

Notion de température fictive

Dans tout système thermodynamique, la masse volumique, ρ , du matériau n'est pas uniforme à une échelle microscopique, mais présente de petites variations autour d'une valeur moyenne. Pour un système à l'équilibre, l'écart quadratique moyen de l'amplitude de ces variations peut être calculé en fonction des propriétés thermodynamiques du matériau. Avec des modifications relativement mineures ce résultat peut être adapté pour décrire les fluctuations dans un matériau hors d'équilibre comme le verre.

La masse volumique locale en un point \mathbf{r} peut être écrite sous la forme suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 + \Delta\rho(\vec{r}) \quad (1)$$

où ρ_0 est la masse volumique moyenne (que, par abus et pour simplifier nous appellerons densité dans la suite du document) et $\Delta\rho(\mathbf{r})$ sa fluctuation au point \mathbf{r} . Il est pratique de décomposer les fluctuations de densité en leurs transformées de Fourier spatiales :

$$\Delta\rho_k = \frac{1}{V} \int_V \Delta\rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{k}\vec{r}) d\vec{r} \quad (2)$$

où V est le volume du système. Landau et Lifshitz ont montré dans leur traité de mécanique statistique, qu'à l'équilibre on a alors :

$$\langle \Delta\rho_k^2 \rangle = \rho_0^2 (k_B T / V) \chi_T \quad (3)$$

où χ_T est la compressibilité isotherme à l'équilibre.

Cette relation doit être modifiée pour les corps hors d'équilibre comme les verres. Laberge et al ⁽¹⁾ ont proposé de modifier l'équation (3), pour l'adapter aux systèmes vitreux, en prenant en compte les fluctuations isobares d'entropie et les fluctuations adiabatiques de pression. Ces contributions s'écrivent respectivement :

$$\rho_0^2 (k_B T / V) (\chi_T - \chi_S) \quad \text{et} \quad \rho_0^2 (k_B T / V) \chi_S$$

où χ_S est la compressibilité adiabatique. De plus la deuxième contribution consiste elle-même en :

- i. des ondes adiabatiques de densité, c'est-à-dire des ondes acoustiques, de vecteur d'onde \mathbf{k} , et
- ii. des variations locales de la structure du matériau.

Lorsque le matériau est suffisamment visqueux pour que la vitesse des réarrangements soit faible en comparaison des oscillations rapides des ondes acoustiques, alors ces dernières sont contrôlées par la compressibilité instantanée (ou haute fréquence) χ_S^∞ ; les fluctuations associées aux réarrangements structuraux sont contrôlées par la compressibilité relaxationnelle $\chi_S^r = \chi_S - \chi_S^\infty$. La relation (3) devient alors :

$$\langle \Delta \rho_k^2 \rangle = (\rho_0^2 / V) [k_B T (\chi_T - \chi_S) + k_B T \chi_S^r + k_B T \chi_S^\infty] \quad (4)$$

Dans un matériau visco-élastique (tel qu'un liquide à haute température qui par trempe formera un verre) susceptible de supporter des contraintes de cisaillement hautes fréquences, il est approprié de remplacer $\chi_S^\infty (= [3/(3C_{11} - 4C_{44})])$ par $[\rho_0 V_\infty^2]^{-1} = C_{11}^{-1}$ où V_∞^2 est la vitesse des ondes acoustiques à haute fréquence. Il vient :

$$\langle \Delta \rho_k^2 \rangle = (\rho_0^2 / V) [k_B T (\chi_T - \chi_S) + k_B T (\chi_S - C_{11}^{-1}) + k_B T C_{11}^{-1}] \quad (5)$$

