

To 410

1977/3^eC

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade
DOCTEUR DE 3^{ème} CYCLE

par



Rammal RAMMAL

SUJET

QUELQUES PROBLEMES DE RELAXATION DANS LES VERRES

Soutenue le 29 Avril 1977 devant la commission d'Examen

Président M. J. JOFFRIN

Examineurs MM. F. GAUTIER
R. MAYNARD
R. TOURNIER

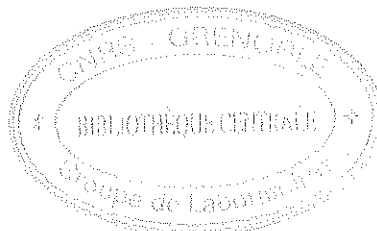
UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

Monsieur Gabriel CAU : Président
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. ARNAUD Paul	Chimie
AUBERT Guy	Physique
AYANT Yves	Physique approfondie
Mme BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM. BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
BARBIER Reynold	Géologie appliquée
BARJON Robert	Physique nucléaire
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
BARRA Jean-René	Statistiques
BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM. BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
BEZES Henri	Pathologie chirurgicale
BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
BONNET Georges	Electrotechnique
BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
BONNET-EYMARD Joseph	Clinique gastro-entérologique
Mme BONNIER Marie-Jeanne	Chimie générale
MM. BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie
BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
BOUTET DE MONTVEL Louis	Mathématiques pures
BRAVARD Yves	Géographie
CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
CALAS François	Anatomie
CARLIER Georges	Biologie végétale
CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
CAUQUIS Georges	Chimie organique
CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
CHIBON Pierre	Biologie animale
COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
Mme DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM. DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie



MM. DEPORTES Charles	Chimie minérale
DESRE Pierre	Métallurgie
DESSAUX Georges	Physiologie animale
DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT A)
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
DREYFUS Bernard	Thermodynamique
DUCROS Pierre	Cristallographie
DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphiligraphie
GAGNAIRE Didier	Chimie physique
GALLISSOT François	Mathématiques Pures
GALVANI Octave	Mathématiques Pures
GASTINEL Noël	Analyse numérique
GAVEND Michel	Pharmacologie
GEINDRE Michel	Electroradiologie
GERBER Robert	Mathématiques Pures
GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
GIRAUD Pierre	Géologie
JANIN Bernard	Géographie
KAHANE André	Physique générale
KLEIN Joseph	Mathématiques pures
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
LACAZE Albert	Thermodynamique
LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme LAJZEROWICZ Janine	Physique
MM. LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LATREILLE René	Chirurgie générale
LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
LEDRU Jean	Clinique médicale B
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOISEAUX Pierre	Sciences nucléaires
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
LOUP Jean	Géographie
Melle LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM. MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
MALINAS Yves	Clinique obstétricale
MARTIN-NOEL Pierre	Clinique cardiologique
MAZARE Yves	Clinique médicale A
MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
MICOUD Max	Clinique maladies infectieuses
MOURIQUAND Claude	Histologie
MOUSSA André	Chimie nucléaire
MULLER Jean-Michel	Thérapeutique (néphrologie)
NEEL Louis	Physique du Solide
OZENDA Paul	Botanique
PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
RASSAT André	Chimie systématique
RENARD Michel	Thermodynamique
REVOL Michel	Urologie
RINALDI Renaud	Physique
DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
SENGEL Philippe	Zoologie

MM. SIBILLE Robert
 SOUTIF Michel
 TANCHE Maurice
 TRAYNARD Philippe
 VAILLANT François
 VALENTIN Jacques
 VAUQUOIS Bernard
 Mme VERAÏN Alice
 MM. VERAÏN André
 VEYRET Paul
 VIGNAIS Pierre
 YOCCOZ Jean

Construction mécanique (IUT A)
 Physique générale
 Physiologie
 Chimie générale
 Zoologie
 Physique nucléaire
 Calcul électronique
 Pharmacie galénique
 Physique
 Géographie
 Biochimie médicale
 Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. CLARK Gilbert
 CRABBE Pierre
 ENGLMAN Robert
 HOLTZBERG Frédéric
 DEMBICKI Eugéniuz
 MATSUSHIMA Yozo

Spectrométrie physique
 CERMO
 Spectrométrie physique
 Basses températures
 Mécanique
 Mathématiques Pures

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle AGNIUS-DELORD Claudine
 ALARY Josette
 MM. AMBROISE-THOMAS Pierre
 BELORIZKY Elie
 BENZAKEN Claude
 BIAREZ Jean-Pierre
 BILLET Jean
 BOUCHET Yves
 BRUGEL Lucien
 BUISSON René
 BUTEL Jean
 COHEN ADDAD Pierre
 COLOMB Maurice
 CONTE René
 DEPASSEL Roger
 FONTAINE Jean-Marc
 GAUTHIER Yves
 GAUTRON René
 GIDON Paul
 GLENAT René
 GROULADE Joseph
 HACQUES Gérard
 HOLLARD Daniel
 HUGONOT Robert
 IDELMAN Simon
 JOLY Jean-René
 JULLIEN Pierre
 Mme KAHANE Josette
 MM. KRAKOWIACK Sacha
 KUHN Gérard
 LE ROY Philippe
 LUU DUC Cuong

Physique pharmaceutique
 Chimie analytique
 Parasitologie
 Physique
 Mathématiques appliquées
 Mécanique
 Géographie
 Anatomie
 Energétique (IUT A)
 Physique (IUT A)
 Orthopédie
 Spectrométrie physique
 Biochimie
 Physique (IUT A)
 Mécanique des fluides
 Mathématiques Pures
 Sciences Biologiques
 Chimie
 Géologie et Minéralogie
 Chimie organique
 Biochimie médicale
 Calcul numérique
 Hématologie
 Hygiène et Médecine préventive
 Physiologie animale
 Mathématiques Pures
 Mathématiques appliquées
 Physique
 Mathématiques appliquées
 Physique (IUT A)
 Mécanique (IUT A)
 Chimie organique

MM. MAYNARD Roger	Physique du solide
Mme MINIER Colette	Physique (IUT A)
MM. PELMONT Jean	Biochimie
PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle PIERY Yvette	Physiologie animale
MM. RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM. ROBERT André	Chimie papetière
SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM. STREGLITZ Paul	Anesthésiologie
VIALON Pierre	Géologie
VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM. AMBLARD Pierre	Dermatologie
ARMAND Gilbert	Géographie
ARMAND Yves	Chimie (IUT A)
BACHELOT Yvan	Endocrinologie
BARGE Michel	Neuro chirurgie
BARJOLLE Michel	M.I.A.G.
BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM. BOST Michel	Pédiatrie
BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM. BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
CHARDON Michel	Géographie
CHERADAME Hervé	Chimie papetière
CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
CORDONNIER Daniel	Néphrologie
COULOMB Max	Radiologie
CROUZET Guy	Radiologie
CYROT Michel	Physique du solide
DELOBEL Claude	M.I.A.G.
DENIS Bernard	Cardiologie
DOUCE Roland	Physiologie végétale
DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM. FAURE Jacques	Médecine légale
FAURE Gilbert	Urologie
GAUTIER Robert	Chirurgie générale
GENSAC Pierre	Botanique
GIDON Maurice	Géologie
GROS Yves	Physiques (IUT A)

MM. GUITTON Jacques
 HICTER Pierre
 IVANES Marcel
 JALBERT Pierre
 JUNIEN-LAVILLAVROY Claude
 KOLCDIE Lucien
 LE NOC Pierre
 LEROY Philippe
 MACHE Régis
 MAGNIN Robert
 MALLION Jean-Michel
 MARECHAL Jean
 MARTIN-BOUYER Michel
 MICHOUILLER Jean
 NEGRE Robert
 NEMOZ Alain
 NOUGARET Marcel
 PARAMELLE Bernard
 PECCOUD François
 PEFFEN René
 PERRET Jean
 PERRIER Guy
 PHELIP Xavier
 RACHAIL Michel
 RACINET Claude
 RAMBAUD André
 RAMBAUD Pierre
 Mme RENAUDET Jacqueline
 MM. ROBERT Jean-Bernard
 ROMIER Guy
 SHOM Jean-Claude
 STOEDNER Pierre
 VROUSOS Constantin

MALTRE DE CONFERENCES ASSOCIES

M. COLE Antony

Chimie
 Chimie
 Electricité
 Histologie
 O.R.L.
 Hématologie
 Bactériologie-virologie
 IUT A
 Physiologie végétale
 Hygiène et médecine préventive
 Médecine du travail
 Mécanique (IUT A)
 Chimie (CUS)
 Physique (IUT A)
 Mécanique (IUT A)
 Thermodynamique
 Automatique (IUT A)
 Pneumologie
 Analyse (IUT B)
 Métallurgie (IUT A)
 Neurologie
 Géophysique - Glaciologie
 Rhumatologie
 Médecine interne
 Gynécologie et obstétrique
 Hygiène et hydrologie
 Pédiatrie
 Bactériologie
 Chimie Physique
 Mathématiques (IUT B)
 Chimie générale
 Anatomie pathologique
 Radiologie

Sciences nucléaires

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, AVRIL 1976.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures (CRTBT - CNRS) de Grenoble.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur A. LACAZE pour l'accueil qu'il m'y a réservé.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur F. JOFFRIN, de l'Université de Paris IV qui a accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie Messieurs F. GAUTIER, Professeur à l'Université de Strasbourg et R. TOURNIER, Directeur de Recherches au CNRS, d'avoir accepté de participer au jury.

Je suis reconnaissant envers Monsieur R. MAYNARD, Maître de Conférences à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler sur ce sujet, pour une aide amicale, de fructueuses discussions et les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués.

J'ai appris beaucoup en travaillant avec les chercheurs du laboratoire ; leurs conseils me furent d'une aide efficace en toutes circonstances.

Enfin, j'exprime mes remerciements à Madame D. DEVILLERS et Mademoiselle V. FAUVEL qui ont assuré avec beaucoup de patience une frappe attentive et rapide du texte.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I : SUSCEPTIBILITE DIELECTRIQUE DES VERRES A TRES BASSE TEMPERATURE ($T < 1$ K)</u>	5
I - SITUATION EXPERIMENTALE	6
1 - Régime des hautes fréquences	
2 - Régime des basses fréquences	
II - MODELE DES DEFAUTS TUNNEL	8
1 - Hamiltonien du problème	10
2 - Problème à un seul défaut	12
3 - Susceptibilité diélectrique des défauts	15
4 - Expression de $\chi(T, \omega)$ dans les verres	18
5 - Comparaison avec les résultats expérimentaux et discussion	27
6 - Coefficient de frottement interne	31
7 - Résonance quadrupolaire nucléaire (NQR)	32
III - EFFETS NON LINEAIRES	34
IV - COMPARAISON AVEC LA THEORIE CLASSIQUE DE NEEL - VERRES DE SPINS	39
1 - Domaine de Rayleigh	39
2 - Susceptibilité magnétique et aimantation rémanente	41
3 - Verres de spins : effets apparents	45
V - VERRES DIPOLAIRES	47
VI - CONCLUSION	49
APPENDICE	51
REFERENCES	54
<u>CHAPITRE II : CHALEUR SPECIFIQUE DYNAMIQUE DES VERRES A TRES BASSE TEMPERATURE ($T < 1$ K)</u>	57
I - FORMULATION DU PROBLEME : EQUATIONS COUPLEES	58
1 - Notations	58
2 - Equations couplées du transport de chaleur	59
3 - Chaleur spécifique des défauts : $C_d(\sigma)$	63
II - PROFILS DE TEMPERATURE	66
1 - Profil de température dans le cas homogène	67
2 - Profil de température dans le cas inhomogène	70
3 - Comparaison avec les résultats expérimentaux - Discussion	71

III - EFFET DES DEFAUTS TUNNEL SUR LA CONDUCTION THERMIQUE	74
IV - "DIFFUSIVITE" THERMIQUE $D(\omega)$	78
V - RELAXATION ISOTHERME DE L'ENTHALPIE	81
VI - CONCLUSION	82
APPENDICE	84
REFERENCES	86
 <u>CHAPITRE III : PROBLEME DE LA DIFFUSION SPECTRALE DANS LES VERRES</u>	 88
I - MECANISME DE TRANSFERT D'ENERGIE ENTRE LES DEFAUTS	89
1 - Hamiltonien du problème - Notations	89
2 - Mécanisme de transfert : calcul de W	90
3 - Variation de W avec ΔE et T	95
4 - Diffusion des phonons par une paire de défauts	97
II - DIFFUSION SPECTRALE ET SPATIALE D'UNE EXCITATION	99
1 - Formalisme de la diffusion spectrale et spatiale dans un solide désordonné	99
2 - Diffusion d'une excitation dans la bande d'énergie par le mécanisme de transfert - Cas des verres	102
III - DIFFUSION SPECTRALE SELON LE MODELE DES TRANSITIONS SOUDAINES ALEATOIRES	105
1 - Modèle de Klauder et Anderson	105
2 - Application au cas des verres	108
3 - Comparaison des deux mécanismes de diffusion spectrale	111
IV - CONCLUSION	113
APPENDICE	114
REFERENCES	116
 <u>CHAPITRE IV : LA TRANSITION VITREUSE : PROPRIETES APPARENTES A T_g</u>	 118
I - ANOMALIES OBSERVEES DANS LA REGION DE T_g	119
1 - Etat vitreux (ou de gel)	119
2 - Coefficients de température	119
3 - Chaleur spécifique	120
4 - Relaxations isothermes	120
5 - Propriétés de transport	125
6 - Mesures spectroscopiques	125
II - MODELE DE CINETIQUE DE LA TRANSITION VITREUSE	130
1 - Modes d'excitation dans l'état vitreux	130
2 - Paramètre de configuration	131
3 - Relaxations isothermes : enthalpie et volume	132
4 - Histoire thermique typique	134
5 - Analyse thermique différentielle (ATD)	138
6 - Mesures adiabatiques	140

III - LOI DE FULCHER - TRANSITION DE PHASE A T.	142
1 - Modèle des dislocations	143
2 - Transition solide-liquide d'ordre supérieur	146
3 - Vitrification et percolation	146
IV - CONCLUSION	148
REFERENCES	149
<u>CONCLUSION</u>	152

INTRODUCTION

L'étude des systèmes désordonnés (expérimentale et théorique) occupe à l'heure actuelle une place importante dans l'ensemble des problèmes non résolus de la physique des solides. Malgré l'intérêt et les nombreuses investigations de ses systèmes, il fallait attendre les années 70 pour commencer à dégager et comprendre quelques aspects particuliers de ce problème, qui n'a pas reçu jusqu'à présent une solution satisfaisante. En fait, peu de temps après la résolution du problème KONDO, grâce au groupe de renormalisation, le centre d'intérêt s'est déplacé pour s'occuper du problème des verres. Parmi les problèmes non résolus, on peut distinguer deux classes : une classe où les principes de base sont connus et une autre où tout reste à découvrir (principes, description microscopique, possibilité d'une transition de phase, ... etc). La deuxième classe concerne essentiellement le domaine des phases condensées amorphes : verres, systèmes d'impuretés, gels, structures des défauts, etc.

L'aspect caractéristique des verres est la non ergodicité⁽¹⁾. Par non ergodicité il faut entendre que la moyenne temporelle d'une grandeur physique est différente de la moyenne d'ensemble (ou thermique). Dans ces conditions, tout se passe comme si le système, au delà d'un certain degré de désordre, n'arrive plus à balayer toutes les portions de l'espace des phases, mais oscille autour de certains points de l'espace des phases.

En général, on dispose en physique de deux types d'approches pour n'importe quel problème : une description microscopique qui permet de comprendre en détail le comportement d'un système, et une description phénoménologique qui a le mérite de relier plusieurs comportements de types différents.

Le problème des verres est un exemple typique de ce genre de démarche et c'est dans ce sens qu'il faut comprendre le modèle du double puits, qu'on utilise pour décrire la plupart des propriétés des verres, sans toucher l'origine microscopique.

Le double puits reflète en effet le schéma qu'on peut avoir d'un état non ergodique. Etant donné la complexité de l'espace des phases, les "surfaces" équiénergie peuvent être représentées par des "montagnes" et des "vallées", plus ou moins compliquées. La façon la plus simple pour représenter la dynamique du système consiste à se limiter à deux "vallées" et une "montagne", c'est-à-dire un double puits. Cette description en langage de double puits est très générale

et elle a été utilisée dans des situations très différentes : mouvements des parois (NEEL), excitations de basse énergie dans les verres isolants (AHV-P) modes de configurations dans la description de T_g ...etc.

La seule différence entre ces différentes situations est le mode de passage entre les deux puits : quantique ou classique. Mais le caractère fondamental reste le même, car dans toutes les situations, le manque d'information sur le système, oblige à introduire des variables aléatoires uniformes (pas d'accidents dans un verre⁽²⁾), qui sont l'équivalent des variables ergodiques de la mécanique statistique. Par exemple, la hauteur de la barrière V , et l'énergie d'asymétrie E , dans le cas d'une activation thermique, $V^{1/2}$ et E dans le mouvement tunnel.

Cette description phénoménologique reste de loin le seul moyen pour comprendre les résultats expérimentaux obtenus sur des systèmes assez variés. C'est dans cet esprit qu'on a étudié ici le comportement diélectrique et les propriétés calorimétriques des verres à basse température, ainsi que le problème de la transition vitreuse T_g .

Dans un premier chapitre, on étudiera les propriétés diélectriques des verres isolants à très basse température et basse fréquence. Les résultats récents montrent une nouvelle loi de la partie réelle en $\ln \frac{T}{\omega}$ (dans un régime linéaire) et un comportement non linéaire (analogue au domaine de Rayleigh en magnétisme) pour des champs électriques très faibles. On fera ainsi l'analogie avec les verres de spin et les verres dipolaires, et on discutera les différences entre ces systèmes.

Dans un deuxième chapitre, on traitera exactement le problème de la réponse de système : défauts et phonons à une excitation thermique extérieure et la manifestation de la distribution des temps de relaxation des défauts sur le profil de température. L'effet de retard de la réponse du système, qui se manifeste sous forme d'une chaleur spécifique apparente dépendante du temps est comparé au comportement analogue dans les verres de spins.

Dans un troisième chapitre, on étudiera le problème de diffusion spectrale dans les verres à basse température. Un nouveau mécanisme de transfert d'énergie entre les défauts sera envisagé (processus à un phonon réel et un phonon virtuel). La conséquence de ce mécanisme sur la forme de raie dans une expérience de trou brûlé (burning hole) est étudiée par la suite et comparée avec le modèle de Klauder et Anderson.

Dans le dernier chapitre, on discutera le problème de la cinétique de la transition vitreuse (aspect coopératif). On montrera que le problème T_g est une question de cinétique, mais qui cache la loi de Fulcher, qui semble indiquer un comportement coopératif au dessous de T_g . On discutera par la suite les différentes possibilités pour expliquer cette loi.

Le trait commun de ces études est l'existence d'un temps de réponse des défauts, qui peut devenir très long à l'échelle de la mesure, ce qui donne un caractère apparent aux différentes grandeurs mesurées (dépendance en temps, en fréquence, etc...). Ce comportement semble très général, dans tous les systèmes désordonnés.

(1) P.W. ANDERSON, lectures (non publié)

(2) P.W. ANDERSON dans "Amorphous Magnetism" Proc. Int. Symp. Amorphous Magnetism
Ed. H.O. Hooper et A.M. de Graaf (Plenum Press, N.Y.) (1973), p.1.

C H A P I T R E I

SUSCEPTIBILITE DIELECTRIQUE DES VERRES A TRES BASSE TEMPERATURE ($T < 1$ K)
--

Les propriétés diélectriques des verres à très basse température (TBT) : $T < 1$ K reflètent clairement l'état non ergodique dans lequel se trouvent ces systèmes. Cet aspect se manifeste dans les effets de retard (ou de traînage) de la réponse du milieu à une excitation extérieure. Afin de traduire ces propriétés, on fait appel à un modèle phénoménologique qui tient compte des effets purement quantiques, dont le rôle devient très important à TBT. Ce type d'approche est en fait l'équivalent quantique du modèle classique, utilisé dans l'étude des verres de spins et des grains magnétiques.

Dans ce chapitre, on va analyser les résultats expérimentaux obtenus sur plusieurs systèmes vitreux à $T < 1$ K, en termes d'un modèle d'amas dipolaires fortement couplés aux phonons (défauts tunnel, dans la limite du "tunneling" faible). Le modèle permet de calculer la susceptibilité diélectrique $\chi(T, \omega)$ en régime de la réponse linéaire, et de décrire le comportement non linéaire observé sur la partie réelle $\chi'(T, \omega)$. De plus, on peut calculer la polarisation rémanente du verre lors d'une trempe sous champ électrique.

Ce même modèle prédit le comportement du coefficient de frottement interne, ainsi que le temps de relaxation T_1 en résonance quadrupolaire nucléaire.

Une comparaison entre le modèle classique et le modèle quantique sera faite par la suite. On comparera les propriétés des verres de spins avec celles des verres dipolaires et on mettra en évidence le lien entre ces deux types de verre.

I - SITUATION EXPERIMENTALE

L'étude des propriétés diélectriques des verres à basse température s'est développée très sensiblement ces dernières années. Au départ, le but de cette étude était de fournir des renseignements précis sur la nature et l'origine des défauts tunnel, dont la présence a été mise en évidence par les mesures de chaleur spécifique, de conduction thermique¹, d'absorption ultrasonore et des anomalies de la vitesse du son².

Dans ce but, deux régimes ont été explorés : le régime des hautes fréquences et le régime des basses fréquences.

1 - Régime des hautes fréquences

Les mesures de la constante diélectrique à haute fréquence ($\omega \approx 1$ GHz) montrent des anomalies analogues à celles observées sur la vitesse du son. Une variation relative de la vitesse de la "lumière" c : $\frac{\Delta c}{c} \sim \ln T$ a été observée³ dans plusieurs systèmes (BK7, silice, ...), pour $0.3 \text{ K} < T < 3 \text{ K}$.

Une absorption par relaxation en $\omega^2 T^3$ a été mise en évidence aussi⁴.

Ce comportement identique à celui des ultrasons a été interprété dans un langage analogue, en termes d'une interaction résonante entre l'onde électromagnétique et le milieu résonant^{3,4} : processus direct à un photon.

2 - Régime des basses fréquences

Récemment, des mesures de la constante diélectrique ont été effectuées dans le domaine des basses fréquences et des basses températures.

D'une part sur BK7, Se, Capton, ... etc⁵, avec $5 \text{ mK} < T < 1 \text{ K}$, et $100 \text{ Hz} < \omega < 10 \text{ KHz}$, et d'autre part sur PMMA, GeO_2 , SiO_2 , ...⁶ pour : $60 \text{ mK} < T < 3 \text{ K}$ et $\omega \leq 130 \text{ KHz}$.

Aucun comportement anormal n'a été mis en évidence par ce dernier auteur : Aucune variation avec la température n'a été observée. Par contre, les mesures précises faites sur BK7, Se, ... montrent des anomalies sur la partie réelle $\chi'(T, \omega)$ en fonction de la température, de la fréquence et de l'amplitude du champ électrique appliqué (Fig. 1).

On distingue sur ces courbes deux caractéristiques importantes :

- Une variation de $\chi'(T, \omega)$ en : $\ln(T/\omega)$ pour les faibles valeurs de l'amplitude du champ appliqué : $F \lesssim 5 \times 10^{-3} \text{ Vcm}^{-1}$.

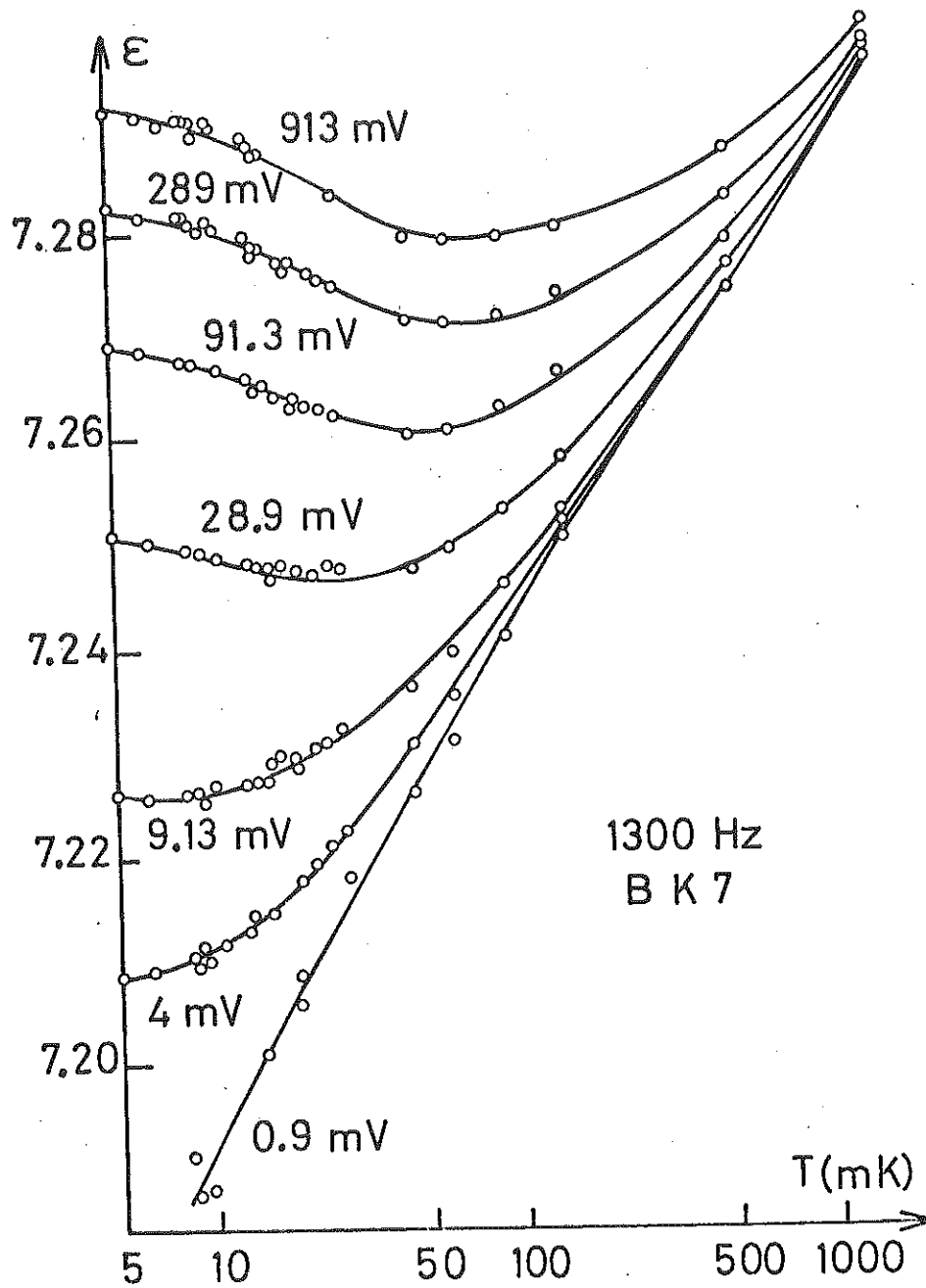


FIGURE 1

Partie réelle de la constante diélectrique du verre BK7, mesurée à $\omega = 1300$ Hz, entre 5 mK et 1 K, sous différentes tensions (réf. 5)

- Un comportement non linéaire de la susceptibilité en fonction de F , pour $5 \times 10^{-2} \text{ V.cm}^{-1} \lesssim F \lesssim 50 \text{ V.cm}^{-1}$, à basse température.

Pour fixer les idées, si on suppose que les dipôles électriques $\vec{\mu}$ mis en jeu sont de l'ordre de 1 Debye, on a : $\mu F/k_B T \lesssim 10^{-3}$.

La loi : $\chi'(T, \omega) \sim \ln(T/\omega)$, et le comportement non linéaire à champ très faible sont peu rencontrés en physique des solides. En effet, un comportement non linéaire en fonction du champ est attendu en général du côté des champs forts : $\mu F/k_B T \gg 1$.

Le seul endroit où l'on rencontre ce type de comportement est le domaine de Rayleigh⁷, dans les courbes de première aimantation des substances massives, sous champ faible.

Un comportement analogue en fonction du champ électrique a été observé sur des Céramiques industriels tels que : SrTiO_3 .⁸ L'aspect non linéaire est analogue à celui des verres, mais le régime des faibles champs montre plutôt une loi du type : $\chi'(T) \sim T$ à $T \leq 2 \text{ K}$.

II - MODELE DES DEFAUTS TUNNEL

La seule approche possible actuellement du problème des verres (à haute et à basse température) consiste à construire des modèles phénoménologiques qui permettent de tenir compte de l'état de gel de ces systèmes.

Ainsi, les propriétés des verres à basse température (chaleur spécifique, conduction thermique, absorption ultrasonore, anomalies de la vitesse du son) ont été analysées selon le modèle original des défauts tunnel, à deux états⁹ (par la suite, on notera AHV-P). Ce modèle suppose que, dans les verres, il existe, en plus des phonons, des excitations de basse énergie qu'on représente par des doubles puits de potentiel. Ces excitations (dont la nature et l'origine sont peu claires à l'heure actuelle) sont fortement couplées aux phonons et permettent de bien expliquer toutes les anomalies observées dans les verres à $T < 1 \text{ K}$. Par contre, ce même modèle ne permet pas de comprendre la loi : $\chi'(T, \omega) \sim \ln(T/\omega)$, car il prédit plutôt un comportement de la forme : $\chi'(T, \omega) \sim \ln(T^3/\omega)$, qui n'est pas observé expérimentalement.

Dans ce qui suit, on va calculer $\chi'(T, \omega)$ avec les mêmes ingrédients de modèle (AHV-P), mais dans une autre limite : la limite du couplage tunnel faible.

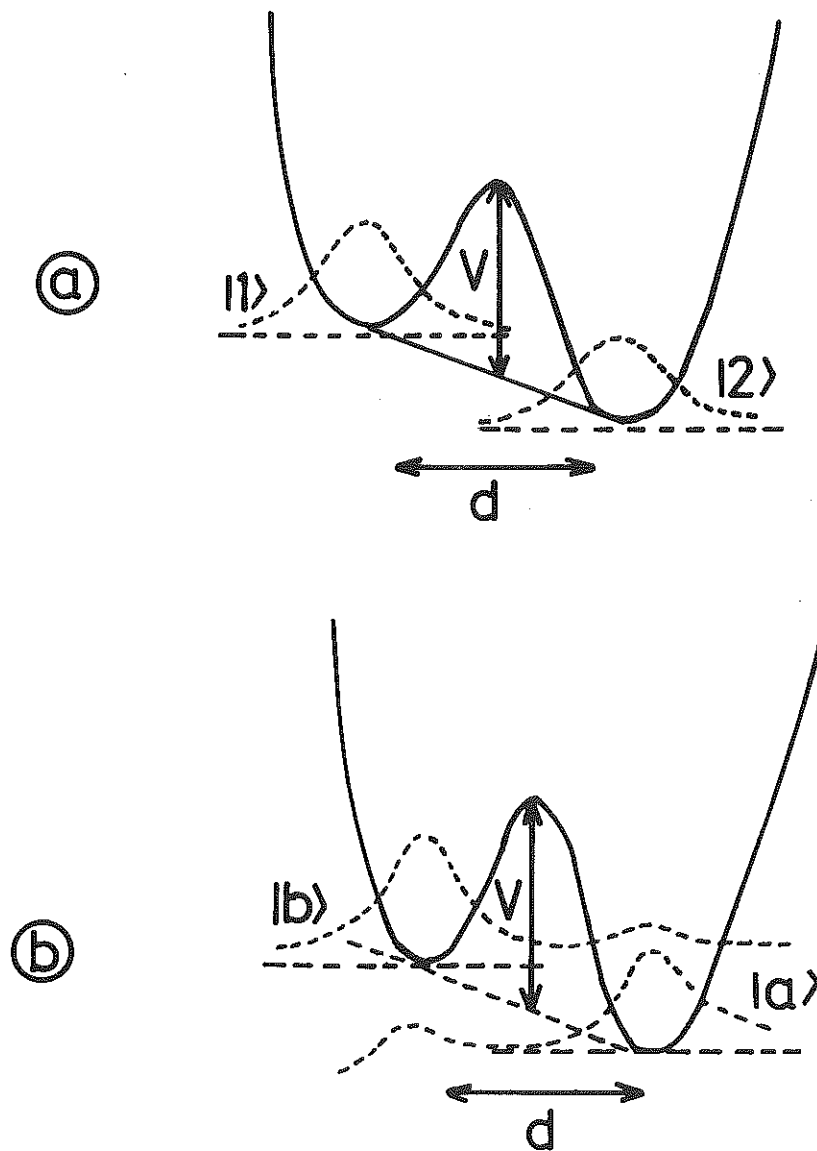


FIGURE 2

(a) double puits dans la base initiale

(b) double puits dans la base renormalisée par le couplage tunnel

1 - Hamiltonien du problème

On suppose, comme (AHV-P), qu'il existe dans les verres à basse température des défauts à deux niveaux, du type para-électrique, c'est-à-dire que chaque défaut possède un dipole électrique $\vec{\mu}_\alpha$. La façon la plus simple de représenter un tel défaut consiste à le remplacer par un double puits de potentiel (Fig. 2) asymétrique. Chacun des niveaux représente un état d'équilibre stable du dipole dans le champ d'anisotropie locale qui est responsable de l'énergie d'asymétrie : $\Delta_\alpha = (\Delta_\alpha^1 - \Delta_\alpha^2)/2$ (zéro field splitting), Δ_α^1 et Δ_α^2 étant les niveaux fondamentaux dans chacun des deux puits.

Les deux puits sont séparés par une barrière de potentiel : V_α dont l'origine peut être attribuée aux fluctuations du potentiel d'interaction du dipole avec le reste du milieu ou aux contraintes locales.

Le passage d'un puits à l'autre se fait par effet tunnel, à travers la barrière de potentiel, dû au couplage tunnel (non diagonal) Γ_α entre les deux états 1 et 2.

On suppose que les états excités dans les deux puits sont très éloignés et que seul l'état fondamental intervient.

Puisqu'il y a une énergie d'asymétrie Δ_α , le passage par effet tunnel ne peut s'effectuer que par émission (ou absorption) d'une énergie égale à Δ_α . Ce mécanisme est assuré, à basse température, par les phonons où le processus à un phonon est le plus efficace (Tunneling assisté de phonons¹⁰).

Le couplage entre le défaut et les phonons se fait via la déformation locale du milieu (dilatation), autour du défaut (α) en $\vec{R}_\alpha$.

Considérons un défaut (α), avec les deux états localisés correspondants : $|1_\alpha\rangle$ et $|2_\alpha\rangle$. On définit les opérateurs projections

$$\begin{aligned} s_\alpha &= |2_\alpha\rangle\langle 1_\alpha| \\ s_\alpha^+ &= |1_\alpha\rangle\langle 2_\alpha| \\ s_\alpha^+ s_\alpha &= |1_\alpha\rangle\langle 1_\alpha| \text{ et } s_\alpha s_\alpha^+ = |2_\alpha\rangle\langle 2_\alpha|. \end{aligned}$$

L'opérateur polarisation s'écrit :

$$\mu_\alpha = s_\alpha s_\alpha^+ - s_\alpha^+ s_\alpha = \mu_\alpha^+.$$

On remarque que deux opérateurs quelconques, correspondant à deux défauts différents α et α' , commutent.

De plus, on vérifie facilement les relations de commutations suivantes :

$$\begin{aligned} [s_{\alpha}^{\dagger}, \mu_{\alpha}]_{-} &= 2s_{\alpha}^{\dagger} \\ [s_{\alpha}, \mu_{\alpha}]_{-} &= -2s_{\alpha} \\ [s_{\alpha}, s_{\alpha}^{\dagger}]_{+} &= 1 \\ [s_{\alpha}^{\dagger}, \mu_{\alpha}]_{+} &= 0 \end{aligned}$$

et : $\mu s = s, s^{\dagger} \mu = s^{\dagger}$.

Dans la base $\{|1_{\alpha}\rangle, |2_{\alpha}\rangle\}$ des états localisés du défaut (α) , l'hamiltonien s'écrit :

$$H_{\alpha} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta_{\alpha}^1 & \Gamma_{\alpha} \\ \Gamma_{\alpha} & \Delta_{\alpha}^2 \end{pmatrix}.$$

L'hamiltonien total des défauts s'écrit donc :

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} (\Delta_{\alpha}^1 s_{\alpha}^{\dagger} s_{\alpha} + \Delta_{\alpha}^2 s_{\alpha} s_{\alpha}^{\dagger}) + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} \Gamma_{\alpha} (s_{\alpha}^{\dagger} + s_{\alpha}).$$

L'hamiltonien des phonons acoustiques s'écrit, avec les notations habituelles :

$$\mathcal{H}_2 = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^{\dagger} a_{\vec{k}}.$$

Enfin, l'hamiltonien de couplage, via la dilatation locale : $\text{div } \vec{R}_{\alpha}$, entre les défauts et les phonons s'écrit :

$$\mathcal{H}_3 = \sum_{\alpha, \vec{k}} \left(\frac{\hbar \omega_{\vec{k}}}{2 \Omega \rho v_{\vec{k}}} \right)^{1/2} (B_{1\vec{k}} s_{\alpha}^{\dagger} s_{\alpha} + B_{2\vec{k}} s_{\alpha} s_{\alpha}^{\dagger}) (a_{\vec{k}} + a_{-\vec{k}}^{\dagger}) e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_{\alpha}},$$

où $B_{1\vec{k}}, B_{2\vec{k}}$ désignent deux constantes de couplage entre les phonons $\vec{k}$ et les défauts que l'on supposera indépendantes de α ; ρ la densité du milieu, Ω son volume et $v_{\vec{k}}$ la vitesse du son associé au mode $\vec{k}$.

