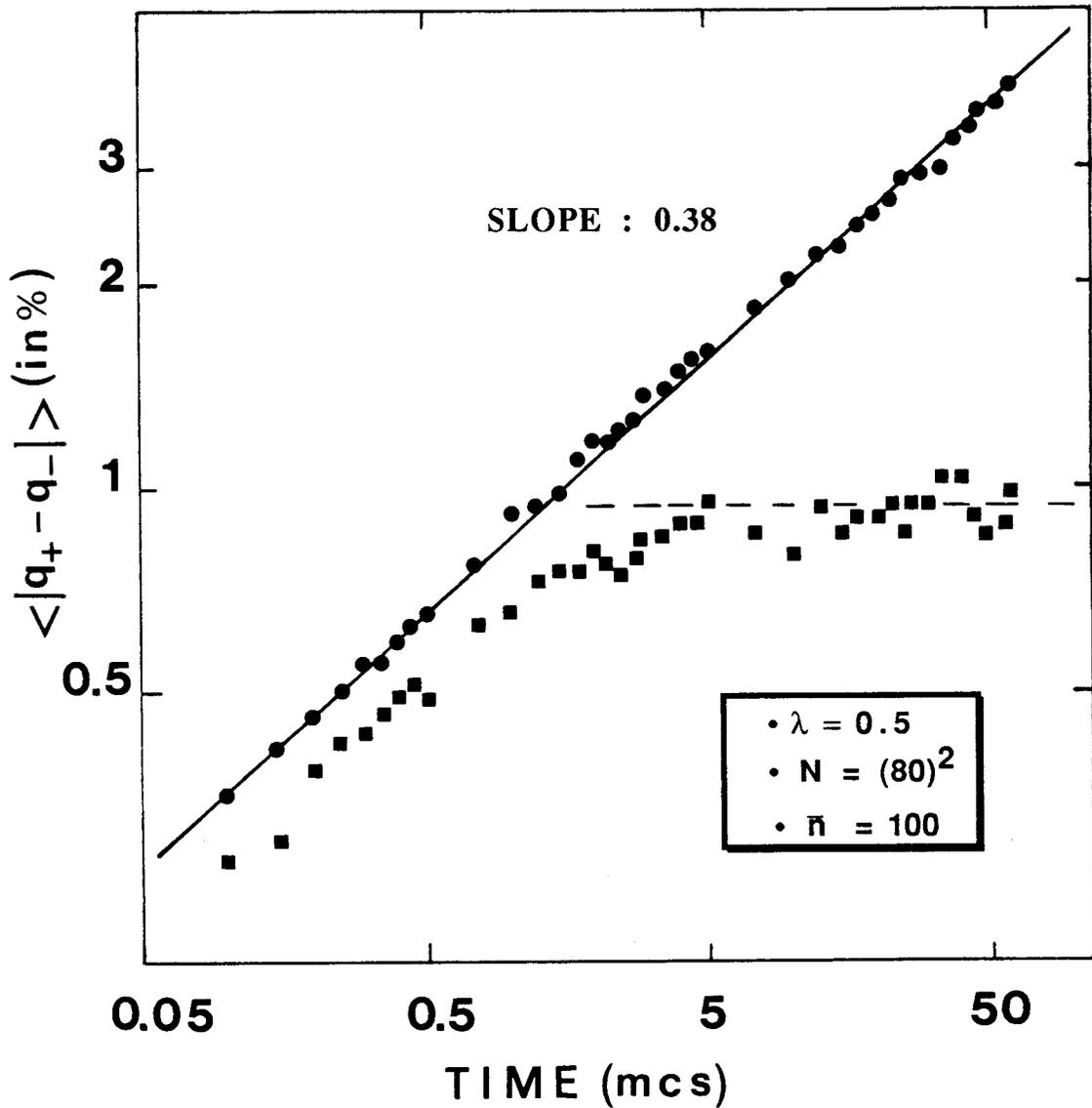
**b) Evolution temporelle de la dissymétrie absolue :  $|q_+(t) - q_-(t)|$**

L'évolution temporelle de la dissymétrie absolue :  $|q_+(t) - q_-(t)|$  moyennée sur plusieurs simulations, est représentée sur la figure V-16 pour  $\lambda = 0.5$  et sur la figure V-17 pour  $\lambda = 0.3$ . Ces deux diagrammes Log-Log montrent que cette évolution est parfaitement décrite par une loi de puissance :

