#### L'Université d'Orléans

Ancrée dans le territoire, ouverte à l'international

## UNIVERSITE D'ORLEANS



#### Yann.Vaills@univ-orleans.fr







Diffusion Brillouin de la lumière par la matière dense

# Quelques étudiants célèbres de l'Université d'Orléans, créée en 1306 :

✓ Bertrand de Got (futur Pape Clément 5) XIIIème François Rabelais XVIème ✓ Jean Calvin XVIème ✓ Erasme XVIème ✓ Elienne de la Boétie - 1553 Jean-Baptiste Poquelin (Molière) - 1640 ✓ Charles Perrault - 1651 ✓ Jean de la Bruyère - 1665



Diffusion Brillouin de la lumière par la matière dense



Caractérisation des propriétés mécaniques de la matière par diffusion de la lumière : du solide vitreux au liquide avec un détour par la matière biologique

#### Yann Vaills

E-mail : <u>Yann.Vaills@univ-orleans.fr</u> <u>http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vaills</u>

#### Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation UPR 3079 CNRS









# Les propriétés mécaniques de la matière





CINIS

#### Quotient de Poisson : $\sigma$







 $\Delta d$ 

d

 $\Delta \ell$ 

l

#### Compressibility or Bulk Modulus : $\chi = B^{-1}$



# Light scattering



« La lumière est le principal personnage dans le tableau »





## Light scattering







# Light scattering





## a. Rayleigh scattering :

# due to the static fluctuations of refractive index





# b. The Raman effect $I_{scatt} = I_{Rayl}(v_0) + I_{Raman}(v)$ $v_{Raman} = v_0 \pm v_i$

vo: incident light frequency

Si le mode de vibration est
« acoustique » alors :

Si le mode de vibration est « optique » alors :

CINIS

dénasser les frontières

 $v_i$ : *i* vibrational mode frequency

- ✓ il contrôle les propriétés mécaniques du matériau
- ✓ on le détecte par la spectroscopie dite Brillouin
- ✓ il contrôle les propriétés optiques du matériau
- ✓ on le détecte par la spectroscopie dite Raman

The case of a diatomic linear lattice, periodicity : a $\|\vec{q}\| \cong \|\vec{k}_{inc}\| \cong \|\vec{k}_{scatt}\| \cong \frac{2\pi}{\lambda_0} << \frac{\pi}{a}$ 



CINIS

dépasser les frontières





#### La diffusion Brillouin de la lumière

La diffusion Brillouin de la lumière est la diffusion inélastique de la lumière par les modes de vibrations acoustiques de la matière

















CCl<sub>4</sub> Raman spectrum at room temperature







Ondes acoustiques longitudinales (a) et transversale (b). Les grandes flèches indiquent la direction de propagation du vecteur d'onde, les petites celles des déplacements de la matière (représentés pour une seule des deux polarisations transverses)











#### Etude en température







#### Etude en température





For a right scattering configuration  $\vec{k_{inc}} \perp \vec{k_{scatt}}$ 

The example of glasses

$$v_{\ell} = \frac{v_0}{c} n \sqrt{2} V_{\ell} = \frac{v_0}{c} n \sqrt{\frac{2C_{11}}{\rho}}$$

Longitudinal acoustic mode of vibration

$$v_t = \frac{v_0}{c} n \sqrt{2} V_t = \frac{v_0}{c} n \sqrt{\frac{2C_{44}}{\rho}}$$

Transverse acoustic mode of vibration





### - From the Brillouin frequencies we deduce

The elastic properties of materials

• n and  $\rho$  : measured by classical methods • in an isotrope material : 2 independent elastic constants Brillouin scattering  $V_{\ell}$   $V_{\dagger}$   $\Rightarrow C_{11}$  and  $C_{44}$ 

$$C_{12} = C_{11} - 2C_{44}$$

 $\lambda = C_{12}$   $\mu = C_{44}$ Lame's constants

 $\mathbf{E} = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}$  $\chi = \frac{3}{3\lambda + 2\mu} = \mathbf{K}^{-1}$  $\sigma_{\rm p} = \frac{\lambda}{2(\mu + \lambda)}$ 