Ainsi l'hamiltonien total du système s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\alpha} \frac{1}{2} (\Delta_{\alpha}^1 s_{\alpha}^{\dagger} s_{\alpha} + \Delta_{\alpha}^2 s_{\alpha} s_{\alpha}^{\dagger}) + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} \Gamma_{\alpha} (s_{\alpha}^{\dagger} + s_{\alpha}) \\ & + \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^{\dagger} a_{\vec{k}} \\ & + \sum_{\alpha, \vec{k}} \left(\frac{\hbar \omega_{\vec{k}}}{2 \Omega \rho v_{\vec{k}}} \right)^{1/2} (B_{1\vec{k}} s_{\alpha}^{\dagger} s_{\alpha} + B_{2\vec{k}} s_{\alpha} s_{\alpha}^{\dagger}) (a_{\vec{k}} + a_{-\vec{k}}^{\dagger}) e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_{\alpha}}. \end{aligned}$$

Dans la limite des très faibles concentrations, on peut négliger complètement les interactions entre les défauts. On peut donc se placer dans la limite du défaut isolé et par suite, on est amené à traiter le problème d'un seul défaut, en interaction avec le champ des phonons, selon $\mathcal{H}_3$.

2 - Problème à un seul défaut : calcul du temps de relaxation τ_α

Il est préférable, pour traiter ce problème, de faire un changement de représentation et de se placer dans la base qui diagonalise l'hamiltonien du défaut (dans la suite, on mettra l'indice α).

Dans la base $\{|1\rangle, |2\rangle\}$, on a :

$$H = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta^1 & \Gamma \\ \Gamma & \Delta^2 \end{pmatrix}.$$

La base $\{|a\rangle, |b\rangle\}$ qui diagonalise H s'écrit :

$$\begin{aligned} |a\rangle &= \alpha_a |1\rangle + \beta_a |2\rangle \text{ qui correspond au niveau } E_a = \frac{1}{4} \left[\Delta^1 + \Delta^2 - (4\Gamma^2 + (\Delta^1 - \Delta^2)^2)^{1/2} \right] \\ |b\rangle &= \alpha_b |1\rangle + \beta_b |2\rangle \text{ qui correspond au niveau } E_b = \frac{1}{4} \left[\Delta^1 + \Delta^2 + (4\Gamma^2 + (\Delta^1 - \Delta^2)^2)^{1/2} \right]. \end{aligned}$$

Dans la nouvelle base, l'hamiltonien de couplage n'est plus diagonal et possède des éléments non diagonaux responsables des transitions entre $|a\rangle$ et $|b\rangle$. En effet :

$$\langle a | \mathcal{H}_3 | b \rangle = \sum_{\vec{k}} \alpha_a^* \alpha_b \left(\frac{\hbar \omega_{\vec{k}}}{2\Omega \rho v_{\vec{k}}} \right)^{1/2} (B_{1\vec{k}} - B_{2\vec{k}}) (a_{\vec{k}} + a_{-\vec{k}}^+) e^{i\vec{k}\vec{R}}.$$

Or, il est facile de voir que :

$$\alpha_a^* \alpha_b = \Gamma/E \text{ avec } 2E = \left[4\Gamma^2 + (\Delta^1 - \Delta^2)^2 \right]^{1/2}$$

$$\text{donc : } \langle a | \mathcal{H}_3 | b \rangle = \sum_{\vec{k}} \left(\frac{\Gamma}{E} \right) B_{\vec{k}} \left(\frac{\hbar \omega_{\vec{k}}}{2\Omega \rho v_{\vec{k}}} \right)^{1/2} (a_{\vec{k}} + a_{-\vec{k}}^+) e^{i\vec{k}\vec{R}},$$

$$\text{où : } B_{\vec{k}} = B_{1\vec{k}} - B_{2\vec{k}} \neq 0.$$

Pour avoir le temps de relaxation du défaut, il suffit de calculer les probabilités des transitions d'un état à l'autre, par émission ou absorption d'un phonon.

. Probabilité d'absorption d'un phonon $\vec{k}$

Considérons le mécanisme d'absorption d'un phonon $\vec{k}$. L'état initial s'écrit :

$$|i\rangle = |n_{\vec{k}}, a\rangle,$$

de même, l'état final s'écrit : $|f\rangle = |n_{\vec{k}}-1, b\rangle$.

$n_{\vec{k}}$ désigne ici le facteur de Bose-Einstein des phonons $\vec{k}$ à l'équilibre thermique :

$$n_{\vec{k}} = \left[\exp(\hbar\omega_{\vec{k}}/k_B T) - 1 \right]^{-1}.$$

La probabilité d'absorption d'un phonon $\vec{k}$, d'énergie $\hbar\omega_{\vec{k}}$ s'écrit à l'ordre de BORN :

$$W_{\text{abs}}^{\vec{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \mathcal{H}_3 | i \rangle \right|^2 \delta \left[\hbar\omega_{\vec{k}} - (E_a - E_b) \right].$$

Or :

$$\langle n_{\vec{k}} - 1 | B_{\vec{k}} \text{div} \vec{R}_{\alpha} | n_{\vec{k}} \rangle = \sqrt{n_{\vec{k}}} \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2\Omega\rho v_{\vec{k}}^2} \right)^{1/2},$$

donc :

$$W_{\text{abs}}^{\vec{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} n_{\vec{k}} B_{\vec{k}}^2 \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2\Omega\rho v_{\vec{k}}^2} \right) \left(\frac{\Gamma^2}{E^2} \right) \delta \left[\hbar\omega_{\vec{k}} - (E_a - E_b) \right].$$

. Probabilité d'émission d'un phonon $\vec{k}$

Considérons le mécanisme inverse du précédent, c'est-à-dire :

$$|i\rangle = |n_{\vec{k}}, b\rangle$$

$$|f\rangle = |n_{\vec{k}}+1, a\rangle.$$

On démontre de la même façon qu'à l'ordre de BORN :

$$W_{\text{em}}^{\vec{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} (n_{\vec{k}}+1) B_{\vec{k}}^2 \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2\Omega\rho v_{\vec{k}}^2} \right) \left(\frac{\Gamma^2}{E^2} \right) \delta \left[\hbar\omega_{\vec{k}} - (E_a - E_b) \right].$$

. Temps de relaxation τ du défaut

On définit le temps de relaxation (ou de réorientation) τ du défaut à partir de l'équation d'évolution dans le temps de la population du niveau excité $|b\rangle$ du défaut qui s'écrit :

$$\frac{\partial N_b}{\partial t} = \sum_{\vec{k}} W_{abs}^{\vec{k}} N_a - W_{em}^{\vec{k}} N_b ,$$

où N_b (resp N_a) est la probabilité de trouver le défaut dans l'état excité (resp. fondamental).

Dans l'hypothèse des faibles écarts à l'équilibre : $N_b^{\text{éq}}$ et $N_a^{\text{éq}}$, on peut écrire :

$$\begin{aligned} N_b &= (N_b)^{\text{éq}} + \delta N_b , & \delta N_b &\ll N_b \\ N_a &= (N_a)^{\text{éq}} + \delta N_a , & \delta N_a &\ll N_a , \end{aligned}$$

et, par suite :

$$\frac{\partial (\delta N_b)}{\partial t} = \sum_{\vec{k}} W_{abs}^{\vec{k}} (N_b^{\text{éq}} + \delta N_b) - W_{em}^{\vec{k}} (N_a^{\text{éq}} - \delta N_b) ,$$

(en tenant compte du fait que $N_a + N_b = 1$).

Cette équation s'écrit encore :

$$\frac{\partial (\delta N_b)}{\partial t} = - \frac{1}{\tau} \delta N_b ,$$

où :

$$\tau^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\Gamma^2}{E^2} \sum_{\vec{k}} B_k^2 \left(\frac{\hbar \omega_k}{2\Omega \rho v_k} \right) (2n_k + 1) \cdot \delta \left[\hbar \omega_k - (E_a - E_b) \right] .$$

Si on utilise l'approximation de Debye pour la densité d'états des phonons :

$g(\omega_k) = \frac{\omega_k^2 \Omega}{2\pi^2 v_k^3}$, on trouve :

$$\tau^{-1} = \frac{1}{2\pi \rho \hbar^4} \left(\frac{B_\ell^2}{v_\ell^3} + 2 \frac{B_t^2}{v_t^3} \right) \left(\frac{\Gamma^2}{E^2} \right) E^3 \coth \left(\frac{E}{2k_B T} \right) ,$$

où B_ℓ (res. B_t) désigne la constante de couplage du défaut avec les modes longitudinaux (resp. transverses).

On peut comprendre facilement cette expression de τ^{-1} :

- Le facteur (Γ^2/E^2) a pour origine la renormalisation, par le couplage tunnel Γ , de la base des états localisés.
- Le facteur E^3 provient du fait que la densité d'état des phonons est en ω^2 et que le couplage via la déformation locale est en $\omega^{1/2}$.
- Enfin, la dépendance en température de τ est faite via la différence de populations : $\text{th}(E/2k_B T)$ des deux niveaux du défaut, dont la température est supposée celle du bain thermique des phonons.

3 - Susceptibilité diélectrique des défauts

a) Susceptibilité statique

En général un défaut est caractérisé par :

- Une énergie d'asymétrie Δ .
- Une barrière de potentiel V .
- Un dipôle électrique permanent $\vec{\mu}_p$.
- Un dipôle électrique induit (par un champ alternatif extérieur) $\vec{\mu}_i$.

L'hamiltonien d'interaction du défaut avec un champ électrique extérieur $\vec{F}$ s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{F} = -\mu F \cos \theta, \text{ où } \theta \text{ désigne l'angle entre } \vec{F} \text{ et l'axe Oz.}$$

(Fig. 3).

Donc, un défaut placé dans ce champ a pour hamiltonien, dans la base des états localisés :

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = \begin{pmatrix} -\frac{\Delta}{2} - \mu_p F \cos \theta & \frac{\Gamma}{2} - \mu_i F \cos \theta \\ \frac{\Gamma}{2} - \mu_i F \cos \theta & \frac{\Delta}{2} + \mu_p F \cos \theta \end{pmatrix}$$

où l'on a posé pour simplifier : $\Delta_2 = -\Delta_1 = \Delta$.

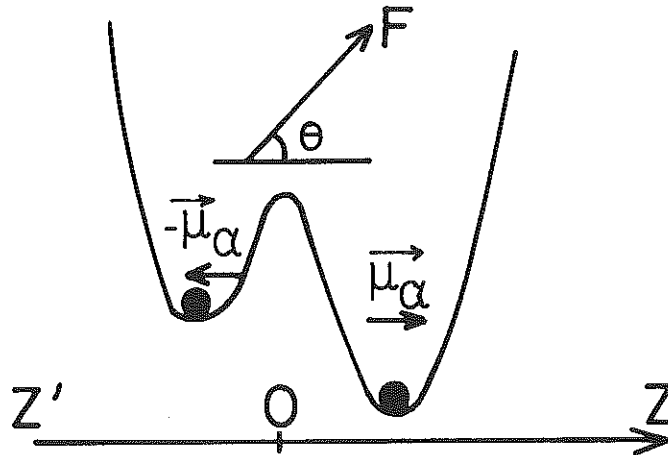


FIGURE 3

Défaut tunnel, de moment dipolaire $\vec{\mu}_\alpha$ dans un champ extérieur $\vec{F}$

On calcule facilement la fonction de partition Z de ce système qui s'écrit :

$$Z = 2 \operatorname{Ch} \left\{ \beta \left[\left(\frac{\Delta}{2} + \mu_p F \cos \theta \right)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2} - \mu_i F \cos \theta \right)^2 \right]^{1/2} \right\},$$

où $\beta = \frac{1}{k_B T}$. La susceptibilité du défaut, en régime de réponse linéaire s'en déduit :

$$\chi = - \frac{1}{T} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial F^2}.$$

On trouve donc :

$$\chi = \cos^2 \theta \left[\frac{(\mu_p \Delta - \Gamma \mu_i)^2}{E^2 (k_B T)} \frac{1}{\operatorname{Ch}^2 \left(\frac{E}{2k_B T} \right)} - \frac{(\mu_p \Delta - \Gamma \mu_i)^2}{E^3} \operatorname{th} \left(\frac{E}{k_B T} \right) + \frac{(\mu_p^2 + \mu_i^2)}{E} \operatorname{th} \left(\frac{E}{k_B T} \right) \right],$$

où l'on a posé : $E = (\Delta^2 + \Gamma^2)^{1/2}$.

Supposons que θ est distribué uniformément, on a : $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$, d'où :

$$\chi = \frac{1}{3} \left[\frac{(\mu_p \Delta - \Gamma \mu_i)^2}{E^2 (k_B T)} \frac{1}{\operatorname{Ch}^2 \left(\frac{E}{2k_B T} \right)} - \frac{(\mu_p \Delta - \Gamma \mu_i)^2}{E^3} \operatorname{th} \left(\frac{E}{k_B T} \right) + \frac{(\mu_p^2 + \mu_i^2)}{E} \operatorname{th} \left(\frac{E}{k_B T} \right) \right].$$

A ce niveau, on peut distinguer deux cas :

. Cas où $\mu_p \neq 0$, $\mu_i = 0$

$$\text{Dans ces conditions : } \chi = \frac{\mu^2}{3k_B T} \frac{1}{\operatorname{Ch}^2 \left(\frac{E}{2k_B T} \right)} \left[1 + \frac{\Gamma^2}{E^2} \left(\frac{\operatorname{sh}(E/k_B T)}{(E/k_B T)} - 1 \right) \right].$$

On remarque qu'il y a deux contributions distinctes en fonction de la température :

. Un terme : $\chi_1 = \frac{\mu^2}{3k_B T} \frac{1}{\operatorname{Ch}^2 \left(\frac{E}{2k_B T} \right)} \left(1 - \frac{\Gamma^2}{E^2} \right)$, du type "Langevin" à haute température avec : $\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \chi_1 = 0$, car l'état fondamental n'est pas polarisable.

. Un terme : $\chi_2 = \frac{\mu^2}{3k_B T} \frac{\Gamma^2}{E^2} \frac{\operatorname{th}(E/2k_B T)}{(E/2k_B T)}$, du type "Van Vleck", avec :

$$\chi_2 = \frac{2\mu^2}{3E} \left(\frac{\Gamma^2}{E^2} \right) \text{ à } T = 0 \text{ K, puisque dans ce cas l'état}$$

fondamental est polarisable par suite du terme non diagonal Γ .
Ces deux contributions donnent lieu à des variations en température complètement différentes, comme on va le voir par la suite.

. Cas où $\mu_p = 0, \mu_i = \mu \neq 0$

Dans ces conditions :
$$\chi = \frac{\mu^2}{3k_B T} \frac{1}{\text{Ch}^2(E/2k_B T)} \left[\frac{\text{sh}(E/k_B T)}{(E/k_B T)} - \frac{\Gamma^2}{E^2} \left(\frac{\text{sh}(E/2k_B T)}{(E/2k_B T)} - 1 \right) \right].$$

Comme dans le cas précédent, on a le mélange de deux termes : l'un de type "Langevin", l'autre du type "Van Vleck".

b) Susceptibilité dynamique

Supposons que le champ appliqué est alternatif : $\vec{F} = \vec{F}_0 e^{i\omega t}$.
La polarisation longitudinal $\vec{P}$ (selon la direction du champ), d'un défaut, dont le temps de relaxation est τ , obéit à l'équation de relaxation suivante :

$$\frac{d\vec{P}}{dt} + \frac{1}{\tau} \vec{P} = \chi(T) \vec{F}_0 e^{i\omega t}$$

où $\chi(T)$ est la susceptibilité statique des défauts, dérivée plus haut (II-3-a).
La solution de cette équation s'écrit :

$$\vec{P} = \vec{F} \frac{\chi(T)}{1 + i\omega\tau}$$

donc :

$$\chi(T, \omega) = \frac{\chi(T)}{1 + i\omega\tau}.$$

Le facteur $(1+i\omega\tau)^{-1}$ représente ici le retard dans la réponse du dipôle au champ électrique appliqué.

Ainsi, si $\omega\tau \ll 1$, on retrouve la susceptibilité statique $\chi(T)$. Par contre, si $\omega\tau \gg 1$, $\chi(T, \omega) \approx 0$.

On en déduit ainsi :

$$\begin{aligned} \chi'(T, \omega) &= \chi(T) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \chi''(T, \omega) &= \chi(T) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \end{aligned}$$

avec : $\chi'(T, \omega=0) = \chi(T)$, et $\chi''(T, \omega=0) = 0$ (la dissipation représentée par χ'' est nulle en régime statique).

Remarque : Le formalisme général de la réponse linéaire permet d'exprimer la susceptibilité $\chi(T, \omega)$ en termes de la fonction de corrélation de l'opérateur polarisation μ du défaut. L'usage de ce formalisme donne le même résultat dérivé, ici (11).

4 - Expression de $\chi(T, \omega)$ dans les verres

a) Choix des variables ergodiques

Le calcul précédent donne la susceptibilité d'un défaut (α), caractérisé par une énergie d'asymétrie Δ_α , une constante de couplage tunnel Γ_α et un moment dipolaire $\vec{\mu}_\alpha$.

Dans un solide désordonné tel que les verres, ces paramètres ne sont pas fixes mais distribués au hasard, selon une certaine distribution. Selon le modèle (AHV-P), les auteurs supposent que Δ_α est distribué de façon uniforme, selon la densité :

$$P(\Delta) = \begin{cases} 1/\Delta_{\max} & \text{si } 0 \leq \Delta \leq \Delta_{\max} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

c'est-à-dire qu'il y a une bande "plate" d'énergies d'asymétrie entre 0 et $\Delta_{\max}$. $\Delta_{\max}$ désigne ici un "cut-off" dont la valeur précise n'est pas connue avec certitude, mais les estimations tirées des mesures ultrasonores (anomalie de la vitesse du son), indiquent que $\Delta_{\max} \approx 10$ K. Dans le modèle original (AHV), on a prédit une distribution de Δ jusqu'à T_g (température de la transition vitreuse).

Le coefficient du couplage tunnel qui traduit le recouvrement des états localisés 1 et 2 peut se calculer avec la méthode LCAO ou bien avec l'approximation WKB. Dans les deux cas, le résultat est analogue mais dépend de la nature du défaut :

. S'il s'agit par exemple d'une masse m qui tunnelle à travers la barrière de potentiel, de hauteur V et d'épaisseur d , on sait que :

$$\Gamma = \hbar \omega_E \exp\left(-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{V}{V_0}}\right) \equiv \hbar \omega_E \exp(-\lambda),$$

où : ω_E désigne la fréquence d'Einstein de vibration de m dans chacun des puits (supposés de même courbure)

$$\text{et } V_0 = \frac{\hbar^2}{2md^2}.$$

. Par contre, s'il s'agit d'un "rotateur" de moment d'inertie I qui tunnelle entre deux directions, faisant un angle θ , à travers la barrière de potentiel V , on a :

$$\Gamma = \hbar\omega_E \exp\left(-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{V}{V_0}}\right)$$

$$\text{avec : } V_0 = \frac{\hbar^2}{2I\theta^2}.$$

Donc, en général, $\Gamma = \Gamma_0 e^{-\lambda}$, avec $\Gamma_0 \approx 10^{12} \text{ sec}^{-1}$. Selon (AHV-P), la deuxième hypothèse consiste à supposer que λ est distribué uniformément entre zéro et l'infini.

On aboutit donc, selon ce modèle, à une densité conjointe :

$P(\Delta, \lambda) = \bar{n}$, où $\bar{n}$ est le "poids" uniforme des défauts (Δ, λ) .

De plus, on va supposer dans la suite, que les fluctuations de μ^2 sont faibles et poser : $\mu^2 \approx \langle \mu^2 \rangle$ comme valeur fixée ; $\langle \dots \rangle$ désigne la moyenne d'ensemble sur toutes les configurations du système.

A part l'accord avec l'expérience, il n'existe aucun critère pour fixer le choix des variables ergodiques. L'argument simple (12) consiste à dire que, dans les solides désordonnés, la probabilité d'avoir des "accidents" (situation plus favorable que les autres) est négligeable et toutes les configurations sont équiprobables. Ceci traduit en fait l'information nulle qu'on a sur les configurations, d'où cette distribution uniforme.

b) Distribution des temps de relaxation $P(\tau)$

L'expression du temps de relaxation τ du défaut (Δ, λ) est fonction des deux variables aléatoires Δ et λ . On peut distinguer deux limites pour cette expression : la limite du couplage tunnel fort et la limite du couplage tunnel faible.

. Limite du couplage tunnel fort : On entend par là le fait que Γ peut atteindre des valeurs de l'ordre de E , donc de l'ordre de $\Delta_{\max}$. Dans ces conditions, l'expression de τ s'écrit :

$$\tau^{-1} = \alpha^2 \Gamma^2 E \coth(E/2k_B T)$$

$$\text{avec } \alpha^2 = \left(\frac{B_\ell^2}{v_\ell^2} + 2 \frac{B_t^2}{v_t^2} \right) / 2\pi\rho\hbar^4.$$

Si l'on fait le changement de variables : $(\Delta, \lambda) \rightarrow (E, \Gamma)$, il est facile de voir que la distribution uniforme $P(\Delta, \lambda) = \bar{n}$, donne lieu à la distribution suivante en (E, Γ) :

$$P(E, \Gamma) = \bar{n} \frac{(E/\Gamma)}{(E^2 - \Gamma^2)^{1/2}}, \text{ où } 0 < \Gamma < E$$

$$0 < E < E_{\max} = (\Gamma_0^2 + \Delta_{\max}^2)^{1/2},$$

de même, on peut calculer facilement la distribution correspondante pour τ^{-1} . On trouve (12) :

$$P(E, \tau^{-1}) = \frac{\bar{n}}{2} \frac{1}{\tau^{-1}} \frac{1}{(1 - \frac{\tau^{-1}}{\tau_{\max}^{-1}})^{1/2}}, 0 < \tau^{-1} < \tau_{\max}^{-1}(E),$$

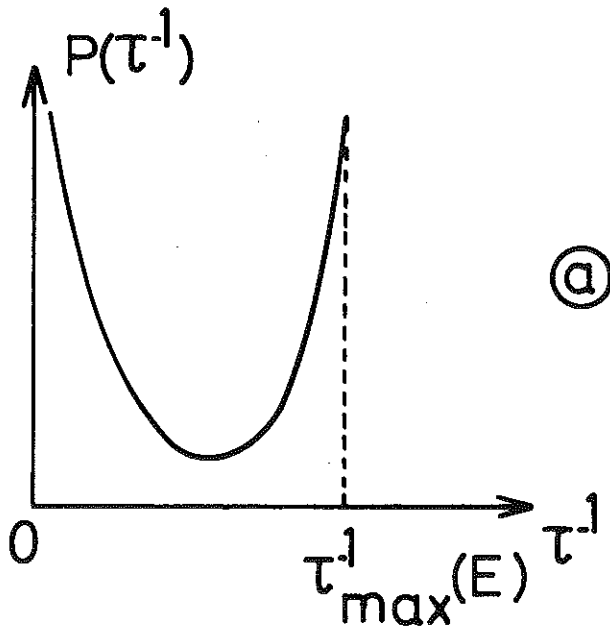


FIGURE 4(a)

Distribution des temps de relaxation $P(\tau^{-1})$ dans la limite du couplage tunnel fort

où $\tau_{\max}^{-1}(E)$ correspond à la valeur de τ^{-1} pour $\Gamma = E$.

Pour une valeur donnée de E , on distingue sur cette distribution (Fig. 4) deux régions :

- Une région où τ^{-1} est très faible (temps de relaxation très longs) qui correspond aux défauts très dissymétriques : $P(E, \tau^{-1}) \approx \frac{\bar{n}}{2} \frac{1}{\tau^{-1}}$, c'est une distribution hyperbolique qui présente une divergence à $\tau^{-1} = 0$.
- Une région où $\tau^{-1} \approx \tau_{\max}^{-1}$ (temps de relaxation très courts) qui correspond aux défauts très symétriques :

$$P(E, \tau^{-1}) \approx \frac{\bar{n}}{2} \frac{1}{\tau_{\max}^{-1}} (1 - \frac{\tau^{-1}}{\tau_{\max}^{-1}})^{-1/2},$$

qui présente une divergence due au "cut-off".

. Limite du couplage tunnel faible : C'est la limite où $\Gamma \ll \Delta$, $E \approx \Delta$. Dans ces conditions, l'expression de τ s'écrit :

$$\tau^{-1} = \alpha \Gamma^2 \Delta \coth \frac{\Delta}{2k_B T}, \text{ où } \Gamma = \Gamma_0 e^{-\lambda}.$$

Cette expression de τ^{-1} peut se retrouver directement en traitant l'hamiltonien de couplage tunnel comme perturbation dans le problème à un défaut (11).

Avec la même distribution précédente : $P(\Delta, \lambda) = \bar{n}$, on trouve la distribution suivante pour τ^{-1} :

$$P(\Delta, \tau^{-1}) = \frac{\bar{n}}{2} \frac{1}{\tau^{-1}}, \quad 0 < \tau^{-1} < \tau_{\max}^{-1}(\Delta, T)$$

où $\tau_{\max}^{-1}(\Delta, T)$ est fonction de Δ et de T .

Sur cette distribution (Fig. 4), on voit que, seule, la divergence à $\tau^{-1} = 0$ subsiste car on a supposé que $\Gamma \ll E$.

La distribution de $P(\tau)$ rappelle le bruit en $1/f$: $P(\tau) \sim 1/\tau$ connu dans les semiconducteurs et les membranes biologiques à basse fréquence^{13,14}.

La différence entre les deux cas est évidente : Dans le premier cas, le fait que Γ puisse atteindre la valeur $E_{\max}$ permet d'avoir "beaucoup" de défauts avec des temps de relaxation très courts, tandis que, dans le second, la "majorité" des défauts admet un temps de relaxation long. Cette distinction donne lieu à des dépendances de $\chi(\omega, T)$ en ω très différentes.

c) Susceptibilité $\chi(T, \omega)$ dans les deux limites

. Limite du couplage tunnel fort : Pour simplifier, on va se placer dans le cas : $\mu_p = \mu \neq 0$, $\mu_i = 0$. Dans ces conditions :

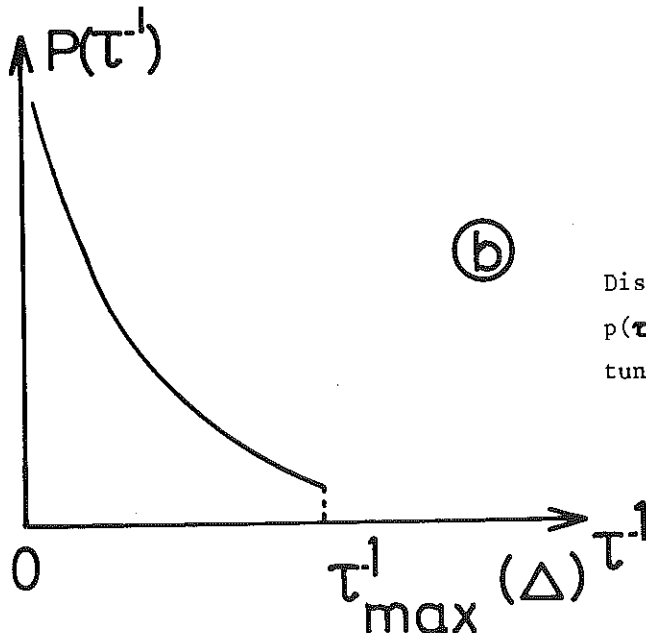


FIGURE 4(b)
Distribution des temps de relaxation $p(\tau^{-1})$ dans la limite du couplage tunnel faible

$$\langle \chi'(T, \omega) \rangle = \iint d\lambda d\Delta \chi(T) (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1},$$

$$\text{avec : } \chi(T) = \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{k_B T} \frac{1}{\text{Ch}^2(E/2k_B T)} \left[1 + \frac{\Gamma^2}{E^2} \left(\frac{\text{sh}(E/k_B T)}{(E/k_B T)} - 1 \right) \right]$$

$$\text{et } \tau^{-1} = \alpha \Gamma^2 E \coth(E/2k_B T).$$

En tenant compte de la distribution : $P(E, \Gamma)$ et en faisant le changement de variable : $y = \frac{\Gamma}{E}$, $x = \frac{E}{2k_B T}$ ($0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x \leq E_{\text{max}}/2k_B T$), on aura :

$$\langle \chi'(T, \omega) \rangle = \frac{2n\mu^2}{3} \int_0^{E_{\text{max}}/2k_B T} \frac{1}{\text{Ch}^2 x} dx \int_0^1 \left[1 + y^2 \left(\frac{\text{sh} 2x}{2x} - 1 \right) \right] \frac{1}{1 + \frac{a^2}{y^4}} \frac{1}{y \sqrt{1-y^2}} dy,$$

$$\text{où l'on a posé : } a^2 = \frac{\omega^2}{64\alpha^2 (k_B T)^6} \frac{\text{th}^2 x}{x^6}.$$

Le calcul est fait en détail dans (Appendice 1). On trouve ainsi :

$$\langle \chi'(T, \omega) \rangle \simeq \begin{cases} n\mu^2 \left[\ln\left(\frac{T}{T_\omega}\right) + \frac{1}{3} \ln\left(\frac{E_{\text{max}}}{2k_B T}\right) + \frac{2}{3}(\ln\pi - 2\ln 2 + C) \right] & \text{si } T_\omega \ll T \ll E_N/2k_B \\ \frac{\pi^2}{18} n \mu^2 (T/T_\omega)^6 & \text{si } T \ll T_\omega \end{cases},$$

$$\text{où } T_\omega^3 = \frac{\omega}{8\alpha}.$$

On peut comprendre facilement ce résultat en $\ln(T^3/\omega)$ et $(T^3/\omega)^2$ en remarquant que, dans la limite du couplage tunnel fort, on a une variable aléatoire λ se trouvant dans $\exp(-\lambda)$, et qui est distribuée uniformément, ce qui explique la présence de $\ln(T^3/\omega)$. D'autre part, on a deux variables aléatoires E et Γ qui sont toutes les deux à l'échelle de T dans l'expression de τ (qui est à l'échelle de ω ce qui entraîne ces lois en T^3/ω).

La présence de $\ln(E_{\text{max}}/2k_B T)$ provient de la coupure dans la distribution de E qui assure la convergence de l'intégrale et a pour origine le dipôle "induit" par le changement de base.

Ainsi, dans cette limite, on a une loi en $\ln T^3/\omega$ à très basse fréquence (si c'est le terme dominant) et une loi en T^6/ω^2 à haute fréquence : T_ω marque la transition entre ces deux régimes.

Le problème de la divergence à $\omega = 0$ sera discuté par la suite.

Remarque : On obtient le même type de loi si on suppose que $\vec{\mu}$ est diagonal dans la base renormalisée, avec $P(E) = \bar{n}$, à part l'absence du terme en $\ln(E_{\text{max}}/2k_B T)$,

car le dipôle "induit" n'existe pas dans ce cas.

Si par contre on suppose que μ est "off-diagonal" dans la base renormalisée, on trouve le terme du $(E_{\max}/2k_B T)$. Ce terme n'a pas de sens dans ce cas car on ne peut pas parler de la relaxation d'un dipôle induit par un champ extérieur, dans le champ lui-même.

. Limite du couplage tunnel faible : Dans cette limite, $\Gamma/E \ll 1$, on a les deux situations suivantes :

1°) $\mu_p = \mu \neq 0$, $\mu_i = 0$: dans ce cas, seul le terme du type "Langevin" subsiste, l'autre devient négligeable et :

$$\chi = \frac{\mu^2}{3k_B T} \frac{1}{\text{Ch}^2(\Delta/2k_B T)} .$$

Cette contribution a pour origine le dipôle permanent. D'ailleurs si $\vec{\mu}$ est diagonal dans la base renormalisée, on aboutit au même résultat.

2°) $\mu_i = \mu \neq 0$, $\mu_p = 0$: Seul le terme du type "Van Vleck" reste, l'autre devient négligeable et :

$$\chi = \frac{\mu^2}{3k_B T} \frac{\text{th}(\Delta/2k_B T)}{\Delta/2k_B T} .$$

Cette contribution a pour origine le dipôle induit. D'ailleurs si $\vec{\mu}$ est non diagonal dans la base renormalisée, on obtient le même résultat.

Par la suite, on va se placer dans le cas 1°), $\mu_p = \mu \neq 0$, $\mu_i = 0$, car on ne peut parler de la relaxation d'un dipôle induit par un champ, dans le champ lui-même.

Dans ces conditions, en tenant compte de la distribution initiale :

$$P(\Delta, \lambda) = \bar{n} \quad , \quad 0 < \Delta < \Delta_{\max}, \quad 0 < \lambda < \infty .$$

La susceptibilité du système s'écrit :

$$\langle \chi(T, \omega) \rangle = \frac{\bar{n} \mu^2}{3k_B T} \int_0^{\Delta_{\max}} \frac{1}{\text{Ch}^2(\frac{\Delta}{2k_B T})} d\Delta \int_0^{\infty} d\lambda \frac{1}{1+i\omega\tau} .$$

Le calcul de $\langle \chi'(T, \omega) \rangle$ n'offre pas de difficulté ; on trouve :

$$\langle \chi'(T, \omega) \rangle = \begin{cases} \frac{\pi^2}{18} \bar{n} \mu^2 (T/T_\omega)^2 & \text{si } T \lesssim T_\omega = \frac{\alpha\omega}{2} \\ \frac{2}{3} \bar{n} \mu^2 (0.18 + \ln(\frac{T}{T_\omega})) & \text{si } T \gtrsim T_\omega = \frac{\alpha\omega}{2} \end{cases},$$

avec la nouvelle définition de $T_\omega = \frac{\alpha\omega}{2}$ (différente de la précédente). Notons ici que la loi en $\ln(T/T_\omega) \sim \ln(T/\omega)$ provient essentiellement du fait que λ est une variable ergodique uniforme entre 0 et ∞ se trouvant dans une exponentielle ; par contre, dans ce cas, il y a une seule variable ergodique Δ à l'échelle de T , d'où la dépendance en T/ω au lieu de T^3/ω comme dans le cas précédent.

Dans la limite des très hautes températures $T \gg \Delta/k_B$, on a : $\omega\tau \ll 1$ et $\chi'(T, \omega) \sim \frac{1}{T} \ln(\frac{T}{\omega})$.

On peut comprendre ces résultats en comparant les deux termes :

- la susceptibilité statique : $\frac{1}{3k_B T} \frac{1}{\text{Ch}^2 \frac{\Delta}{2k_B T}}$,

- le facteur de relaxation : $\frac{1}{1+\omega^2 \tau^2}$,

à TBT, le temps de relaxation des défauts devient très long : $\omega\tau \gg 1$, ce qui a pour effet de "masquer" ou de "geler" la susceptibilité statique. La loi en $\ln T/\omega$ est due essentiellement au fait que la distribution des temps de relaxation τ est en $1/\tau$.

Par contre, à haute température, $\omega\tau \ll 1$, et on retrouve la susceptibilité en $1/T$.

Sur la figure (), on a représenté des courbes typiques $\chi'(T, \omega)$ dans différents régimes de température et de fréquence.

Le calcul de $\langle \chi''(T, \omega) \rangle$ se fait de façon analogue à partir de :

$$\langle \chi''(T, \omega) \rangle = \frac{\pi \mu^2}{3k_B T} \int_0^{\Delta_{\max}} \frac{1}{\text{Ch}^2(\frac{\Delta}{2k_B T})} d\Delta \int_0^\infty d\lambda \frac{\omega\tau}{1+\omega^2 \tau^2},$$

on trouve facilement :

$$\langle \chi''(T, \omega) \rangle \approx \begin{cases} \frac{\pi \mu^2}{6} (T/T_\omega) & \text{si } T \lesssim T_\omega = \frac{\alpha\omega}{2} \\ \frac{\pi \mu^2}{12} (\pi - 2 \frac{T_\omega}{T}) & \text{si } T \gtrsim T_\omega \text{ et } T \ll \Delta_{\max}/k_B \end{cases}.$$

Sur la figure (6), on a montré des courbes typiques de $\chi''(T, \omega)$.

A partir de ces résultats, on peut tirer l'angle de perte du système $\text{tg } \delta$, donné par la formule : $\text{tg } \delta = \frac{4\pi\chi''}{1+4\pi\chi'}$.