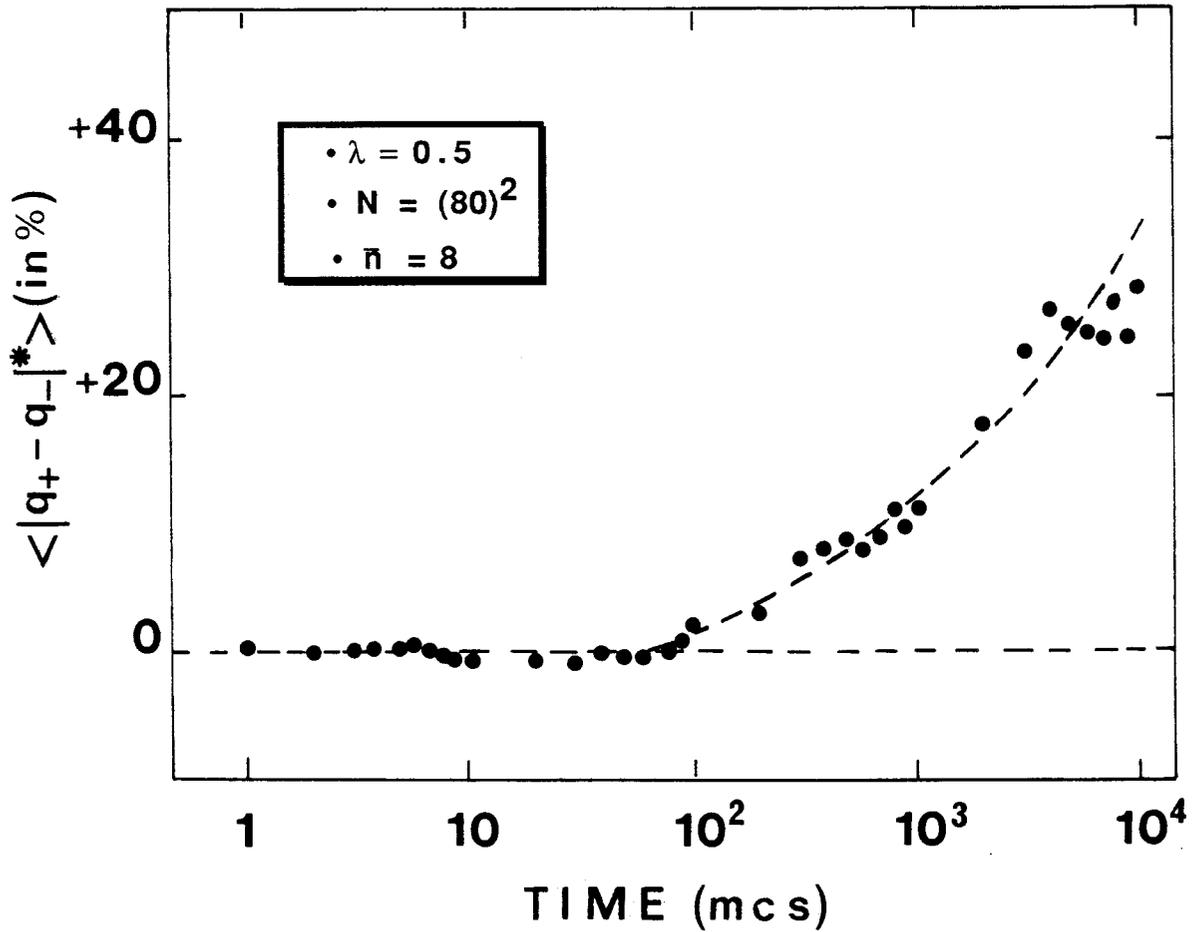
$$\langle |q_+(t) - q_-(t)| \rangle \sim t^\alpha \quad (37)$$

valable sur plus de quatre décades et dont l'exposant  $\alpha \cong 0.4$  semble être indépendant de l'activité inverse  $\lambda$ .

Il est instructif de comparer ces résultats à ceux que l'on obtient en absence d'interactions stériques. Pour cela, nous avons représenté sur la figure V-18 l'évolution temporelle de la dissymétrie absolue, en présence et en absence d'interactions stériques, au cours des tous premiers temps de la transformation et pour une activité inverse  $\lambda = 0.5$ . Compte-tenu de la taille des réseaux utilisés ( $N = 80^2$  sites) et de la petite échelle de temps étudiée (60 mcs), nous avons pu



**Figure V-18** : Comparaison de l'évolution temporelle de la dissymétrie absolue  $|q_+ - q_-|$  dans les modèles avec (●) et sans (■) interactions stériques, au cours des tous premiers temps de la transformation. Les résultats présentés correspondent à une activité inverse  $\lambda = 0.5$  et sont moyennés sur 100 simulations indépendantes. Dans le système sans interaction stérique, l'équilibre est atteint après environ 5 mcs.



**Figure V-19 :** Evolution temporelle de la dissymétrie renormalisée (cf texte), pour une activité inverse  $\lambda = 0.5$  et un système de  $N = 80^2$  spins. Les résultats sont moyennés sur  $\bar{n} = 8$  simulations indépendantes (dont celles des figures 15-a, b, c et d). Cette évolution se caractérise par un temps d'attente (d'environ 80 mcs) et peut être comparée aux bifurcations dynamiques observées expérimentalement lors du démarrage des diodes lasers [13].

moyenner les résultats sur un très grand nombre de simulations (n = 100 simulations) afin d'obtenir une bonne statistique.

Pour le système sans interactions stériques, on observe une légère dissymétrie qui est engendrée par la taille finie des systèmes étudiés. Sa valeur d'équilibre est atteinte après seulement 5 mcs et n'excède pas 1 %. Jusqu'à 5 mcs on trouve que les évolutions des systèmes avec et sans interactions stériques sont parallèles. La gêne stérique a donc pour effet de prolonger au-delà de 10 000 mcs la dissymétrie des états +1 et -1, qui en son absence, serait stationnaire après 5 mcs.

c) Evolution temporelle de la dissymétrie renormalisée :  $(q_+(t) - q_-(t))^*$

La dissymétrie renormalisée  $(q_+(t) - q_-(t))^*$  est définie par :