Young's modulus

compressibility K Bulk modulus Poisson ratio







#### Milieu isotrope

#### • deux modes de vibration $V_{\ell} = V_{t}$

- seul le mode longitudinal est détectable en rétrodiffusion
- rétrodiffusion  $\Rightarrow$  1 seule raie Brillouin  $V_{\ell}$

#### > Milieu anisotrope

- trois modes de vibration
  - 1 mode longitudinal ou pseudo longitudinal (intense)
  - 2 modes transversaux ou pseudo transversaux (faibles)





#### ii. Experimental Brillouin linewidth : convolution of

- Natural Brillouin linewidth  $\Delta \Gamma_{B} \approx 0.1 \text{ GHz}$ 

- Instrumental linewidth ( $\approx 1 \text{ GHz}$ )

Phonon liftime  $\tau$ 

$$\tau = \frac{1}{\Delta \Gamma_B}$$

Phonon attenuation coefficient  $\alpha$ :

$$\Delta\Gamma_{\mathcal{B}} = \frac{\alpha V_{\ell}}{\pi}$$





### iii. Lines intensities

Scattering by density fluctuations : Rayleigh scattering (static) < Brillouin scattering (dynamic)

Freezing of density fluctuations at the glass transition

$$\boldsymbol{I}_{id} = \boldsymbol{I}_{O}\left(\frac{\boldsymbol{8}\pi^{3}}{\boldsymbol{3}\lambda_{O}^{4}}\right) \boldsymbol{n}^{8}\left(\frac{\boldsymbol{\beta}_{id}}{\rho}\right)^{2} \left\langle \left| \boldsymbol{\Delta} \rho \right|^{2} \right\rangle \boldsymbol{V}_{O} \boldsymbol{k}_{B} \boldsymbol{T}$$

J. Shroeder JACS 1973 ; K. Saito APL 1997

$$I_{id} = I_0 \left( \frac{8\pi^3}{3\lambda_0^4} \right) n^8 \beta_{id}^2 \chi_T (T) k_B T$$





 $T > T_q$ 

### T < Tg

 $I_{id} = I_0 \left( \frac{8\pi^3}{3\lambda_0^4} \right) n^8 \beta_{id}^2 \left[ \chi_{T,rel} (T_g) k_B T_g + \chi_{S,\infty} (T) k_B T \right]$ 

(J. Shroeder JACS 1973)

#### Rayleigh scattering :

- static density inhomogeneities (elastic scattering)
- Incoherent atoms motions, non propagating excitations (quasielastic scattering) (R. Vacher JCP 1985)

Brillouin scattering : inelastic scattering (dynamic density fluctuations : mechanical waves)







 $R_{L-P} = I_R / 2I_{B_r}$ 

In a viscoelastic material :

(N. Laberge JACS 1973)

 $\mathbf{I}_{\text{Rayleigh}} \propto \left\langle \Delta \rho_k^2 \right\rangle_{v=0} = (\rho_0^2 / V) k_B T [(\chi_T - \chi_S) + V]$ 

Isobaric-entropy fluctuations

Fluctuations associated with structural variations in adiabatic-pressure fluctuations  $\Leftrightarrow$ relaxational compressibility





After quenching fluctuations are frozen into the material at the equilibrium structural configuration corresponding to the fictive temperature  $T_f$ 

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

(N. Laberge JACS 1973)

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





### $\Rightarrow$ Determination of a glass fictive temperature)

- 1)  $C_{1}\chi_{T}$ 

#### Directly deduced from by Brillouin scattering





Influence of heat treatment on silica for optical fiber Y. Vaills (CRMHT), P. Simon (CRMHT), G. Matzen (CRMHT), H. Cattey (post-doc CRMHT-Alcatel), G. Orcel (Alcatel)