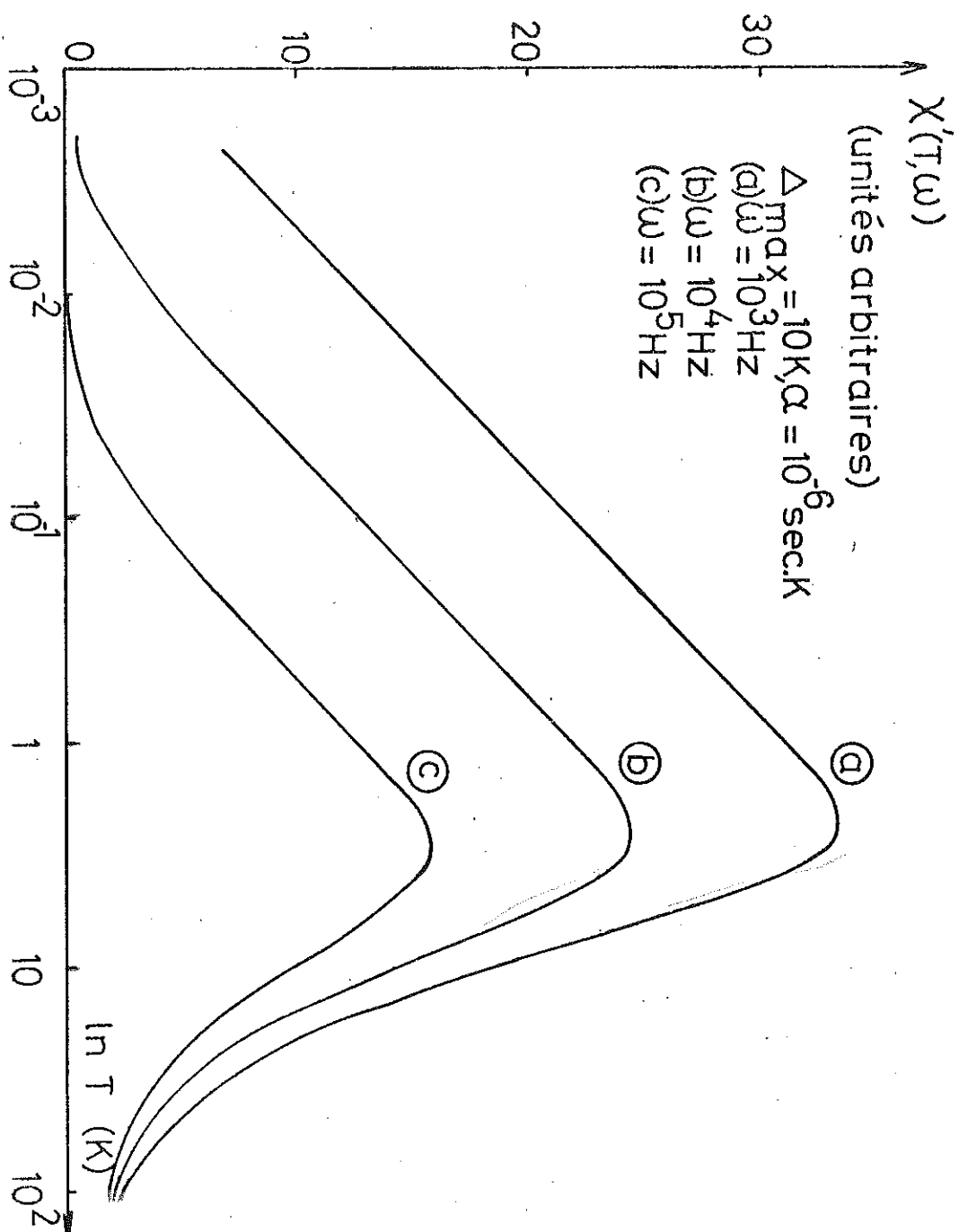


FIGURE 5
Courbes typiques $X'(T, \omega)$ en fonction de la température, et pour différentes fréquences

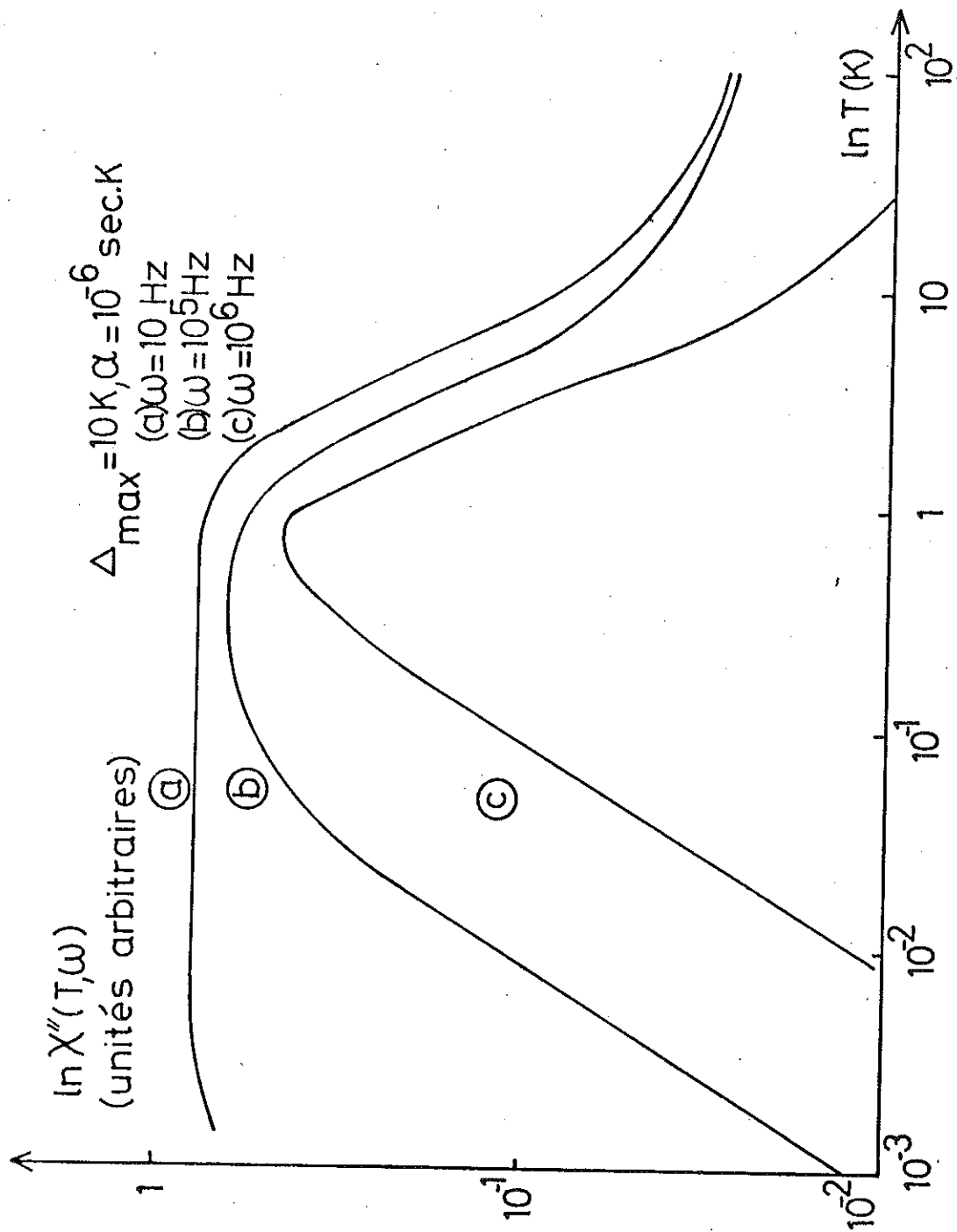


FIGURE 6

Courbes typiques $X''(T, \omega)$ en fonction de la température, et pour différentes fréquences

Remarque, divergence à $\omega = 0$: La divergence à $\omega = 0$ dans $\chi'(T, \omega)$ a pour origine la divergence de $P(\tau^{-1})$ à $\tau^{-1} = 0$, ou encore le fait que λ est étendu jusqu'à l'infini. L'introduction d'une coupure supérieure sur λ (c'est-à-dire sur V) n'affecte pas le résultat. Par contre, la discontinuité "apparente" dans $\chi''(T, \omega)$ dans le régime $T_\omega \lesssim T$, qu'on observe en faisant $\omega = 0$ directement dans $\langle \chi''(T, \omega) \rangle$ avant d'effectuer la sommation, a pour origine le fait qu'on ne peut pas appliquer le théorème de permutation : limite et somme. Pour s'en convaincre, il suffit de regarder l'exemple :

$$I_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n dx}{1+n^2 x^2}, \text{ en le calculant directement : } I = 1, \text{ puis}$$

en faisant la limite : $\lim_{n \rightarrow 0} I_n$ directement.

5 - Comparaison avec les résultats expérimentaux et discussion

Comme on l'a signalé au début, les résultats montrent qu'en régime de très faible champ (réponse linéaire), $\chi'(T, \omega)$ suit une loi en $\ln T/\omega$. Donc c'est bien la limite du couplage tunnel faible qui est observé et non pas $\ln(T^3/\omega)$ comme c'est prédit par le modèle (AHV-P) (Fig. 7).

On peut tirer, à partir de ces résultats, la valeur de $\mu^* = \langle \mu^2 \rangle^{1/2}$. En effet, les effets de champ local de Lorentz dans un milieu isotrope (sphérique ou cubique simple) permettent de relier la constante diélectrique du milieu ϵ , à la polarisabilité χ' des défauts polaires présents, via la formule de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{\epsilon_0-1}{\epsilon_0+2} + \frac{4\pi}{3} \chi',$$

où ϵ_0 désigne la constante diélectrique du milieu sans défaut.

Si : $\epsilon - \epsilon_0 = \Delta\epsilon \ll \epsilon$, cette formule s'écrit encore :

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi}{3} \frac{(\epsilon_0+2)^2}{3} \chi',$$

ce qui représente en fait l'excès de la constante diélectrique dû aux défauts.

Par exemple pour BK7, $\epsilon_0 \approx 7$; si l'on prend pour $\bar{n}$ une valeur typique de la densité d'états des défauts tunnel observés dans les verres : $\bar{n} \approx 2.7 \times 10^{32} \text{ erg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$. On tire de la courbe $\chi' \sim \ln T/\omega$ la valeur de μ^* :

$$\mu^* \approx 1 \text{ Debye } (= 0.209 \text{ Åe} = 1.0032 \times 10^{-18} \text{ esu}).$$

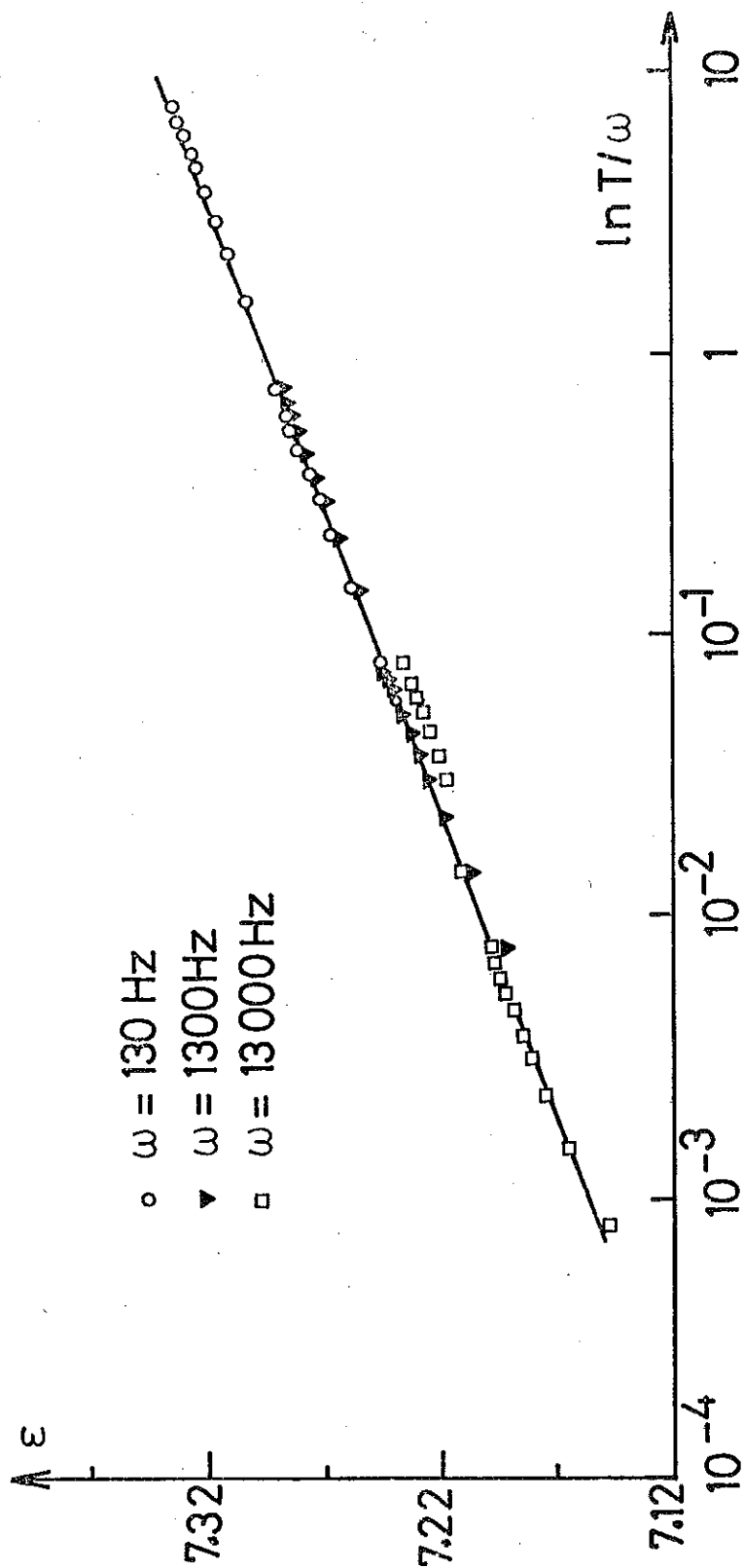


FIGURE 7

Courbe universelle $X' \sim \ln T/\omega$, mesurée (BK7) (réf. 5)

Inversement, si $\mu^* \approx 1$ Debye, la valeur de $\bar{n}$ tirée correspond en fait aux valeurs typiques de $\bar{n}$ tirées de la chaleur spécifique.

Mais l'identification : défauts tunnel observés dans les mesures acoustiques, avec les défauts tunnel observés par $\chi'(T, \omega)$, n'est pas possible ce qui indique qu'il s'agit de deux types différents de défauts.

En effet, si on calcule la durée de vie des phonons dans la limite du couplage tunnel faible, la conduction thermique qui en résulte est plutôt en T^4 au lieu de T^2 comme c'est observé expérimentalement et comme c'est prédit par (AHV-P). De plus, l'hypothèse du couplage faible ne permet pas de retrouver les résultats observés en acoustique.

Par ailleurs, on sait depuis peu de temps¹⁴ que la présence d'impuretés polaires, telles que le radical hydroxyl OH^- , affecte notablement la chaleur spécifique (et non pas la conduction thermique). D'autre part, l'absorption diélectrique à haute fréquence et l'anomalie de la vitesse de la lumière $\Delta C/C$ sont sensibles à la présence de OH^- (dans la silice particulièrement)¹⁵. Enfin, des expériences mixtes^{15bis}, électromagnétique et acoustique, montrent qu'il y a une influence réciproque entre les deux champs : l'atténuation acoustique est sensible à la présence d'un champ électromagnétique et inversement.

Vu cette situation, on peut dresser trois schémas possibles pour comprendre ces propriétés :

a) Il y a des défauts tunnel (observés en acoustique) qui ne sont pas actifs électriquement. La présence des impuretés OH^- dans le milieu rend certains de ces défauts actifs, d'où la manifestation de ces défauts en mesure diélectrique. Les défauts marqués par OH^- continuent à se comporter comme avant, c'est-à-dire selon la limite du couplage tunnel fort. Ainsi le champ électromagnétique induit un dipôle sur chaque défaut marqué, qui le rend actif à haute fréquence. Ce schéma permet de comprendre les mesures des hautes fréquences.

b) Il y a à la fois des défauts tunnel "acoustiques" et des défauts tunnel "polaires" qui sont en interaction mutuelle, ce qui fait que la réponse acoustique est sensible à la présence d'un champ électromagnétique et inversement. On peut imaginer par exemple que chaque défaut "polaire" est entouré par des défauts "acoustiques", ce qui fait que ce défaut "polaire" sert d'agent pour transmettre l'énergie électromagnétique aux défauts "acoustiques". Dans la limite d'une interaction mutuelle très forte, on retrouve le schéma précédent.

c) Les deux types de défauts sont présents mais complètement indépendants, ce qui fait qu'à basse fréquence les défauts "polaires" se comportent de façon indépendante des défauts acoustiques.

Ces trois schémas sont possibles mais ne permettent pas de comprendre bien toutes les expériences faites sur les verres.

Les mesures de basse fréquence et de basse température semblent être en faveur du schéma (c). En effet, si les défauts polaires sont en interaction pour former des amas, la constante de couplage tunnel peut diminuer, rien qu'à cause du nombre des dipôles de l'amas. Les effets de corrélations entre défauts, qui deviennent très importants à basse température, ne sont pas clairs actuellement, ainsi que les mécanismes de formation des amas.

D'ailleurs, les constantes de couplage tunnel tirées des mesures montrent bien qu'il s'agit de "grandes molécules" dont la masse est 20 fois plus grande que celle d'un défaut seul : Γ_0 est en effet de l'ordre de quelques mK.

Le système étudié ici (BK7) comporte un certain nombre d'impuretés polaires : en effet, le BK7 (borosilicate) a une composition chimique très complexe : SiO_2 (69 %) ; B_2O_3 (11 %), Na_2O (10 %), K_2O (7 %) et Ba (3 %), ce qui laisse penser qu'il n'y a pas un seul type de défauts dans ce système. D'où l'intérêt d'étendre ce genre de mesure à des systèmes plus simples, tels que la silice dopée OH^- avec des concentrations contrôlées.

Remarque : Plusieurs auteurs ont étudié la limite du couplage tunnel faible et notamment les mécanismes à plusieurs phonons qui deviennent importants lorsque ces défauts sont très fortement couplés aux phonons¹⁶. Dans cette approche, on traite l'hamiltonien de couplage tunnel comme perturbation. L'effet du couplage fort avec les phonons est de renormaliser le temps de relaxation τ du défaut par les processus à plusieurs phonons :

$$\tau^{-1} = (\tau^{-1})_1 \left(1 + \frac{9}{10} \frac{T^4}{T_0^4} + \dots \right),$$

où $(\tau^{-1})_1$ est le temps de relaxation correspondant au processus à un phonon, T_0 étant une température inversement proportionnelle à la constante de couplage B.

Dans le cas des verres, avec les valeurs connues de $B \lesssim 1$ eV, on a : $T_0 \gtrsim 10$ K. Donc à $T < 1$ K, les effets de renormalisation sont négligeables et $\chi'' \sim T$ (absorption par relaxation); par contre si $T \gtrsim T_0$, $\chi'' \sim a_1 T + b_1 T^2 + c_1 T^3 + \dots$

Donc, on pourrait bien remédier à $\chi'' \sim T^3$ observé expérimentalement à $T \gg 1$ K, à condition de prendre : $T_0 \approx 1$ K, c'est-à-dire $B \sim 10$ eV ce qui est très fort.

Donc, finalement, le problème de la nature acoustique et diélectrique des défauts dans les verres reste ouvert. Les mesures de haute fréquence vont dans le sens des schémas (a) et (b) tandis que les mesures de basse fréquence et basse température vont dans le sens du schéma (c). La solution nécessite des études plus détaillées en fonction de la concentration des défauts élastiques (impossible) et des défauts électriques (possible) ou bien faire la même étude sur des systèmes plus contrôlables.

6 - Coefficient de frottement interne

L'équivalent acoustique des mesures diélectriques de basse fréquence est la mesure du coefficient de frottement interne. Ainsi, si on suppose que chaque défaut possède un moment élastique, le formalisme précédent permet de prédire un comportement particulier pour le coefficient de frottement interne des verres à basse température.

Un champ élastique extérieur permet de moduler les niveaux d'énergie du défaut tunnel tout comme le champ électrique pour le dipôle $\vec{\mu}$. Notons $\vec{v}$ le dipôle élastique du défaut et $\vec{T} = \vec{T}_0 e^{i\omega t}$ le champ appliqué. La réponse du système à ce champ est identique à celle du dipôle électrique $\vec{\mu}$ au champ électrique $\vec{F}_0 e^{i\omega t}$.

Ainsi, la dissipation d'énergie élastique est décrite par la partie imaginaire de la réponse du défaut. On démontre facilement¹⁷ que l'énergie dissipée par un défaut, de temps de relaxation τ , et d'énergie d'asymétrie E est proportionnelle à :

$$\frac{v^2}{3k_B T} \frac{1}{ch^2 \left(\frac{E}{2k_B T} \right)} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} .$$

Il est d'usage de définir le coefficient de frottement interne ($Q^{-1} \sim \chi''$) par :

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} , \text{ où } Q_0^{-1} \text{ est un facteur indépendant}$$

de T , et qui est fonction du dipôle élastique $\vec{\mu}$, la dissipation d'énergie étant proportionnelle à : $Q^{-1}/2k_B T$.

Ainsi, on aura le comportement suivant pour Q^{-1} , qui est identique à celui de χ'' .

. Limite du couplage tunnel faible : D'après les calculs précédents

$$Q^{-1} \approx \begin{cases} T/T_\omega & \text{si } T \lesssim T_\omega \\ (\pi - 2 \frac{T_\omega}{T}) & \text{si } T \gtrsim T_\omega \end{cases}$$

C'est-à-dire qu'à basse fréquence : $T_\omega \lesssim T$, Q^{-1} est presque constant, mais vers $T \sim T_\omega$ il y a un changement de régime où $Q^{-1} \sim \omega^{-1}$. Si l'on prend par exemple $\alpha \approx 10^{-6}$ K.sec, le changement de régime se produit à $T \approx 1$ K pour $\omega \approx 1$ MHz.

. Limite du couplage tunnel fort : De même,

$$Q^{-1} \approx \begin{cases} T^3/\omega & \text{à haute fréquence ou à basse température} \\ \pi & \text{à haute température ou à basse fréquence } (T \lesssim E_{\text{max}}/k_B). \end{cases}$$

La même remarque faite plus haut sur les processus à plusieurs phonons subsiste. Des mesures de Q^{-1} seront utiles pour avoir des renseignements sur le comportement acoustique des verres à basse fréquence, régime non exploré jusqu'à maintenant.

7 - Résonance quadrupolaire nucléaire (NQR)

Plusieurs auteurs ont effectué ces dernières années des mesures de temps de relaxation spin nucléaire-phonon T_1 en résonance quadrupolaire nucléaire (NQR). Ces études ont été faites sur plusieurs systèmes : ^{11}B dans B_2O_3 ¹⁸, ^{23}Na dans $(\text{Na}_2\text{O}/0.3(\text{SiO}_2/0.7$, ^{29}Si dans $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ^{77}Se dans Se ^{11}B dans B_2S_3 , ^{75}As dans As_2S_3 ¹⁹, etc, où le spin nucléaire I est supérieur à $\frac{1}{2}$ (condition nécessaire pour la NQR).

Cet ensemble de mesures montrent que T_1 dans les verres est beaucoup plus long que dans l'état cristallin. Plusieurs tentatives ont été faites pour expliquer la variation de T_1 avec la température et la fréquence. Le modèle des défauts tunnel à TBT prédit un certain comportement pour T_1 qu'on va calculer ici. Le passage par effet tunnel du défaut d'un puits à l'autre donne lieu à une fluctuation du potentiel d'interaction quadrupolaire avec les proches voisins.

Cette modulation de l'interaction quadrupolaire peut être traitée selon l'approche de B.P.P.²⁰.

Selon les notations classiques, l'hamiltonien de couplage quadrupolaire nucléaire s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_{m=-2}^{m=+2} Q_m V_m ,$$

où Q_m sont les opérateurs tensoriels irréductibles du spin nucléaire au voisinage d'un défaut et V_m sont les éléments de matrice du gradient du champ électrique local au voisinage du noyau.

Le temps de relaxation du spin nucléaire-phonon est calculé par la formule (21) :

$$T_1^{-1} \approx \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') e^{i\omega(t-t')} \langle V_m(t) V_{-m}(t') \rangle .$$

Si on suppose que V_m est modulé par un défaut voisin, de temps de relaxation τ , on a :

$$\langle V_m(t) V_{-m}(0) \rangle = \langle V_m V_{-m} \rangle_{th} e^{-t/\tau} , \quad \langle \dots \rangle_{th} \text{ désigne la moyenne d'ensemble.}$$

Donc, pour $I = 3/2$, on aura :

$$T_1^{-1} = \frac{1}{10} \left(\frac{e^2 q Q}{\hbar} \right)^2 \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} , \quad \frac{1}{Ch^2 E / 2k_B T}$$

où $\left(\frac{e^2 q Q}{\hbar} \right)$ étant la constante de couplage quadrupolaire moyenne (2.66 MHz dans B_2O_3), ω étant la fréquence de Larmor du spin.

Le comportement de T_1^{-1} en fonction de T et ω dépend de la distribution des temps de relaxation τ des défauts. Si on se met dans la limite du couplage tunnel faible, on trouve :

$$T_1^{-1} \approx \begin{cases} \frac{T^2}{\omega^2} & \text{si } T \leq T\omega \\ \frac{T}{\omega} & \text{si } T \geq T \end{cases}$$

On remarque que le comportement de $\langle T_1^{-1} \rangle$ en fonction de T est, selon les régimes en fréquence, du type : T/ω ou T^2/ω^2 .

Les mesures de T_1^{-1} donnent pour ^{11}B , ^{23}Na et ^{29}Si ¹⁸ à $\omega \sim 10$ MHz une variation du type : $T_1^{-1} \sim T^\alpha$ avec $\alpha \sim 1.3$ entre 1 K et 100 K.

Aucune variation précise en fonction de la fréquence (c'est-à-dire du champ appliqué) n'a été mise en évidence.

D'autres mesures effectuées sur ces mêmes systèmes et sur d'autres ¹⁹ montrent que T_1^{-1} passe par un minimum. Plusieurs tentatives d'explications ont été avancées via des processus d'ordre supérieur (1 phonon, 1 spin et un défaut, ou 2 spins et un défaut, ... etc), afin d'éliminer la dépendance en ω comme notre calcul le montre. De plus d'autres mécanismes avec des temps de relaxation classiques ont été proposés ¹⁹.

III - EFFETS NON LINEAIRES

Les mesures de $\chi'(T, \omega)$ à TBT montrent un effet non linéaire en fonction de l'amplitude du champ appliqué : $\chi'(T, \omega)$ augmente avec l'amplitude du champ, pour toutes les fréquences utilisées. Cet effet se présente déjà à des champs extrêmement faibles ($\mu^*F/k_B T \approx 10^{-3}$). Une telle situation est très peu rencontrée dans les solides car l'aspect non linéaire de la réponse d'un système de dipôles ou de spins, apparaît plutôt pour les champs très élevés : régime de saturation où $\mu^*F/k_B T \gtrsim 1$. Ici la situation est complètement renversée.

Pour comprendre ce genre de non linéarité, il y a en général deux possibilités : ou bien on fait appel aux mécanismes d'interaction entre les dipôles qui deviennent très importants à basse température, ou bien on fait appel aux effets de relaxation non linéaires. Comme on va le voir par la suite, c'est seulement la deuxième approche qui permet d'expliquer le phénomène observé et prédit une loi : $\chi' \sim F^{1/2}$ pour les faibles valeurs du champ qui est vérifiée expérimentalement.

. On peut éliminer immédiatement les mécanismes d'interaction. En effet, si on considère des dipôles en interaction dipolaire de la forme :

$$J \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j \text{ avec } J < 0 \text{ ou } J > 0.$$

Ce couplage devient important si : $J \gtrsim k_B T$. D'autre part, l'effet du champ devient important par rapport à l'interaction si $\mu F \gtrsim J$, condition nécessaire pour briser les paires corrélées par l'interaction.

Donc, l'effet non linéaire du champ n'est important que dans le régime :

$$\mu F \gtrsim J \gtrsim k_B T ,$$

c'est-à-dire en régime de saturation. Les calculs numériques faits avec des modèles simples de paires ou de triplets aboutissent au même résultat²². Ainsi, les effets d'interaction même importants ne permettent pas de tenir compte de la dépendance de χ' en F .

. Effet de relaxation en régime non linéaire

Il est bien connu que lorsque l'amplitude du champ appliqué à un défaut polaire augmente telle que $\mu^* F$ devient comparable à la hauteur de la barrière V , on ne peut plus décrire la réponse du dipôle avec une équation de relaxation linéaire. En effet, si $\mu^* F$ devient très grand, le double puits est détruit pour devenir un puits tout simplement.

Dans ces conditions, l'expression du temps de relaxation τ dépend fortement de F et l'équation d'évolution de $\vec{P}$ en fonction du temps devient non linéaire. D'autre part, si $\mu F \sim V$, l'approximation WKB n'est plus valable et le calcul de Γ en fonction de F devient très compliqué.

Mais il existe une autre façon beaucoup plus simple pour décrire qualitativement les problèmes de relaxation non linéaire. Cette approche consiste à remplacer dans ce régime chaque dipôle par un cycle d'hystérésis (Fig. 8). Afin de simplifier, on supposera ces cycles rectangulaires, caractérisés par deux champs critiques F_a et F_b . Ce cycle est identifié au double puits par la relation :

$$F_a = V/\mu \text{ et } F_b = (\Delta+V)/\mu .$$

Dans la limite $\omega \rightarrow \infty$, seuls les systèmes à $\tau \approx 0$ sont observables. Ces défauts correspondent en fait aux champs critiques F_a et F_b inférieurs à F : ce sont les seuls défauts qui peuvent suivre le mouvement du champ et qui contribuent à la polarisation.

Or, ici, on est dans une limite de fréquence finie ; on supposera donc que les défauts observables sont ceux ayant F_a et F_b inférieurs à ξF , où ξ désigne un facteur numérique pour tenir compte du fait que ω est finie.

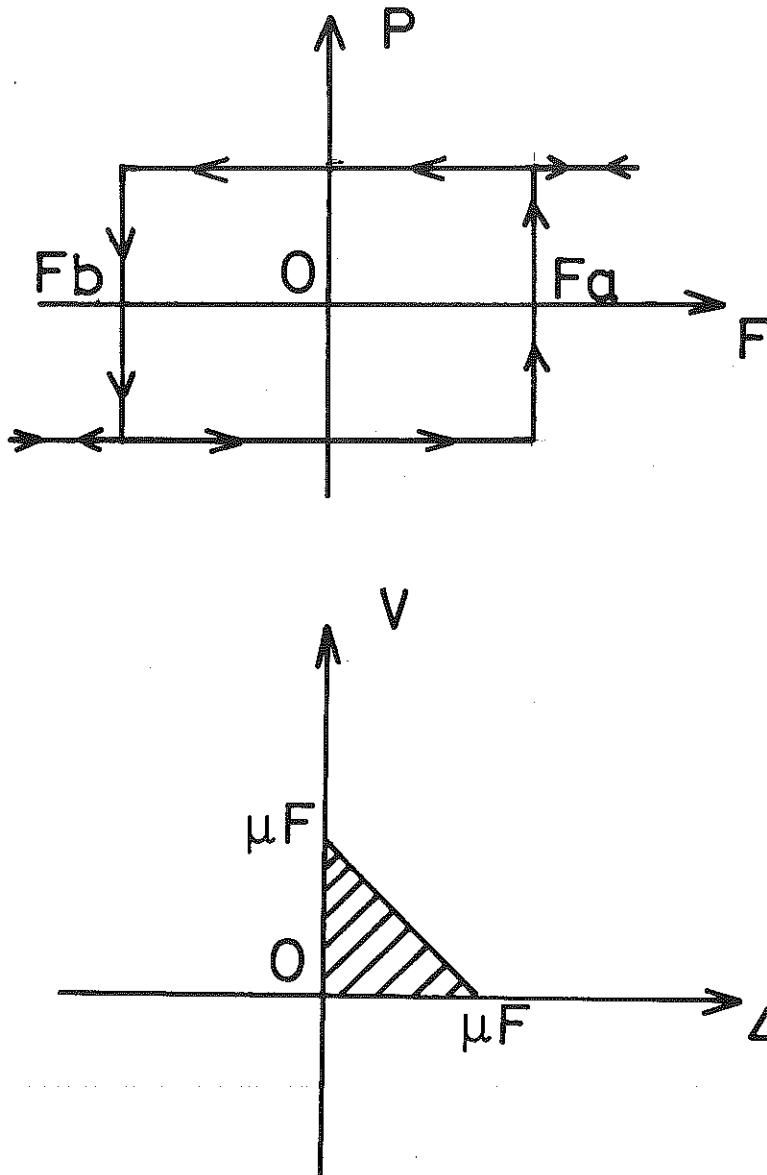


FIGURE 8

Cycle d'hystérésis remplaçant chaque dipole, avec la contribution non linéaire (partie hachurée) dans le plan (Δ, V)

On peut estimer ainsi la contribution non linéaire des défauts à partir de la condition :

$$|\Delta + V| \lesssim \xi \mu F$$

et $V \lesssim \xi \mu F$.

Dans le plan (Δ, V) (Fig. 8), la densité des défauts s'écrit :

$$P(\Delta, V) = \frac{\bar{n}}{2} \frac{1}{\sqrt{V/V_0}},$$

donc, le nombre des dipôles qui contribuent est :

$$\int_{V < \xi \mu F} dV \int_{|\Delta + V| < \xi \mu F} d\Delta P(\Delta, V)$$

c'est-à-dire : $2\xi^{3/2} \bar{n} \mu F n(\mu F/V_0)^{1/2}$.

La polarisabilité s'écrit donc : $\chi'(F) = 2\xi^{3/2} \bar{n}^2 (\mu F/V_0)^{1/2}$ et : $\chi' \sim F^{1/2}$, comportement inusuel qui est vérifié pour les champs très faibles (Fig. 9).

A partir de la pente de χ' en fonction de $F^{1/2}$, en faisant $\bar{n}\mu^2 = 2.7 \times 10^{-4}$, on trouve pour $\xi = 10$, $V_0 = 1.8 \times 10^{-2}$ K. Cette valeur de V_0 correspond à un mouvement d'au moins 10 molécules sur 1 Å. Ce résultat n'est pas strict car ξ est choisi de façon arbitraire pour tenir compte du fait que la fréquence de la mesure est finie. Par contre cette estimation indique que la masse ($\sim$ la taille) du groupe d'atomes qui tunnelle est grande, ce qui montre qu'il s'agit d'un effet tunnel faible.

L'approche qu'on a faite ici n'est valable que dans le régime des hautes fréquences ou des très basses températures. Un traitement rigoureux du problème nécessite la connaissance de la dépendance de τ en F et la solution des équations d'évolution non linéaire de $\vec{P}$ pour toute fréquence. Un calcul numérique plutôt qu'un calcul analytique est nécessaire dans ce cas car il faut tenir compte en plus de la distribution $P(V, \Delta)$.

Remarque : On peut obtenir des expressions de $\tau(F)$ dans le cas des modèles très simplifiés mais c'est plutôt l'expression de $\tau(F)$ pour un double puits fortement déformé qu'il faut utiliser.

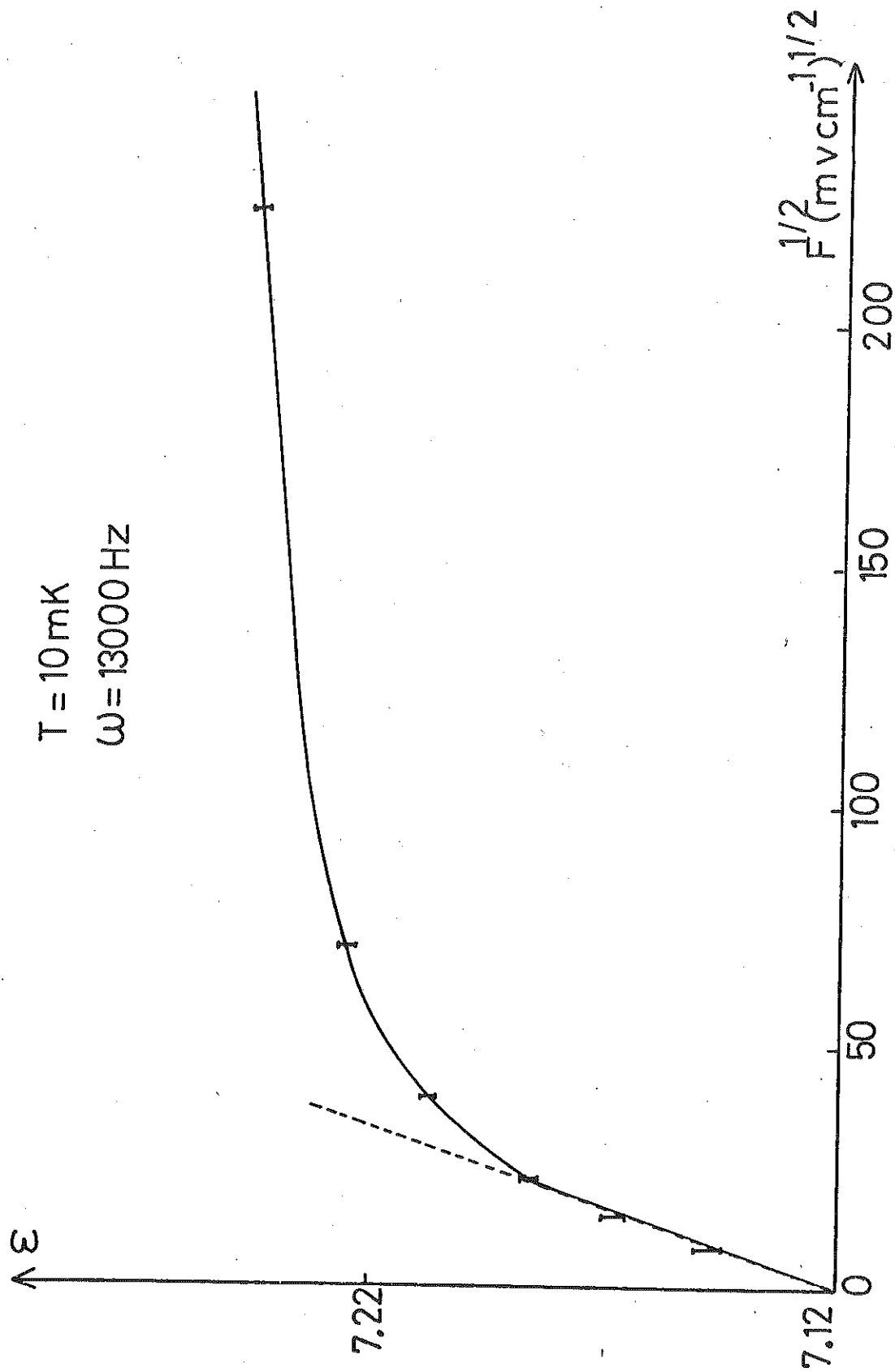


FIGURE 9
Partie non linéaire de ϵ en fonction de $F^{1/2}$ $T = 10 \text{ mK}$

IV - COMPARAISON AVEC LA THEORIE CLASSIQUE DE NEEL - VERRES DE SPINS

Le modèle avancé plus haut est la version quantique du modèle de NEEL^{23,24} proposé initialement pour expliquer les propriétés des terres cuites et du traînage magnétique des substances massives. Ce même modèle a été utilisé largement par plusieurs auteurs²⁵ pour décrire les propriétés dynamiques des verres de spins. Nous rappelons ici brièvement les différents ingrédients de ce modèle et faisons le lien avec le modèle quantique.

1 - Domaine de Rayleigh

L'un des succès du modèle de NEEL, dit des grains magnétiques, est d'expliquer à la fois le domaine de Rayleigh et les propriétés dépendantes du temps.