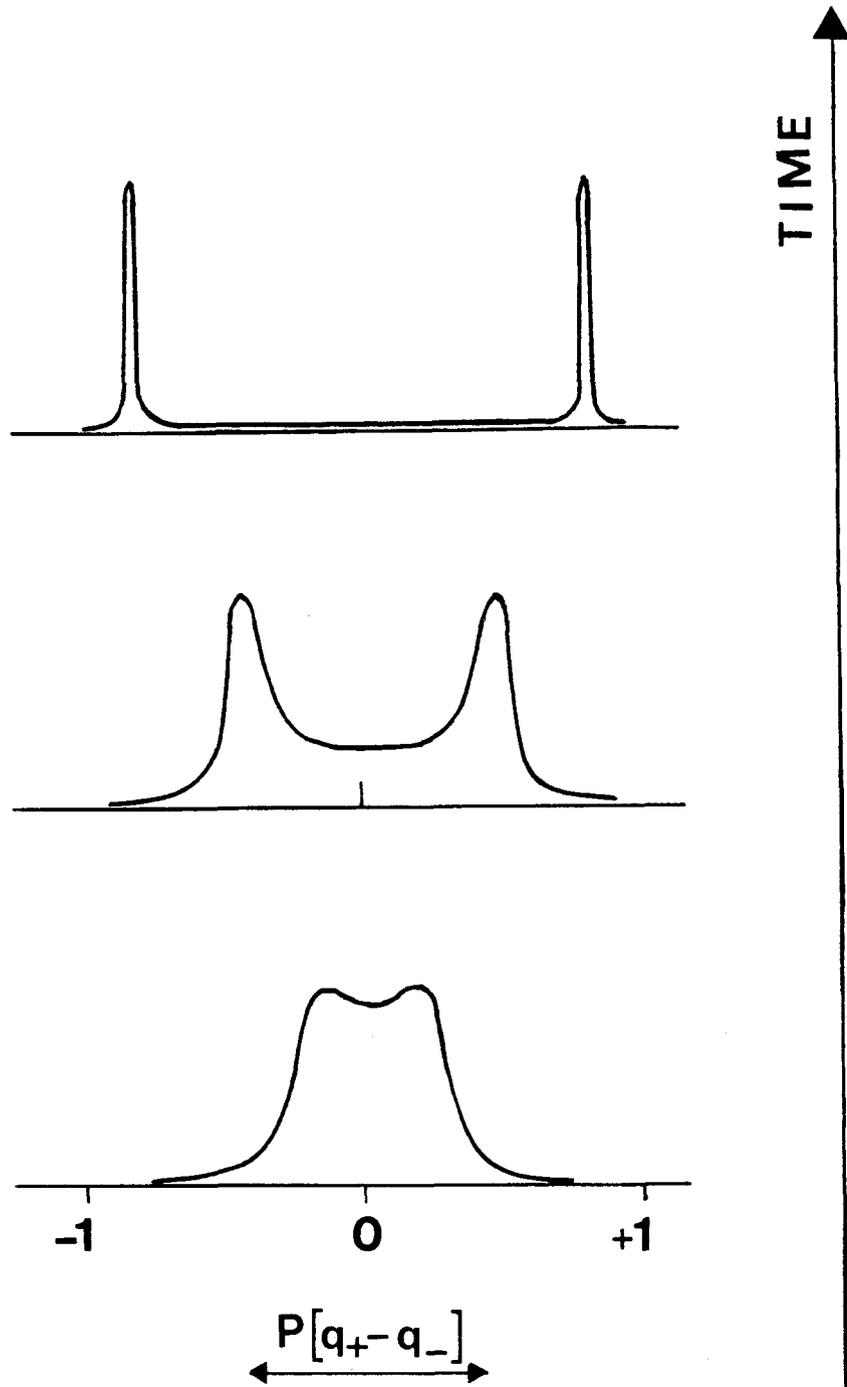
$$\begin{aligned} \bullet (q_+(t) - q_-(t))^* &= q_+(t) - q_-(t) & \text{si } q_+(t) - q_-(t) > 0 & \text{ à } t = 10^4 \text{ mcs} \\ \bullet (q_+(t) - q_-(t))^* &= q_-(t) - q_+(t) & \text{si } q_+(t) - q_-(t) < 0 & \text{ à } t = 10^4 \text{ mcs} \end{aligned} \quad (38)$$

D'un point de vue pratique, cette opération consiste à redéfinir les états +1 et -1 à la fin des simulations, de manière à ce que l'espèce dominante soit systématiquement associée à l'état ordonné +1.

Sur la figure V-19, nous présentons l'évolution temporelle de la dissymétrie renormalisée :  $(q_+(t) - q_-(t))^*$  moyennée sur les 8 simulations utilisées et décrites au paragraphe IV-5-a. Bien que la moyenne porte sur un petit nombre de simulations, on distingue parfaitement l'existence de deux régimes bien distincts.

• Le premier intervient jusqu'à 80 mcs et il se caractérise par une valeur moyenne nulle de  $(q_+(t) - q_-(t))^*$ . Ce comportement est en accord avec celui des figures V-15-a,b,c,d qui prouvent que le signe de la dissymétrie effective  $q_+(t) - q_-(t)$  varie aléatoirement pendant un temps d'hésitation  $t_h$  compris entre  $(t_h)^{\min} = 30$  mcs et  $(t_h)^{\max} = 2000$  mcs (cf paragraphe V-5-a). 80 mcs semble donc correspondre à la valeur moyenne du temps d'hésitation :  $\langle t_h \rangle \cong 80$  mcs. On a alors, au cours de cette période :

$$\langle (q_+(t) - q_-(t))^* \rangle = \langle q_+(t) - q_-(t) \rangle = 0 \quad \forall t < 80 \text{ mcs} \quad (39)$$



**Figure V-20** : Evolution temporelle schématique de la probabilité  $P(q_+-q_-)$  d'avoir une dissymétrie effective  $q_+-q_-$  [15] dans le système. Cette évolution se caractérise par la présence de deux pics symétriques dégénérés qui s'écartent l'un de l'autre. Cela traduit la difficulté croissante au cours du temps qu'éprouve le système pour passer d'un pic à l'autre (bien qu'ils soient énergiquement dégénérés).

• Le second intervient au-delà de 80 mcs et se traduit par une augmentation spontanée de  $\langle (q_+(t) - q_-(t))^* \rangle$ . D'après les figures V-15-a,b,c,d, la dissymétrie effective  $q_+(t) - q_-(t)$  ne change plus de signe au-delà de 2000 mcs (temps d'hésitation maximum). A partir de cet instant, la dissymétrie renormalisée peut donc être identifiée à la dissymétrie absolue :

$$\langle (q_+(t) - q_-(t))^* \rangle = \langle |q_+(t) - q_-(t)| \rangle \sim t^\alpha \quad (40)$$

Le domaine temporel compris entre 80 et 2000 mcs correspond aux valeurs intermédiaires du temps d'hésitation  $t_h$ . Elle traduit le passage d'une dissymétrie effective qui change constamment de signe (avant 80 mcs) à une dissymétrie effective qui ne change plus jamais de signe (après 2000 mcs).

#### d) Discussion et caractérisation d'une bifurcation dynamique

Le comportement au cours du temps de ces trois types de dissymétrie (effective, absolue et renormalisée) se conçoit aisément en considérant le schéma de la figure V-20. Sur ce schéma, nous avons représenté l'évolution temporelle de la probabilité  $P(q_+ - q_-)$  d'avoir une disproportion donnée  $q_+ - q_-$  entre spins +1 et -1.