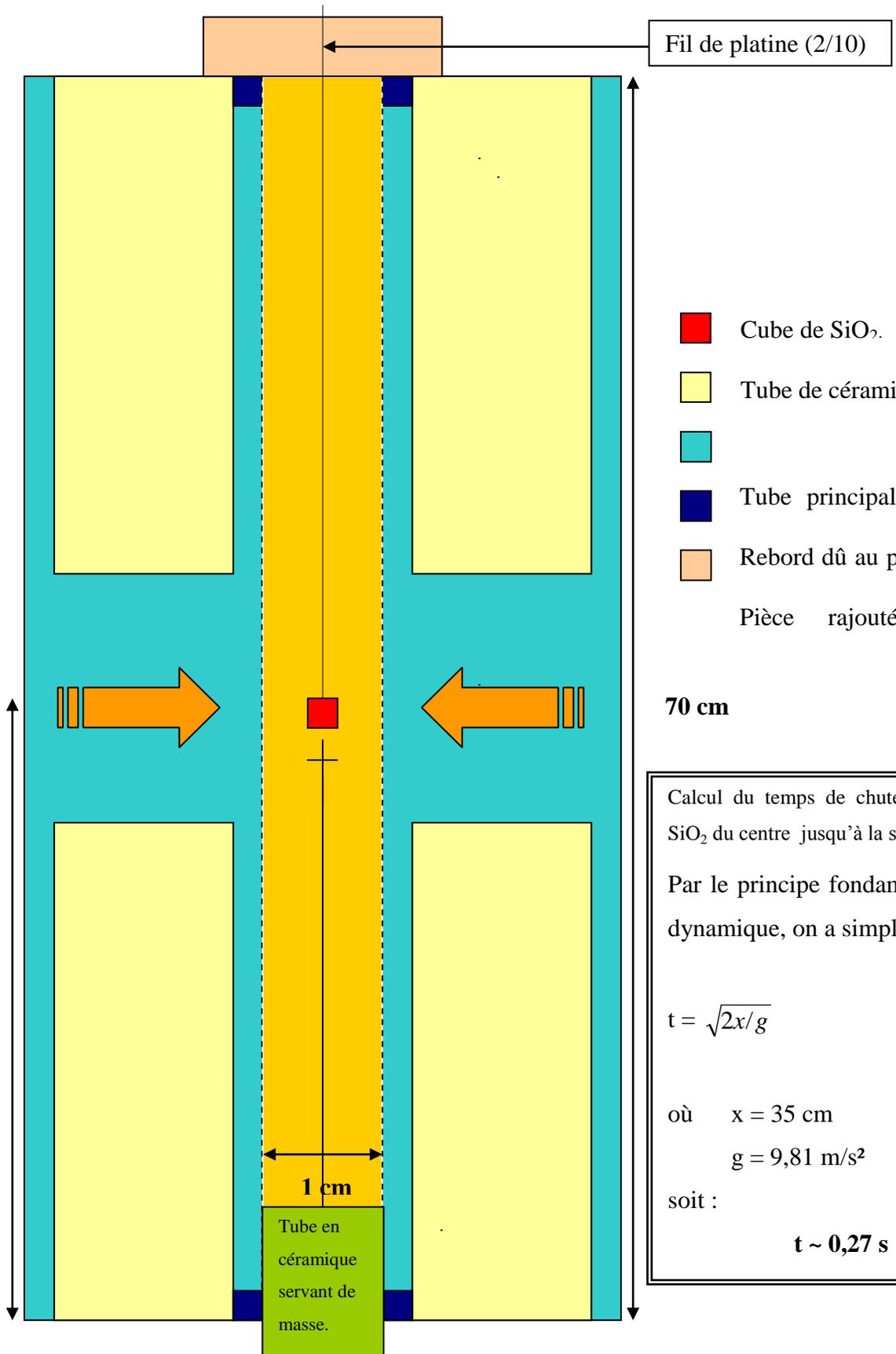
Cette équation décrit les fluctuations de densité dans un milieu visco-élastique à l'équilibre à température T. Dans un verre l'équation (5) doit être modifiée pour prendre en compte le fait que le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Le troisième terme de cette équation décrit les modes de vibrations d'un réseau vitreux désordonné et n'a pas besoin d'être modifié, puisque les modes de vibrations sont toujours à l'équilibre à température T, quelle que soit T. Les 2 autres termes, décrivant les processus de relaxation, doivent, eux, être changés. Dans la mesure où le verre est formé par trempe à partir de la température (haute) de l'état liquide, les fluctuations qui ne se propagent pas sont « gelées » à une température qui est proche de la température de recuit du verre où les échelles de temps, pour le retour à l'équilibre, deviennent longues devant celles caractérisant la vitesse de trempe. La température étant descendue jusqu'à l'ambiante, ces fluctuations deviennent permanentes dans le matériau ; l'échelle de temps pour leur relaxation est supérieure à 10 à 100 années. Pour rendre compte de ce comportement, on considère que ces fluctuations sont des « fluctuations à équilibre » présentes dans le verre à une température dans la gamme de température de recuit, et qu'elles sont gelées dans le matériau lors du refroidissement. Cette température est la **température fictive** T_f du matériau. Ce concept a été introduit par Tool⁽²⁾ et précisé par Ritland^(3,4). La modification appropriée de l'équation (5) consiste donc à évaluer les 2 premiers termes à T_f . D'où :