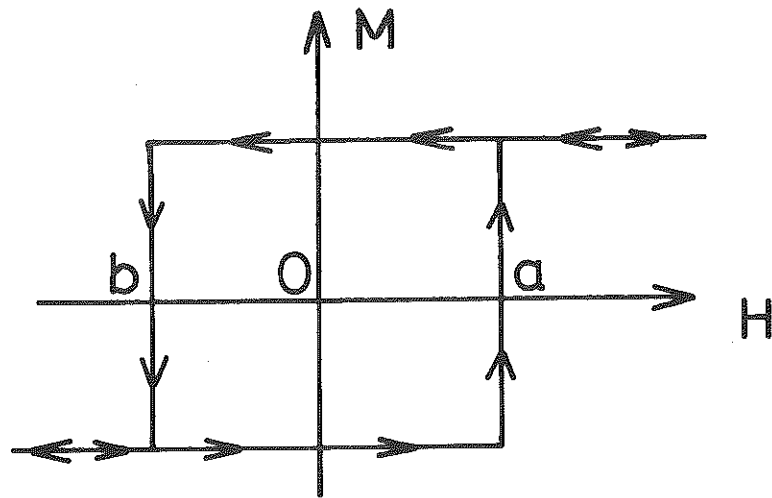
L'idée essentielle est basée sur les déplacements des parois magnétiques du milieu. Considérons par exemple une paroi plane P séparant deux domaines aimantés antiparallèlement. Soit x l'abscisse de cette paroi de long d'un axe Ox , orienté dans le sens du mouvement, Ox étant normal au plan de P. Par suite des interactions avec les irrégularités du système, l'énergie totale de la paroi est une variable aléatoire $E(x)$, qu'on peut représenter par une ligne brisée dans le plan (x, E) avec $\frac{dE(x)}{dx}$ distribué uniformément.

Néel a démontré que, du point de vue de l'aimantation, tout se passe comme si on avait des grains magnétiques, caractérisés par deux champs critiques a et b , qui sont distribués uniformément :

$$P(a, b) = \bar{n} \ , \ -\infty < a, b < \infty \ .$$

Le comportement magnétique des grains peut être décrit par des cycles d'hystérésis rectangulaires. En général, il y a deux types de grains :

- . $a > b$: Le cycle d'un tel grain est dissymétrique avec une discontinuité en a et en b (fig. 10-a). Ce cycle décrit un comportement typiquement non linéaire lorsque l'amplitude du champ appliqué devient comparable à a ou b .
- . $a < b$: Le cycle est symétrique et aucun effet d'hystérésis n'y est contenu (fig. 10-b).



Cycle d'hystérésis dissymétrique

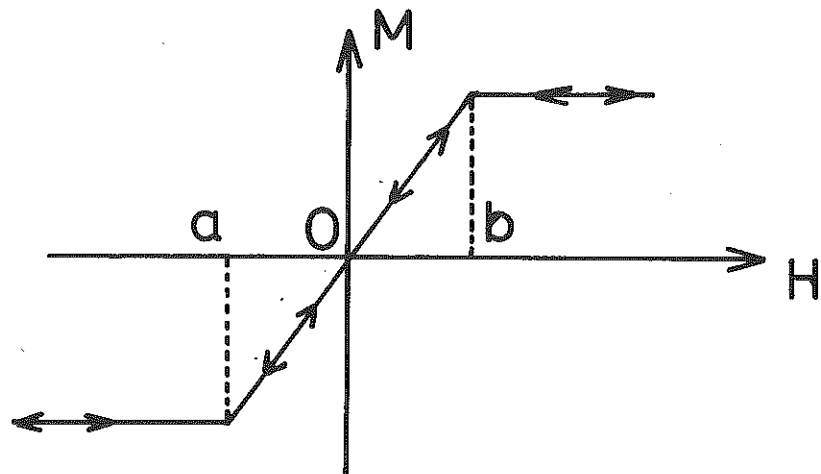


FIGURE 10

Cycle d'hystérésis symétrique

Seuls les grains ($a > b$) interviennent dans la suite et il est facile de voir que cet ensemble représente la moitié du plan (a, b).

Si on applique maintenant un champ magnétique H sur un ensemble de grains complètement désaimantés, il est facile de voir que l'aimantation résultante est donnée par :

$$M = n\mu \iint_D P(a,b) da db = n\mu H^2, \text{ où } \mu \text{ est l'aimantation d'un grain et } D \text{ désigne le domaine du plan } (a,b) \text{ défini par :}$$

$$D = \{0 < a < H ; -a < b < +a\}.$$

Ainsi, on aboutit au résultat : $M \sim H^2$, pour des champs extrêmement faible que l'on appelle domaine de Rayleigh.

Notons à ce niveau la différence avec la loi $P \sim F^{3/2}$ qu'on a trouvée dans le modèle quantique :

Dans le cas classique, il y a deux variables ergodiques uniformes dans le plan, M représente en fait une surface : $M \sim H^2$.

Dans le cas quantique, c'est Δ et $\sqrt{V}$ qui sont uniformes et par suite $P \sim F^{3/2}$.

2 - Susceptibilité magnétique et aimantation rémanente

a) Susceptibilité magnétique $\chi(T, \omega)$

Le calcul de $\chi(T, \omega)$ devient très facile si on remarque que chaque grain est l'équivalent d'un double puits de potentiel. Sur la figure 11, on voit bien l'isomorphisme entre les grains ($b < a$) et un double puits de potentiel caractérisé par les deux niveaux E_a , E_b et la barrière de potentiel V_0 . Cet isomorphisme se fait via le changement de variables :

$$\begin{aligned} a &\sim V_0 - E_a \\ b &\sim -V_0 + E_b. \end{aligned}$$

Dans un modèle à une dimension, l'état (b) (resp. (a)) représente par exemple l'orientation du dipôle magnétique (moment résultant du grain) selon la direction du champ extérieur (resp. dans la direction opposée du champ extérieur). La réorientation du dipôle se fait selon le mécanisme d'activation thermique

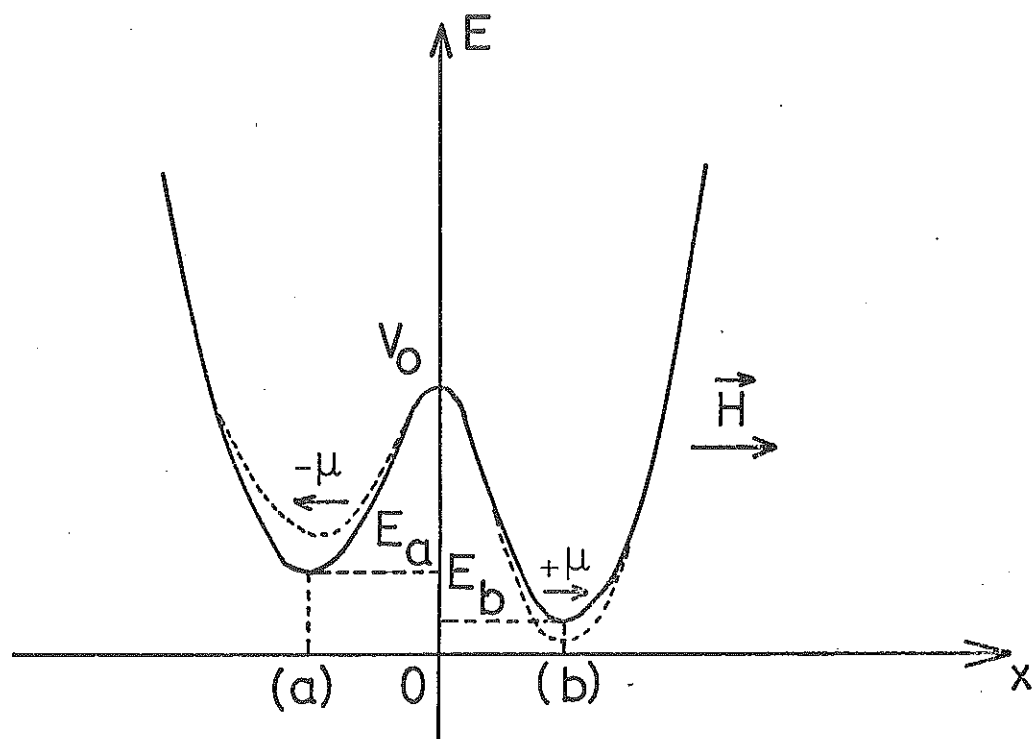


FIGURE 11

Déformations du double puits par un champ extérieur

par dessus la barrière de potentiel. La probabilité de transition de (a) vers (b), τ_{ab}^{-1} est donnée donc par :

$$\tau_{ab}(H) = \tau_0 \exp \left\{ \left[(V_0 - E_a) - \mu H \right] / k_B T \right\}$$

de même :

$$\tau_{ba}(H) = \tau_0 \exp \left\{ \left[(V_0 - E_b) + \mu H \right] / k_B T \right\},$$

où τ_0 désigne un temps caractéristique ($\approx 10^{-8}$ - 10^{-12} sec. selon les milieux).

Soit P_a (resp. P_b) la probabilité de trouver le dipôle dans l'état (a) en absence du champ H. (resp. (b)).

Soit $P_a + P$ la probabilité de trouver le dipôle dans l'état (a) en présence du champ H et $P_b - P$ la probabilité de trouver le dipôle dans l'état (b) en présence du champ H. P est une fonction du temps qui obéit à l'équation d'évolution suivante :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau_{ba}(H)} (P_b - P) - \frac{1}{\tau_{ab}(H)} (P_a + P).$$

A l'équilibre et en absence du champ, on a la condition :

$$\frac{P_a}{\tau_{ab}(0)} = \frac{P_b}{\tau_{ba}(0)}.$$

On en déduit immédiatement :

$$P_a = \frac{\exp\left(\frac{V_0 - E_a}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{V_0 - E_a}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{V_0 - E_b}{k_B T}\right)} ; P_b = \frac{\exp\left(\frac{V_0 - E_b}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{V_0 - E_a}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{V_0 - E_b}{k_B T}\right)}.$$

Effectuons le changement de variable :

$$Z = (E_b - E_a) / 2, \quad -\infty < Z < +\infty$$

$$u = V_0 - \frac{1}{2}(E_a + E_b), \quad 0 \leq u \leq +\infty$$

Z représente l'énergie d'asymétrie et u la hauteur de barrière du défaut (analogues au cas quantique).

Si on se met dans le régime de la réponse linéaire : $\mu H / k_B T \ll 1$, l'équation d'évolution de P dans un champ alternatif $H_0 \sin \omega t$, conduit à la solution :

$$P(t) = \frac{2\mu H}{k_B T} \frac{e^{-2u/k_B T}}{\omega^2 \tau_o^2 + 4e^{-2u/k_B T} \operatorname{ch}^2\left(\frac{Z}{k_B T}\right)} \sin \omega t : \text{terme dispersif}$$

$$- \frac{\mu H}{k_B T} \frac{1}{\operatorname{ch}^2\left(\frac{Z}{k_B T}\right)} \frac{(\omega \tau_o) e^{-u/k_B T} \cos \omega t}{\omega^2 \tau_o^2 + 4e^{-2u/k_B T} \operatorname{ch}^2\left(\frac{Z}{k_B T}\right)} : \text{terme dissipatif.}$$

On en déduit ainsi :

$$\chi'(T, \omega) = \frac{2\mu^2 n}{3k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} dZ \int_0^{\infty} \frac{e^{-2u/k_B T}}{\omega^2 \tau_o^2 + 4e^{-2u/k_B T} \operatorname{ch}^2\left(\frac{Z}{k_B T}\right)} du .$$

Dans la limite des basses fréquences, $\omega \tau_o \ll 1$, on trouve :

$$\chi'(T, \omega) \approx \frac{n}{3} \mu^2 k_B T \ln \frac{1}{\omega \tau_o}$$

de même, dans cette même limite, on trouve : $\chi''(T, \omega) \approx T$.

Pour bien comprendre la différence entre les deux modèles quantique et classique, il suffit de comparer les distributions $P(\tau)$ des temps de relaxation.

Dans le cas quantique, $P(\tau) \sim \frac{1}{\tau}$, dont l'origine est la distribution uniforme de λ .

Dans le cas classique, $P(\tau) \sim T/\tau$, le facteur T a pour origine le facteur exponentiel $\exp(V/T)$, où V est distribué uniformément.

Ainsi, dans les deux cas on a des lois logarithmiques en ω , mais dans le cas quantique : $\chi'(T, \omega) \sim \ln \frac{T}{\omega}$, tandis que dans le cas classique on a : $\chi'(T, \omega) \sim T \ln \frac{1}{\omega \tau_o}$.

b) Aimantation rémanente isotherme

A partir de l'expression de $\chi'(T, \omega)$ on peut prédire immédiatement la variation en fonction du temps, de l'aimantation rémanente. Puisque :

$$\chi'(T, \omega) \sim \ln 1/\omega \tau_o ,$$

l'orientation rémanente à température donnée d'un système qui a subi une trempe sous champ à basse température s'écrit :

$$M(t) = M_0 - M_1 \ln t/\tau_0, \quad (t/\tau_0 \gg 1),$$

où M_0 et M_1 désignent deux constantes, fonction de la température.

Cette expression de $M(t)$ a été obtenue pour la première fois dans la version originale du modèle de Néel²³, assimilant les grains magnétiques à des moments libres, avec un temps de relaxation :

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T),$$

où K désigne le champ d'anisotropie local subi par le grain et V son volume, K et V étant deux variables aléatoires uniformes.

Lors d'une trempe sous champ à basse température T_1 , un certain nombre de grains sont "gelés". Si, par la suite, on amène le système à $T_0 > T_1$, les seuls grains observables sont ceux ayant un temps de relaxation $\tau \leq t$, t étant le temps d'observation. Cet ensemble de grains est défini par :

$$KV \leq k_B T \ln t/\tau_0.$$

On en déduit ainsi, par cet argument de "tout ou rien", une aimantation rémanente de la forme :

$$M(t) = M_0 - M_1 \ln t/\tau_0.$$

Le même type de variation de la polarisation $P(t)$ peut être dérivé par l'argument "de tout ou rien" dans le cas des verres : $P(t) = P_0 - P_1 \ln t/\tau_1$, où τ_1 désigne un temps de relaxation fonction du champ appliqué F , de la température ... etc. Ce résultat $M(t)$ et $P(t)$ est une conséquence immédiate de la distribution des temps de relaxation $P(\tau) \sim 1/\tau$ dans les deux cas.

3 - Verres de spins : effets apparents

Le modèle classique de Néel, proposé initialement pour expliquer le domaine de Rayleigh et les propriétés de trainage magnétique s'est trouvé par la suite très utile pour comprendre les effets apparents²⁵ observés dans les alliages magnétiques dilués (les verres de spin en particulier). Ce domaine de la physique des solides suscite actuellement beaucoup d'études ; théoriques et expérimentales à la fois, surtout après l'apparition du fameux "Cusp" dans la susceptibilité.

On va se limiter ici à décrire rapidement quelques propriétés apparentes observées sur ces systèmes²⁶.

. Aimantation rémanente isotherme²⁵

Les mesures d'aimantation rémanente isotherme, effectuées sur des verres de spins, montrent bien le comportement décrit par la loi :

$$M(t) = M_0 - M_1 \ln t/\tau_0, \quad (t \gg \tau_0),$$

et semblent fort bien s'interpréter en langage du modèle de Néel, avec des grains qui peuvent être des amas magnétiques, portant un moment magnétique non compensé.

Cette aimantation semble disparaître à la température T_g : température de transition vitreuse, où la susceptibilité présente son maximum ; T_g marque ainsi la disparition de l'aimantation emmagasinée dans le système lors de la trempe sous champ.

L'origine des amas magnétiques a été attribuée récemment²⁷ aux interactions dipolaires magnétiques. Cette approche conduit à une décroissance exponentielle de $M(t)$ avec la température.

Des mesures précises de $M(t)$ au voisinage de T_g sont nécessaires pour mieux comprendre l'origine microscopique des amas.

. Effet Mössbauer²⁸

Cette méthode sert d'habitude pour mesurer la température d'une transition de phase, à partir du champ local. Les spectres Mössbauer montrent que T_g n'est pas la même que celle obtenue par la mesure basse fréquence de la susceptibilité : T_g dépend donc probablement de la fréquence ω à laquelle la mesure est faite.

. Diffusion des neutrons²⁹

Les mesures de diffusion des neutrons aux petits angles permettent une mesure indirecte de la susceptibilité $\chi(T, q)$, où $\vec{q}$ désigne le moment transféré. En effet, la section efficace dans la limite quasi-statique (c'est-à-dire que la largeur de la diffusion quasi-élastique est inférieure à $k_B T$) s'écrit :

$$\frac{d\tau}{d\Omega} \approx k_B T \chi(T, q) .$$

La mesure de l'intensité diffusée donne $\chi(T, q)$ avec une forte dépendance en q , ce qui montre l'existence d'amas de taille comparable à q^{-1} . Le maximum de susceptibilité $\chi(q, T)$ est fonction de q , en amplitude et en position. Par exemple dans Au Fe, 10 %, T_g varie de 25 K à 35 K pour une variation de q entre $25 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ et $5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$.

. Relaxation isotherme de l'enthalpie³⁰

Récemment, des mesures de relaxation isotherme d'enthalpie $H(t)$ (Au Fe .4 %) effectuées entre 1 K et 20 K ont montré une dépendance très forte de la dérivée $\frac{\partial H}{\partial t}$ en fonction du temps t et de l'histoire thermique du système. Une loi $\partial H / \partial t \sim t^{-1}$ a été observée pour les temps très courts. Nous reviendrons sur ce problème dans le chapitre suivant et on discutera le comportement de $H(t)$ dans les deux modèles : classique et quantique.

Cet ensemble d'effets reflètent bien l'état de gel (hors d'équilibre) dans lequel se trouvent les verres de spins à basse température et montrent qu'il ne s'agit pas d'une simple transition de phase entre deux états d'équilibre. En fait, T_g est fonction de la fréquence (ou du temps), tout comme dans les verres ordinaires (chapitre IV). D'autre part, le maximum de susceptibilité est différent de celui de la chaleur spécifique.

La dépendance de χ en fonction de ω va à l'encontre d'une transition de phase, tout comme la transition vitreuse.

Toutefois, ces systèmes diffèrent des verres ordinaires par l'origine des variables aléatoires, malgré le fait que la distribution des temps de relaxation soit similaire dans les deux cas.

V - VERRES DIPOLAIRES

Nous entendons par verres dipolaires, un ensemble de dipôles électriques dilués dans un solide, à l'état de gel. Un tel état peut être obtenu tout simplement par une trempe rapide de l'ensemble. Par exemple, les verres isolants : BK7, SiO_2 dopé OH^- , etc ... ; les alkali-halides dopés : KCl ou KI dopés OH^- , O_2^- ou N_2^- , RbCl ou RbBr dopé Ag^+ , etc

Ces derniers systèmes ont suscité, comme les verres de spins, des études très détaillées^{31, 32}. L'étude est facilitée par la possibilité de

contrôler la concentration des impuretés dipolaires diluées. Beaucoup de propriétés de ces systèmes sont analogues à celles des verres de spin. On va se contenter ici de citer quelques résultats.

. Chaleur spécifique à T.B.T.

Les résultats obtenus^{33,34} sur plusieurs systèmes tels que : NaBr:F⁻ avec $c \leq 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, KCl:OH avec $c \leq 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, montrent des lois de la forme : $C(T) \sim T^\alpha$ avec $1 \leq \alpha \leq 1.5$ à $T < 1 \text{ K}$, comparables aux lois connues dans les verres isolants dans la même gamme de température.

. Susceptibilité diélectrique³⁴

Les mesures de $\chi'(T, \omega)$ montrent un excès de constante diélectrique avec un début de loi en $\ln T$ à $T \leq 100 \text{ mK}$ et une loi en $\ln 1/\omega$ sur une large gamme de fréquence. Le comportement est analogue à celui qu'on a décrit au début de ce chapitre.

. Polarisation rémanente isotherme^{34,41}

Une loi : $P(t) = P_0 - P_1 \ln t/\tau_0$ a été observée sur KCl:Li ($c = 96 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) dans le domaine $170 \text{ mK} < T < 900 \text{ mK}$ sur un grand intervalle de temps : $1 \text{ sec.} < t < 1000 \text{ sec.}$

En plus, des cycles d'hystérésis (P,F) ont été enregistrés sur KCl:Li à $T = 60 \text{ mK}$.

. Effets non linéaires⁸

Une dépendance de $\chi'(T, \omega)$ en fonction de l'amplitude du champ appliqué F, a été mise en évidence sur plusieurs verres de Céramis, entre 25 mK et 2.4 K, pour des champs électriques très faibles. Par contre, dans le régime de réponse linéaire, $\chi' \sim T$ entre 25 mK et 1 K. La dépendance de χ' en fonction de la fréquence n'a pas été bien étudiée.

Un tel comportement non linéaire peut s'expliquer par un modèle classique de défauts qui prédit la loi $\chi' \sim T$.

Comme on l'a indiqué plus haut, l'étude des verres de spins et des verres dipolaires est facilitée par le fait que la concentration (c) est

contrôlée dans les systèmes, ce qui est le cas contraire des verres ordinaires.

Dans les verres de spins et les verres dipolaires, les mécanismes d'interaction sont ou bien du type RKKY (verres de spins) ou bien du type dipolaires (verres de spins et verres dipolaires). Dans les deux cas, cette interaction en $1/R^3$ produit un champ moyen local au niveau de chaque dipôle, ce qui permet de prédire des lois d'échelles en T/c ³⁵. Ce type de loi est une conséquence directe de l'interaction en $1/R^3$ et fournit un moyen très puissant pour connaître l'origine microscopique de l'anisotropie locale, à partir de la dépendance de la susceptibilité, par exemple en fonction de c . Dans ces cas, il semble bien que ce sont les interactions en $1/R^3$ qui sont responsables de la distribution des champs locaux. Par contre, les mesures de susceptibilité effectuées dans les verres (SiO_2 dopé OH^-)¹⁵ semblent ne pas suivre les lois d'échelles en T/c , comme dans les verres de spins ou les verres dipolaires³⁶. Donc, on ne peut pas attribuer l'origine des défauts aux interactions en $1/R^3$ mais ce sont plutôt des effets locaux qui sont à l'origine de ces défauts.

VI - CONCLUSION

Dans ce chapitre, on a étudié les propriétés diélectriques des verres à TBT et basse fréquence. Les effets observés expérimentalement ont été analysés selon le modèle des défauts tunnel avec couplage tunnel faible. L'accord entre les mesures et le modèle est satisfaisant. Une étude plus détaillée du comportement non linéaire reste à faire et surtout la dépendance en température et en fréquence.

L'analogie avec les verres de spins et les verres dipolaires a été discutée par la suite. Le facteur commun entre ces différents systèmes est, d'une part l'état de gel et d'autre part la distribution des temps de relaxation des défauts classiques ou quantiques.

A part l'accord entre un modèle et les résultats expérimentaux, aucune identification des défauts n'est faite.

Dans le cas des verres de spins, des développements récents³⁷, faits dans le cadre du modèle des défauts classiques, proposent un mécanisme de percolation pour la formation des amas dont le temps de relaxation augmente avec la taille. L'interaction dipolaire a été utilisée pour expliquer l'origine des doubles puits de potentiel et de retrouver le modèle de Néel.

Les expériences numériques³⁸ sur des modèles d'Ising et de Heisenberg

reproduisent des effets dynamiques en accord avec les prédictions du modèle classique.

Mis à part les théories d'équilibre qui visent l'explication du "Cusp", des développements simplifiés³⁹, avec un système de N dipôles en interaction dipolaire à deux dimensions ont été faits. Ce formalisme permet de retrouver des parois et des domaines comme dans le modèle original de Néel, avec une densité d'états constante à $E = 0$: $P(E=0) \neq 0$.

Dans ce sens, ce modèle rejoint (AHV-P) pour expliquer la chaleur spécifique en T à $T \approx 0$ K.

Des développements analogues sont valables aussi pour les verres dipolaires car il s'agit du même couplage dipolaire. Dans le cas des verres dopés OH^- , rien ne permet de conclure actuellement que les défauts tunnel ont pour origine les interactions : en effet les lois d'échelles vont à l'encontre des résultats observés. Il s'agit plutôt des effets locaux et le modèle des bipolarons⁴⁰ permet (peut-être) d'identifier les défauts tunnel.

Autant sur le plan expérimental que sur le plan théorique, beaucoup de travail reste à faire. Sur le plan théorique, l'identification des défauts (classiques et quantiques) reste le problème principal ainsi que les mécanismes d'interaction et les effets de corrélation entre ces défauts. De plus, les mécanismes de formation de ces défauts, la nature de l'état fondamental et sa stabilité sont à éclaircir.

Sur le plan expérimental, des mesures dynamiques en fonction de la fréquence (ou du temps) sont très utiles. Vu la difficulté de faire varier la concentration des défauts "acoustiques" dans les verres à TBT, il est préférable d'étudier des systèmes à concentration contrôlée.

Des renseignements expérimentaux sur différents systèmes permettent d'orienter l'étude théorique et facilitent l'analogie. En fait il s'agit de systèmes similaires car ils représentent le "même" état à basse température : l'état de gel.

APPENDICE 1

a) Calcul de $\langle \chi'(T, \omega) \rangle$ dans la limite du couplage tunnel fort

On a à calculer l'intégrale :

$$\langle \chi'(T, \omega) \rangle = \frac{2\bar{n}\mu^2}{3} \int_0^{E_m/2k_B T} \frac{1}{\text{ch}^2 x} dx \int_0^1 \left[1 + y^2 \left(\frac{\text{sh} 2x}{2x} - 1 \right) \right] \frac{1}{1 + \frac{a^2}{y^4}} \frac{1}{y\sqrt{1-y^2}} dy$$

$$\text{où } a = \frac{\omega^2}{64 \alpha^2 (k_B T)^6} \frac{\text{th}^2 x}{x^6}.$$

. Posons :

$$I = \int_0^1 \frac{1}{1 + \frac{a^2}{y^4}} \frac{1}{y\sqrt{1-y^2}} dy$$

et faisons : $u = y^2$.

$$I = \frac{1}{2} \int_0^1 \frac{u}{a^2 + u^2} (1-u)^{-1/2} du$$

on a :

$$(1-u)^{-1/2} = 1 + \frac{1}{2} u + \frac{1.3}{2.4} u^2 + \frac{1.3.5}{2.4.6} u^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_k u^k.$$

$$\text{donc : } I = \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_k I_{k+1} \text{ avec } I_k = \int_0^1 \frac{u^k du}{a^2 + u^2}.$$

IL est facile de voir que :

$$I_0 = \frac{1}{a} \text{Arctg}\left(\frac{1}{a}\right) ; I_1 = \frac{1}{2} \ln\left(1 + \frac{1}{2}\right) ; I_2 = 1 - a \text{Arctg}\left(\frac{1}{a}\right),$$

et qu'en général, I_k vérifie la relation de récurrence suivante :

$$I_k = \frac{1}{k-1} - a^2 I_{k-2} \quad (k \geq 2).$$

Donc :
$$I = \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_k I_{k+1} = \alpha_0 \frac{1}{2} \ln(1 + \frac{1}{2}) + \alpha_1 (1 - a \operatorname{Arctg} \frac{1}{a}) + \alpha_2 (\frac{1}{2} - \frac{a^2}{2} \ln(1 + \frac{1}{2})) + \dots$$

Ainsi, le premier terme de $\langle \chi'(T, \omega) \rangle$ devient :

$$\frac{\bar{n}\mu^2}{3} \int_0^{E_m/2k_B T} \frac{1}{\operatorname{ch}^2 x} dx \left[\alpha_0 \frac{1}{2} \ln(1 + \frac{1}{2}) + \alpha_1 (1 - a \operatorname{Arctg} \frac{1}{a}) + \dots \right].$$

On vérifie facilement que cette série est convergente et que, dans la limite où $T_\omega \ll T \ll E_{\max}/k_1$ (c'est-à-dire des basses fréquences), elle donne lieu au terme :

$$\frac{\bar{n}\mu^2}{3} \int_0^{E_{\max}/2k_B T} \frac{1}{\operatorname{ch}^2 x} dx \left[\frac{1}{2} \ln(1 + \frac{1}{2}) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\alpha_k}{k} \right].$$

D'autre part :
$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\alpha_k}{k} = \int_0^1 \left(\frac{1}{\sqrt{1-u}} - 1 \right) \frac{1}{u} du = 2 \ln 2$$

et :
$$\int_0^{\infty} \frac{\ln x}{\operatorname{ch}^2 x} dx = \psi(1) + \ln \pi = \ln \pi - 2 \ln^2 + C,$$

où C est la constante d'Euler.

Donc, le premier terme s'écrit :

$$\begin{aligned} & \frac{\bar{n}\mu^2}{3} \ln 2 + \frac{\bar{n}\mu^2}{6} \int_0^{E_{\max}/2k_B T} \frac{1}{\operatorname{ch}^2 x} \ln(1 + \frac{T^6}{T_\omega^6} \frac{x^6}{\operatorname{th}^2 x}) \\ & \approx \frac{\bar{n}\mu^2}{3} \left[\frac{2 \ln^2}{3} + \ln \frac{T}{T_\omega} + \frac{2}{3} (\ln \pi - \ln^2 + C) \right], \end{aligned}$$

c'est-à-dire un terme de la forme : $\chi_0 \ln(T^3/\omega) + \chi_1$ pour $T_\omega \ll T \ll E_{\max}/k_B$.

De même, dans la limite, $T_\omega \gg T$. Ce terme donne une contribution de la forme :

$$\frac{\pi^2}{18} \bar{n}\mu^2 (T/T_\omega)^6.$$

On remarque la présence du facteur $\frac{1}{\operatorname{ch}^2 x}$ dans le cas d'un dipôle "permanent" qui limite fortement la contribution de la bande des défauts : en effet, seuls

les défauts ayant $\Delta \lesssim 2k_B T$ ont une influence importante sur $\chi(T, \omega)$. Cette remarque est valable dans les deux cas : limite du couplage tunnel faible et limite de couplage tunnel forte.

. Le même calcul peut s'effectuer avec le second terme :

$$\frac{2\bar{n}\mu^2}{3} \int_0^{E_{\max}/k_B T} \frac{1}{\text{ch}^2 x} dx \int_0^1 y^2 \left(\frac{\text{sh}^2 x}{2x} - 1 \right) \frac{1}{1 + \frac{a^2}{4y}} \frac{1}{y\sqrt{1-y^2}} dy .$$

L'intégrale : $J = \int_0^1 y^2 \frac{1}{1 + \frac{a^2}{4y}} \frac{1}{y\sqrt{1-y^2}} dy$ s'écrit avec les notations pré-

cédentes : $J = \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_k I_{k+2} .$

Dans la limite $T \ll T_\omega$, ce terme donne :

$$\frac{\bar{n}\mu^2}{3} \int_0^{E_{\max}/2k_B T} \frac{1}{\text{ch}^2 x} dx \left(\frac{\text{sh}^2 2x}{2x} - 1 \right) + O(a) ,$$

et, par suite : $\frac{\bar{n}\mu^2}{3} \ln(E_{\max}/2k_B T) .$

Dans le cas d'un dipôle "induit", c'est toute la bande qui contribue à cause du terme $\frac{\text{th } x}{x}$ dans l'intégrale, ce qui explique dans ce cas la présence du facteur $\ln(E_{\max}/2k_B T)$.

REFERENCES

- 1 - Pour une revue détaillée, voir : R.O. POHL dans "Phonon Scattering in Solids", International Conference on Phonon Scattering in Solids (Univ. of Nottingham (1975), Ed. L.J. Challis, V.W. Rampton et A.F.G. Wyatt (Plenum Press), p. 107.
- 2 - S. HUNKLINGER et W. ARNOLD dans "Physical Acoustics", Ed. W.P. Mason et R.N. Thurston (1976) (Academic Press), Vol. XII, p. 155.
L. PICHE, Thèse d'Etat à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble (non publiée).
- 3 - M. VON SCHICKFUS, S. HUNKLINGER et L. PICHE, Phys. Rev. Lett. 35, 876 (1975).
- 4 - M. VON SCHICKFUS, S. HUNKLINGER (à publier).
- 5 - G. FROSSATI, R. MAYNARD, R. RAMMAL et D. THOULOUEZ (à publier).
- 6 - R.B. STEPHENS, Phys. Rev. B 14, 754 (1976).
- 7 - LORD RAYLEIGH, Phil. Mag. 23, 225 (1887).
- 8 - D. BAKALYAR, R. SWINEHART, W. WEYHMANN et W.N. LAWLESS, LT 13 Boulder, p. 646, Vol. 4, K.D. Timmerhaus Ed. (Plenum Press).
W.N. LAWLESS, R. RADEBAUGH et R.J. SOULEN, Rev. Sci. Instr. 42, 561 et 567 (1971). W.N. LAWLESS, Rev. Sci. Instr. 46, 625 (1975).
- 9 - P.W. ANDERSON, B.I. HALPERIN et C.M. VARMA, Phil. Mag. 25, 1 (1972).
W.A. PHILIPS, J. Low Temp. Phys. 7, 351 (1972).
J. JÄCKLE, Z. Physik 257, 212 (1972).
- 10 - J.A. SUSSMAN, Ann. Phys. 6, 135 (1971).
- 11 - R. PIRC et P. GOSAR, Phys. Kondens Materie 9, 377 (1969) et 11, 163 (1970).
- 12 - P.W. ANDERSON dans "Proceeding of the International Symposium on Amorphous Magnetism" (1972), Ed. H.O. Hooper et A.M. De Graaf (Plenum Press), p. 1.
- 13 - F.N. HOOGE, Physica 83 B, 14 (1976).
T.G.M. KLEINPENNING et D.A. BELL, Physica 81 B, 301 (1976) et 84 B, 353 (1976).
- 14 - S. HUNKLINGER, L. PICHE, J.C. LASJAUNIAS et K. DRANSFELD, J. Phys. C 8, L 243 (1975).
- 15 - M.V. SCHICKFUS, C. LAERMANS, W. ARNOLD et S. HUNKLINGER, Proceedings 4th Int. Conf. "The Physics of Non-Crystalline Solids" (1976).
- 15bis - P. DOUSSINEAU, A. LEVELUT et T.A. THU-THUY, J. Phys. Lett. 38 (1977).
S. HUNKLINGER, C. LAERMANS, W. ARNOLD (à publier).
- 16 - L.M. SANDER et H.B. SHORE, Phys. Rev. B 3, 1472 (1971) et référence 11.
- 17 - J.W. CORBETT, Am. J. Phys. 31, 521 (1963).
- 18 - J. SZEFTTEL et H. ALLOUL, Phys. Rev. Lett. 34, 657 (1975).

- 19 - M. RUBINSTEIN, Phys. Rev. B 14, 2778 (1976).
M. RUBINSTEIN, H.A. RESING, Phys. Rev. B 13, 459 (1976).
- 20 - N. BLOMBERGEN, E.M. PURCELL et R.V. POUND, Phys. Rev. 73, 679 (1948).
- 21 - A. ABRAGAM dans "The International Series of Monographs on Physics"
(N.F. Mott, E.C. Bullard and D.H. Wilkinson Ed.), "The principles of
nuclear magnetism", Oxford Univ. Press (Clarendon).
- 22 - M.E. BAUR et W.R. SALZMAN, Phys. Rev. 178, 1440 (1969).
- 23 - L. NEEL, Advan. Phys. 4, 191 (1955) ; Ann. Géoph. 5, 49 (1949).
- 24 - L. NEEL, J. Phys. Rad. 11, 49 (1950).
- 25 - J.L. THOLENCE et R. TOURNIER, Phys. Rev. Lett. 25, 867 (1970).
R. TOURNIER, Thèse d'Etat à l'Université de Grenoble (1965) (non publiée).
J.L. THOLENCE, Thèse d'Etat à l'Université de Grenoble (1973) (non publiée).
- 26 - Pour une revue expérimentale détaillée, voir : A.P. MURANI, J. Mag. and
Mag. Mat. (1976) (à publier).
- 27 - J.L. THOLENCE et R. TOURNIER (reprint)
F. HOLTZBERG, J.L. THOLENCE et R. TOURNIER, I.C.M. 76 Amsterdam (à publier).
- 28 - B. WINDOW, G. LONGWORTH et C.E. JOHNSON, J. Phys. C 3, 2156 (1970).
- 29 - A.P. MURANI, Phys. Rev. Lett. 37, 450 (1976).
- 30 - G.J. NIEUEWENHUYTS et T.A. MYDOSHS, I.C.M. 76 Amsterdam (à publier).
J. ODIN, J. CHAUSSY et J. SOULETIE (communication privée).
- 31 - V. NARAYANAMURTI et R.O. POHL, Rev. Mod. Phys. 42, 201 (1970).
- 32 - F. BRIDGES, Critical Rev. Sol. Stat. Sci. 5, 1 (1975).
- 33 - R.J. ROLLEFSON, Phys. Rev. B 5, 3235 (1972).
- 34 - A.T. FIORY, Phys. Rev. B 4, 614 (1971).
- 35 - J. SOULETIE et R. TOURNIER, J. Low Temp. Phys. 1, 95 (1964).
J. SOULETIE, Thèse d'Etat à l'Université de Grenoble (1968) (non publiée).
- 36 - R. MAYNARD (communication privée).
- 37 - D.A. SMITH, J. Phys. F 4, L 266 (1974) ; 5, 2148 (1975).
- 38 - K. BINDER et K. SCHROÏDER, Sol. Stat. Comm. 18, 1361 (1976).
- 39 - S.F. EDWARDS, J. Phys. F 6, 1923 (1976).
S.F. EDWARDS, P.W. ANDERSON, J. Phys. F 6, 1927 (1976).
- 40 - P.W. ANDERSON, Suppl. J. Phys. C4-339 (1976) ; Phys. Rev. Lett. 34, 953 (1975).
- 41 - J.D. SIEGWARTH, J. App. Phys. 48, 1 (1977).

C H A P I T R E I I

CHALEUR SPECIFIQUE DYNAMIQUE DES VERRES A TRES BASSE TEMPERATURE ($T < 1$ K)

On a vu au chapitre précédent l'influence de la fréquence ω (ou du temps t) sur les propriétés diélectriques des verres à très basse température. Cet aspect, qui est caractéristique de l'état de gel, se manifeste sur d'autres grandeurs thermodynamiques telles que la chaleur spécifique et la diffusivité thermique. Selon le modèle original (AHV-P), les auteurs ont prédit (par un argument de "tout ou rien") une loi de la chaleur spécifique de la forme :

$$C(t) \simeq k_B 4t/\tau_m \quad (t \gg \tau_m),$$

où τ_m désigne un temps caractéristique des défauts tunnel.