Au début de la transformation (figure V-20-a), seules les faibles dissymétries ont une chance non négligeable d'apparaître, et le léger creux visible pour une valeur nulle de  $q_+ - q_-$  résulte uniquement d'un effet de taille finie. Pendant cette période, le système peut facilement passer d'une valeur positive à une valeur négative de  $q_+ - q_-$ . Le comportement est caractéristique de la période d'hésitation  $t_h$  comme on peut le vérifier sur les figures V-15-a,b,c,d. Les deux valeurs dégénérées les plus probables de  $q_+ - q_-$  restent donc parfaitement accessibles au système.

L'évolution temporelle de la fonction  $P(q_+ - q_-)$  (figures V-20-b,c) se caractérise par un écartement progressif des deux pics associés aux valeurs les plus probables de la dissymétrie et par un affaissement considérable des probabilités intermédiaires. Les trajectoires de l'espace des phases qui permettent de passer d'un pic à l'autre deviennent donc de plus en plus longues, et font intervenir des probabilités de plus en plus faibles. Par conséquent, à la fin de la transformation, le système n'a quasiment plus accès aux configurations ayant une énergie équivalente mais une dissymétrie opposée.

Dans notre cas, l'évolution temporelle de la dissymétrie absolue (figures V-16 et V-17) traduit le glissement progressif des deux pics dégénérés associés aux valeurs les plus probables de la dissymétrie effective  $q_+(t) - q_-(t)$  (figures V-15-a, b, c,d).

L'évolution temporelle de la dissymétrie renormalisée (figure V-19) traduit, quant à elle, la probabilité au cours du temps de passer d'un pic à l'autre. Cette probabilité est grande avant 80 mcs, puis diminue lentement pour devenir nulle à 2000 mcs.

Tout se passe donc comme si à un instant de la simulation (compris entre 80 et 2000 mcs) le système se trouve piégé dans un sous ensemble de l'espace des phases associé à l'un des deux pics de la figure V-20-c. On a donc un comportement typique de bifurcation comme décrit par P. Mandel [13].

## V-6 CONCLUSION

Cette étude par simulations numériques, d'un modèle prenant en considération la gêne stérique entre domaines dégénérés, a été menée pour tenter d'expliquer les évolutions lentes et très faiblement dépendantes du temps observées expérimentalement dans le domaine d'instabilité des composés purs ( $x = 0$  ; figure III-7-bis) et mixte ( $x = 0.25$  ; figure IV-29). Les résultats montrent clairement que les effets stériques modifient profondément le développement des amas ordonnés. En particulier :

- Ils diminuent considérablement les valeurs de la fraction transformée à l'équilibre (figure V-4)
- Ils facilitent le processus de coalescence responsable de la croissance des amas (figure V-6)
- Ils entraînent une croissance de domaines ordonnés caractérisée par des lois de puissance dont les exposants sont très inférieurs à ceux prévus par les théories actuelles [1] (figure 11-a)
- Ils induisent également un extraordinaire effet de bifurcation par lequel un des états prend le pas sur l'autre après un certain temps d'attente.

Ce dernier point est certainement le résultat le plus inattendu et mériterait une étude ultérieure plus approfondie. Une telle étude pourrait s'inspirer des phénomènes de bifurcation observés expérimentalement au démarrage des lasers [13].

De plus, la vérification expérimentale du phénomène de bifurcation peut être envisagée sur le composé mixte ( $x = 0.25$ ). En effet, si un tel comportement existait, il devrait se manifester après un certain temps, par la prédominance d'un type de domaine. Des raies équivalentes présenteraient alors des comportements différents. Les figures V-19 d'une part, et V-11-a d'autre part, montrent que la bifurcation coïncide avec le ralentissement observé au cours de l'évolution temporelle de la masse moyenne des amas. Ce parallélisme laisse penser que la "cassure" mise en évidence expérimentalement, sur la courbe  $\Gamma_{121}^{-1} = f(t)$  (figure IV-29) après dix heures de recuit d'un échantillon trempé à 158 K, pourrait être la conséquence directe d'un phénomène de bifurcation lié à la gêne stérique.



# **ANNEXE I**

## **LA METHODE DE MONTE CARLO EN PHYSIQUE STATISTIQUE**

### **I ASPECTS STATIQUES**

**I-1 LA METHODE DE MONTE CARLO**

**I-2 L'ECHANTILLONNAGE BIAISE DE METROPOLIS**

**I-3 LA STRATEGIE DE METROPOLIS**

### **II ASPECTS DYNAMIQUES**

**II-1 MECANISME DE TRANSITION**

**II-2 DYNAMIQUE**



# I ASPECTS STATIQUES

## I-1 LA METHODE DE MONTE CARLO [14,15]

Considérons un système classique constitué de N particules repérées par un indice i. Chacune d'elles est décrite par une variable dynamique  $\alpha_i$  (son état orientationnel par exemple) qui peut prendre n valeurs différentes. N'importe quelle grandeur physique A peut alors être calculée à partir de l'ensemble canonique, de la manière suivante :

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_k A(\vec{\Omega}_k) \exp [ -H(\vec{\Omega}_k) / kT ]}{\sum_k \exp [ -H(\vec{\Omega}_k) / kT ]} \quad (1)$$

Dans cette expression H est le hamiltonien du système et  $\vec{\Omega}_k$  un point de l'espace des phases  $\{\Omega\}$  caractérisant une configuration du système  $\vec{\Omega}_k = \{ \alpha_1, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_N \}$ .

L'idée de base du Monte Carlo est de remplacer la sommation sur l'indice k (qui compte un très grand nombre de termes : de l'ordre de  $3^{80 \times 80}$  dans notre cas) par une somme sur quelques états pris de manière aléatoire. En prenant un échantillon de M configurations on peut alors approcher la valeur moyenne réelle  $\langle A \rangle$  par :

$$\bar{A} = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M A(\vec{\Omega}_k) \quad (2)$$

qui est une simple moyenne arithmétique dont la précision augmente avec le nombre M d'états sondés.