$$\langle \Delta \rho_k^2 \rangle = (\rho_0^2 / V) [k_B T_f (\chi_T - \chi_S) + k_B T_f (\chi_S - C_{11}^{-1}) + k_B T C_{11}^{-1}] \quad (6)$$

Concernant les ordres de grandeur, le premier et le troisième terme de l'équation (6) comptent chacun pour environ 8 % du total.

On voit ainsi que des grandeurs telles que les modules élastiques $C_{\alpha\beta}$, la densité, mais aussi l'intensité de diffusion de la lumière (qui est proportionnelle à $\langle \Delta\rho_k^2 \rangle$), les modes de vibrations de la matière (acoustiques ou optiques) dépendent des conditions de fabrication du verre, donc de la valeur de sa température fictive. On pourra donc caractériser la température fictive d'un verre en utilisant la réflexion IR, ainsi que les diffusions Raman et Brillouin de la lumière.

Pour de telles études il faut fabriquer des verres de même composition et de températures fictives différentes. On réalise cela en stabilisant le verre par recuits à température donnée T_r . Le matériau est ensuite trempé très rapidement de sorte que l'on puisse assimiler T_r à T_f .



Fil de platine (2/10)

- Cube de SiO₂.
- Tube de céramique.
- Tube principal du
- Tube principal du
- Rebord dû au pas de
- Pièce rajoutée en

70 cm

35 cm

Calcul du temps de chute du cube de SiO₂ du centre jusqu'à la sortie du four :

Par le principe fondamental de la dynamique, on a simplement :

$$t = \sqrt{2x/g}$$

où $x = 35 \text{ cm}$
 $g = 9,81 \text{ m/s}^2$
 soit :

t ~ 0,27 s

Température fictive



Bac de trempe (Eau à 20°C).

Approche expérimentale de la température fictive :

Etude par diffusion Brillouin de la lumière

– Aspects théoriques

La spectroscopie Brillouin donne accès aux constantes élastiques et photo-élastiques ainsi qu'au rapport Landau-Placzek des matériaux. Ces grandeurs sont reliées, dans le cas des verres, directement ou indirectement à sa température fictive.

Les premières dépendent de manière simple des vitesses des ondes élastiques qui se déplacent dans le matériau (elles expriment le même type de renseignements que le module d'Young, le coefficient de Poisson et la compressibilité, qui peuvent se calculer en fonction de celles-ci), les secondes caractérisent la façon dont les ondes élastiques se couplent avec les ondes lumineuses (ce qui se produit dans le cas de la diffusion Brillouin ou Raman de la lumière), quant au rapport Landau-Placzek, il rend compte des inhomogénéités d'indice de réfraction.

On caractérise un matériau isotrope tant du point de vue élastique que photo-élastique par 3 constantes, respectivement C_{11} , C_{12} , C_{44} et p_{11} , p_{12} , p_{44} . Dans les deux cas il existe une relation entre ces constantes ($C_{12} = C_{11} - 2C_{44}$ et $p_{11} = p_{12} - 2p_{44}$) ce qui ramène à 2 le nombre de constantes indépendantes à déterminer pour caractériser complètement le matériaux du point de vue de ces deux propriétés.