Dans l'approximation du phonon dominant, τ_m varie comme T^{-3} et ses valeurs typiques sont de l'ordre de 10^{-6} sec. à 0.01 K. Ainsi, pour mettre en évidence cette variation logarithmique de $C(t)$, l'idée était de faire des mesures en temps ultracourts ($t \lesssim 10^{-6}$ sec.) et de les comparer aux mesures en temps très longs ($t \simeq 10$ sec.), un facteur 4 était attendu entre les deux mesures.

Dans ce chapitre, on va étudier à partir du modèle (AHV-P) la réponse du système: défauts et phonons à un pulse de chaleur, en tenant compte explicitement de la distribution des temps de relaxation des défauts. Nous calculerons ainsi les profils de températures $\Delta T(t)$ et nous comparerons ces résultats aux mesures effectuées dans les deux régimes : temps courts, temps longs.

Nous discuterons par la suite l'effet de $P(\tau)$ sur la "diffusivité" thermique $D(\omega)$, ainsi que la possibilité d'un régime non linéaire de conduction thermique.

Enfin, nous proposerons deux méthodes de mesure pour mettre en évidence la loi $C(t)$: relaxation isotherme d'enthalpie d'un système maintenu hors de son état d'équilibre et la "diffusivité" thermique $D(\omega)$ en fonction de la fréquence.

I - FORMULATION DU PROBLEME : EQUATIONS COUPLEES

1 - Notations

On s'intéresse ici à la réponse thermique du système: défauts tunnel et phonons, à une excitation extérieure, tel qu'un pulse de chaleur, une "onde de température", un créneau de chaleur, etc ...

Par la suite, on notera :

C_{ph} la chaleur spécifique des phonons acoustiques par unité de volume

C_d la chaleur spécifique des défauts tunnel par unité de volume

$f_j^{(0)}(\vec{r}, t)$ (resp. $f_j^{(1)}(\vec{r}, t)$) la population du niveau fondamental 0_j (resp. excité 1_j) du défaut (j) , au point $\vec{r}$, à l'instant t , d'énergie d'asymétrie E_j et de temps de relaxation τ_j .

$N_{\vec{k}}(\vec{r}, t)$ la population du mode normal $\vec{k}$ des phonons en $\vec{r}$ à l'instant t

$n(E_j)$ la densité d'états des défauts tunnel (j)

$g(\omega_{\vec{k}})$ la densité d'états des modes $\vec{k}$ des phonons.

A l'équilibre thermique, à la température homogène T , on a :

$$f_j^{(0)\text{eq}} = (1 + e^{-E_j/k_B T})^{-1} \text{ et } f_j^{(1)\text{eq}} = e^{-E_j/k_B T} / (1 + e^{-E_j/k_B T}),$$

de même : $N_{\vec{k}}^{\text{eq}} = (e^{\hbar\omega_{\vec{k}}/k_B T} - 1)^{-1}$.

Dans le cadre du modèle des défauts isolés, la probabilité d'émission d'un phonon $\vec{k}$ par le défaut (j) se trouvant dans son état excité s'écrit :

$$W_{j,k}^{\text{em}} = \frac{2\pi}{\hbar} B_j^2 |A_k^j|^2 (N_{\vec{k}} + 1) \delta(\hbar\omega_{\vec{k}} - E_j) \frac{\Gamma_j^2}{E_j^2},$$

de même, la probabilité d'absorption du phonon $\vec{k}$ s'écrit :

$$W_{j,k}^{\text{abs}} = \frac{2\pi}{\hbar} B_j^2 |A_k^j|^2 N_{\vec{k}} \delta(\hbar\omega_{\vec{k}} - E_j) \frac{\Gamma_j^2}{E_j^2},$$

où : $A_k^j = \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2\rho v_k^2 V} \right)^{1/2} e^{i\vec{k}\vec{R}_j}$ qui traduit le couplage au champ des phonons :

$$\phi(\vec{R}_j) = \sum_{\vec{k}} A_k^j (a_{\vec{k}}^+ + a_{-\vec{k}}^-),$$

B_j étant la constante de couplage entre le défaut (j) et le champ ϕ .

Dans ce qui suit, on notera : $\Omega_{j,k} = \frac{2\pi}{\hbar} B_j^2 \frac{\Gamma_j^2}{E_j^2} |A_k^j|^2$.

2 - Equations couplées du transport de chaleur

Les défauts tunnel sont localisés, les seuls "porteurs" sont donc les phonons. En présence d'une source extérieure de chaleur, les équations d'évolution de N_k , $f_j^{(0)}$ et $f_j^{(1)}$ s'écrivent :

$$\frac{\partial N_k(\vec{r}t)}{\partial t} = \sum_j \Omega_{jk} \delta(\hbar\omega_k - E_j) \left[(N_k(\vec{r}t) + 1) f_j^{(1)}(\vec{r}t) - N_k(\vec{r}t) f_j^{(0)}(\vec{r}t) \right] + (\text{terme source})$$

$$\frac{\partial f_j^{(0)}}{\partial t} = \sum_k \Omega_{jk} \delta(\hbar\omega_k - E_j) \left[(N_k(\vec{r}t) + 1) f_j^{(1)}(\vec{r}t) - N_k(\vec{r}t) f_j^{(0)}(\vec{r}t) \right]$$

$$\text{et : } \frac{\partial f_j^{(1)}}{\partial t} = - \frac{\partial f_j^{(0)}}{\partial t}.$$

En absence du terme source, on vérifie bien la loi de conservation suivante :

$$\sum_k \frac{\partial N_k}{\partial t} + \sum_j \frac{\partial f_j^{(1)}}{\partial t} = 0.$$

En présence d'un terme source, cette loi est violée à cause du flux extérieur de phonons.

Le système d'équations précédentes contient toute l'information sur le système et permet de calculer sa réponse à une excitation extérieure quelconque.

Dans l'hypothèse d'un faible écart à l'équilibre (régime linéaire), on peut linéariser le système précédent selon :

$$f_j^{(0)} = f_j^{(0)\text{eq}} + \delta f_j^{(0)}, \quad \delta f_j^{(0)} \ll f_j^{(0)\text{eq}},$$

$$N_k = N_k^{\text{eq}} + \delta N_k, \quad \delta N_k \ll N_k^{\text{eq}}.$$

Donc :

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\delta N_k)}{\partial t} = & - \sum_j \Omega_{jk} \delta(\hbar\omega_k - E_j) \left[\delta N_k \text{th}(\beta E_j / 2) - \delta f_j^{(1)} \coth\left(\frac{\beta \omega_k}{2}\right) \right] \\ & + \left[\frac{\partial}{\partial t} (\delta N_k) \right]_{\text{source}} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial(\delta f_j^{(1)})}{\partial t} = \sum_k \Omega_{jk} \delta(\hbar\omega_k - E_j) \left[\delta N_k^{\rightarrow} \text{th}\left(\frac{\beta E_j}{2}\right) - \delta f_j^{(1)} \coth\left(\frac{\beta\omega_k}{2}\right) \right],$$

où : $\beta = 1/k_B T$.

Le temps de relaxation du phonon $\vec{k}$ s'écrit selon (AHV-P) :

$$\tau_k^{\rightarrow -1} = \pi \frac{B^2}{\rho v_k^2} n(\omega_k) \omega_k \text{th}\left(\frac{\hbar\omega_k}{2k_B T}\right)$$

(résultat qu'on obtient en intégrant sur $P(\Delta, \lambda)$: limite du couplage tunnel fort).

A très basse température ($T < 100$ mK), le temps de relaxation du phonon $\vec{k}$ est très petit devant celui du défaut j , d'énergie $E_j = \hbar\omega_k$. Donc, on peut supposer que, lorsqu'on branche une source extérieure, les phonons se thermalisent très rapidement (devant les défauts) et se mettent à l'équilibre. On va supposer, par la suite, que $N_k^{\rightarrow}(\vec{r}, t)$ dépend de $\vec{r}$ seulement via la température locale $T(\vec{r}, t)$ qu'on suppose définie :

$$\frac{\partial N_k^{\rightarrow}(\vec{r}, t)}{\partial t} = \frac{\partial N_k^{\rightarrow \text{eq}}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t},$$

avec :

$$N_k^{\rightarrow \text{eq}}(\vec{r}, t) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_k}{k_B T(\vec{r}, t)}\right) - 1 \right]^{-1}.$$

Cette hypothèse suppose que le spectre des phonons est toujours du type Bose Einstein (ou Planck). Ainsi, le terme source extérieure se traduit par une source interne via les phonons :

$$\left[\frac{\partial(\delta N_k^{\rightarrow})}{\partial t} \right]_{\text{source}} = \frac{1}{C_{\text{ph}}} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right) \cdot \frac{\partial N_k^{\rightarrow \text{eq}}}{\partial T},$$

où $(\partial Q/\partial t)$ désigne l'apport de chaleur de l'extérieur.

La chaleur apportée de l'extérieur est transmise immédiatement aux phonons qui vont jouer le rôle de source interne et transmettre cette énergie aux défauts tunnel. Les défauts ayant des temps de relaxation très longs font apparaître un effet de traînage dans la réponse à $(\partial Q/\partial t)$. Cette image reste valable tant que le temps de relaxation des phonons ($\tau_K \lesssim 10^{-6}$ sec. à 10 mK) est inférieur au temps de résolution de la mesure.

. Cas homogène : On suppose que $T(\vec{r}, t)$ est fonction de t seulement. Pour la commodité des calculs, il est préférable d'écrire les équations précédentes

sur les transformées de Laplace.

On pose :

$$\widetilde{\delta N_k}(\sigma) = \int_0^\infty e^{-\sigma t} \delta N_k(t) dt$$

$$\widetilde{\delta f_j^{(1)}}(\sigma) = \int_0^\infty e^{-\sigma t} \delta f_j^{(1)}(t) dt, \quad (\text{Re } \sigma > 0).$$

Le système précédent devient :

$$\sigma \widetilde{\delta N_k} = - \sum_j \Omega_{jk} \delta(\hbar\omega_k - E_j) \left[\widetilde{\delta N_k} \text{th}(\beta E_j/2) - \widetilde{\delta f_j^{(1)}} \coth(\beta\omega_k/2) \right] + \frac{1}{C_{ph}} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right) \cdot \frac{\partial N_k^{eq}}{\partial T}.$$

$$\sigma \widetilde{\delta f_j^{(1)}} = \sum_k \Omega_{jk} \delta(\hbar\omega_k - E_j) \left[\widetilde{\delta N_k} \text{th}(\beta E_j/2) - \widetilde{\delta f_j^{(1)}} \coth(\beta\omega_k/2) \right].$$

En tirant $\widetilde{\delta f_j^{(1)}}$ de la deuxième équation et en sommant $\sum_k \hbar\omega_k$ dans la première, on trouve :

$$\sigma \widetilde{\delta T} = \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right) \left[C_{ph} + \sum_j k_B \left(\frac{E_j}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\text{ch}^2 \left(\frac{E_j}{2k_B T} \right)} \frac{1}{\sigma \tau_j + 1} \right]^{-1}$$

$$\text{où } \tau_j^{-1} = \Omega_{jk}(E_j) g(E_j) / \text{th} \left(\frac{\beta E_j}{2} \right).$$

On a une équation du type diffusion de la chaleur dans un système composé des phonons: C_{ph} et de défauts ayant des temps de relaxation τ_j .

La "chaleur spécifique des défauts à la fréquence σ " s'écrit donc :

$$C_d(\sigma) = \sum_j k_B \left(\frac{E_j}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\text{ch}^2 \left(\frac{E_j}{2k_B T} \right)} \frac{1}{\sigma \tau_j + 1}.$$

On peut distinguer deux limites :

$\sigma = 0$: $C_d(\sigma=0)$ désigne la chaleur spécifique statique des défauts : c'est la limite des temps très longs où tous les défauts contribuent. La chaleur spécifique totale dans cette limite est : $C_{ph} + C_d$.

$\sigma = \infty$: $C_d(\sigma=\infty) \simeq 0$: C'est la limite des temps très courts où seuls les phonons contribuent : C_{ph} .

Dans les régimes intermédiaires, on observe $C_{ph} + C_d(\sigma)$, ce qui se traduit par une chaleur spécifique fonction du temps. Donc, seul le profil de température $\delta T(t)$ a une signification. La forme d'un tel profil dépend de $(\partial Q/\partial t)$.

. Cas non homogène : On va se placer dans l'hypothèse de la température locale qu'on peut définir à partir de l'énergie des phonons par unité de volume :

$$E_{ph}(\vec{r}, t) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} N_{\vec{k}}(\vec{r}, t),$$

donc :

$$\delta E_{ph}(\vec{r}, t) = C_{ph} \cdot \delta T(\vec{r}, t).$$

L'équation de Boltzmann pour les phonons s'écrit :

$$\frac{\partial N_{\vec{k}}}{\partial t} + \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} N_{\vec{k}} = \left. \frac{\partial N_{\vec{k}}}{\partial t} \right|_{coll}.$$

Dans l'hypothèse où $N_{\vec{k}}$ ne dépend de $\vec{r}$ que par l'intermédiaire de la température locale et de répartition homogène des défauts, le second terme s'écrit :

$$\vec{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial N_{\vec{k}}^{eq}}{\partial T} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} T.$$

Multiplions l'équation précédente par $\hbar \omega_{\vec{k}}$ et sommons sur $\vec{k}$, il devient :

$$\sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} \frac{\partial N_{\vec{k}}}{\partial t} + \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} T \cdot \frac{\partial N_{\vec{k}}^{eq}}{\partial T} = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} \left. \frac{\partial N_{\vec{k}}}{\partial t} \right|_{coll}.$$

D'autre part, si $\vec{j}$ désigne le courant de chaleur, K la conduction thermique, la loi de Fick s'écrit :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = -K \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 T(\vec{r}, t)$$

$$\text{où } \vec{j} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} N_{\vec{k}}.$$

Donc :

$$C_{ph} \frac{\partial T}{\partial t} = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} \left. \frac{\partial N_{\vec{k}}}{\partial t} \right|_{coll} + K \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 T(\vec{r}, t).$$

En remplaçant l'opérateur des collisions par son expression, on aboutit (dans l'hypothèse des faibles écarts à l'équilibre) à l'équation suivante :

$$\sigma \widetilde{\delta T}(\vec{r}) = K \vec{V}^2 \frac{\widetilde{\delta T}(\vec{r})}{\vec{r}} \left[C_{ph} + C_d(\sigma) \right].$$

On retrouve ainsi une équation de diffusion comme dans le cas homogène. Le passage entre les deux équations se fait en permutant : $(\partial Q / \partial t)$ et $\vec{V}^2 \widetilde{\delta T}(\vec{r}, t)$. Il faut noter ici que ces deux équations sont valables seulement dans la limite où le temps de relaxation des phonons est inférieur au temps de résolution de la mesure et dans l'hypothèse d'un spectre de Planck.

3 - Chaleur spécifique des défauts : $C_d(\sigma)$

L'expression de $C_d(\sigma)$ obtenue plus haut est donnée par :

$$C_d(\sigma) = \sum_j k_B \left(\frac{E_j}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\text{ch}^2(E_j/2k_B T)} \frac{1}{(1 + \sigma \tau_j)}$$

où :

$$\tau_j^{-1} = \alpha^{-1} \Gamma_j^2 E_j \coth(E_j/2k_B T), \text{ avec } \alpha^{-1} = \left(\frac{B_\ell^2}{v_\ell^2} + 2 \frac{B_t^2}{v_t^2} \right) / 2\pi \rho \hbar^4.$$

En particulier, la chaleur spécifique statique : $C_d(\sigma=0)$ s'écrit :

$$C_d(\sigma=0) = \sum_j k_B \left(\frac{E_j}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\text{ch}^2\left(\frac{E_j}{2k_B T}\right)},$$

où la somme Σ désigne $\iint P(E, \Gamma) dE d\Gamma$,

avec $P(E, \Gamma) = \frac{j}{n} \frac{(E/\Gamma)}{(E^2 - \Gamma^2)^{1/2}}$, $0 < E < E_{\max}$, $0 < \Gamma < E$.

Si on n'introduit pas de coupure inférieure sur Γ , $C_d(\sigma=0)$ diverge : l'introduction d'une coupure lève la divergence. Soit Γ_m la limite inférieure de Γ , la densité d'états effective (à $\sigma=0$) s'écrit alors :

$$P^{\text{eff}}(E, \sigma=0) = \frac{j}{n} \ln \left(\frac{E + \sqrt{E^2 - \Gamma_m^2}}{\Gamma_m} \right), \quad \Gamma_m < E < E_{\max},$$

avec :

$$P^{\text{eff}}(E, \sigma=0) \approx \begin{cases} \frac{j}{n} \left(1 - \left(\frac{\Gamma_m}{E} \right)^2 \right)^{1/2} & \text{si } E \gtrsim \Gamma_m \\ \frac{j}{n} \ln \left(\frac{2E}{\Gamma_m} \right) & \text{si } E \gg \Gamma_m \end{cases}$$

qu'on a représentée sur la figure (1-a).

Plus généralement, l'intégration sur Γ s'effectue facilement, en utilisant :

$$\int \frac{dx}{(a+bx)\sqrt{x}} = \frac{2}{i\sqrt{ab}} \ln \frac{a-bx+2i\sqrt{abx}}{a+bx}, \quad (ab < 0)$$

On trouve la densité d'états effective :

$$P^{\text{eff}}(E, \sigma) = \frac{\bar{n}}{2} \frac{1}{(1+a)^{1/2}} \ln \left[\frac{\sqrt{a+1} + \sqrt{1-\beta}}{\sqrt{a+1} - \sqrt{1-\beta}} \right],$$

où l'on a posé : $\beta = (\Gamma_m/E)^2$, $a = \frac{\sigma\alpha}{3} \text{th}(E/2k_B T)$.

Dans la limite : $\Gamma_m \ll E$, on peut écrire :

$$P^{\text{eff}}(E, \sigma) \simeq \frac{\bar{n}}{2} \frac{1}{\sqrt{1+a}} \ln \left(\frac{\sqrt{1+a} + 1}{\sqrt{4+a} - 1} \right)$$

soit en unités réduites : $x = E/2k_B T$, $x_o^2 = \frac{\sigma\alpha}{8k_B^3 T^3}$

$$P^{\text{eff}}(x) \simeq \begin{cases} (x/x_o)^2 & \text{si } (x/x_o) \ll 1 \\ \ln(2 \frac{x}{x_o}) & \text{si } (x/x_o) \gg 1 \end{cases}$$

qu'on a représentée sur la figure (1-b), valable pour $\frac{\Gamma_m}{k_B T} \ll x_o$.

Pour calculer $C_d(\sigma)$, on utilise l'approximation :

$$\frac{1}{\text{ch}^2 x} = \begin{cases} 1 & \text{si } x \leq \gamma \\ 0 & \text{si } x > \gamma \end{cases}$$

où γ est un réel, fixé par la condition :

$$\int_0^\infty \frac{x^2}{\text{ch}^2 x} dx = \int_0^\gamma x^2 dx.$$

On trouve : $\gamma^3 = \pi^2/4$, ($\gamma \sim 1$).

Ainsi, dans le cas général, l'expression de $C_d(\sigma)$ devient :

$$C_d(\sigma) \simeq \bar{n} k_B^2 T \int_u^\gamma x^2 \left(1 + \frac{x_o^2}{x^2}\right)^{-1/2} \ln \left[\frac{(x^2+x_o^2)^{1/2} + (x^2-u^2)^{1/2}}{(x^2+x_o^2)^{1/2} - (x^2-u^2)^{1/2}} \right]$$

où : $u = \Gamma_m/2k_B T$.

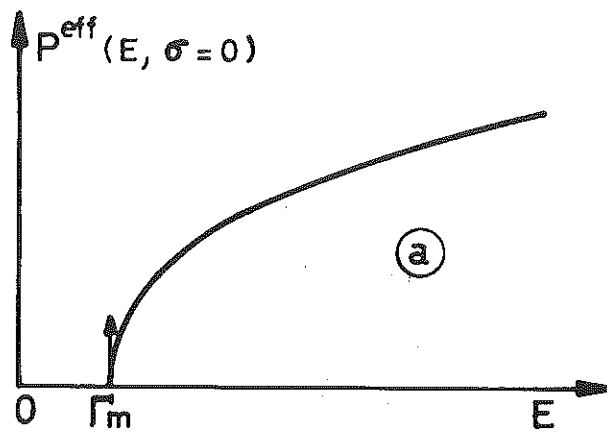


FIGURE 1-a
La densité d'états effective à $\sigma = 0$

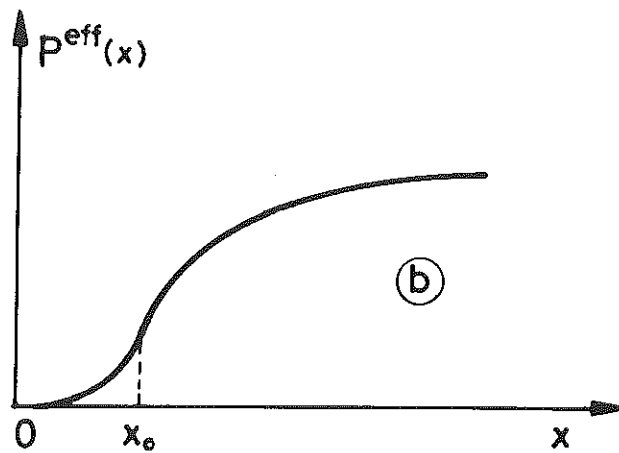


FIGURE 1-b
La densité d'états effective en unité
réduite $P^{\text{eff}}(x)$

Pour Γ_m quelconque, on distingue deux régimes :

. Régime $x_o \gg 1$: c'est le régime des temps très courts où :

$$C_d(\sigma) \approx \frac{\overline{nk}_B^2 T}{12} \frac{1}{\sigma \tau^*}, \text{ avec } \tau^{*-1} = 233 \alpha^{-1} k_B^3 T.$$

τ^* signifie ici le temps le plus court des défauts tunnel.

. Régime $x_o \ll u$: c'est le régime des temps longs qu'on atteint au bout du temps $\tilde{\tau} = \frac{\alpha}{2k_B T \Gamma_m^2}$, où $C_d(\sigma) \approx C_d(0)$.

Dans cette limite, on trouve la chaleur spécifique statique qu'on atteint au bout du temps $\tilde{\tau}$ qui désigne le temps le plus long des défauts tunnel. Dans la limite où $\Gamma_m/2k_B T \ll 1$, on aura donc trois régimes :

$$C_d(\sigma) \approx \begin{cases} \frac{\overline{nk}_B^2 T}{12} \frac{1}{\sigma \tau^*} & \text{si } \sigma \gg \tau^{*-1} \\ \frac{\overline{nk}_B^2 T}{12} \ln\left(\frac{1}{\sigma \tau^*}\right) & \text{si } \tilde{\tau}^{-1} \ll \sigma \ll \tau^{*-1} \\ C_d(\sigma=0) & \text{si } \sigma \ll \tilde{\tau}^{-1} \end{cases}$$

Le régime intermédiaire donne lieu à une variation logarithmique de $C_d(\sigma)$. On peut interpoler entre les deux régimes $\sigma \gg \tilde{\tau}^{-1}$ avec :

$$C_d(\sigma) = \frac{\overline{nk}_B^2 T}{12} \ln\left(1 + \frac{1}{\sigma \tau^*}\right).$$

L'introduction de la coupure Γ_m lève la singularité à $\sigma = 0$ qui a pour origine les temps de relaxation très longs des défauts.

On ne possède actuellement qu'une simple estimation de Γ_m . Si $\Gamma_m \approx 10$ mK, on aura : $(\tilde{\tau}) \approx 0.1$ sec à $T = 100$ mK. $(\tilde{\tau})$ diminue lorsque la température augmente, par contre $(\tilde{\tau})$ est très long si Γ_m est très petit.

II - PROFILS DE TEMPERATURE

Les équations couplées obtenues dans (I) permettent de calculer la réponse du système sous forme d'un profil de température. On va se limiter ici au cas d'un pulse de chaleur.

1 - Profil de température dans le cas homogène

Supposons que l'on applique un pulse de chaleur $(\partial Q/\partial t)$ de la forme :

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right) = \begin{cases} Q_0/\Delta t & \text{si } 0 < t < \Delta t \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

on a : $\widetilde{(\partial Q/\partial t)} = \frac{Q_0}{\sigma \Delta t} (1 - e^{-\sigma \Delta t})$.

Dans ce cas, $\widetilde{\delta T}$ est fonction de t seulement et obéit à l'équation :

$$\sigma \widetilde{\delta T} = \widetilde{(\partial Q/\partial t)} / [C_{ph} + C_d(\sigma)].$$

L'inversion de $\widetilde{\delta T}$ se fait en général numériquement (Appendice 1). Sur la figure 2, on a montré un profil $\delta T(t)$ obtenu numériquement. Par contre, on peut calculer le développement asymptotique de $\delta T(t)$ dans la limite : $\sigma \Delta t \ll 1$ et $\tau^* \sigma \ll 1$. Pour simplifier, supposons que : $C_{ph} \ll C_d(\sigma)$, situation valable à basse température. On aura :

$$\widetilde{\delta T} = (\delta T_0) \frac{1}{\sigma \ln \frac{1}{\tau^* \sigma}} \quad \text{dans le régime intermédiaire}$$

avec $\delta T_0 = \left(\frac{Q_0}{\frac{\pi^2}{12} \bar{n} k_B^2 T} \right)$.

Or, l'inverse de $\frac{1}{\sigma \ln \frac{1}{\tau^* \sigma}}$ est : $T.L^{-1} \frac{1}{\sigma \ln \frac{1}{\tau^* \sigma}} = \int_0^\infty \frac{e^{-u \ln(t/\tau^*)}}{\Gamma(-u+1)} du$,

où Γ désigne la fonction gamma.

Ecrivons :

$$\frac{1}{\Gamma(-u+1)} = \sum_{k=1}^{\infty} C_k (-u+1)^k, \quad C_k \text{ étant un réel, } |u| < \infty$$

et : $(-u+1)^k = \sum_{\ell=0}^k \frac{k!}{\ell! (k-\ell)!} (-1)^{k-\ell} x^{k-\ell}$.

On obtient :

$$\delta T(t) = (\delta T_0) \left[\sum_{k=1}^{\infty} C_k \left(\sum_{\ell=0}^k \frac{k!}{\ell!} (-1)^{k-\ell} \left(\ln \frac{t}{\tau^*} \right)^{\ell-k-1} \right) \right]$$

et : $\delta T(t) = (\delta T_0) \sum_{n=1}^{\infty} g_n \left(\ln \frac{t}{\tau^*} \right)^{-n}$

avec :

$$g_n = (-1)^n \sum_{r=1}^{n-2} \frac{n!}{r!(n-r)!} \psi^{(n-r-1)} \frac{d^r}{dz^r} \left(\frac{1}{\Gamma(Z)} \right)_{Z=1}, \quad (n \geq 2)$$

où $\psi^{(n)}(Z)$ est la fonction polygamma et $\psi^{(n)}(1) = (-1)^{n+1} n! \xi(n+1)$, $n \geq 1$, $\xi(n)$ étant les nombres de Riemann.

Par exemple, $g_1 = \frac{1}{\Gamma(1)} = 1$, $g_2 = \Gamma'(1) = 1.64$, $g_3 = 5.1 \dots$ etc.

On vérifie bien qu'il s'agit d'une série asymptotique pour $(\tau)^* \lesssim t \lesssim (\tilde{\tau})$.

Si on se limite au premier terme de cette série, on aura :

$$\delta T(t) = \delta T_0 \left[\frac{1}{\ln(t/\tau^*)} + O(\ln t/\tau^*)^{-1} \right], \quad \tau^* \lesssim t \lesssim \tilde{\tau}.$$

On retrouve bien le résultat (AHV-P) à part la différence en τ^* .

Remarque : On pourrait retrouver ce résultat à partir du théorème d'inversion de Tauber-Abel¹, en remplaçant tout simplement σ par $1/t$. Mais, les conditions de validité de ce théorème ne sont pas remplies ici à cause de la singularité logarithmique à $\sigma = 0$.

Plus généralement, on trouve :

$$\delta T(t) = \frac{Q_0}{C_{ph} + \frac{\pi^2}{12} \bar{n} k_B^2 \ln t/\tau^*}, \quad \tau^* \ll t \ll \tilde{\tau}$$

c'est-à-dire qu'à l'instant $t \gg \tau^*$, la chaleur spécifique du système s'écrit :

$$C_{ph} + \frac{\pi^2}{12} \bar{n} k_B^2 \ln(t/\tau^*).$$

On peut comprendre ce résultat en remarquant qu'au bout d'un temps très court c'est la chaleur spécifique C_{ph} des phonons qui est vue, ce qui se traduit par un effet de surchauffe car C_{ph} est faible. Par contre, pour les temps longs $t/\tau^* \gg 1$, c'est la chaleur spécifique des défauts qui l'emporte et qui croît avec le temps vers une valeur infinie si on n'introduit pas de coupure. L'introduction de la coupure rend $C_d(t)$ finie pour les temps très longs ($t \gtrsim \tilde{\tau}$). A ce niveau, on peut noter la dépendance en température de la chaleur spécifique des défauts.

$$C_d(t) \approx \frac{\pi^2}{12} \bar{n} k_B^2 \ln t/\tau^* \quad \text{pour } \tau^* \lesssim t \lesssim \tilde{\tau}.$$

Mais $\tau^{*-1} \sim T^3$, donc $C_d \sim T \ln T$ et il y a un écart à la loi en T de la chaleur spécifique statique.

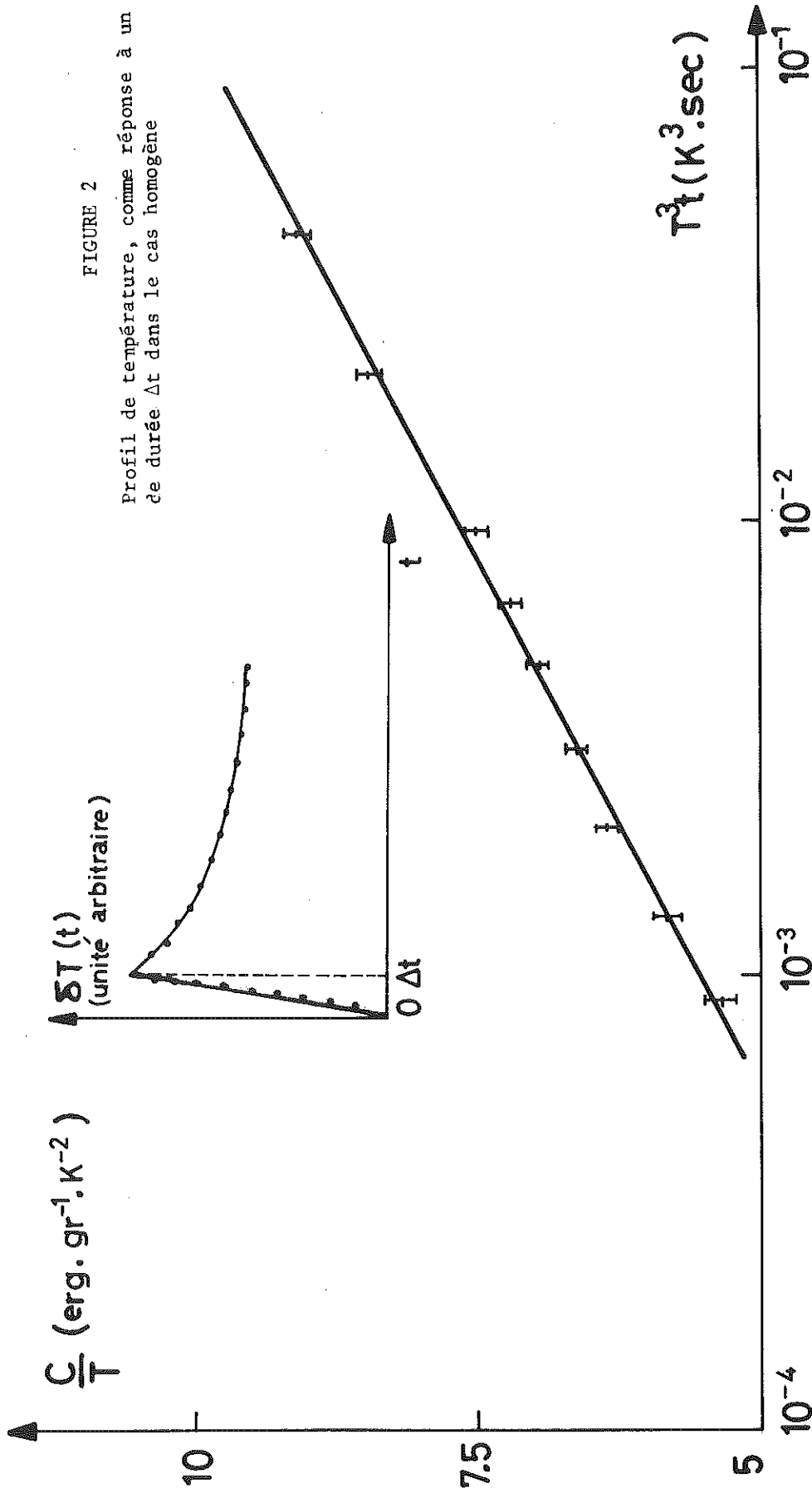


FIGURE 2

Profil de température, comme réponse à un pulse de durée Δt dans le cas homogène

FIGURE 3

La loi $C/T \approx \ln(T^3 t)$ mesurée expérimentalement (silice) (réf. 2)

Cette dépendance en température pourrait expliquer l'écart à la loi linéaire observé expérimentalement², (Fig. 3).

2 - Profil de température dans le cas non homogène

On va se limiter au cas à une dimension : $0 < x < L$. L'équation d'évolution de $\widetilde{\delta T}$ s'écrit dans ce cas :

$$\sigma \widetilde{\delta T}(x, \sigma) = \left[K / \rho (C_{ph} + C_d(\sigma)) \right] \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\widetilde{\delta T}(x, \sigma)).$$

Supposons que l'on applique un pulse de chaleur à $t = 0$, en $x = 0$:

$\delta T(x, 0) = (\delta T_0) \delta(x)$, $\delta(x)$ désignant la distribution de Dirac et $\delta T_0 = Q_0 / \rho C_{ph}$.

L'équation précédente devient, en tenant compte de la condition initiale :

$$\sigma \widetilde{\delta T}(x, \sigma) \left[\frac{\rho C_{ph}}{K} + \frac{\rho C_d(\sigma)}{K} \right] = \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} \widetilde{\delta T}(x, \sigma) + \frac{\rho C_p}{K} \delta T(x, 0) \right]$$

Ecrivons : $\widetilde{\delta T}(x, \sigma) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n(\sigma) \exp(i\pi n x / L) = A_0(\sigma) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} A_n(\sigma) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$,

En multipliant par : $\exp(-i\pi n x / L)$ les deux membres de l'équation précédente et en intégrant entre $-L$ et $+L$, on trouve :

$$A_n(\sigma) = \frac{\delta T_0 (\rho C_{ph})}{\sigma \left[\rho C_{ph} + \rho C_d(\sigma) \right] + \frac{\pi^2 n^2 K}{L^2}}.$$

D'autre part, on sait³ :

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(nx)}{n^2 + a^2} = \frac{\pi}{2a} \frac{\text{Ch}[a(\pi-x)]}{\text{sh}(\pi a)} - \frac{1}{2a^2}$$

pour $0 < x < 2\pi$, $a \notin i\mathbb{Z}$

donc :

$$\widetilde{\delta T}(x, \sigma) = \frac{L^2 Q_0}{K \pi a} \frac{\text{Ch}[\pi a(1-x/L)]}{\text{sh}(\pi a)}$$

avec : $\pi^2 a^2 = \sigma \frac{L^2}{K} \rho (C_{ph} + C_d(\sigma))$.

Par exemple, pour $x = L$, $\widetilde{\delta T}(x=L, \sigma) = \frac{L^2 Q_0}{K \pi a} \frac{1}{\text{sh}(\pi a)}$.

Si l'on pose : $(\delta T)_{\max} = \frac{Q_0}{\rho [C_{ph} + C_d(\sigma=0)]}$, on peut encore écrire ce résultat :

$$\frac{\tilde{\delta T}}{(\delta T)_{\max}} = \frac{L^2 \rho (C_{ph} + C_d(\sigma=0))}{K} \frac{1}{\pi a} \frac{\text{Ch}[\pi a(1-x/L)]}{\text{sh}(\pi a)}.$$

On vérifie ici deux limites :

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} \sigma \frac{\tilde{\delta T}}{(\delta T)_{\max}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\delta T(x, t)}{(\delta T)_{\max}} = 1 : \text{c'est la limite homogène où } \delta T(x, t) \text{ ne dépend pas de } x \text{ (} t \gtrsim \tilde{\tau} \text{)}.$$

$$\lim_{\sigma \rightarrow \infty} \sigma \frac{\tilde{\delta T}}{(\delta T)_{\max}} = 0, \text{ c'est la limite } \delta T(x, t = 0) = 0.$$

De même, on vérifie que : $\delta T(x, t = 0) = \delta T_0 \delta(x)$.

Dans ce résultat, on voit apparaître deux échelles de temps : τ^* (rapide) qui intervient dans $C_d(\sigma)$ et une autre "échelle" (lente) $\tau_D = \frac{L^2 \rho}{K} (C_{ph} + C_d(\sigma))$ qui traduit la diffusion inhomogène de la chaleur dans le volume. A titre d'exemple, $\tau^* \approx 10^{-9}$ sec, $\tau_D \approx 10^{-4}$ sec pour SiO_2 à $T = 0.16$ K, $L = 1$ mm. Il est difficile d'inverser $\tilde{\delta T}(x, \sigma)$ analytiquement. On a fait le calcul numériquement (Appendice 1). Sur la figure 4, on a montré des résultats numériques $\delta T(t)$ pour $x = 0.25, 0.5, 0.75$ et 1. On note bien l'établissement du régime homogène à partir de $t \gtrsim \tau_D$ où :

$$\delta T(t) = \frac{Q_0}{\rho (C_{ph} + C_d(t))} = \frac{Q_0}{\rho \left[C_{ph} + \frac{\pi^2}{12} \bar{n} k_B^2 T \ln(t/\tau^*) \right]}$$

On vérifie bien la dépendance logarithmique $\delta T(t)^{-1} \approx C_{ph} + \frac{\pi^2}{12} \bar{n} k_B^2 T \ln(t/\tau^*)$, pour $t \gtrsim \tau_D$ (fig. 5).