### - From the Brillouin line intensities we deduce

 The photoelastic constants of the materials Coupling between elastic waves and electromagnetic waves
electromagnetic energy loss in materials Attenuation of electromagnetic wave in optical fibers

fictive temperature of glasses





### Propriétés photoélastiques des verres $(SiO_2)_{1}$ $_{x}(Na_2O)_{x}$

$$I_{id} = I_0 \left( \frac{8\pi^3}{3\lambda_0^4} \right) n^8 \beta_{id}^2 \left[ \chi_{T,rel} (T_g) k_B T_g + \chi_{S,\infty} (T) k_B T \right]$$

$$\mathcal{I}_{\mathcal{B}}(\mathcal{V}\mathcal{V}) = \mathcal{I}_{0}\left(\frac{kT}{32\pi^{2}}\right)\varepsilon^{4}\left(\frac{\omega}{c}\right)^{4}\left(\frac{p_{12}}{c_{11}}\right)v_{0}$$

$$I_{\beta}(\mathcal{H}\mathcal{H}) = I_{0}\left(\frac{kT}{32\pi^{2}}\right) \varepsilon^{4}\left(\frac{\omega}{c}\right)^{4}\left(\frac{(p_{11}-p_{12})^{2}}{4C_{11}}\right) v_{0}$$

$$\mathcal{I}_{\mathcal{B}}(\mathcal{VH}) = \mathcal{I}_{\mathcal{B}}(\mathcal{HV}) = \mathcal{I}_{0}\left(\frac{kT}{32\pi^{2}}\right)\varepsilon^{4}\left(\frac{\omega}{c}\right)^{4}\left(\frac{p_{44}}{2C_{44}}\right)v_{0}$$










# Carleton (1972) et Schreoder (1980) ont proposé :

$$p_{11} = \frac{\left(n^2 - I\right)^2}{n^4} \left[ \left(\frac{\varepsilon_0}{\alpha \rho}\right) + \left(\frac{4}{15}\right) - \left(\frac{14}{15}\right) \Gamma \right] \qquad p_{12} = \frac{\left(n^2 - I\right)^2}{n^4} \left[ \left(\frac{\varepsilon_0}{\alpha \rho}\right) - \left(\frac{2}{15}\right) - \left(\frac{8}{15}\right) \Gamma \right]$$

la relation de Cauchy : 
$$|p_{44}| = \frac{1}{2}|p_{11} - p_{12}|$$

permet de déduire :

$$p_{44} = \frac{\left(n^2 - 1\right)^2}{n^4} \left[ \left(\frac{1}{5}\right) - \left(\frac{1}{5}\right)\Gamma \right] \qquad \text{où} \qquad \Gamma = \frac{3\alpha}{4\pi\varepsilon_0} \int_0^\infty g_{12}(r) \frac{dr}{r^4}$$























 $\alpha_m = \alpha_g \, \frac{M_x}{N} \frac{1}{4\pi \varepsilon_o}$ 

 $\alpha = 4,04.10^{-24} \text{ cm}^3$   $\alpha = 5,45.10^{-24} \text{ cm}^3$  $\alpha = 5,44.10^{-24} \text{ cm}^3$ 

pour la silice pour la molécule SiF<sub>4</sub> pour la molécule SiH<sub>4</sub> notre travail (Maryott, 1953) (Maryott, 1953)

$$\alpha = \frac{q^2}{\varepsilon_o \mu \omega^2}$$

Composé/modes	ν <sub>1</sub>	v <sub>2</sub>	ν <sub>3</sub>	$\nu_4$
$[SiO_4]^{4-}$	819	340	956	527
$NaO_4 I.R.$	-	886, 880	1425, 1413	701, 694
NaO <sub>4</sub> Raman	1084, 1079	-	1432, 1423	702, 698





-aser Ar+

B

M₁(

CINIS



#### **Détails techniques**

Spectromètre Sandercock Laser  $\lambda = 514.5$  nm 2 Fabry-Pérot (3 passages) Mode Tandem ISL = 50 GHzRoutine acq en collab avec Ghost Linkam TS1500







# I. L'exemple des verres





# De nombreux domaines d'intérêt :

- ✓ Vie quotidienne: Vitres, verreries...
- ✓ Stockage de déchets
- ✓ biocomptibilité
- Télécommunication: fibre optique ...

#### Mais ce matériau évolue au cours du temps !





Ordures ménagères: Réfiom Stockage déchets radioactifs : 10 000 ans

Technique : pouvoir prévoir et maitriser son évolution dans le temps, Fondamental : il est essentiel de comprendre les phénomènes de relaxation.