Les constantes élastiques s'obtiennent à partir de l'écart en fréquence entre la raie de diffusion Rayleigh (diffusion élastique de la lumière) et les raies de diffusion Brillouin (diffusion inélastique de la lumière). Les relations permettant de les déterminer sont :

$$C_{11} = \rho \left[\frac{v_L \lambda_0}{n\sqrt{2}} \right]^2 = \rho V_L^2 \quad \text{et} \quad C_{44} = \rho \left[\frac{v_T \lambda_0}{n\sqrt{2}} \right]^2 = \rho V_T^2$$

Où ρ est la masse volumique du matériau, v_L , v_T V_L et V_T les fréquences et vitesses des ondes élastiques longitudinales et transversales qui s'y propagent, n son indice de réfraction à la longueur d'onde λ_0 . La compressibilité isotherme s'exprime par :

$$\chi_T = \frac{3}{3C_{11} - 4C_{44}}$$

Vacher et al⁽⁵⁾ ont montré que les constantes élastiques des verres pouvaient dépendre (dans une mesure de 3 à 6% pour un verre silicaté) de leur température fictive. Ils ont notamment

Température fictive

observé une diminution de la constante C_{11} avec l'augmentation de la température de stabilisation.

Les constantes photo-élastiques s'extraient des intensités des raies de diffusion Brillouin dont les expressions respectivement pour les ondes longitudinales et transversales sont les suivantes (avec les mêmes notations que ci-dessus⁽⁶⁾) :

$$I_{B_L} = I_0 \left[\frac{k_B T}{32\pi} \right] n^8 \lambda_0^{-4} \left[\frac{p_{12}^2}{C_{11}} \right] v_0 \quad \text{et}$$

$$I_{B_T} = I_0 \left[\frac{k_B T}{32\pi} \right] n^8 \lambda_0^{-4} \left[\frac{p_{44}^2}{2C_{44}} \right] v_0$$

v_0 est la mesure du volume diffusant mis en cause dans l'expérience.

Le rapport Landau-Placzek est donné par le rapport de l'intensité de la raie Rayleigh à l'intensité totale de diffusion Brillouin pour les ondes longitudinale, soit : $R_{L-P} = I_R / 2I_{B_L}$

Il est à noter que théoriquement le rapport Landau-Placzek permet d'évaluer directement l'atténuation d'un milieu en dB/km dans le domaine de fréquence concerné.

Rappelons que l'intensité lumineuse totale diffusée par un matériau est proportionnelle aux fluctuations de densités c'est-à-dire :

$$I = \langle \Delta \rho_k^2 \rangle^{(7)}$$

où $\langle \Delta \rho_k^2 \rangle$ est donné par l'équation (6). La diffusion associée aux deux premiers termes de (6) apparaît dans le spectre de diffusion de la lumière comme la lumière diffusée sans changement de fréquence, c'est la diffusion Rayleigh, alors que le troisième terme de (6) correspond à la lumière diffusée avec changement de fréquence $\pm \Delta \nu_k$, c'est la diffusion Brillouin.

$$I_{\text{Rayleigh}} \propto \langle \Delta \rho_k^2 \rangle_{v=0} = (\rho_0^2 / V) [k_B T_f (\chi_T - \chi_S) + k_B T_f (\chi_S - C_{11}^{-1})]$$

$$I_{\text{Brillouin}} \propto \langle \Delta \rho_k^2 \rangle_{v \neq 0} = (\rho_0^2 / V) [k_B T C_{11}^{-1}]$$

On voit ainsi que :

$$R_{L-P} = \frac{T_f}{T} (C_{11} \chi_T - 1)$$

Il a été montré non seulement pour la silice⁽⁸⁾, mais aussi pour les verre binaires $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ ^(1,9), et $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ⁽¹⁰⁾, pour des borates⁽¹¹⁾ et des phosphates⁽¹²⁾ que cette expression du