3 - Comparaison avec les résultats expérimentaux - Discussion

Des mesures de chaleur spécifique sur l'échelle des temps très courts $t \lesssim 10^{-4}$ sec ont été effectuées sur plusieurs systèmes : SiO_2 , PMMA ... etc⁴. Un écart de 25 % par rapport aux résultats obtenus en temps long⁵ ($t \gtrsim 5$ sec) a été mis en évidence.

Nous avons analysé ces résultats : profils de température avec les calculs précédents. Sur la figure 6, on a montré l'accord pour SiO_2 à $T = 0.16$ K. En comparant les résultats en temps longs sur des systèmes très purs⁶ avec (5), on s'aperçoit qu'il y a au moins un facteur 2 de différence à 0.16 K. Ceci indique la présence des impuretés dans le système, autres que les défauts tunnel ;

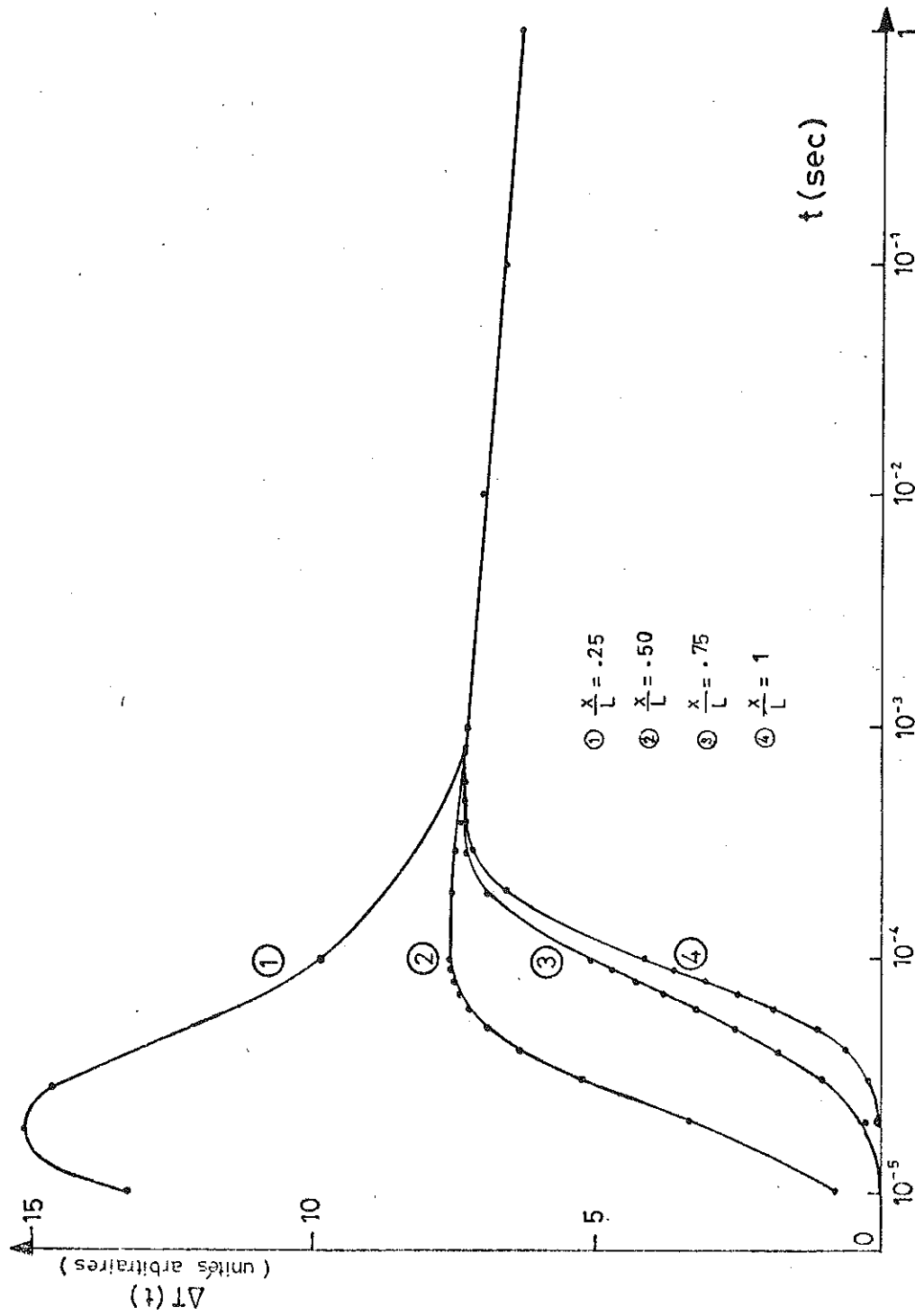


FIGURE 4

Profil de température $\Delta T(t)$ dans le cas inhomogène, pour différentes positions : $\frac{x}{L} = 0,25; 0,50; 0,75$ et 1

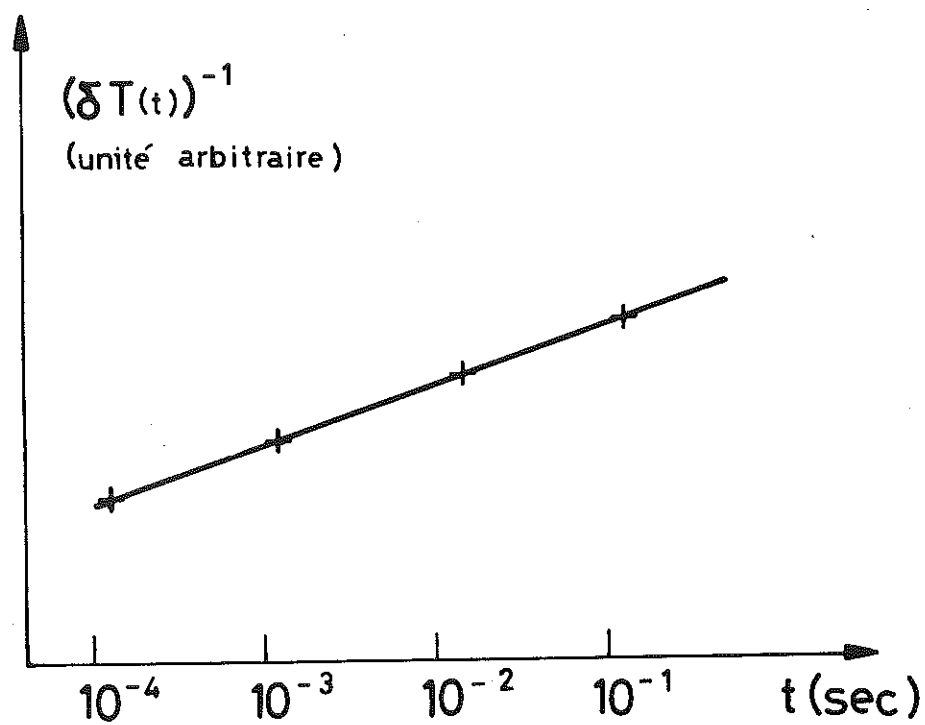


FIGURE 5

$(\delta T(t))^{-1}$ calculé numériquement en fonction du temps

si on suppose que ces défauts se thermalisent très vite (comme les phonons), il suffit de remplacer C_{ph} dans les équations précédentes par : $C_1 = C_{ph} + C'_d$ où C'_d est la chaleur spécifique des défauts supplémentaires par unité de volume. En analysant ainsi les profils $\delta T(t)$, on remarque que C'_d masque C_d pour $t \lesssim \tau_D$, c'est-à-dire avec ces mesures en temps court, On a accès seulement à une faible fraction des défauts tunnel. Par contre, avec les mesures en temps long, on a les deux contributions : $C_d + C'_d$.

Sur la figure 6, on a représenté en pointillé le profil de température qu'on pourrait obtenir dans les mêmes conditions, avec $C'_d = 0$.

En extrapolant la loi asymptotique : $C_d(t) \sim \ln(t/\tau^*)$ dans le régime des temps très courts, les auteurs⁴ tirent la valeur : $\tau_m \approx 10^{-24}$ sec à $T = 0.16$ K, ce qui n'est pas réaliste. En fait, cette loi n'est qu'une loi asymptotique pour $\tau \gtrsim \tau_D$ et on ne peut pas l'extrapoler pour $\tau \lesssim \tau_D$.

Ainsi, il n'y a pas de contradiction entre le modèle (AHV-P) et les mesures en temps très court. Seulement, l'inconvénient de ces mesures est de montrer une faible proportion des défauts tunnel. Pour tester la loi $\ln(t/\tau^*)$, il faudrait avoir le profil complet de température entre 1 μ sec et 10 sec où l'on attend dans ce cas un écart de 30 à 50 % entre les deux régimes, pour un système pur.

Les deux régimes donnent des contributions différentes à cause de l'effet de retard dans la réponse des défauts tunnel. Cet effet a pour origine la distribution des temps de relation $P(\tau)$, l'approximation des phonons majoritaires⁷ et des défauts majoritaires n'est pas valable dans ce genre de problèmes.

III - EFFET DES DEFAUTS TUNNEL SUR LA CONDUCTION THERMIQUE

L'effet des défauts tunnel (en interaction résonante avec les phonons) sur la conduction thermique $K(T)$ peut être décrit par le temps de relaxation des phonons τ_k . Si la chaleur spécifique C_d nécessite une coupure Γ_m sur Γ (ou une fréquence σ) pour être définie, il n'en est pas ainsi pour la conduction thermique. En effet, la moyenne de τ_k^{-1} pour (Γ, E) selon la distribution :

$$P(E, \Gamma) = \bar{n} \frac{(E/\Gamma)}{(E^2 - \Gamma^2)^{1/2}}, \quad 0 < E < E_{\max}, \quad 0 < \Gamma < E$$

ne présente pas de divergence à $\Gamma = 0$, à cause du facteur $(\frac{\Gamma}{E})^2$ dans l'expression de τ_k^{-1} .

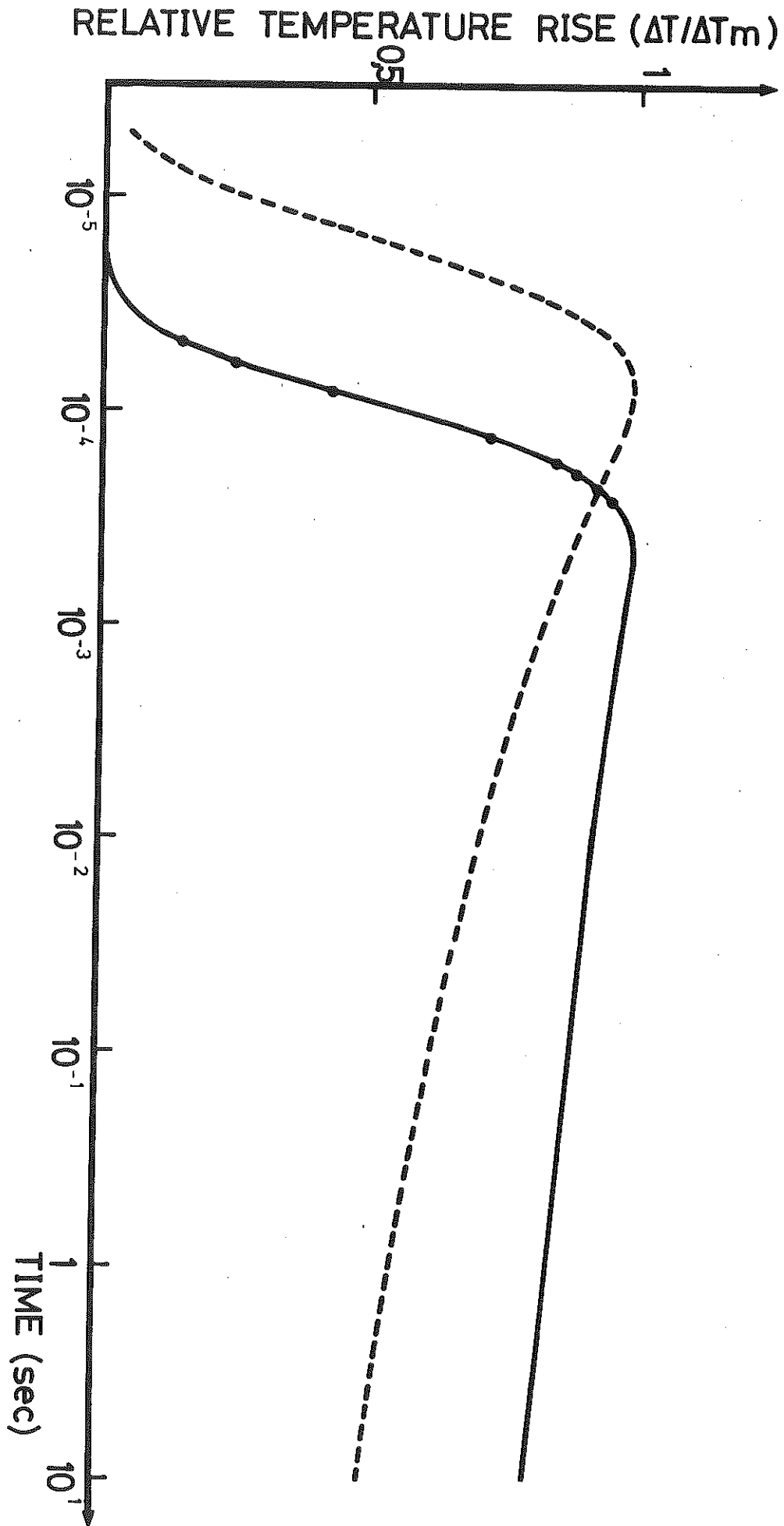


FIGURE 6
Profil de température mesurée (réf. 4) (les points) et le profil calculé. Le profil en pointillé représente le cas où le système ne contient pas des impuretés, en plus des défauts tunnels

Cette description, avec l'hypothèse du temps de relaxation dans l'équation de Boltzmann, n'est valable que si : $\Delta T/T \ll 1$, ΔT étant le gradient de température. En effet, dans cette limite, on peut supposer que les défauts sont à l'équilibre thermique du bain, à la température T .

Par contre, si : $\frac{\Delta T}{T} \approx 1$, les défauts ne sont pas à équilibre et on ne peut plus linéariser l'équation de Boltzmann et utiliser l'approximation du temps de relaxation. Dans ce cas, cette équation devient non linéaire en $f_j^{(0)}$ et $f_j^{(1)}$, et des calculs numériques sont indispensables.

Partant des équations couplées, on va établir l'expression de $K(T)$ dans cette limite en supposant un modèle de Debye pour les phonons et en négligeant l'interaction entre les défauts.

L'équation d'évolution de la population des phonons $N_k(\vec{r}t)$ s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} N_k(\vec{r}t) + \vec{v}_k \cdot \vec{\nabla}_r N_k(\vec{r}, t) = N_k(\vec{r}, t) \sum_j \Omega_{jk} \delta(\hbar\omega_k - E_j) (f_j^{(1)} - f_j^{(0)}) + \sum_j \Omega_{jk} \delta(\hbar\omega_k - E_j) f_j^{(1)}.$$

Le premier terme à droite décrit l'émission stimulée, tandis que le second décrit l'émission spontanée qui ne joue aucun rôle dans l'expression de $K(T)$.

De même, l'équation d'évolution pour les défauts s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} f_j^{(0)}(t) = (f_j^{(1)} - f_j^{(0)}) \sum_{\vec{k}\vec{r}} \Omega_{jk} \delta(\hbar\omega_k - E_j) N_k(\vec{r}t) + f_j^{(1)}(t) \sum_{\vec{k}\vec{r}} \Omega_{jk} \delta(\hbar\omega_k - E_j),$$

où l'on suppose une distribution spatiale homogène des défauts et :

$$\sum_{\vec{k}\vec{r}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\vec{k}} d^3\vec{k} \int_V d^3\vec{r}.$$

A l'état stationnaire, $\frac{\partial}{\partial t} N_k(\vec{r}t) = 0$ et $\frac{\partial}{\partial t} f_j^{(0)}(t) = 0$.

Notons :

$$A_j = \sum_{\vec{k}\vec{r}} \Omega_{jk} \delta(\hbar\omega_k - E_j) N_k(\vec{r}t)$$

$$B_j = \sum_{\vec{k}\vec{r}} \Omega_{jk} \delta(\hbar\omega_k - E_j)$$

On aura :

$$0 = A_j (f_j^{(1)} - f_j^{(0)}) + B_j f_j^{(0)}.$$

D'autre part : $1 = f_j^{(1)} + f_j^{(0)}$ pour tout j ,
donc :

$$f_j^{(0)} = \frac{A_j + B_j}{2A_j + B_j}, \quad f_j^{(0)} = \frac{A_j}{2A_j + B_j}$$

et par suite :

$$\vec{v}_k \vec{v}_k N_k(\vec{r}) = - N_k(\vec{r}) \sum_j \Omega_{jk} \delta(\hbar\omega_k - E_j) \frac{B_j}{2A_j + B_j} + \sum_j \Omega_{jk} \delta(\hbar\omega_k - E_j) \frac{A_j}{2A_j + B_j},$$

$$\text{soit encore : } \vec{v}_k \vec{v}_k N_k(\vec{r}) = -\sigma_1(k) N_k(\vec{r}) + \sigma_2(k),$$

$$\begin{aligned} \text{où : } \sigma_1(k) &= \sum_j \Omega_{jk} \delta(\hbar\omega_k - E_j) \frac{B_j}{2A_j + B_j} \\ \sigma_2(k) &= \sum_j \Omega_{jk} \delta(\hbar\omega_k - E_j) \frac{A_j}{2A_j + B_j}. \end{aligned}$$

$\sigma_1(k)$

est le seul paramètre qui joue un rôle important dans l'expression de $K(T)$. En effet, si on se limite à un milieu à une dimension : $0 < x < L$, on peut démontrer⁸ que :

$$K(T) = \frac{3}{(2\pi)^2} 2 \int_{\cos(\vec{k}, \vec{a}) \geq 0} d^3 \vec{k} \omega_k \vec{v}_k \frac{|\vec{v}_k|}{\sigma_1(k)} \{1 - \exp(-\sigma_1(k) \frac{L}{|\vec{v}_k|})\} \frac{N_k^{\text{eq}}(T+\Delta T) - N_k^{\text{eq}}(T-\Delta T)}{2\Delta T}.$$

Cette expression contient le facteur 3 pour indiquer les 3 branches acoustiques qu'on suppose dégénérées, $\vec{a}$ étant un vecteur unitaire le long de l'axe $x'Ox$. Le calcul de $K(T)$ revient à calculer $\sigma_1(k)$ seulement. On s'aperçoit que dans la limite : $\Delta T/T \ll 1$ et $\sigma_1(k)L/|\vec{v}_k| \gg 1$, on retrouve l'expression classique de $K(T)$ donnée par la théorie cinétique :

$$K(T) = \frac{3}{(2\pi)^2} 2 \int_{\cos(\vec{k}, \vec{a}) \geq 0} d^3 \vec{k} \omega_k \vec{v}_k \frac{|\vec{v}_k|}{\sigma_1^{(0)}(k)} \frac{\partial N_k^{\text{eq}}(T)}{T},$$

où : $\sigma_1^{(0)}(k)$ est τ_{ph}^{-1} . Dans ces conditions, on retrouve la loi $K(T) \sim T^2$ dérivée directement avec l'hypothèse du temps de relaxation. Dans le cas contraire où : $\frac{\Delta T}{T} \sim 1$ ou $\frac{\sigma_1(k)L}{|\vec{v}_k|} \gg 1$, $K(T)$ peut avoir une dépendance différente en température et seuls les calculs numériques permettent de donner son comportement.



IV - "DIFFUSIVITE" THERMIQUE $D(\omega)$

. Système sans effet de retard

Considérons un milieu infini, à une dimension $0 < x < \infty$, de diffusivité thermique D . L'équation de diffusion de la chaleur s'écrit

$$\frac{\partial(\delta T)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(\delta T)}{\partial x^2}, \quad x \geq 0.$$

Supposons : $\delta T(x=0, t) = \delta T_0 e^{i\omega t}$, ω étant la fréquence de l'"onde" de température extérieure. La solution de cette équation s'écrit : $\delta T(x) e^{i\omega t}$, où $\delta T(x)$ obéit à l'équation :

$$\frac{d^2}{dx^2} \delta T(x) = \frac{i\omega}{D} \delta T(x).$$

Donc, $\delta T(x, t)$ satisfaisant la condition à la limite $\delta T(x=\infty, t) \neq \infty$ s'écrit :

$$\delta T(x, t) = \delta T_0 e^{i\omega t} \exp\left(-\sqrt{\frac{i\omega}{D}} x\right).$$

Ainsi, cette "onde" est atténuée sur une longueur caractéristique : $\sqrt{\frac{2D}{\omega}}$.

On remarque :

$$|\delta T(x, t)| = \delta T_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2D}} x\right).$$

Donc, $\ln|\delta T(x, t)|$ est linéaire en $\omega^{1/2}$, ce qui permet une mesure de D à partir de la pente de cette droite : $|\delta T(x, t)|$ en fonction de $\omega^{1/2}$.

On peut mesurer D d'une autre façon en remarquant que si $0 < x_1 < x_2 < \infty$ avec $\ell = x_2 - x_1$, on a :

$$\alpha = \left| \frac{\delta T(x_1, t)}{\delta T(x_2, t)} \right| = \exp\left(\ell \sqrt{\frac{\omega}{2D}}\right).$$

$$\text{Donc : } D = \frac{\omega \ell^2}{2 \ln^2 \alpha}.$$

De même : $D = \frac{\omega \ell^2}{2 \beta^2}$, où β désigne le déphasage de l'"onde" entre x_1 et x_2 .

Ces trois méthodes⁹ permettent une mesure précise de la diffusivité thermique D et par suite la conduction thermique K , connaissant la chaleur spécifique et vice versa.

. Système avec effets de retard (milieu infini)

La diffusivité thermique dépend de la fréquence : c'est le cas des verres à basse température

$$D(\omega) = \frac{K}{\rho(C_{ph} + C_d(\omega))}$$

où $C_d(\omega)$ est obtenu à partir de $C_d(\sigma)$, en remplaçant σ par $i\omega$, et K étant supposée indépendante de la fréquence ($\omega \ll \tau_{ph}^{-1}$).

Dans la limite des basses fréquences : $(\tilde{\tau})^{-1} \lesssim \omega \lesssim (\tau^*)^{-1}$

$$C_d(\omega) = \frac{\bar{n} k_B^2 T}{24} \ln \frac{1}{\omega \tau^*}.$$

Si $C_{ph} \ll C_d(\omega)$, on aura :

$$D(\omega) = \frac{K}{\frac{\bar{n} k_B^2 T}{24} \ln \frac{1}{\omega \tau^*}}.$$

Les trois méthodes citées plus haut restent valables et en particulier :

$$\ln |\delta T(x, t)| = \ln \delta T_0 - \left(\frac{\omega}{2D(\omega)} \right)^{1/2} x$$

ce qui implique un écart par rapport à la loi linéaire en $\omega^{1/2}$, notable à basse fréquence. Des résultats préliminaires¹⁰ obtenus sur SiO_2 à $T < 100$ mK et $0.1 \text{ Hz} < \omega < 10 \text{ Hz}$ vont bien dans ce sens.

Des effets analogues sur α et β sont à observer.

Donc la dépendance de la diffusivité thermique fréquence $D(\omega)$ permet de tester avec précision l'effet de retard de la réponse des défauts tunnel.

. Système avec effets de retard (milieu fini)

Supposons dans ce cas : $0 < x < L$, avec le mode de chauffage suivant :

$$\begin{aligned} \delta T(x=0, t) &= 0 \\ \delta T(x=L, t) &= \delta T e^{+i\omega t} \end{aligned}$$

qui correspond à un système en contact, en $x = 0$ avec une source froide de température fixe.

La solution de l'équation de diffusion s'écrit :

$$\delta T(x,t) = \delta T_0 \frac{\sin(x \sqrt{\frac{i\omega}{D(\omega)}})}{\sin(L \sqrt{\frac{i\omega}{D(\omega)}})} e^{-i\omega t}$$

En particulier, le courant de chaleur par unité de surface arrivant en $x = 0$ $\vec{j} = -K \vec{\nabla} \delta T$ est donné par¹¹ :

$$j(x=0,t) = - \left(\frac{\rho K C_d(\omega)}{\omega} \right)^{1/2} e^{-i\omega t + \frac{i\pi}{4} - i\phi} \left[\sin^2 \left(\sqrt{\frac{\omega L^2}{2D(\omega)}} \right) + \text{sh}^2 \left(\sqrt{\frac{\omega L^2}{2D(\omega)}} \right) \right]^{1/2},$$

$$\text{où : } \text{tg} \phi = \cotg \left(\frac{\omega L^2}{2D(\omega)} \right)^{1/2} \cdot \text{th} \left(\frac{\omega L^2}{2D(\omega)} \right)^{1/2}.$$

On peut distinguer deux régimes sur $\vec{j}$:

. limite $\left(\frac{\omega L^2}{2D(\omega)} \right)^{1/2} \ll 1$: le flux est large et en phase avec la source de chaleur et on peut avoir une stabilisation de la température.

. limite $\left(\frac{\omega L^2}{2D(\omega)} \right)^{1/2} \gg 1$: dans ce régime $|\vec{j}| = 2\sqrt{\rho C_d(\omega) K} \exp \left(-\sqrt{\frac{\omega L^2}{2D(\omega)}} \right) \delta T_0$.

$$\text{Arg } \vec{j} = \sqrt{\frac{\omega L^2}{2D(\omega)}} - \frac{\pi}{4}.$$

Il y a "propagation" malgré la forte atténuation et la forte dispersion, l'argument de l'exponentielle étant :

$$i \left(\sqrt{\frac{\omega L^2}{2D(\omega)}} \right) (L - \sqrt{2\omega D(\omega)} t) - \frac{1}{4} i\pi$$

ce qui fait que la vitesse de phase est :

$$(2\omega D(\omega))^{1/2} = \left(\frac{2\omega K}{\rho C_d(\omega)} \right)$$

qui est fonction de la fréquence.

V - RELAXATION ISOTHERME DE L'ENTHALPIE

On a vu plus haut que la chaleur spécifique des défauts $C_d(t)$ croît lentement comme $\ln t/\tau^*$. Donc, la mesure directe de $C_d(t)$ n'est pas commode pour mettre en évidence ce type de loi. Par contre, une mesure de la dérivée par rapport au temps de l'énergie interne donne lieu à une variation beaucoup plus forte et offre une possibilité de tester cette loi. Notons $U(t)$ l'énergie interne des défauts.

$$U(t) = \sum_j E_j f_j^{(1)}(t),$$

$f_j^{(1)}$ étant solution du système des équations couplées.

Supposons que la température est homogène et que les phonons sont à l'équilibre : $\delta N_k(\vec{r}, t) = 0$.

Lors d'un traitement thermique (trempe rapide, depuis une température ~ 1 K jusqu'à 50 mK par exemple), les défauts sont hors d'équilibre et à température donnée T , $f_j^{(1)}$ relaxe vers $f_j^{(1)eq}$ selon l'équation de relaxation :

$$\frac{\partial(\delta f_j^{(1)})}{\partial t} - \frac{\delta f_j^{(1)}}{\tau_j} = 0.$$

Si à $t = 0$, $\delta f_j^{(1)} = \delta f_j^{(1)}(0)$, on aura $\delta f_j^{(1)}(t) = \delta f_j^{(1)}(0) e^{-t/\tau_j}$ où τ_j désigne le temps de relaxation du défaut (j). On en déduit :

$$\delta U(t) = \sum_j E_j \delta f_j^{(1)}(0) e^{-t/\tau_j},$$

où $\delta f_j^{(1)}(0)$ est fonction de toute l'histoire thermique. En utilisant la distribution des temps de relaxation : $P(\tau^{-1}, E) = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\tau^{-1}} \frac{1}{(1 - \frac{\tau^{-1}}{\tau_{\max}^{-1}})^{1/2}}$, $0 < \tau^{-1} < \tau_{\max}^{-1}(E)$

on aura donc :

$$\delta U(t) = \frac{\pi}{2} \int_0^{E_{\max}} E \delta f^{(1)}(0) \int_0^{\tau_{\max}^{-1}(E)} \frac{1}{\tau^{-1}} \frac{1}{(1 - \frac{\tau^{-1}}{\tau_{\max}^{-1}})^{1/2}} d(\tau^{-1}).$$

L'analyse de $\delta U(t)$ nécessite la connaissance de $\delta f_j^{(1)}(0)$ en fonction de l'histoire thermique. On va se limiter ici à donner une évaluation approchée de $\delta U(t)$ par un argument de "tout ou rien".

On suppose que $\delta f_j^{(1)}(0)$ varie peu avec E_j et que les défauts ayant des temps de relaxation très courts (par rapport à l'échelle de temps de la mesure) sont thermalisés et, par suite, ne contribuent pas à $\delta U(t)$. Dans la limite où on peut supposer : $P(\tau) \sim \frac{1}{\tau}$, $0 < \tau < \tau_{\max}$, on aura :

$$\delta U(t) \sim \left[\frac{1}{n} \int E \delta f^{(1)}(0) \right] \times \int_0^{\tau_{\max}} e^{-t/\tau} \frac{d\tau}{\tau}.$$

Donc : $\delta U(t) \sim -E_1(t/\tau_{\max})$ où E_1 est la fonction exponentielle intégrale d'ordre 1 :

$$E_1(x) = \int_x^\infty (e^{-u}/u) du, \quad |\arg x| < \pi$$

et :

$$\dot{Q}(t) \equiv \frac{\partial}{\partial t} (\delta U(t)) \sim e^{-t/\tau_{\max}}/t.$$

Ce résultat provient essentiellement de la distribution des temps de relaxation en $1/\tau$. Un traitement plus rigoureux nécessite la connaissance de $\delta f_j^{(1)}(0)$ en fonction de l'histoire thermique. C'est plutôt une simulation numérique qui est possible compte tenu de la distribution des défauts.

On remarque que, si $\tau_{\max} = \infty$, $\dot{Q}(t) \sim t^{-1}$. La mesure de $\dot{Q}(t)$ dans les verres de spins^{12,13}, qui obéissent à la même loi de distribution $P(\tau) \sim \frac{1}{\tau}$, montre bien ce comportement. Donc, une telle mesure dans les verres à $T < 1$ K est intéressante dans la mesure où elle permet d'avoir accès à la distribution des temps de relaxation des défauts.

VI - CONCLUSION

Nous avons étudié dans ce chapitre le comportement thermique des défauts tunnel : réponse à un pulse de chaleur, diffusivité $D(\omega)$, conduction thermique non linéaire et relaxation isotherme d'enthalpie.

La distribution des temps de relaxation des défauts donne un comportement assez particulier à ces grandeurs thermodynamiques. Le dénominateur commun est la présence des lois logarithmiques en fonction du temps ou de la fréquence.

De plus, la chaleur spécifique $C_d(T)$ obéit à une loi particulière :

$$C_d(T) \sim T \ln T.$$

Nous avons étudié auparavant l'effet d'un fort gradient de température $\Delta T/T \lesssim 1$, sur la conduction thermique $K(T)$ où un effet important est attendu ($K(T)$ diminue lorsque $\frac{\Delta T}{T}$ augmente) : seul un calcul numérique permet de prédire ce comportement, vu la non linéarité du problème.

Afin d'avoir accès à la distribution des temps de relaxation, nous avons proposé deux méthodes de mesure : la diffusivité thermique $D(\omega) \sim 1/\ln(\frac{1}{\omega \tau_*})$, et la relaxation isotherme d'enthalpie : $\dot{Q} \sim e^{-t/\tau_{\max}}/t$. En analysant l'histoire thermique d'un verre (chapitre IV), on s'est aperçu que ces mesures sont les plus significatives et les plus intéressantes.

APPENDICE 1

- INVERSION NUMERIQUE D'UNE TRANSFORMEE DE LAPLACE -

Soit $f(t)$ une fonction numérique définie sur $\mathbb{R}$, nulle pour $t < 0$, et admettant une transformée de Laplace : $\mathcal{F}(\sigma) = \int_0^\infty e^{-\sigma t} f(t) dt$.

Le problème d'inversion est le suivant : connaissant $\mathcal{F}(\sigma)$, trouver $f(t)$. En général, il y a trois possibilités :

- 1) $\mathcal{F}(\sigma)$ figure dans les tables.
- 2) $\mathcal{F}(\sigma)$ se ramène, via les théorèmes de correspondance entre l'originale f et l'image, à des fonctions connues.
- 3) $\mathcal{F}(\sigma)$ ne figure pas dans les tables. Dans ce cas, on peut chercher les développements asymptotiques de $f(t)$ pour $t \gg 1$ et $t \ll 1$, connaissant le développement asymptotique de $\mathcal{F}(\sigma)$ pour $\sigma \ll 1$ et $\sigma \gg 1$. On pourra utiliser parfois des théorèmes de correspondance tels que le théorème de Tauber-Abel¹.

Dans tous les cas, on peut écrire l'originale en fonction de l'image, selon le théorème de Mellin-Fourier :

$$f(t) = \frac{1}{2i\pi} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{\sigma t} \mathcal{F}(\sigma) d\sigma,$$

où a est un réel positif, se trouvant à droite de toutes les singularités de $\mathcal{F}(\sigma)$. A partir de ce théorème, on peut démontrer¹⁴ :

$$f(t) \approx \frac{2e^{at}}{T} \left\{ \frac{1}{2} \operatorname{Re} [\mathcal{F}(a)] + \sum_{k=1}^{\infty} \operatorname{Re} \left[\mathcal{F}\left(a + \frac{ik\pi}{T}\right) \right] \cdot \cos\left(\frac{k\pi t}{T}\right) \right\},$$

pour $0 \leq t \leq T/2$, où T et a sont deux réels positifs quelconques.

$f(t)$ ne dépend pas du choix de a (propriété de simple connexité du plan complexe $\mathbb{C}$).

Ainsi, le problème se ramène à exprimer la partie réelle de $\mathcal{F}(\sigma)$ et sommer une série.

On peut estimer l'erreur commise sur $f(t)$: puisque $\mathcal{F}$ n'a pas de singularité à droite, f est bornée à l'infini par une fonction de la forme : ct^m , c étant une constante, m est un entier positif.

. Si $m = 0$: l'erreur est inférieure à : $ce^{-aT+at} \cdot \frac{\text{ch } at}{\text{sh } aT}$.

Lorsque $t \sim T$, l'erreur devient assez grande, donc il faut se limiter à l'intervalle $[0, T/2]$ et la formule précédente représente $f(t)$ sur $[0, T/2]$ avec une erreur de l'ordre de : $c.e^{-aT}$.

. Si $m > 0$: on a $|f(t)| \leq c.t^m$. L'erreur commise sur $[0, T/2]$ est : $C(1.5 T)^m e^{-aT}$.

Ainsi, dans les deux cas, étant donné T , on choisit a de façon à avoir : $aT \gg 1$ pour minimiser l'erreur.

L'usage des théorèmes de correspondance ($f \leftrightarrow \mathcal{F}$) permet de calculer $f(t)$, même pour $T \ll 1$. Cette méthode permet d'avoir une précision relative inférieure à 10^{-5} .

Remarque : Il existe des méthodes beaucoup plus élaborées¹⁵ qui consistent à développer $f(t)$ sur une base de polynômes orthogonaux. La méthode présentée ici n'est qu'un cas particulier, où on utilise la base $\{\cos kx, \sin kx\}$, $k \in \mathbb{Z}$ de Fourier.

REFERENCES

- 1 - W. FELLER, "An introduction to probability theory and its applications"
(Ed. J. Wiley and Sons, Inc), Vol. II, p. 445.
- 2 - J.C. LASJAUNIAS, A. RAVEX, M. VANDORPE et S. HUNKLINGER, Sol. Stat. Comm,
17, 1045 (1975).
A. RAVEX, Thèse Docteur Ingénieur, Université Scientifique et Médicale de
Grenoble (1976).
- 3 - I.S. GRADSHTEYN et I.M. RYZHIK, "Table of integrals, series, and products"
(Academic Press) (1965), p. 40.
- 4 - W.M. GOUBAU et R.A. TAIT, Phys. Rev. Lett. 34, 1220 (1975).
- 5 - R.C. ZELLER et R.O. POHL, Phys. Rev. B4, 2029 (1971).
R.B. STEPHENS, Phys. Rev. B15, 2896 (1973).
- 6 - J.C. LASJAUNIAS, A. RAVEX, D. THOULOZE et M. VANDORPE, International Con-
ference on Phonon Scattering in Solids, University of Nottingham, Plenum
Press (1975), p. 138.
- 7 - J. HEINRICHS et N. KUMAR, Phys. Rev. Lett. 36, 1406 (1976).
- 8 - H. MICHEL et M. WAGNER, Phys. Stat. Sol (b) 75, 507 (1976).
- 9 - A.J. ANGSTRÖM, Ann. Physik, 114, 513 (1961).
R.J. NII, J. Phys. Soc. Jap. 13, 769 (1958).
Y. KANAI et R.J. NII, J. Phys. Chem. Sol. 8, 338 (1959).
- 10 - K. NEUMAÏER (à publier).
- 11 - P.M. MORSE et H. FESHBACH, "Methods of Theoretical Physics" (Ed. Mc Graw-Hill)
(1953), Vol. II, p. 1586.
- 12 - G.J. NIEWENHUYNS et J.A. MYDOSH, I.C.M.'76 Amsterdam (1976).
- 13 - J. ODIN, J. CHAUSSY et J. SOULETIE (Communication privée).
- 14 - Procédures Algol en analyse numérique, tome II, Ed. CNRS (Paris) (1970), p. 153.
- 15 - V.I. KRYLOV et N.S. SKOBLYA, "Handbook of numerical inversion of Laplace
transfers", traduit du russe par D. Lonvish (Israel program of scientific
translations) (1969).
R. BELLMAN, R.E. KALABA et J.A. LOCKETT, "Numerical inversion of the Laplace
transform : applications to biology, economics, engineering and physics",
(Amer. Elsevier Publi. Comp. INC) (1966).

CHAPITRE III

PROBLEME DE LA DIFFUSION SPECTRALE DANS LES VERRES

Etant donné la nature des défauts tunnel dans les verres (systèmes qu'on peut représenter par des spins $\frac{1}{2}$), la méthode de la résonance acoustique qui offre un moyen très puissant pour étudier ces défauts, a été transposée progressivement dans l'étude des verres.