## Le verre: échelle, ordre ou désordre...?



### Verre vs. Cristal



film de silice en 2D Image par STM à résolution atomique

Cemht

CINIS

dépasser les frontières

PRL, 109, 106101 (2012)



Courte distance : à l'échelle nanométrique de l'unité structurale, de la première sphère de coordination, ou clusters

<u>à moyenne distance</u> jonction des polyèdres, distribution [O– Si–O] (~ dizaine de nanomètres)

<u>à longue distance</u>: fluctuations de densité → Hétérogénéités (de l'ordre d'une dizaine-centaine de nanomètres )





Cemht **Relaxation structurale: grandeurs mesurées** 



**Outil de mesure** 

temps expérience Texp

## **Fonction de** relaxation y(t)

#### sollicitation en température : expérience en temps



temps















#### **Questions: frontières de connaissances**

- Quelle forme possède la fonction de relaxation sur une échelle de distance donnée ?
- 2. Quelle est la dépendance de la relaxation avec la température ?
- 3. Quel est l'effet d'alcalin dans la relaxation structurale dans un verre binaire silicatés ?







#### **Composition vitreuse**

Na<sub>2</sub>O

BO

 $0^{4} - 0^{4}$ 

Na+

- **Composition** 0.27 Na<sub>2</sub>O- 0.73 SiO<sub>2</sub>
- Synthèse classique par voie solide
- ✓ Tg(DSC) = 730K
- ✓ peu hygroscopique
- ✓ Stable thermodynamique



Q<sup>n</sup>: entité structurale n: le nombre d'oxygènes pontants (BO) 4-n (nombre d'oxygènes non-pontants (NBO) Ordre à longue échelle

Ordre à courte échelle

 $0^{3}-0^{3}$ 

Na<sub>2</sub>O

Modèle du réseau modifiée aléatoire Proposé par Greaves (1985)



Na<sup>+</sup> ions

 $O^2$ 

 $O^2$ 

Q<sup>n<4</sup> unités

# Cembt Suivi des dynamiques à différentes échelles



Time

Ediger (An. Rev . Phys. Chem. 2000)





#### **Etude en Température**



#### **Evolution de friction interne**

Cemht



- Friction interne rend compte l'amortissement des ondes acoustiques
- Les ondes acoustiques dans le verre

   recuit » sont moins amorties que dans le verre « vierge »
- La structure du verre recuit est plus
   « ordonnée », « cohérente »
   que dans celle du non recuit
   Signature d'une relaxation
   structurale à longue distance



**Etude en fonction du Temps** 

#### Protocole expérimental

Cemht

Temperatur

T<sub>r</sub>

298 K



Dng = n<sup>8</sup>-n<sub>B</sub>(t) [GHz]

0.1

0.01

CIN

dépasser les fronjières

Time [hours]

## **Cemb** Evidence de la Dynamique Hétérogène





→ Dynamique de relaxation Non-Arrhèniene

→ La relaxation la plus lente est 10 plus grande que la relaxation rapide
 → T<Tg : forte hétérogénéité ; T > Tg : faible hétérogéneité
 → Evidence d'une dynamique hétérogène à longue distance





#### Scénario de relaxation T < Tg





#### Discussion

Comparaison des dynamiques de relaxation (Brillouin, Raman, viscosité)



Temps de relaxation Raman (Q<sup>2</sup>/Q<sup>3</sup>)est très proche e l'échelle rapide Brillouin Le temps lent Brillouin est en accord avec le temps de cisaillement (viscosité) : Si—O--Si



Augmentation de la conductivité ionique prouve un changement dans les canaux de diffusion de sodium.

Ce changement peut être due à :

- (i) changement de population : augmentation des Q<sup>2</sup>.
- (ii) réarrangement des Q<sup>2</sup> formant les canaux de diffusion sans cassure de liaison





# Effet de la vitesse de montée en température











Interprétation : structuration « autosimilaire »







#### J. Am. Ceram. Soc., 96 [8] 2454–2460 (2013













# II. La matière biologique

Etude par diffusion Brillouin de la lumière d'os souffrant d'ostéoporose traitée et non traitée

Les expériences sont faites en rétrodiffusion









# Volume diffusant sondé

Objectif microscope	<b>X5</b>	X20	X 50	X100			
a (μm)	5,1	1,5	1,2	0,7			
<b>h (μm)</b>	138,9	12,5	8	2,5			
Vol (µm³)	3500	30	12	1,2			
Modalité du déplacement			Pas du déplacement <i>(µm)</i>				
manuel			5				
CITS	noteur		0,1				



h

a

Trois échantillons ont été étudiés en « aveugle » : G 20 **GS 65** SHAM Les spectres sont faits sur une tranche transversale de fémur de rat, selon une ligne radiale