## I-2 L'ECHANTILLONNAGE BIAISE DE METROPOLIS

L'échantillonnage aléatoire précédent ("Random Sampling") n'est cependant pas représentatif du système puisque des états énergétiquement différents ont des chances égales d'être testés. Pour rendre la procédure plus correcte, il convient donc de faire apparaître tout état de  $\{\Omega\}$  avec une probabilité proportionnelle à son facteur de Boltzmann :

$$P(\vec{\Omega}_k) = P_{\text{éq}}(\vec{\Omega}_k) = \frac{\exp[-H(\vec{\Omega}_k) / kT]}{\sum_k \exp[-H(\vec{\Omega}_k) / kT]} \quad (3)$$

Cette sélection des micros états selon leur importance ("Métropolis Importance Sampling") a été introduite par Métropolis [9] en 1953. En opérant de cette façon les points de l'espace des phases qui ont le plus de chance d'être sondés sont donc ceux qui sont représentatifs des configurations de plus basse énergie et dont la contribution à (1) est importante.

### I-3 LA STRATEGIE DE METROPOLIS

Comme évidemment on ne connaît pas les probabilités  $P(\vec{\Omega}_k)$  la réalisation de l'échantillonnage biaisé précédent n'est pas directe. D'un point de vue pratique on construit une chaîne de Markov (c'est-à-dire une trajectoire dans l'espace des phases  $\{\Omega\}$ ) où les états sont générés les uns après les autres conformément à une probabilité de transition :

$$W(\vec{\Omega}_k \rightarrow \vec{\Omega}_{k'})$$

Plusieurs probabilités de transition sont envisageables et Métropolis a montré que si  $W$  a la forme suivante :

$$W(\vec{\Omega}_k \rightarrow \vec{\Omega}_{k'}) = \begin{cases} 1 & \text{si } H(\vec{\Omega}_{k'}) - H(\vec{\Omega}_k) \leq 0 \\ \exp[-\beta(H(\vec{\Omega}_{k'}) - H(\vec{\Omega}_k))] & \text{sinon} \end{cases} \quad (4)$$

les configurations générées par le processus de Markov sont en accord avec la distribution canonique de Boltzmann.

Cette manière d'opérer constitue la stratégie de Métropolis et l'algorithme qui en découle est présenté sur la figure A1-1. Toute nouvelle configuration diminuant l'énergie du système remplace la précédente. Toute nouvelle configuration augmentant l'énergie du système, remplace la précédente si son facteur de Boltzmann est supérieur à un nombre  $x$  pris dans l'intervalle  $[0,1]$ , sinon elle est refusée et l'ancienne configuration est restaurée.