En plus de la mesure de T_1 , de l'absorption ultrasonore (effet de saturation caractéristique des défauts à nombre fini de niveaux) et du libre parcours moyen des phonons, la technique de la résonance acoustique permet d'avoir accès au type d'interaction qui peut avoir lieu entre les défauts. En effet, vu le couplage fort entre les phonons et les défauts ($B \sim 1$ eV), situation très recherchée en R.P.A., il a été proposé¹ un couplage indirect entre les défauts par échange virtuel de phonons. Ce couplage entre les défauts, tout comme le couplage entre des spins, se manifeste en général par un élargissement homogène de la raie, l'atténuation d'un écho, etc ...

Outre l'interaction entre les défauts, il existe des mécanismes de transfert d'énergie entre défauts non identiques. Dans ce chapitre, on va étudier un mécanisme simple de transfert d'énergie entre les défauts tunnel, par échange d'un phonon réel et d'un phonon virtuel.

On étudiera par la suite l'effet qui en résulte sur la diffusion spectrale d'une excitation dans la bande d'énergie, sur la diffusion spatiale et sur le temps de "cross relaxation".

On comparera par la suite ce mécanisme de diffusion avec celui qui résulte de l'interaction indirecte entre les défauts, selon le modèle des transitions soudaines aléatoires ("sudden jump") de Klauder et Anderson².

I - MECANISME DE TRANSFERT D'ENERGIE ENTRE LES DEFAUTS

1 - Hamiltonien du problème - Notations

On s'intéresse ici au mécanisme de transfert d'énergie entre deux défauts (1) et (2) via le champ des phonons.

On notera $|i\rangle$ (resp. $|i^*\rangle$) le niveau fondamental du défaut (i) en $\vec{R}_i$, d'énergie nulle (resp. le niveau excité, d'énergie E_i). Un tel système à deux niveaux peut être représenté³ par un spin $\frac{1}{2}$, $\vec{S}_i$. $\vec{S}_i$ n'est pas un vrai spin magnétique mais du point de vue de la dynamique, tout se passe comme s'il l'était.

Considérons deux défauts (i) et (j), à la distance $R_{ij} = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$. L'hamiltonien du couplage entre le défaut (i) et le champ des phonons peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = f_i S_i^x \phi_i + g_i S_i^x \phi_i \phi_i ,$$

où ϕ_i désigne une expression simplifiée du champ de déformation locale autour de (i) en $\vec{R}_i$.

L'expression de ϕ_i est celle du tenseur de déformation : $\epsilon_{\alpha\beta}^\lambda(\vec{R}_i)$, défini par :

$$\phi_i = \epsilon_{\alpha\beta}^\lambda(\vec{R}_i) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\alpha^\lambda}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta^\lambda}{\partial x_\alpha} \right).$$

λ désigne ici la polarisation du mode normal q , d'énergie : $\hbar\omega_{q\lambda} = v_\lambda q$. (Par la suite, on suppose qu'il y a trois types de modes acoustiques : deux modes transverses dégénérés t_1 et t_2 de vitesse : $v_{t_1} = v_{t_2} = v_t$, et un mode longitudinal ℓ , de vitesse $v_\ell > v_t$).

$u_\alpha^\lambda(R_i)$ étant la composante $\alpha (= x, y, z)$ du déplacement en $\vec{R}_i$:

$$u_\alpha^\lambda(\vec{R}_i) = \sum_q \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{q\lambda}}} e_{\lambda q}^\alpha (a_{q\lambda} + a_{-q\lambda}^\dagger) e^{iq\vec{R}_i} ,$$

où $e_{\lambda q}^\alpha$ désigne la composante α du vecteur polarisation unité. Enfin, f_i et g_i ⁴ désignent deux constantes de couplage qu'on suppose du même ordre de grandeur.

Ce couplage, défaut-phonons est de nature tensorielle ; l'efficacité du mécanisme de transfert dépendra donc du choix de α et β .

Le premier terme dans $\mathcal{H}_i$, décrit au premier ordre des transitions entre $|i\rangle$ et $|i^*\rangle$ par échange d'un phonon réel. Le second terme décrit des transitions par échange de deux phonons.

L'hamiltonien total du système : phonons et défauts (1) et (2) s'écrit ainsi :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$$

$$\text{où } \mathcal{H}_0 = \sum_{q\lambda} \hbar \omega_{q\lambda} a_{q\lambda}^+ a_{q\lambda} + E_1 S_1^z + E_2 S_2^z$$

$$\text{et } \mathcal{H}' = f_1 S_1^x \phi_1 + f_2 S_2^x \phi_2 + g_1 S_1^x \phi_1 \phi_1 + g_2 S_2^x \phi_2 \phi_2$$

Dans la suite, $\mathcal{H}'$ sera traité comme perturbation par rapport à $\mathcal{H}_0$.

2 - Mécanisme de transfert d'énergie : calcul de W

L'Hamiltonien $\mathcal{H}$ permet de calculer une probabilité de transfert d'énergie entre (i) et (j), simplement par échange de phonons : un phonon réel (car $E_i \neq E_j$) et d'un phonon virtuel, pour échanger l'énergie entre les deux défauts.

Notons $|i\rangle$ (resp. $|f\rangle$) l'état initial de l'ensemble (resp. l'état final) d'énergie E_i (resp. E_f).

La probabilité de transition W_{if} par unité de temps, entre $|i\rangle$ et $|f\rangle$ est donnée par :

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_f) (M_{fi})^2$$

$$\text{avec } M_{fi} = \langle f | \mathcal{H}_0 | i \rangle + \sum_m \frac{\langle f | \mathcal{H}' | m \rangle \langle m | \mathcal{H}' | i \rangle}{E_i - E_m + i\eta} + \sum_{m,m'} \frac{\langle f | \mathcal{H}' | m \rangle \langle m | \mathcal{H}' | m' \rangle \langle m' | \mathcal{H}' | i \rangle}{(E_i - E_m + i\eta)(E_i - E_{m'} + i\eta')} + \dots$$

où $0 < \eta, \eta' \ll 1$, $|m\rangle$ et $|m'\rangle$ désignent des états intermédiaires du système.

Dans notre cas : $\langle f | \mathcal{H}' | i \rangle = 0$; donc il faut calculer M_{fi} à l'ordre suivant :

$$M_{fi} = \sum_m \frac{\langle f | \mathcal{H}' | m \rangle \langle m | \mathcal{H}' | i \rangle}{E_i - E_m + i\eta}$$

$$\text{Il est facile de voir : } M_{fi} = \frac{i}{\hbar} \text{PP} \int_0^\infty e^{-\eta t} \langle f | \mathcal{H}_{\text{int}}(t) \mathcal{H}_{\text{int}}(0) | i \rangle$$

$$\text{où : } \mathcal{H}_{\text{int}}(t) = e^{i\mathcal{H}_0 t} \mathcal{H}' e^{-i\mathcal{H}_0 t}$$

Le calcul de W_{if} se ramène donc à calculer l'élément de matrice : $\langle f | \mathcal{H}_{\text{int}}(t) \mathcal{H}_{\text{int}}(0) | i \rangle$

Exemple :

A titre d'exemple, calculons W_{if} dans le cas suivant :

$$|i\rangle = |1^*, 2, n_k\rangle, E_i = E_1 + n_k(\hbar\omega_k)$$

$$|f\rangle = |1, 2^*, n_{k-1}\rangle, E_f = E_2 + (n_{k-1})(\hbar\omega_k) \quad (E_2 > E_1)$$

qui correspond à l'absorption d'un phonon réel ($\hbar\omega_k$) par (1), et d'un phonon virtuel par (2) (Fig. 1).

La contribution à W_{if} provient seulement des termes croisés, du type $g_1 f_2$ et $f_1 g_2$. Si l'on note : $G_1 = g_1 S_1^\times \phi_1$, $F_2 = f_2 S_2^\times \phi_2$, on aura :

$$\langle f | (G_1(t) + F_2(t)) (G_1(0) + F_2(0)) | i \rangle = \langle f | (G_1(t)F_2(0) + F_2(t)G_1(0)) | i \rangle$$

Or : $G_1(t)F_2(0) + F_2(t)G_1(0) = (1+T)F_2(t)G_1(0) + (G_1(t), F_2(0))$

T désignant ici l'opérateur renversement du temps, c'est-à-dire :

$$T(F_2(t)G_1(0)) = F_2(-t)G_1(0) = F_2(0)G_1(t) \text{ d'après l'invariance par translation du temps.}$$

Le premier terme : $(1+T) F_2(t) G_1(0)$ donne une contribution nulle (car $T(F_2(t)G_1(0)) = (F_2(t)G_1(0))^*$). Donc tout revient à calculer le commutateur : $[G_1(t), F_2(0)]$ qui s'écrit : $g_1 f_2 [S_1^\times(t)\phi_1(t)\phi_1(0), S_2^\times(0)\phi_2(0)]$.

$$\text{D'autre part : } \langle f | S_1^\times(t) S_2^\times(0) | i \rangle = e^{-iE_1 t}$$

$$\text{et } (\phi_1(t)\phi_1(0), \phi_2(0)) = 2.C_{12}(t)\phi_1(t)$$

où $C_{12}(t)$ désigne la fonction de corrélation : $C_{12}(t) = [\phi_1(t), \phi_2(0)]$.

Le calcul de $C_{12}(t)$ se ramène au calcul de la partie principale du propagateur des phonons, entre $\vec{R}_1$ et $\vec{R}_2$ (appendice), et l'on trouve :

$$W_{if} = \frac{8\pi}{\hbar} |f_2 g_1|^2 n\left(\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right) \left(\frac{\hbar\omega_k}{2Mv^2}\right) |D(E_2, \vec{R}_{12})|^2 \delta(\hbar\omega_k - (E_2 - E_1))$$

Dans cette expression, n désigne le facteur de Bose-Einstein, et $D(E_2, \vec{R}_{12})$ le propagateur des phonons d'énergie E_2 .

Si par contre, $E_2 < E_1$, on peut calculer W_{if} correspondant à un processus de transfert, avec émission du phonon : $\hbar\omega_k = E_1 - E_2$ en (1) (Fig. 2).

Dans ce cas : $|i\rangle = |1^*, 2, n_k\rangle, E_i = E_1 + n_k(\hbar\omega_k)$

$$|f\rangle = |1, 2^*, n_k + 1\rangle, E_f = E_2 + (n_k + 1)\hbar\omega_k$$

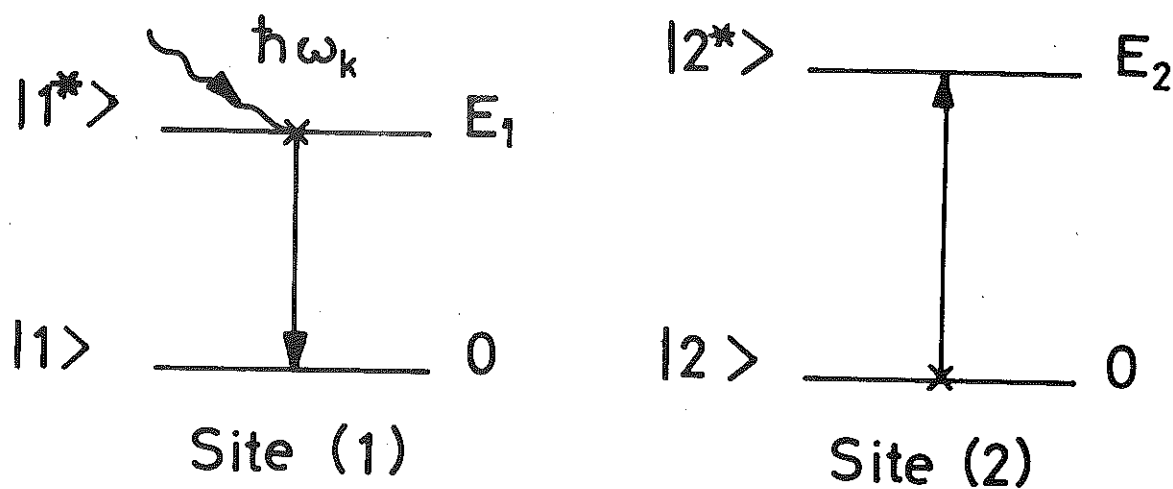


Fig. 1 : Mécanisme de transfert avec absorption du phonon : $\hbar\omega_k = E_2 - E_1$ ($E_2 > E_1$) par le spin (1).

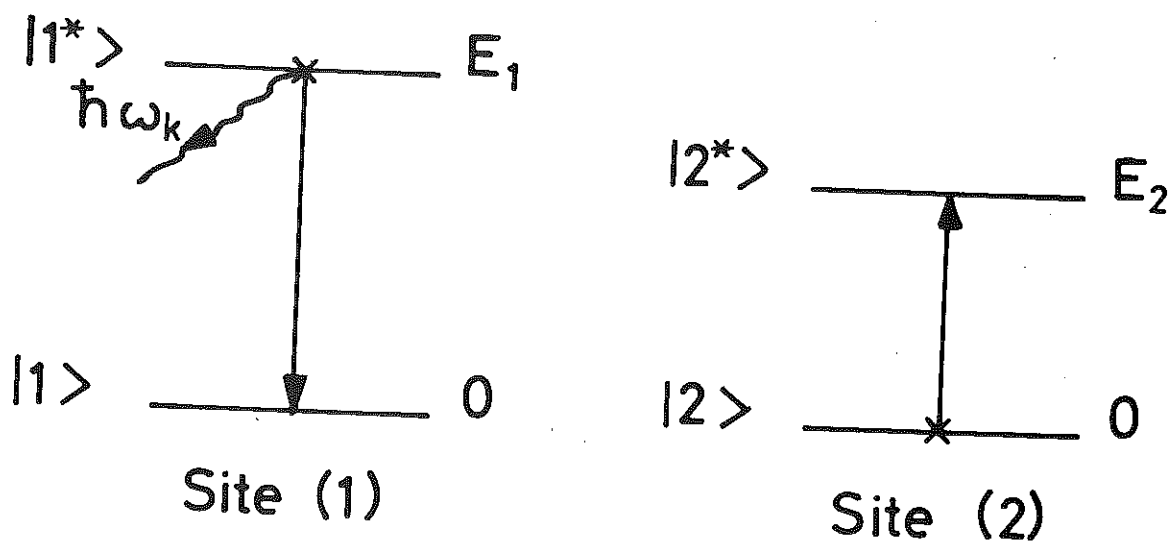


Fig. 2 : Mécanisme de transfert avec émission du phonon $\hbar\omega_k = E_1 - E_2$ ($E_1 > E_2$) par le spin (1).

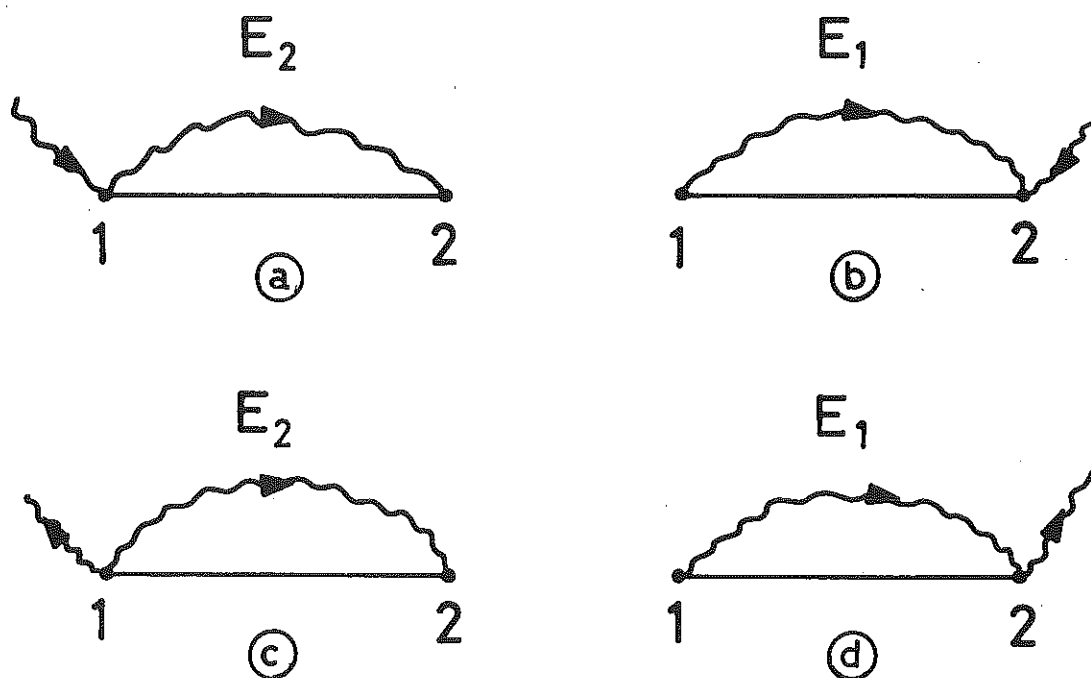


Fig. 3 : a) Absorption d'un phonon réel $\hbar\omega_k = E_2 - E_1 > 0$ par le spin (1) et transfert d'énergie vers (2) par absorption d'un phonon virtuel.
 b) Absorption au niveau de (2).
 c) Emission d'un phonon réel $\hbar\omega_k = E_2 - E_1$ par le spin (1) et transfert d'énergie vers (2) par absorption d'un phonon virtuel.
 d) Emission au niveau de (2).

Le même calcul donne :

$$W_{if} = \frac{8\pi}{\hbar} |f_2 g_1|^2 \left[n\left(\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right) + 1 \right] \left(\frac{\hbar\omega_k}{2Mv^2} \right) |D(E_2, R_{12})|^2 \delta(\hbar\omega_k - (E_1 - E_2))$$

Cas général :

Si l'on tient compte de tous les termes de $\mathcal{H}'$, on aura :

$$\text{Pour } |i\rangle = |1^*, 2, n_k\rangle, \quad |f\rangle = |1, 2^*, n_k^{-1}\rangle \quad (E_1 < E_2)$$

$$W_{if} = \frac{8\pi}{\hbar} n\left(\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right) \cdot \left(\frac{\hbar\omega_k}{2Mv^2}\right) \left[f_2 g_1 D(E_2, \vec{R}_{12}) + f_1 g_2 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{12}} D(E_1, \vec{R}_{12}) \right]^2 \delta(\hbar\omega_k - (E_1 - E_2))$$

Cette expression décrit l'émission d'un phonon réel : $\hbar\omega_k = E_1 - E_2$, soit au niveau de (1) : $D(E_2, \vec{R}_{12})$, soit au niveau de (2) : $D(E_1, \vec{R}_{12})$ (Fig. 3).

On voit sur les deux expressions, que ces deux termes s'ajoutent, et qu'il y a un facteur d'interférence : $\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{12})$, qui ne détruit pas W_{if} dans la limite : $\vec{k} \cdot \vec{R}_{12} \ll 1$.

Remarque : une interférence destructive dans la limite : $\vec{k} \cdot \vec{R}_{12} \ll 1$ peut avoir lieu, pour des mécanismes d'ordre supérieur ⁽⁸⁾ (en particulier au troisième ordre) où les deux termes se retranchent au lieu de s'ajouter.

Dans notre cas, même si : $f_1 = f_2 = g_1 = g_2$, il n'y a pas de destruction par interférence.

Le résultat précédent, correspond à la probabilité de transfert par absorption (ou émission) d'un phonon $\vec{k}$ donné. La probabilité totale s'obtient en intégrant sur $\vec{k}$:

$$W_{if} = \sum_{\vec{k}} W_{if}(\vec{k})$$

Mais on peut déjà regrouper les deux cas : $E_1 < E_2$, $E_2 < E_1$, sous forme compacte en remarquant :

$$\left| n\left(\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right) \right| = 1 + n\left(\frac{\hbar|\omega_k|}{k_B T}\right) \quad \text{pour } \omega_k < 0$$

D'autre part (voir appendice), dans la limite des basses fréquences, ou des défauts très dilués ($q_1 \cdot \vec{R}_{12} \ll 1$), l'expression du propagateur ne dépend pas de E_i . Donc, si on fait : $f_1 \sim f_2 \sim g_1 \sim g_2 = B$, on aura :

$$W(E_2, \vec{R}_2 | E_1, \vec{R}_1) = 4 \cdot \frac{8\pi}{\hbar} B^4 \left(\frac{\hbar\omega_k}{2Mv^2} \right) \cdot \left| n\left(\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right) \right| |D(E_i, \vec{R}_{12})|^2 \delta(\hbar\omega_k - \Delta E)$$

où : $\Delta E = E_2 - E_1$

En intégrant sur $\vec{k}$, on trouve ainsi :

$$W(E_2 R_2 \rightarrow E_1 R_1) = \frac{4}{3} \frac{\delta \pi}{h} \left(\frac{\Delta E}{2Mv^2} \right) B^4 \left| n \left(\frac{\Delta E}{k_B T} \right) \right| \left| D(E_1, R_{12}) \right|^2 g(\omega_k = \Delta E)$$

g désigne ici la densité d'états des phonons de Debye.

3 - Variation de W avec ΔE et T

L'expression de W en fonction de ΔE peut s'écrire :

$$W(\Delta E, R_{12}) \approx \begin{cases} (\Delta E)^3 (e^{\Delta E/k_B T} - 1)^{-1} & \text{si } \Delta E > 0 \\ (\Delta E)^3 (1 + (e^{\Delta E/k_B T} - 1)^{-1}) & \text{si } \Delta E < 0 \end{cases}$$

qu'on a représenté sur la figure (4).

Le profil de W est dissymétrique en fonction de ΔE , car il s'agit d'un mécanisme de transfert assisté de phonons. W est maximum pour $\Delta E \sim k_B T$, ce qui est normal car les phonons dominants, à la température T , possèdent une énergie de l'ordre de $k_B T$ (plus précisément $2,8 k_B T$).

A $T = 0K$, seul le mécanisme de transfert par émission de phonon subsiste : $\Delta E < 0$, c'est le mécanisme de transfert "spontané".

On remarque de plus que si : $\Delta E/k_B T \ll 1$, $W \sim (\Delta E)^2 T$, et le profil est symétrique en ΔE .

L'information physique sur le système est complètement contenue dans l'expression de W_{if} . On peut faire sur cette expression les remarques suivantes :

* W_{if} ne dépend que de $(\vec{R}_1 - \vec{R}_2)$: c'est une conséquence de l'hypothèse d'homogénéité du milieu.

* W_{if} vérifie le principe du bilan détaillé : $\frac{W_{if}}{W_{fi}} = \exp \left(\frac{E_i - E_f}{k_B T} \right)$

* W_{if} est à l'ordre de B^4 , car il s'agit d'un mécanisme du deuxième ordre.

L'évolution d'une excitation dans le système des défauts, sera donc contrôlée seulement par l'expression de W_{if} , et les conditions initiales.

Remarque : la dépendance de W en ΔE et T est différente de celle des autres mécanismes de transfert connus (résonnant, assisté de phonon, non résonant ... etc), où le transfert se fait à partir de l'interaction (dipolaire, quadrupolaire,

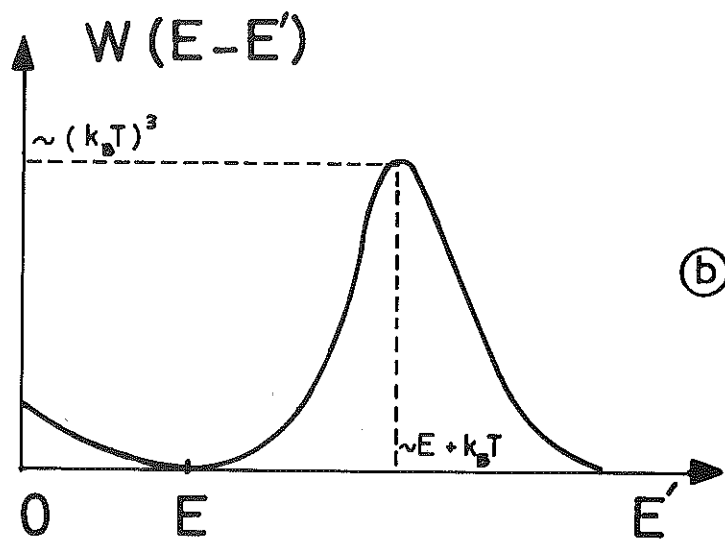
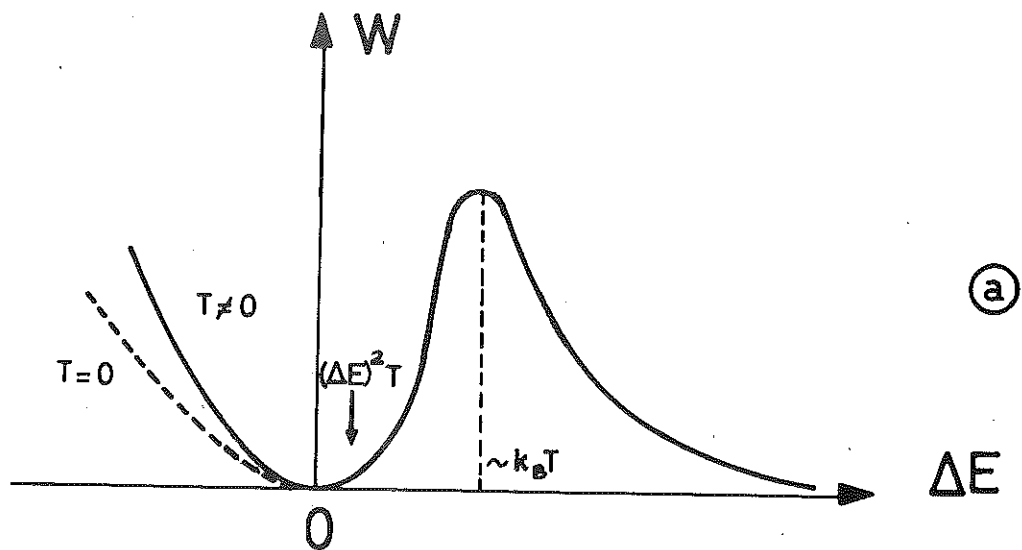


Fig. 4 : (a) Profil de $W(\Delta E)$ à $T = 0$ K et $T \neq 0$ K.

(b) Profil de $W(E'-E)$ dans le cas d'une distribution : $0 < E' < \infty$.

d'échange ... etc.) entre les défauts.

4 - Diffusion des phonons sur une paire de défauts

On sait que l'interaction résonante défaut-phonon (au premier ordre), permet de calculer la durée de vie τ_k d'un phonon $\vec{k}$, en interaction avec un défaut de même énergie. Dans ce cas, on trouve :

$$\tau_k^{-1} \sim \omega_k \operatorname{th} \left(\frac{\hbar \omega_k}{2k_B T} \right)$$

Le mécanisme de transfert décrit plus haut permet de calculer la durée de vie du phonon $\vec{k}$ qui assure le transfert d'énergie entre deux défauts.

Soient (i), (j) deux défauts d'énergies E_i, E_j en $\vec{R}_i, \vec{R}_j$. On peut supposer, sans altérer le résultat que $E_i > E_j$.

Le temps de relaxation τ_k du phonon $\vec{k}$, d'énergie : $\hbar \omega_k = E_i - E_j$ est défini par l'équation de relaxation suivante :

$$\frac{\partial N_k}{\partial t} = - \frac{1}{\tau_k} (N_k - N_k^{\text{eq}}) = \sum_{\substack{ij \\ (E_i > E_j)}} W_k^{\text{em}}(E_i, E_j, \vec{R}_i - \vec{R}_j) - W_k^{\text{abs}}(E_i, E_j, \vec{R}_i - \vec{R}_j)$$

où N_k (resp. N_k^{eq}) désigne la population du mode $\vec{k}$ hors d'équilibre (resp. à l'équilibre).

Notons : f_i (resp. f_i^*) la population du niveau fondamental (resp. excité) du défaut (i), à l'équilibre thermique à la température T.

Ecrivons :

$$W_{\vec{k}}^{\text{abs}}(E_i, E_j; \vec{R}_i - \vec{R}_j) = A \cdot \omega_k \frac{1}{R_{ij}^6} N_k \left(\frac{\hbar \omega_k}{k_B T} \right) \delta(\hbar \omega_k - (E_i - E_j))$$

$$W_{\vec{k}}^{\text{em}}(E_i, E_j; \vec{R}_i - \vec{R}_j) = A \cdot \omega_k \frac{1}{R_{ij}^6} \left[N_k \left(\frac{\hbar \omega_k}{k_B T} \right) + 1 \right] \delta(\hbar \omega_k - (E_i - E_j))$$

A étant un facteur indépendant de ω_k et de R_{ij} ; W étant en R_{ij}^{-6} (voir Appendice). L'équation précédente devient, en linéarisant, en : $\delta N_k = N_k - N_k^{\text{eq}}$.

$$\frac{\partial (\delta N_k)}{\partial t} = \sum_{\substack{ij \\ (E_i > E_j)}} (\delta N_k) (f_i - f_j) A \omega_k \frac{1}{R_{ij}^6} \delta(\hbar \omega_k - (E_i - E_j))$$

d'où l'on déduit :

$$\tau_k^{-1} = \sum_{\substack{i,j \\ (E_i > E_j)}} (f_i - f_j) A\omega_k \frac{1}{R_{ij}^6} \delta(\hbar\omega_k - (E_i - E_j))$$

L'expression de τ_k^{-1} fait intervenir ici la différence des populations d'équilibre des deux défauts, dans le fondamental (ou dans l'excité). Par contre, dans le cas de l'interaction résonante à un seul défaut, c'est la différence : $(f_i^* - f_i)$ qui intervient.

Supposons que la distribution des défauts est uniforme, avec une densité d'états $\bar{n}$ par unité de volume et unité d'énergie ($0 < E_i < E_{\max}$).

L'intégration sur $\vec{R}_i, \vec{R}_j$ ne pose pas de difficultés, mais il y a un problème pour $R \rightarrow \infty$ qui provient de l'expression du propagateur. En effet, on sait que pour : $q_i R_{ij} \gg 1$ le propagateur oscille comme :

$$\frac{q_i^2 \cos(q_i R_{ij})}{R_{ij}}$$

donc il y a un problème de convergence pour $R_{ij} = \infty$ à i fixé.

La convergence peut être assurée, en ajoutant un facteur imaginaire au vecteur d'onde des phonons, car ils sont atténués, pour $R_{ij} \gg \ell$, ℓ étant le libre parcours. Une autre façon consiste à couper l'intégration sur R_{ij} à $R_{ij} \approx \ell$. La correction apportée par cette coupure est à l'ordre de $(qa)^3(q\ell)$, où a est la distance interatomique. On peut donc étendre l'intégration à $R_{ij} = \infty$: la condition $(qa)^3(q\ell) \ll 1$, semble bien remplie ici, puisque $qa \sim \frac{T}{\theta_D} \sim 10^{-2}$ tandis que $q\ell \sim 10$ à 100.

L'intégration sur E_i, E_j , donne pour $E_{\max}/k_B T \gg 1$:

$$\tau_k^{-1} \approx \bar{n}^2 B^4 \omega_k (k_B T) \ln \left(\frac{2}{1 + e^{-\hbar\omega_k/k_B T}} \right)$$

On distingue sur cette expression deux limites :

- limite $\frac{\hbar\omega_k}{k_B T} \ll 1$: dans ce régime, $\tau_k^{-1} \approx \bar{n}^2 B^4 \omega_k^2$ indépendant de la température, à comparer au régime en $\bar{n} B^2 \frac{\omega_k^2}{T}$ pour le processus direct.
- limite $\frac{\hbar\omega_k}{k_B T} \gg 1$: dans ce régime, $\tau_k^{-1} \approx \bar{n} B^4 \omega_k T$, à comparer au régime en $\bar{n} B^2 \omega_k$ pour le processus direct.

Dans les deux limites, tout se passe comme si on avait multiplié les résultats de processus direct, par le facteur $B^2 \bar{n} T$, qui traduit le deuxième ordre de perturbations (terme B^2), l'interaction avec une paire (terme $\bar{n}$) et le mécanisme avec un phonon supplémentaire (terme T). La dimension de ce terme est le carré d'une énergie, donc on ne peut pas discuter son ordre de grandeur pour aller très loin dans l'analogie.

II - DIFFUSION SPECTRALE ET SPATIALE D'UNE EXCITATION

Dans un solide désordonné, formé par des spins $\frac{1}{2}$, avec une distribution spatiale et spectrale (élargissement inhomogène statique) donnée, le problème de la diffusion d'une excitation est un peu plus compliqué que celui d'un solide ordonné (spins identiques sur un réseau). La difficulté essentielle provient de la moyenne sur les configurations du système, qu'il faut prendre au bon endroit.

Dans ce genre de problèmes, on fait appel à des modèles stochastiques, où la procédure de moyenne à faire, est analogue à celle utilisée dans le problème de la conduction électronique par sauts (hopping)^{(9),(10)}.

Le point de départ du problème de diffusion est l'équation maîtresse de Pauli⁽¹¹⁾ qu'on transforme, sous certaines conditions, en équation de Fokker-Planck (non linéaire en général) : développement en moments de Kramers-Moyal⁽¹²⁾.

Dans le cas où $W(\Delta E)$ ne dépend pas de $\vec{R}_{12}$ on peut parfois résoudre exactement le problème de la diffusion spectrale. C'est le cas par exemple où : $W(\Delta E) \sim (\Delta E)^{-2}$, avec une distribution uniforme de E (un calcul numérique permet de suivre l'évolution de l'excitation, lorsque la distribution de E n'est pas uniforme)⁽¹³⁾.

En général, W dépend à la fois de ΔE et de $\vec{R}_{12}$, et il faut tenir compte dans ces conditions des deux paramètres $\vec{R}$ et E . Dans la suite, on notera :
 $\vec{x} = (\vec{R}, E)$.

1 - Formalisme de la diffusion spectrale et spatiale dans un solide désordonné⁽¹⁴⁾

Considérons N spins (i) , $(\vec{R}_i, E_i)$, avec une distribution uniforme de E_i , $0 < E_i < E_{\max}$ et une distribution spatiale uniforme (n spins par unité de volume).

Si N_i désigne la population du niveau excité de (i) , et W_{ij} la probabilité de transfert d'énergie (par unité de temps) entre (i) et (j) , l'équation d'évo-

lution de N_i s'écrit :

$$\frac{\partial(\delta N_i)}{\partial t} = q_i \delta N_i + \sum_j W_{ji} \delta N_j - \frac{\delta N_i}{T_i}$$

où : $\delta N_i = N_i - N_i^{\text{eq}}$, T_i étant le temps de relaxation défaut-phonon de (i) et $q_i = \sum_j W_{ji}$.

Supposons que W_{ij} est de la forme : $W_{ij} = \xi f(\vec{R}_i - \vec{R}_j) g(E_i - E_j)$, où ξ est un facteur indépendant de $\vec{R}$ et de E .

L'évolution d'une excitation est parfaitement déterminée par la densité des défauts excités : $\rho(\vec{R}, E)$ moyennée sur la distribution des défauts :

$$\rho(\vec{x}) = \langle \sum_i \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \delta N_i \rangle$$

$\langle \dots \rangle$ désigne la moyenne sur la distribution spatiale et spectrale des défauts (de densité spatiale n , et de densité spectrale $1/E_{\text{max}}$).

Le problème de la diffusion dans la bande d'énergie a un sens si et seulement si la portée du noyau g est inférieure à la largeur de la bande E_{max} . Dans ces conditions, on peut démontrer que l'équation de Pauli, moyennée sur les configurations se réduit à l'équation intégrale suivante :

$$\rho(\vec{x}, t) = \rho(\vec{x}, 0) Q(\vec{x}, t) e^{-t/T(\vec{x})} + \frac{n}{E_{\text{max}}} \int_0^t dt' \int d\vec{R}' \int dE' W(\vec{x} - \vec{x}') e^{-\omega(\vec{x} - \vec{x}')(t-t')} \times$$

$$Q(\vec{x} - \vec{x}', t - t') e^{-\frac{t-t'}{T(\vec{x})}} \rho(\vec{x}', t')$$

où : $Q(t) = \langle \exp(-q_i t) \rangle$. On obtient cette équation en effectuant un découplage à l'ordre le plus bas, du développement de Dyson de l'équation de Pauli. Cette procédure de découplage revient à négliger les corrélations entre les $\exp(-q_i t)$.

Le sens physique de $Q(\vec{x}, t)$ est clair, car il représente la moyenne sur les configurations de la probabilité $\tilde{Q}_i(t)$ pour que le défaut (i) demeure dans son état excité au bout

$$\frac{d\tilde{Q}_i}{dt} = -\tilde{Q}_i \sum_j W_{ji}$$

d'où $\tilde{Q}_i(t) = \exp. (- \sum_j W_{ji} t)$

$Q(\vec{x}, t)$ étant la moyenne de $\tilde{Q}_i(t)$ sur les configurations et s'écrit :

$$Q(\vec{x}, t) = \exp \left[- \frac{n}{E_{\text{max}}} \int d\vec{R}' \int dE' (1 - e^{-W(\vec{x} - \vec{x}') t}) \right]$$

le premier terme dans l'équation intégrale traduit la migration de l'excitation à partir de $\vec{x}$; le second terme représente le courant inverse, depuis les autres défauts $\vec{x}'$ qui tend à restaurer l'excitation en $\vec{x}$. On peut comprendre la signification du second terme, en remarquant que si l'excitation se trouve en (i) à $t=0$, la probabilité pour qu'elle demeure en (i) un temps t' , de "migrer" vers $j \neq i$ dans l'intervalle de temps dt' , puis de rester sur (j) sans migrer avant l'instant t , est donnée par :

$$e^{-t'q_i} \times W_{ij} dt' \times e^{-q_j(t-t')}$$

La dépendance de $Q(\vec{x}, t)$ en fonction du temps est fixée par celle de W_{ij} en $(\vec{R}_i - \vec{R}_j)$. Dans le cas où $W_{ij} = \xi f(\vec{R}_i - \vec{R}_j) g(E_i - E_j)$, avec : $f(\vec{R}_i - \vec{R}_j) \approx |\vec{R}_i - \vec{R}_j|^{-6}$, l'intégration sur $\vec{R}'$ donne :

$$Q(t) = \exp(-\sqrt{t/\tau}), \text{ avec } \tau^{-1/2} = \frac{\pi \pi^{3/2}}{12} \xi^{1/2} \int \sqrt{g(\Delta E)} dE', \Delta E = E - E'$$

$$\text{et } \bar{n} = n/E_{\max}$$

Cette forme spéciale de Q provient essentiellement du fait que $f(\vec{R}_i - \vec{R}_j) \sim R_{ij}^{-6}$.