# Os de rat échantillon dénommé G 20

73 spectres ont été faits de l'endoste au périoste, soit un spectre tous les 20 mm en moyenne







all the hard states of the sufficient



Room Billion Andreas In pr. Manual Reserved






#### Os de rat : échantillon dénommé GS 65









<u>calculs fait avec</u> : l'indice de réfraction n = 1,558 (Ascenzi and Fabry, 1959) Masse volumique  $\rho = 1900$  kg/m3 (Journées Os – Ultrasons, Compiègne 24-25 Janvier 2002)



<u>calculs fait avec</u> : l'indice de réfraction n = 1,558 (Ascenzi and Fabry, 1959) Masse volumique  $\rho = 1900 \text{ kg/m3}$  (Journées Os – Ultrasons, Compiègne 24-25 Janvier 2002)



CINES

#### Os de rat échantillon dénommé Sham









<u>calculs fait avec</u> : l'indice de réfraction n = 1,558 (Ascenzi and Fabry, 1959) Masse volumique  $\rho = 1900 \text{ kg/m3}$  (Journées Os – Ultrasons, Compiègne 24-25 Janvier 2002)



CINES

<u>calculs fait avec</u> : l'indice de réfraction n = 1,558 (Ascenzi and Fabry, 1959) Masse volumique  $\rho = 1900$  kg/m3 (Journées Os – Ultrasons, Compiègne 24-25 Janvier 2002)



# Conclusions

- Le milieu est anisotrope (en rétrodiffusion on détecte les 2 raies Brillouin une longitudinale et une transversale, cependant la très faible intensité de la raie transversale signe une assez faible anisotropie)
- Dans la plupart des échantillons on détecte 2 milieux diffusants de <u>nature</u> ou <u>orientation</u> différente (superposition de 2 spectres Brillouin/détection de 2 raies de modes longitudinaux)





# Conclusions

- Le rapport entre l'amplitude des variations de la fréquence de la raie « longitudinale » et de la raie « transversale » dépend de l'échantillon.
- Le fait que les variations relatives de la fréquence de la raie « longitudinale » soit systématiquement plus faible que celles de la fréquence de la raie « transversale » signifie que ces variations ne sont pas aléatoire où dues aux incertitudes sur la mesure, mais révèle l'existence d'une réalité qu'il reste ici à élucider.





#### Amplitude des variations des fréquences :

 $\frac{\Delta v_l}{v_l} \simeq 2 \frac{\Delta v_t}{v_t}$ G 20  $\frac{\Delta v_l}{\sim} \sim \frac{\Delta v_t}{\sim}$ GS 65  $v_t$  $v_l$  $\frac{\Delta v_l}{\simeq} \simeq \frac{\Delta v_t}{\Delta v_t}$ SHAM  $v_l$ Vt Sham est plus homogène mécaniquement que les autres échantillons et cette homogénéité est plus marquée sur le cisaillement

	<v<sub>l&gt; (GHz)</v<sub>	<v<sub>t&gt; (GHz)</v<sub>	$\Delta v_{I}$ %	$\Delta v_t \%$	
G20	26	13,5	23	14	
SHAM	26,9	13,7	10	9	
GS65	26,6	14,2	8	6	



#### III. Pour les Sciences de la Terre

### L'eau sous pression négative contenue dans des inclusions du quartz







ing it built in order from its March had













IV. Nouvelle possibilité d'étude des propriétés mécaniques des systèmes

> Étude des systèmes liquides grâce à la lévitation acoustique













Delete spec	strum Start acquisition	Data analysis toolbox	Show comments	Edit Comments		
Multiple spectrum browser			pad spectrum	Save spectrum	Coustow	Lord
Spectra	Scaling coefficients			spectrum	Javeraw	Load







l	Spectra	Scaling coeffic	ciente					30701077	LUGUTO
	Multiple spectrum browser		and the second		e viewer	Load spectrum	Save spectrum	Save raw	Loadra
	D	elete spectrum	Start acquisition	Data an	alysis toolbox	Show comments	Edit Comments		