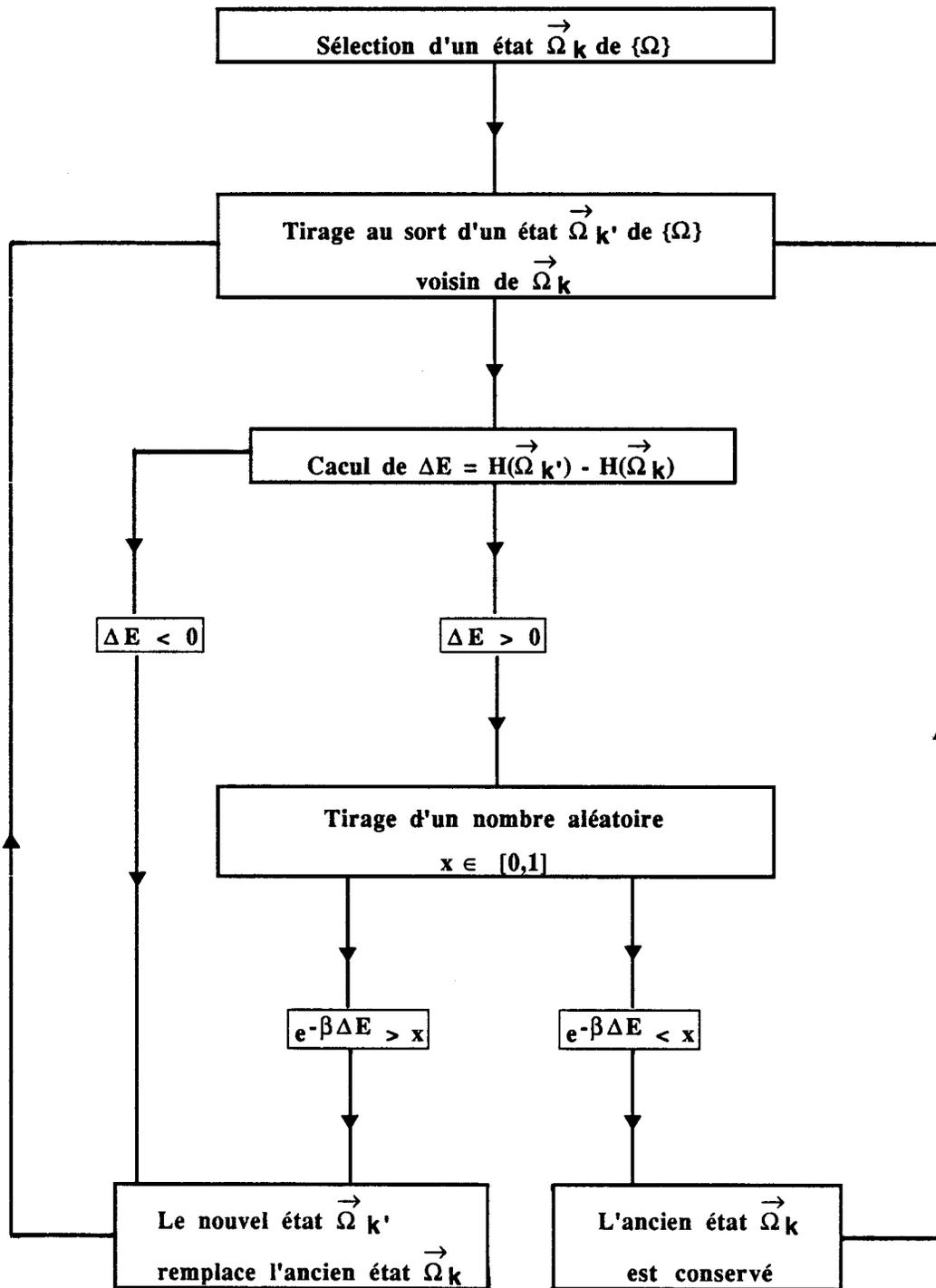


FIGURE A1 : ALGORITHME DE METROPOLIS

## II ASPECTS DYNAMIQUES

### II-1 MECANISME DE TRANSITION

Il existe plusieurs types de mécanismes microscopiques qui permettent de générer une configuration à partir de la précédente le long de la chaîne de Markov. Ces différents mécanismes de transition conduisent à des dynamiques non équivalentes.

I : Il est par exemple possible de passer d'une configuration à la suivante sur la chaîne de Markov en échangeant deux particules (ie :  $\vec{\Omega}_k \equiv \{ \alpha_1, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_j, \dots, \alpha_N \}$  et  $\vec{\Omega}_{k'} \equiv \{ \alpha_1, \dots, \alpha_j, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_N \}$  ). Ce mécanisme conduit à la dynamique de Kawasaki [5] et s'adapte essentiellement aux systèmes non diffusifs.

II : On peut également imaginer que pour deux configurations successives sur la chaîne de Markov, seul l'état d'une particule est modifié (ie :  $\vec{\Omega}_k \equiv \{ \alpha_1, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_N \}$  et  $\vec{\Omega}_{k'} \equiv \{ \alpha_1, \dots, \alpha'_i, \dots, \alpha_N \}$  ). Cette méthode décrit un processus stochastique appelé : "Dynamique de Glauber" [10]. C'est cette dynamique qui est adaptée au système que nous étudions.

### II-2 DYNAMIQUE

La réalisation de la méthode de Monte Carlo introduit implicitement une échelle de temps (entre deux configurations successives sur la chaîne de Markov). Elle est par conséquent également adaptée à l'étude de l'évolution d'un système qui est décrite par l'équation maîtresse :

$$\frac{dP(\vec{\Omega}_k, t)}{dt} = \sum_{k'} W(\vec{\Omega}_{k'} \rightarrow \vec{\Omega}_k) P(\vec{\Omega}_{k'}, t) - \sum_k W(\vec{\Omega}_k \rightarrow \vec{\Omega}_{k'}) P(\vec{\Omega}_k, t) \quad (5)$$

$P(\vec{\Omega}_k, t)$  représente la probabilité d'avoir la configuration  $\vec{\Omega}_k$  à l'instant  $t$  et  $W(\vec{\Omega}_k \rightarrow \vec{\Omega}_{k'})$  la probabilité de transition par unité de temps. La variable  $t$  qui intervient dans l'équation maîtresse joue le rôle d'une étiquette, caractérisant

l'ordre séquentiel des états de la chaîne de Markov. Elle n'a donc aucune relation avec le temps physique.

L'interprétation de la relation (5) est simple. La première somme regroupe les différentes manières d'atteindre la configuration  $\vec{\Omega}_k$  (elle augmente donc la probabilité  $P(\vec{\Omega}_k, t)$ ), alors que la seconde prend en compte les possibilités de la quitter (elle diminue donc la probabilité  $P(\vec{\Omega}_k, t)$ ).

Lorsque  $t$  tend vers l'infini, l'équilibre thermique stationnaire est atteint et les deux sommes qui interviennent dans (5) sont égales

$$\sum_{k'} W(\vec{\Omega}_k \rightarrow \vec{\Omega}_{k'}) P_{\text{éq}}(\vec{\Omega}_k) = \sum_{k'} W(\vec{\Omega}_{k'} \rightarrow \vec{\Omega}_k) P_{\text{éq}}(\vec{\Omega}_{k'}) \quad (6)$$

On suppose généralement que cette égalité est réalisée terme à terme, ce qui conduit à la condition de "balance détaillée" :

$$P_{\text{éq}}(\vec{\Omega}_k) W(\vec{\Omega}_k \rightarrow \vec{\Omega}_{k'}) = P_{\text{éq}}(\vec{\Omega}_{k'}) W(\vec{\Omega}_{k'} \rightarrow \vec{\Omega}_k) \quad (7)$$

Cette condition de balance détaillée est suffisante pour affirmer que lors du processus de Markov  $P(\vec{\Omega}_k)$  tend vers  $P_{\text{éq}}(\vec{\Omega}_k)$ .

L'unité de temps correspondant à deux transitions consécutives de la chaîne de Markov n'est pas pratique car les états successifs de cette chaîne sont très fortement corrélés, ce qui rend très délicat le calcul des écarts quadratiques et des valeurs moyennes par la formule (2). Il est plus judicieux et plus intuitif d'utiliser l'unité de temps introduite par Binder [14]. Il s'agit du "Monte Carlo Step" (MCS) qui correspond à un nombre d'événements sur la chaîne de Markov, égal au nombre de particules qui constituent le système. On a alors :

$$\langle A \rangle \equiv \frac{1}{m} \sum_{k=m_0}^{m+m_0} A(\vec{\Omega}_{(kN)})$$

où  $m_0$  est le nombre de MCS nécessaire pour atteindre la distribution stationnaire de Maxwell-Boltzmann et  $m$  le nombre de MCS sur lequel s'effectue la moyenne.



## **ANNEXE II**

# **DETERMINATION DU DIAGRAMME DE PHASE A L'EQUILIBRE**

- I      METHODE D'APPROXIMATION PAR PERTURBATION STATISTIQUE**
  
- II     SIMULATIONS A DENSITE CONSTANTE**



Nous développons dans cette annexe une méthode d'approximation par perturbation statistique qui, couplée à des simulations numériques de Monte Carlo, réalisée à densité constante, permettra de déterminer le diagramme de phase présenté au paragraphe IV-1. Ce travail a été réalisé par J. Naudts (Université d'Anvers) avec qui nous collaborons.