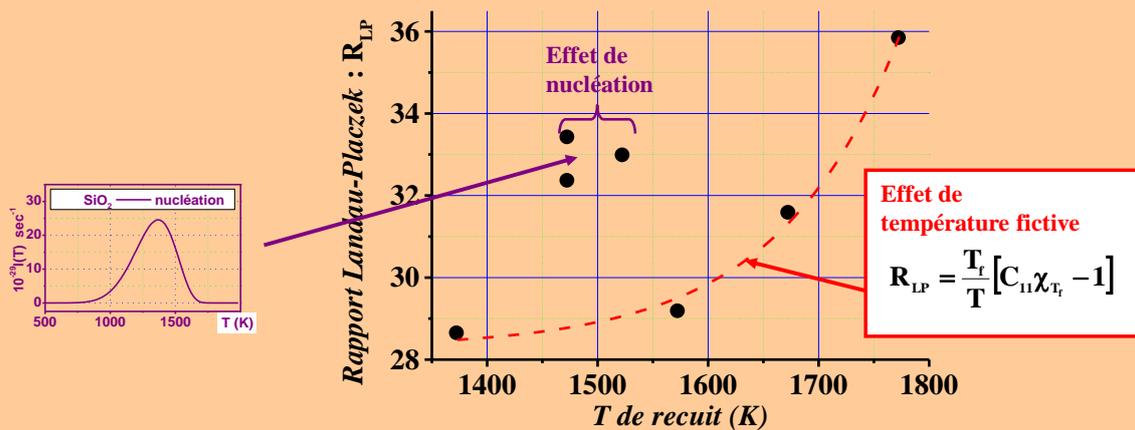
rapport Landau-Placzek rendait bien compte de la réalité, et notamment permettait d'atteindre la température fictive du verre en approximant χ_S par χ_T .

La difficulté d'application de cette formule, est que la valeur de la compressibilité χ_T qui y apparaît doit être la compressibilité à température égale à la température fictive. Or dans ce cas on ne peut plus négliger le phénomène de relaxation viscoélastique car il peut multiplier la compressibilité par 3 ou 4 (ce qui est le cas pour la silice). C'est alors une compressibilité statique qu'il faut prendre en compte, particulièrement difficile à mesurer.

Influence du traitement thermique sur une fibre guidante en silice

Yann Vaills (CRMHT), Patrick Simon (CRMHT), Guy Matzen (CRMHT),
Hélène Cattey (post-doc CRMHT-Alcatel), Gérard Orcel (Alcatel)

Effet de la température fictive sur la diffusion de la lumière dans la silice



Bibliographie

- ¹ Laberge N.L., Vasilescu V.V., Montrose C.J. et Macedo P.B. J. of Am. Ceram. Soc., **56**, 10, pp506-509 (1973).
- ¹⁰ Karapetyan G.O., Maksimov L.V. et Yanush O.V., Sov. J. Glass Phys. Chem., **18**, pp 511-525 (1992).
- ¹¹ Maksimov L.V., Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. **68**, C1, pp 51-58 (1995).
- ¹² Maksimov L.V., Fundamentals of Glass Sci. Technol. 4th European Society of Glass Conf. Växjö, Suède (1997).
- ² Tool A. Q., J. of Am. Ceram. Soc., **29**, 9, pp 240-253 (1946).
- ³ Ritland H. N. , J. of Am. Ceram. Soc., **37**, 8, pp 370-378 (1954).
- ⁴ Ritland H. N. , J. of Am. Ceram. Soc., **39**, 12, pp 403-406 (1954).
- ⁵ Vacher R., Delsanti, M, Pelous J., Cecchi L., Winter et Zarzicki J., J of material Sc.,**9**, pp 829-834 (1974).
- ⁶ Schroeder J., « Light scattering of glass », Treatise of Material Science and Technologi, Academic Press, New-York,**12**, 1, pp157-222 (1977).
- ⁷ Cummins H. Z. and Gammon R. W., The Journal of Chem. Phys., **44**, 7, pp 2785-2796 (1966).
- ⁸ Bucaro J.A. et Dardi H.D. J. of Applied Phys., **45**, 12, pp 5324-5329 (1974).
- ⁹ Schroeder J., Mohr R. ., Macedo P.B. et Montrose C.J. J. of Am. Ceram. Soc., **56**, 10, pp510-514 (1973).