## I METHODE D'APPROXIMATION PAR PERTURBATION STATISTIQUE

On considère un réseau dont les  $N$  sites sont occupés par des particules avec une densité  $q$ . La méthode consiste à déterminer la variation d'énergie libre du système  $\Delta F$ , lorsque l'on ajoute une particule supplémentaire sur l'un des sites inoccupés du réseau. La nouvelle densité de sites occupés est alors  $q' = q + \frac{1}{N}$  et la fonction de partition du système s'écrit :

$$Z_{q'} = \sum_{\substack{X \in \Omega \\ |X| = Nq'}} e^{-\beta H(X)} \quad (1)$$

où  $H$  est le hamiltonien du système et où la sommation s'effectue sur toutes les configurations  $X$  de l'espace des phases  $\Omega$ , qui contiennent  $Nq'$  particules. On peut également écrire :

$$Z_{q'} = \sum_{\substack{X \in \Omega \\ |X| = Nq'}} \sum_{\substack{Y \in (\Omega|X) \\ |Y| = 1}} \frac{1}{Nq'} e^{-\beta H(XUY)} \quad (2)$$

Dans cette expression la première somme couvre les configurations  $X$  de l'espace des phases  $\Omega$  ayant  $Nq = Nq' - 1$  particules, et la seconde, les configurations  $Y$  n'ayant qu'un seul site occupé et qui de plus était inoccupé dans la configuration  $X$ . Le facteur correctif  $\frac{1}{Nq'}$  est dû aux configurations  $XUY$  (superposition des configurations  $X$  et  $Y$ ) qui vont apparaître  $Nq'$  fois dans la double somme.

Les astuces de calcul qui suivent permettent d'exprimer  $Z_{q'}$  en fonction de  $Z_q$  :

$$Z_{q'} = Z_q \frac{1}{Z_q} \sum_{\substack{X \in \Omega \\ |X|=Nq}} e^{-\beta H(X)} \sum_{\substack{Y \in (\Omega|X) \\ |Y|=1}} \frac{1}{Nq'} e^{-\beta(H(XUY)-H(X))} \quad (3)$$

$$Z_{q'} = Z_q \left\langle \frac{1}{Nq'} \sum_{\substack{Y \in (\Omega|X) \\ |Y|=1}} e^{-\beta(H(XUY)-H(X))} \right\rangle_q \quad (4)$$

Le symbole  $\langle \dots \rangle_q$  correspond à une moyenne relative au système de  $Nq$  particules. De la relation précédente, on tire l'énergie libre  $F(q') = -\frac{kT}{N} \text{Log}(Z_{q'})$ .

$$F(q') = -\frac{kT}{N} \text{Log}(Z_q) - \frac{kT}{N} \text{Log} \left\langle \frac{1}{Nq+1} \sum_{\substack{Y \in (\Omega|X) \\ |Y|=1}} e^{-\beta(H(XUY)-H(X))} \right\rangle_q \quad (5)$$

et la variation d'énergie libre correspondant à  $\delta q = \frac{1}{N}$  :

$$\frac{1}{kT} \left[ \frac{F(q+1/N) - F(q)}{1/N} \right] = -\text{Log} \left\langle \frac{1}{Nq+1} \sum_{\substack{Y \in (\Omega|X) \\ |Y|=1}} e^{-\beta(H(XUY)-H(X))} \right\rangle_q \quad (6)$$

Lorsque  $N$  est grand, et à la limite lorsqu'il tend vers l'infini, on trouve pour un système à l'équilibre :

$$\beta \left( \frac{\partial F}{\partial q} \right) \sim \text{Log} \left( \frac{q}{1-q} \right) - \text{Log} \left\langle \frac{1}{N(1-q)} \sum_{\substack{Y \in (\Omega|X) \\ |Y|=1}} e^{-\beta(H(XUY)-H(X))} \right\rangle_q = 0 \quad (7)$$

## II SIMULATIONS A DENSITE CONSTANTE

Nous allons maintenant utiliser la relation (7) dans le cadre tout particulier de notre modèle. Imaginons pour cela que les sites inoccupés correspondent à la phase désordonnée et que les sites occupés soient associés aux deux états dégénérés (+1 et -1) stériquement incompatibles de la phase ordonnée. L'énergie associée à un site occupé se résumant à son énergie potentielle  $-\mu$  (cf. II chapitre V), nous aurons à l'équilibre thermodynamique :

$$\text{Log} \left( \frac{q}{1-q} \right) - \text{Log} \left\langle \frac{1}{N(1-q)} \sum_{\substack{Y \in (\Omega|X) \\ |Y|=1}} e^{\beta\mu} \right\rangle_q = 0 \quad (8)$$

ou encore :

$$\beta\mu = \text{Log} \left( \frac{q}{1-q} \right) - \text{Log} \left( \frac{\langle \mathcal{N} \rangle_q}{N(1-q)} \right) \quad (9)$$

où  $\langle \mathcal{N} \rangle_q$  est le nombre moyen des différentes possibilités d'augmenter d'une unité le nombre de sites dans les états  $\sigma = \pm 1$  sur un réseau possédant déjà  $Nq$  sites dans les états  $\sigma = \pm 1$ .

Soit  $P(\ell)$  la probabilité pour que le nouveau site  $\sigma = \pm 1$  cotoye (par une liaison de premier voisin)  $\ell$  amas distincts appartenant à l'une des deux phases ordonnées.

- Les sites  $\sigma = 0$  tels que  $\ell = 0$  vont contribuer à la valeur de  $\langle \mathcal{N} \rangle_q$  d'une quantité :  $N(1-q).P(0).2$  puisqu'ils peuvent devenir indifféremment des sites  $\sigma = +1$  ou  $\sigma = -1$ .

- Les sites  $\sigma = 0$  tels que  $\ell = 1$  vont contribuer à la valeur de  $\langle \mathcal{N} \rangle_q$  d'une quantité :  $N(1-q).P(1).1$  puisque l'état du nouveau site doit être stériquement compatible avec l'amas voisin.

- Les sites  $\sigma = 0$  tels que  $\ell = 2, 3$  ou  $4$  vont contribuer à la valeur de  $\langle \mathcal{N} \rangle_q$  d'une quantité :  $N(1-q).P(\ell=2,3,4) \frac{1}{2^{\ell-1}}$  puisque les  $\ell$  amas voisins appartiendront à la même phase ordonnée avec une probabilité :  $\frac{1}{2^{\ell-1}}$ .

En conséquence  $\langle \mathcal{N} \rangle_q$  peut s'exprimer par la relation générale :

$$\langle \mathcal{N} \rangle_q = N(1-q) \sum_{\ell=0}^4 P(\ell).2^{(1-\ell)} \quad (10)$$

et posant  $\lambda = e^{-\beta\mu}$  la relation (9) devient :

$$\lambda = \left( \frac{1-q}{q} \right) \sum_{\ell=0}^4 P(\ell).2^{(1-\ell)} \quad (11)$$

Des simulations numériques de Monte Carlo utilisant une dynamique de Kawasaki (cf. annexe 1) pour laquelle la densité  $q$  de sites  $\sigma = \pm 1$  est fixée, vont nous permettre de déterminer les probabilités  $P(\ell)$  et par là même l'activité inverse  $\lambda$  associée à cette densité  $q$ .



Il reste cependant à choisir la configuration initiale avec soin puisqu'elle doit respecter la dissymétrie des états  $\sigma = +1$  et  $\sigma = -1$  (cf. V-5 chapitre V) et être représentative de l'équilibre thermodynamique.

Cette configuration de départ est créée en associant aléatoirement aux  $N$  sites d'un réseau,  $(1-q)N$  états  $\sigma = 0$  et  $qN$  états  $\sigma \neq 0$ . Les domaines de sites  $\sigma \neq 0$  ainsi formés seront ensuite considérés par tirage au sort comme des amas de type  $\sigma = +1$  ou de type  $\sigma = -1$ . Cette configuration respectera donc la dissymétrie des états ordonnés dégénérés due au phénomène de percolation.

De plus, pour être certain d'être à l'équilibre thermodynamique nous avons éliminé les premiers Monte Carlo Steps (typiquement : 100 mcs) de la simulation.

Des simulations utilisant cette méthode, et appliquées à des réseaux de  $N = (256)^2$  sites nous ont permis d'établir la courbe  $q_{eq} = f(\lambda)$  présentée sur la figure V-4.

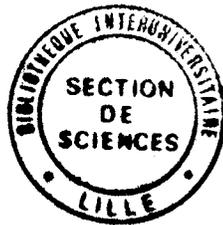


## Références

- [1] M. Droz, *Helvetica Physica Acta*, (1986), 59, 822.
- [2] P.S. Sahní, D.J. Srolovitz, G.S. Grest, M.P. Anderson, S.A. Safran, (1983), *Phys. Rev. B*, 28, 2705.
- [3] G.S. Grest, D.J. Srolovitz, M.P. Anderson, (1984), *Phys. Rev. Lett.*, 52, 1321.
- [4] J. Vinals, M. Grant, (1987), *Phys. Rev. B*, 36, 7036.
- [5] K. Kawasaki, *Phys. Rev.*, (1966), 145, 224.
- [6] S.M. Allen, J.W. Cahn, *Acta Metall.*, (1979), 27, 1085.
- [7] J.M. Lifshitz, V.U. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, (1961), 19, 35.
- [8] O.G. Mouritsen, *Phys. Rev. B*, (1983), 28, 3150.
- [9] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, (1953), *J. Chem. Phys.*, 21, 1087.
- [10] R.J. Glauber, *J. Math. Phys.*, (1963), 4, 294.
- [11] M. Descamps, *J. Phys. C Solid State Phys.*, (1982), 15, 7265.
- [12] D. Stauffer, "Introduction to percolation theory", Taylor and Francis, London, (1985).
- [13] P. Mandel, H. Zeghliache, T. Erneux, in *Far from Equilibrium Phase Transitions*, ed. L. Garrido (Springer Verlag, 1988).

[14] K. Binder (ed) "Monte Carlo methods in statistical physics", (1979), Springer Verlag, Berlin.

[15] O.G. Mouritsen, "Computer Studies of Phase Transitions and Critical Phenomena", (1984), Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo.



Pour un large domaine de concentrations, les cristaux mixtes à base de cyanoadamantane et de chloroadamantane présentent une transition de phase (ordre désordre) du premier ordre. De plus, par trempe rapide de la phase désordonnée, on obtient un verre d'orientation, analogue sur réseau d'un verre conventionnel.

Les dynamiques moléculaires extraordinairement lentes de ce cristal ont permis une investigation en temps réel (diffraction X conventionnelle et synchrotron) de tout le domaine de non équilibre associé à la transition. Pour la première fois dans un système non diffusif la limite intrinsèque entre métastabilité et instabilité (pseudo spinodale) a pu être localisée et son approche caractérisée. Un lien a été établi entre cette limite et la transition vitreuse où se produit une rupture d'ergodicité.

La deuxième partie du mémoire consiste en une simulation numérique (méthode de Monte Carlo) d'un modèle (gaz sur réseau bidimensionnel) prenant en compte certains caractères structuraux du système expérimental. Ce calcul montre que les effets stériques modifient profondément le développement des amas ordonnés. Ils diminuent la fraction transformée d'équilibre et facilitent le processus de coalescence. En accord avec l'expérience, la croissance est très faiblement dépendante du temps et son étape finale évoque un mécanisme de gel. Les simulations mettent en évidence un extraordinaire effet de bifurcation par lequel un des états dégénérés prend le pas sur l'autre après un certain temps d'induction.

Mots clés :

Cyanoadamantane - Etat vitreux - Transition vitreuse - Désordre -  
Cristaux plastiques - Croissance de domaines - Monte Carlo -  
Bifurcation dynamique