L'échelle de temps τ introduite de cette façon, joue le rôle d'un temps de "Cross relaxation", qu'il faut comparer à $T(\vec{x})$.

τ et $T(\vec{x})$ dépendent de l'énergie E du défaut. Le domaine de la diffusion spectrale proprement dit, est donné par la condition $\tau \ll t \ll T(\vec{x})$.

Dans cette limite, on peut faire $T(\vec{x}) = \infty$, et démontrer une équation de Fokker-Planck, pour décrire la diffusion de l'excitation :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(\vec{x}, t)}{\partial t} &= -K' \frac{\partial \rho(\vec{x}, t)}{\partial E} + K \frac{\partial^2 \rho(\vec{x}, t)}{\partial E^2} + D \nabla_{\vec{R}}^2 \rho(\vec{x}, t) \\ \text{où } D &= \frac{1}{\tau_0} (\bar{n})^{-2/3} \frac{\int dE' (g(\Delta E))^{5/6}}{\left[\int dE' \sqrt{g(\Delta E)} \right]^{5/3}} \quad \tau_0 = 2\tau, \Delta E = E - E' \\ K &= \frac{1}{2\tau_0} \frac{\int dE' (\Delta E)^2 \sqrt{g(\Delta E)}}{\int dE' \sqrt{g(\Delta E)}} \\ \text{et } K' &= \frac{1}{\tau_0} \frac{\int dE' (\Delta E) \sqrt{g(\Delta E)}}{\int dE' \sqrt{g(\Delta E)}} \end{aligned}$$

Ces coefficients reflètent le développement en moments de Kramers-Moyal à part la différence des exposants de $g(\Delta E)$, qui ont pour origine, la dépendance de W en R_{ij}^{-6} . On peut vérifier facilement : $[D] = \frac{(\text{longueur})^2}{(\text{temps})}$, $[K] = \frac{(\text{énergie})^2}{\text{temps}}$ et $[K'] = \frac{(\text{énergie})}{(\text{temps})}$.

En particulier, si $g(\Delta E)$ est symétrique par rapport à $\Delta E = 0$, on a $K' = 0$, et on retrouve ainsi une équation de diffusion dans l'espace $(\vec{R}, E)$ caractérisée par les constantes de diffusion : K spectrale et D spatiale.

Si on néglige la diffusion spatiale (décrite par D), l'équation de Fokker-Planck qui reste décrit l'évolution d'une excitation dans la bande d'énergie (expérience du type "burning hole" par exemple).

2 - Diffusion d'une excitation dans la bande d'énergie par le mécanisme de transfert - Cas des verres

Supposons qu'à $t = 0$, on excite une population, centrée autour de E_0 , l'évolution de la raie dans la bande est contrôlée par l'équation Fokker-Planck qu'on a décrite plus haut.

Dans le cas général, K et K' dépendent de E ; mais dans le cas du mécanisme de transfert qu'on a décrit dans (I), $W(\Delta E)$ dépend très peu de E dans la limite $E/k_B T \ll 1$ (la correction étant au moins à l'ordre de $(E/k_B T)^3$).

Dans cette condition, $W(\Delta E)$ est dissymétrique, centrée autour de $k_B T$, et seule la région $\Delta E > 0$ compte.

Tout se passe comme si on avait un mouvement Brownien, avec une paroi réfléchissante à $\Delta E = 0$. L'énergie est donc diffusée vers $E' > E_0$, à droite dans la bande. Cette diffusion est caractérisée par deux constantes caractéristiques : K qui représente la constante de diffusion spectrale, et K' qui mesure la dérive de la raie dans la bande (sa vitesse).

si à $t = 0$, $\rho(E, t=0) = \delta(E - E_0)$, la solution de Green s'écrit :

$$\rho(E, t) = \frac{1}{(4\pi K t)^{1/2}} \exp \left[- \frac{(E - E_0 - K' t)^2}{4 K t} \right] \quad \text{pour } t > 0$$

Cette solution est valable tant que : $K' t \ll k_B T$ (la raie est encore dans la bande) $\tau_0 \ll t \ll T(E)$ (régime de diffusion), et $E/k_B T \ll 1$.

La forme de la raie est gaussienne, centrée à : $E = E_0 + K't$, de largeur $\sqrt{4Dt}$ et de hauteur $(4\pi Dt)^{-1/2}$. Le centre de cette raie se déplace à la vitesse K' , sa hauteur décroît comme $t^{-1/2}$ et sa largeur croît comme $t^{1/2}$ (fig. 5).

Exemple : cas des verres

Limitons nous au cas $E \ll k_B T$. On sait qu'il y a deux échelles de temps pour chaque défaut d'énergie E . Le temps de relaxation T_i et le temps de "cross relaxation" τ . Notons : $\theta_v = mv^2$, θ_D la température de Debye, l'expression de $T_i(E)$ est donnée par :

$$T_i^{-1} = \frac{\pi}{h} B^2 \frac{E^2 T}{\theta_D^3 \theta_v} \quad (E \ll k_B T) \quad (\text{car } g(E) = \frac{3NE^2}{\theta_D^3} : \text{densité d'états des phonons de Debye})$$

N étant le nombre total des atomes.

D'autre part, si on remplace le propagateur par son expression dans W , on aura :

$$\tau^{-1} = (\bar{n})^2 \frac{16\pi^3}{9} (7.85)^2 \times 12\pi \frac{4}{3} \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \frac{B^4}{\theta_D^3 \theta_v^3} T^5 \approx 10^3 \frac{B^4 T^5}{\theta_D^3 \theta_v^3} (\bar{n})^2$$

le rapport des deux échelles de temps s'écrit : $\frac{\tau^{-1}}{T_i^{-1}} \approx 50 \frac{T^4 B^2}{E^2 \theta_v^2} \left(\frac{n}{E_{\max}}\right)^2$

De la même façon, on calcule D , K et K' . on trouve :

$$K = \frac{1}{2\tau_0} \left(\frac{264.22}{7.85}\right) T^2 \approx 34 T^2 \left(\frac{1}{2\tau_0}\right) \quad (\tau_0 = 2\tau)$$

$$K' = \left(\frac{1}{\tau_0}\right) \left(\frac{38.07}{7.87}\right) T \approx 5 T/\tau_0$$

$$\text{enfin : } D = \frac{1}{\tau_0} (\bar{n})^{-2/3}$$

si on utilise les données numériques connues des défauts tunnels ;

$$\bar{n} = \frac{n}{E_{\max}} \approx 10^{-5} K^{-1} \quad (\text{tiré de la chaleur spécifique}), \quad \theta_v = 10^4 K, \quad g \sim 10^4 K = 1 \text{ ev},$$

$$f = 10^3 K = 0.1 \text{ eV}.$$

$$\text{On aura : } \frac{nf^2}{\theta_v E_M} = 10^{-3}, \text{ et } \frac{1/\tau}{1/T_i} \sim 0.1 T^4 \text{ pour } E = 1 \text{ mK (300 MHz)}$$

si on utilise $\frac{n}{E_{\max}} \sim 10^{-3} K^{-1}$, valeur qu'on peut tirer à partir de l'entropie résiduelle et de la température de fusion, on aura pour les mêmes valeurs plus haut : $\frac{1/\tau}{1/T_i} \sim 10^3 T^4$. Donc le mécanisme de transfert l'emporte pour les basses

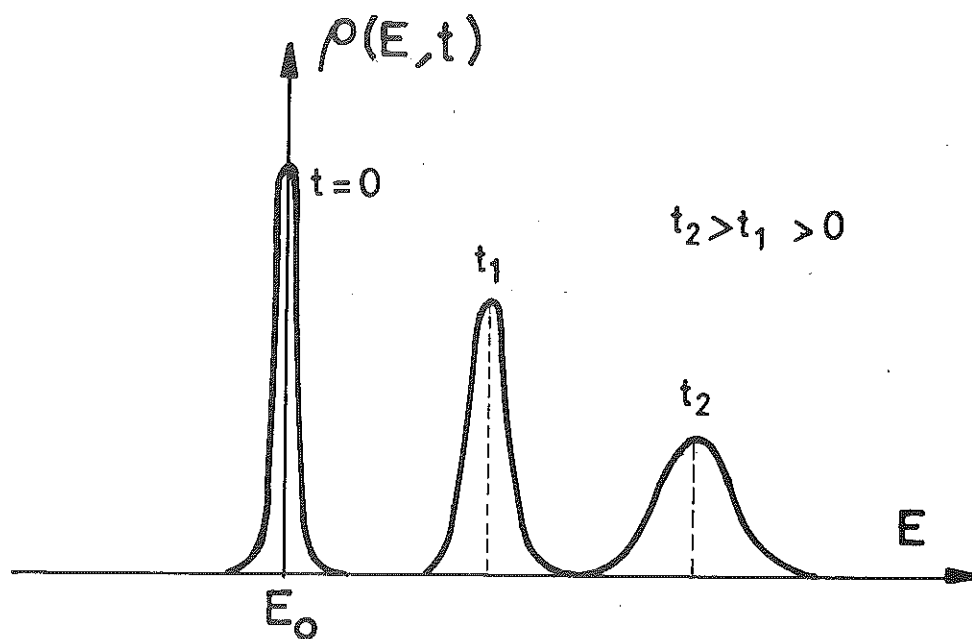


Fig. 5 : Evolution de la raie dans la bande d'énergie.

énergies, ou les hautes températures, et peut entrer en compétition avec T_i .

III - DIFFUSION SPECTRALE SELON LE MODELE DES TRANSITIONS SOUDAINES ALEATOIRES

1 - Modèle de Klauder et Anderson (2), (15), (16)

La diffusion spectrale décrite dans ce modèle provient de la fluctuation du champ local au niveau des spins résonants qu'on observe (spins A). Cette fluctuation a pour origine les transitions soudaines aléatoires (entre deux états) des autres spins non résonants (spins B) qu'on suppose en interaction avec les spins A. Les transitions d'un spin B, sont attribuées en général : soit à l'interaction spin-phonon, qui introduit un temps caractéristique T_1 , soit à l'interaction spin-spin, qui donne une échelle de temps T_2 .

Le mécanisme de transitions, dû au processus T_1 (on parle souvent d'échantillon T_1) est plus simple à traiter que le deuxième. Dans ce cas, la modulation du champ local, d'un spin A, peut être traitée comme un processus stochastique, où les fluctuations des spins B se font à la fréquence W (qu'on peut confondre avec T_1^{-1} dans la limite des hautes températures).

L'idée de ce modèle consiste à considérer seulement la partie diagonale (adiabatique) de l'interaction, qui n'induit pas de transitions (les transitions étant induites par la partie non diagonale, et par l'interaction spin-phonon) et de la traiter stochastiquement. L'interaction entre deux spins (i) et (j) s'écrit ainsi :

$$\mathcal{H}_{ij} = \mu_A \mu_B \frac{S_i^z S_j^z}{R_{ij}^3}$$

La modulation du champ local au niveau de (i), du groupe A, s'écrit donc :

$$\Delta\omega(t) = \sum_j W^{-1} \mu_A \mu_B \frac{S_j^z(t)}{R_{ij}^3}$$

où $S_j^z(t)$ peut être considéré comme un processus stochastique de Poisson : $\mathcal{P}(Wt)$.

On peut avoir une image plus parlante de ce mécanisme si on fait le lien direct avec le bruit de Poisson ("shot noise"). Le spin résonant (i) sert en fait de sonde pour les transitions soudaines aléatoires des spins (B), entre -1 et +1

selon un processus de Poisson. Le bruit enregistré dans la phase du spin (i) est responsable de l'élargissement de sa raie.

Si on se limite à des intervalles de temps : $\Delta t \ll W^{-1}$, les transitions des spins (B), à la fréquence W , consistent à introduire des "nouveaux" spins, au nombre : $2\Delta t W$, qui sont répartis au hasard dans l'espace, à des distances R_{ij} , avec une orientation (+) ou (-) au hasard (le facteur 2 provient du fait qu'un spin qui change d'orientation entre (-) et (+) ou entre (+) et (-), introduit un spin nouveau, de module 2).

A ce niveau, on est ramené à calculer une distribution d'un champ local, provenant de l'interaction entre un spin à l'origine, un nombre restreint de spins (+) ou (-), se trouvant distribués uniformément dans l'espace (ce problème est identique à celui de la distribution du champ local $P(H)$ dans les verres de spins, avec un modèle d'Ising). Ainsi, la moyenne sur les configurations fait qu'un paquet de spins, centrée à ω_0 , à l'instant $t = 0$, se trouve élargi, selon la nouvelle distribution $K(\omega - \omega_0, \Delta t)$ à l'instant Δt :

$$K(\omega - \omega_0, \Delta t) = \frac{1}{\pi} \frac{(2\Delta t W) \Delta \omega_{1/2}}{(\omega - \omega_0)^2 + (2\Delta t W \cdot \Delta \omega_{1/2})^2} \quad (\text{noyau de la diffusion})$$

où : $\Delta \omega_{1/2} \approx n \mu^2 \hbar^{-1}$ qui désigne l'interaction moyenne entre les spins, n étant la densité spatiale uniforme des spins.

On peut faire à ce niveau deux remarques :

- * la nouvelle distribution est Lorentzienne : ce résultat est une conséquence immédiate de la nature de l'interaction en R_{ij}^{-3} (tout comme dans $P(H)$).
- * la largeur statique $\Delta \omega_{1/2}$ est proportionnelle à la concentration des spins n ; c'est là la raison essentielle de la nouvelle échelle de temps, plus petite que T_1 , qu'on arrive à construire à partir de T_1 (qui peut être très long).

On peut refaire le même raisonnement pour un intervalle de temps suivant $\Delta t' \ll W^{-1}$ la nouvelle distribution est aussi Lorentzienne, de largeur : $(2\Delta t' W) \Delta \omega_{1/2}$. La distribution qui résulte au bout de : $(\Delta t + \Delta t')$ est donc Lorentzienne, car la convolution de deux Lorentziennes est encore une Lorentzienne (les largeurs s'ajoutent).

Donc, au bout d'un temps $t \ll W^{-1}$, la distribution du paquet est Lorentzienne de largeur : $(2tW) \Delta \omega_{1/2}$.

Remarque : on peut retrouver ce résultat beaucoup plus simplement, en utilisant la remarque faite plus haut, à savoir que le processus étudié ici est Poissonien de constante caractéristique : Wt . En effet, on sait que l'espérance de ce processus est : Wt , et l'écart quadratique moyen $\overline{x^2(t)}$ est $(Wt)^2 + Wt$ donc, l'élargissement qui en résulte est : $(\overline{x^2(t)} - \overline{x(t)}^2)^{1/2} = Wt$.

D'autre part, la convolution de deux processus de Poisson $P(W_1 t)$, $P(W_2 t)$ est un processus de Poisson $P(W_1 + W_2)t$. La superposition des deux processus $P(Wt)$ qui donne (+), et le processus $P(Wt)$ qui donne (-), redonne la largeur $(2tW)$ dérivée plus haut.

Ce mécanisme de diffusion spectrale, à noyau Lorentzien qui résulte du bruit de Poisson, permet de décrire toute expérience où intervient la perte de la phase d'un paquet de spins : pulse à $\pi/2$, écho à deux pulses, à trois pulses et la diffusion spectrale d'une raie. L'intérêt de ce mécanisme est limité à $t \ll T_1$, car pour $t \gtrsim T_1$, la relaxation d'un spin résonant est contrôlée par son propre temps de relaxation.

1 - a : réponse à un pulse $\pi/2$: si on applique un pulse $\pi/2$, l'effet qui en résulte sur les spins résonants (initialement dans l'état fondamental $|1_A\rangle$), est la création d'un état cohérent à $t = 0$: $\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1_A\rangle + |1_A^*\rangle)$. L'évolution de cet état cohérent, sous l'action des fluctuations des spins (B) permet d'écrire :

$$\psi_A(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\exp\left(-\frac{i}{2} \int_0^t \omega(t') dt'\right) |1_A\rangle + \exp\left(-\frac{i}{2} \int_0^t \omega(t') dt'\right) |1_A^*\rangle \right]$$

où $\omega(t')$ traduit le déphasage produit par les spins (B) sur le spin (i) de A. (bruit sur la phase).

La forme de la raie (A) se calcule facilement avec la théorie stochastique de Margeneau⁽¹⁷⁾ et elle est donnée par la transformée de Fourier de la fonction de relaxation :

$$F(t) = \exp\{-(\Delta\omega_{1/2})G(Wt)\}$$

avec $G(z) = e^{-z}(I_0(z) + I_1(z))$, I_ν étant la fonction de Bessel modifiée d'ordre ν qui résulte de la nature spéciale du bruit.

Dans les deux cas limites, on aura :

$$F(t) = \begin{cases} \exp\left(-\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \Delta\omega_{1/2} W^{-1/2} t^{1/2}\right) & \text{si } Wt \gg 1 \\ \exp(-\Delta\omega_{1/2} t) & \text{si } Wt \ll 1 \end{cases}$$

Dans la limite : $W\tau \ll 1$, on obtient une raie Lorentzienne de largeur $\Delta\omega_{1/2}$ (statique) qu'on peut trouver directement par la méthode des moments.

Ces deux cas extrêmes peuvent s'obtenir directement, avec la formule de Kuho-Tomita⁽¹⁸⁾, qui suppose que le bruit est gaussien (ou bien un très grand nombre de transitions à la fréquence W).

1 - b : Echo à deux pulses : l'écho à deux pulses s'obtient lorsqu'on applique deux pulses $\pi/2$ puis π séparés par l'intervalle de temps τ . L'amplitude de l'écho à 2τ est donné par :

$$E(2\tau) = \exp(-2\Delta\omega_{1/2}\tau K(2W\tau))$$

$$\text{avec } K(z) = e^{-z} \left\{ I_0(z) + \frac{1}{2}\pi \left[I_1(z)L_0(z) - L_1(z)I_0(z) \right] \right\}$$

I_0 et L_0 étant respectivement les fonctions de Bessel modifiées et les fonctions de Sturve.

Dans les deux cas extrêmes, on aura :

$$E(2\tau) = \begin{cases} \exp\left(-2\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} W^{-1/2} \Delta\omega_{1/2}\tau^{1/2}\right) & \text{si } W\tau \gg 1 \\ \exp(-2W\Delta\omega_{1/2}\tau^2) & \text{si } W\tau \ll 1 \end{cases}$$

Il est habituel de définir un temps de relaxation ("perte de mémoire") T_M par :

$$E(2\tau = T_M) = e^{-1}$$

T_M est donné ici par la relation : $\Delta\omega_{1/2}T_M K(WT_M) = 1$

Dans les deux cas limites, on aura :

$$\Delta\omega_{1/2}T_M = \begin{cases} 2(2W/\Delta\omega_{1/2})^{-1/2} & \text{si } W\tau \ll 1 \\ \frac{\pi}{4}(2W/\Delta\omega_{1/2}) & \text{si } W\tau \gg 1 \end{cases}$$

2 - Application au cas des verres

Les différentes mesures expérimentales : saturation de l'absorption des ultrasons⁽¹⁹⁾, le "burning hole"⁽²⁰⁾⁻⁽²¹⁾, et les échos de spins⁽²²⁾, donnent des indications sur l'existence d'une interaction élastique entre les défauts. L'information tirée des mesures montre, d'une part que la largeur de raie est très grande devant WT_1^{-1} , et d'autre part, elle varie fortement avec la

température : une loi du type T^n , $1 \leq n \leq 3$ est suspectée, avec n non précisé, car on possède un nombre très restreint de points, d'origines très différentes.

On peut faire une tentative d'explications de ces résultats avec le modèle décrit plus haut. L'interaction entre les défauts tunnels (qui jouent le rôle des spins) décrite comme un échange virtuel de phonons⁽¹⁾ donne lieu à l'hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H}_{ij} = \frac{J S_i^z S_j^z}{\rho v_t^2 R_{ij}^3}, \text{ où } J \sim B^2$$

$\mathcal{H}_{ij}$ traduit l'interaction entre deux spins, non identiques, avec une constante de couplage de l'ordre de 10 mK à 50 mK.

Pour utiliser le modèle précédent, il faut tenir compte du fait que W n'est pas unique, car la probabilité de transitions dépend à la fois de T et de E , et il faut effectuer une moyenne sur la distribution de E .

Limitons nous à un processus direct pour la transition des spins B .

On a :

$$W = \alpha E^3 / \text{sh}(E/k_B T), \text{ avec } \alpha = B^2 \left(\frac{1}{5} + \frac{2}{2} \right) / 2\pi \hbar^4 \rho$$

(limite du couple tunnel fort) et supposons en plus que la distribution spectrale de E est uniforme, $n(E) = \frac{1}{E_{\max}}$, $0 < E < E_{\max}$.

Cette limitation n'est pas relevante dans le problème, car on peut utiliser un autre mécanisme pour décrire les transitions du groupe B .

2 - a : pulse à $\pi/2$: la forme de la raie s'obtient en remplaçant W par sa valeur dans l'expression de $F(t)$:

$$F(t) = \exp \left[-\bar{n} \frac{J}{(\hbar \rho v_t^2)} \int_0^{E_{\max}} dE G(Wt) \right]$$

L'expression de $F(t)$ n'est pas simple, mais dans la limite où $t \ll T_1$ ($E = k_B T$) la raie est Lorentzienne, de largeur $\frac{J}{\hbar \rho v_t^2}$ indépendante de la température : Par contre dans la limite $t \gg T_1$ ($E = k_B T$), on peut écrire :

$$F(t) \approx \exp(-\sqrt{t/t_0}), \text{ avec } t_0^{1/2} \approx \left[\frac{\hbar \rho v_t^2}{J} \left(\frac{k_B T \bar{n}}{\alpha} \right) \right]^{1/2}, t_0 \sim T$$

Notons la différence entre ce résultat et celui qu'on obtient, en supposant le

bruit gaussien (formule de Kubo-Tomita). Dans ce cas, la fluctuation du spin (j) de B à la fréquence T_1^{-1} est accompagnée par un facteur statistique :

$$\langle (S_j^z - \langle S_j^z \rangle) (S_j^z - \langle S_j^z \rangle) \rangle = 1 - \tanh^2 \frac{E}{2k_B T} = \frac{1}{\cosh^2 E/2k_B T}$$

qui a pour effet d'introduire une coupure dans la distribution $n(E)$ à $E = 2k_B T$. Dans ces conditions, on trouve dans la limite $t \ll T_1$ ($E = 2k_B T$), une raie Lorentzienne, où : $F(t) \approx e^{-t/t_1}$, avec $t_1 = \left(\frac{2J}{\hbar \rho v_t} \bar{n} k_B T \right)^{-1} \approx T^{-1}$.

La largeur étant dans ces conditions proportionnelle à T . La différence entre ces deux résultats, provient du fait que la limite : $Wt \ll 1$ peut s'obtenir dans le cas des verres de deux façons différentes : ou bien $W \rightarrow 0$ (limite $T = 0K$ ou $E = 0$ où le processus de Poisson perd son sens), ou bien $t \rightarrow 0$ (avec W fini). Il se trouve dans le cas des verres, que W peut devenir nul, même à T finie, pour $E \approx 0K$.

2 - b : Echo à deux pulses : selon le modèle du bruit Poissonien, l'amplitude de l'écho à 2τ est donné par :

$$E(2\tau) = \exp \left[- 2 \frac{\bar{n}J}{\hbar \rho v_t} \tau \int_0^{E_{\max}} dE K(2W\tau) \right]$$

$$\text{Dans la limite, } t \ll T_1 (E = k_B T), E(2\tau) \approx \exp \left[- 2 \frac{\bar{n}J\tau^2}{\hbar \rho v_t} \int_0^{\infty} dE \frac{\alpha E^3}{\sinh E/k_B T} \right]$$

$$\text{C'est-à-dire : } E(2\tau) = \exp \left(- \left(\frac{2\tau}{\tau_m} \right)^2 \right)$$

$$\text{avec : } \tau_m = \left(\frac{6\hbar \rho v_t}{\bar{n}J} \right)^{1/2} / (k_B T)^2 \sim T^{-2}$$

On remarque ici, que τ_m^{-1} est à l'ordre $(JB^2)^{1/2} \sim B^2$

Par exemple, pour $T = 10 \text{ mK}$, $B \sim 1 \text{ eV}$, $\tau_m = 10^{-4} \text{ sec.}$, ce qui est en accord avec les valeurs expérimentales de T_2 ($T_2 \approx 3 \times 10^{-6} \text{ sec.}$ à 45 mK , $T_2 \approx 10^{-5} \text{ sec}$ à 20 mK pour $E = 680 \text{ MHz}$) mais il ne faut pas confondre T_2 avec τ_m .

Il faut noter ici que $E(2\tau)$ ne dépend pas de la fréquence de mesure $E/\hbar$ du paquet de spins qu'on regarde, à condition de se mettre dans les bonnes conditions (amplitude maximum de l'écho $\pi/2, \pi$). Par contre, si on se met dans des conditions différentes, la valeur mesurée de τ_m sera différente et dépendra fortement de E . En effet, le phénomène de l'écho est intrinsèquement non linéaire. Si

la durée du premier pulse est t_I , celle du second est t_{II} , l'écho subsiste à 2τ , mais son amplitude $E(2\tau)$ est proportionnelle à $\sin(Et_I/\hbar) \cdot \sin^2(Et_{II}/2\hbar)$, et pour le régime des faibles puissances : $Et_I/\hbar \ll 1$, $Et_{II}/\hbar \ll 1$, on aura un écho d'amplitude proportionnel à E^3 , ce qui fausse la valeur de τ_L . Par exemple, τ_m diminue lorsque E augmente.

3 - Comparaison des deux mécanismes de diffusion spectrale

La différence entre les deux mécanismes de diffusion spectrale, par transfert d'énergie, et par diffusion du champ local due à l'interaction entre défauts, se fait à plusieurs niveaux.

* ordre de perturbation : dans le premier cas, on a un mécanisme de transfert qui fait intervenir deux phonons, donc à l'ordre de B^4 . Dans le second cas, le mécanisme d'interaction par échange d'un phonon virtuel est à l'ordre de B^2 .

* forme de raies : avec le premier mécanisme, on prédit une raie gaussienne qui se déplace dans la bande à la vitesse K' , avec une constante de diffusion K . Etant donné l'ordre de perturbation, on a : $K \sim B^4 T^7$, $K' \sim B^4 T^6$. Donc ce mécanisme est important à haute température, et négligeable à basse température.

La largeur de cette raie est : $\sqrt{2Kt} \sim T^{7/2} t^{1/2}$, et sa hauteur : $H_G = (2\pi Kt)^{-1/2}$. Ce type de mécanisme peut décrire une expérience de "burning hole", ou de "cross relaxation". Par contre, on ne peut pas décrire un écho car le paquet de spin excité diffuse son énergie dans la bande, et se déplace en même temps.

Le second mécanisme permet de décrire une précession libre (pulse à $\pi/2$), et les échos. La forme de raie prédite par ce mécanisme dans une expérience de "burning hole" est Lorentzienne, dont la largeur croît avec le temps ($t \ll T_1(E)$), et sa hauteur H_L s'écrit d'après l'expression de $K(\omega - \omega_0, t)$:

$$H_L = (2\pi t)^{-1} \left[\int_0^{E_{\max}} \frac{J_{GE}^3}{\hbar \rho v_t^2} \frac{1}{\text{sh} E / k_B T} dE \right]$$

$$\text{c'est-à-dire : } H_L \approx (2\pi t)^{-1} \left[\frac{J\pi}{\hbar \rho v_t^2} (k_B T)^4 \alpha \right]^{-1} \equiv (2\pi t)^{-1} \Omega^{-2} \sim t^{-1} T^{-4}$$

le rapport : $\frac{H_G}{H_L} = \sqrt{2\pi t} \frac{\Omega^2}{\sqrt{K}}$ varie comme $B^2(Tt)^{1/2}$. Les deux régimes se rejoignent à l'instant $t^* \approx \frac{1}{2\pi} \frac{K}{\Omega^4} \sim (TB^4)^{-1}$.

Donc, dans l'intervalle de temps $(0, T_1(E))$ c'est le mécanisme de diffusion Lorentzienne qui l'emporte à $t < t^*$, et pour $t > t^*$, c'est le mécanisme de diffusion gaussienne qui l'emporte (Fig. 6).

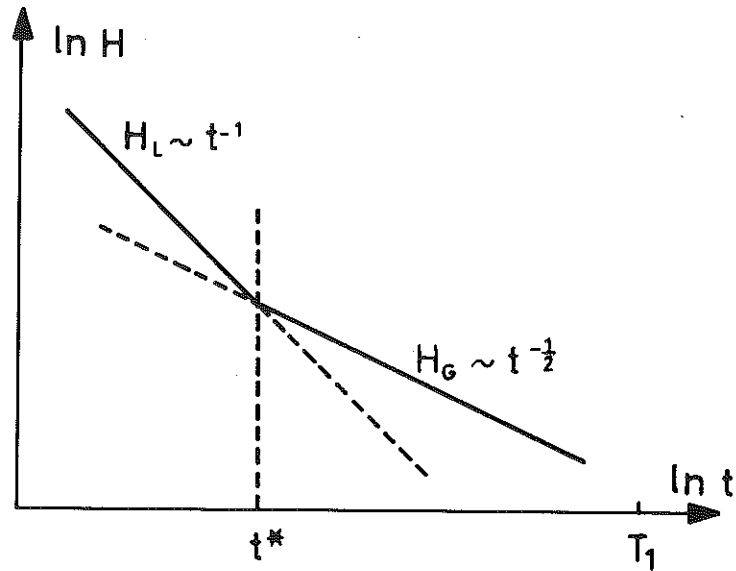


Fig. 6 : Hauteur H de la raie : H_L et H_G en fonction du temps.

IV - CONCLUSION

Nous avons étudié dans ce chapitre, deux mécanismes de diffusion spectrale dans les verres, le premier par transfert d'énergie entre défauts (via l'échange d'un phonon réel, et d'un phonon virtuel), le second par diffusion du champ local, qui résulte de l'interaction entre défauts.

On a étudié en plus l'influence du mécanisme de transfert sur la durée de vie des phonons (diffusion d'un phonon par une paire de défauts) et on l'a comparé avec la diffusion résonante par un seul défaut.

On a comparé par la suite, l'évolution d'une raie dans la bande d'énergie (expérience du type "burning hole"), selon les deux mécanismes. Dans le premier cas, la raie est Gaussienne et se déplace dans la bande, tandis que dans le deuxième cas, la raie est Lorentzienne, reste centrée sur le centre du paquet et s'élargit par le bruit qui résulte des transitions soudaines aléatoires des spins non résonants.

Dans les deux cas, on a calculé la dépendance en température de la raie (largeur et hauteur), et on a démontré que le premier est important à haute température (ou basse énergie).

Le problème de la diffusion spectrale dans les verres, traité selon les deux modèles, reste à étudier expérimentalement afin de tester l'importance de ces deux mécanismes, et dans le cas contraire donner des indications sur le mécanisme responsable de ce phénomène.

APPENDICE

Calcul du propagateur $D(E_i, \vec{R}_{12})$ des phonons

Le calcul de W_{if} fait intervenir la fonction de corrélation :

$C_{12}(t) = [\phi_1(t), \phi_2(0)]$ et plus précisément la partie principale de sa transformée de Fourier, à la fréquence E_i/h .

Avec le couplage considéré ici : $\phi_1 = \epsilon_{\alpha\beta}^\lambda(\vec{R}_1)$, le calcul de $C_{12}(t)$ se ramène à celui de la partie principale du propagateur des phonons, qui s'écrit :

$$D(E_i, \vec{R}_{12}) = \frac{1}{4} \text{PP} \sum_{\vec{q}} \left(\frac{1}{Mv_\lambda^2} \right) \frac{(e_{\alpha\beta}^\lambda q_\beta + e_{\beta\alpha}^\lambda q_\alpha)^2 \cos(\vec{q} \cdot \vec{R}_{12})}{q_i^2 - q^2}$$

où : $E_i = \hbar v_\lambda q_i$ (le terme $\sin(\vec{q} \cdot \vec{R}_{12})$ donne une contribution nulle, par symétrie $-\vec{q}, +\vec{q}$).

Plus généralement, l'expression du propagateur s'écrit sous la forme :

$$D(E_i, \vec{R}_{12}) = \frac{1}{4} \text{PP} \sum_{\vec{q}} \frac{1}{Mv_\lambda^2} \frac{f(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{12}}}{q_i^2 - q^2}$$

où $f(\vec{q})$ est une fonction des carrés : q_β^2 , $\beta = x, y, z$.

Ainsi le calcul de D se réduit à des intégrales de la forme : $\int F(\vec{q}) \cos(\vec{q} \cdot \vec{R}_{12}) d\vec{q}$

Dans l'approximation des phonons de Debye, il y a une difficulté qui provient de la coupure à q_D dans l'intégration sur $\vec{q}$ (q_D étant le vecteur d'onde de Debye $0 < q < q_D$).

On démontre⁽⁵⁾ que dans la limite : $q_D R_{12} \gg 1$, la contribution importante dans cette intégration provient du voisinage des pôles $\pm q_i$. Le terme non singulier dans le calcul ne donne pas une contribution notable dans cette limite et on peut ainsi étendre l'intégration sur q de zéro à l'infini.

On effectue l'intégration d'abord sur les angles θ et ψ en coordonnées sphériques, où $\vec{R}_{12} // z'oz$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \psi \leq 2\pi$; puis sur q , $0 < q < \infty$ (ou encore de $-\infty$ à $+\infty$ car l'intégrand est pair) en utilisant le lemme de Jordan et le théorème des résidus. L'expression exacte de D dépend fortement de la forme de la fonction $f(\vec{q})$ qui par intégration angulaire peut donner des contributions assez variées. Dans tous les cas, il est facile de voir que D vérifie la loi d'échelle suivante :

$$D(\mu^{-1} E_i, \mu \vec{R}_{12}) = \mu^{-3} D(E_i, \vec{R}_{12}), \mu \text{ étant un réel.}$$

Par exemple, si au lieu d'avoir un couplage anisotrope en $\epsilon_{\alpha\beta}$, on avait un couplage isotope en : $\sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha\alpha}$, on trouve :

$$D(E_i, \vec{R}_{12}) \approx \frac{q_i^2}{R_{12}} \cos(q_i R_{12}), \text{ avec : } \forall \ell, v_{\ell} q_i = E_i$$

qui a un comportement monotone en R_{12}^{-1} pour $q_i R_{12} \ll 1$, et oscillant dans l'autre limite. Par contre, la moindre anisotropie dans le couplage donne lieu à des dépendances différentes en R_{12} . Dans ce cas l'intégration angulaire se fait avec :

$$\int x^2 \cos x dx = x^2 \sin x + 2x \cos x - 2 \sin x$$

et plus généralement

$$\int x^n \cos x dx = \sum_{k=0}^n k! C_n^k x^{n-k} \sin(x + \frac{k\pi}{2}), \quad n \geq 0.$$

Par exemple, si on a un couplage en ϵ_{xz} , avec les modes transverses t et $e_x = 1$, on aura :

$$D(E_i, \vec{R}_{12}) = \frac{1}{4Mv_t^2} \int_0^{2\pi} d\psi \int \sin \theta d\theta \int_0^\infty q^4 dq \frac{\cos^2 \theta \cos(q R_{12} \cos \theta)}{q_i^2 - q^2}$$

$$\text{c'est-à-dire : } D(E_i, \vec{R}_{12}) = \frac{1}{8\pi\rho v_t^2} \left(\frac{q_i^2}{R_{12}} \right) \left[\cos(q_i R_{12}) - 2 \frac{\sin(q_i R_{12})}{q_i R_{12}} - 2 \frac{\cos(q_i R_{12})}{(q_i R_{12})^2} \right]$$

et :

$$D(E_i, \vec{R}_{12}) \approx \begin{cases} \frac{1}{4\pi\rho v_t^2} \frac{1}{R_{12}^3} \text{ si } q_i R_{12} \ll 1 \\ \frac{\cos(q_i R_{12})}{R_{12}} \text{ si } q_i R_{12} \gg 1 \end{cases}$$

Ce comportement en R_{12}^{-3} dans la limite $q_i R_{12} \ll 1$ est très général, mais il peut y avoir des cas où $D \equiv 0$ par accident de symétrie dans un réseau parfait⁽⁶⁾.

En général, D n'est pas nul, et admet un comportement en R_{12}^{-3} pour $q_i R_{12} \ll 1$ analogue au couplage dipolaire. On trouvera des exemples assez variés de D dans les références (5) et (6).

Remarque : dans la limite opposée : $q_i R_{12} \gg 1$, on peut retrouver le même résultat en utilisant la méthode de la phase stationnaire⁽⁷⁾.

REFERENCES

- 1 - J. JOFFRIN, A. LEVELUT ; J. Phys. 36, 811 (1975).
- 2 - J.R. KLAUDER, P.W. ANDERSON ; Phys. Rev. 125, 912 (1962).
- 3 - R.P. FEYNMAN, F.L. VERNON, R.W. HELLWARTH ; J. Appl. Phys. 28, 49 (1957)
- 4 - R. ORBACH dans "Optical properties of ions in crystals", Ed. par H.M. Crosswhite et H.M. Moos (Interscience, New York 1967) p. 445.
- 5 - D. Mc MAHON, R. SILSBEE ; Phys. Rev. A 135, 91 (1964).
- 6 - R. ORBACH, M. TACHIKI ; Phys. Rev. 158, 524 (1967).
- 7 - A.A. MARADUDIN dans "Phonons and Phonons Interactions", Ed. par T.A. BAK. (Benjamin, 1964) p. 451.
- 8 - T. HOLSTEIN, S.K. LYO, R. ORBACH ; Phys. Rev. Lett. 36, 891 (1976) ; Phys. Rev. (1977) (à paraître).
J.E. Lowther ; Phys. Stat. Sol. (b) 77, 359 (1976)
Pour une revue détaillée sur le problème de transfert d'énergie, voir :
R. ORBACH dans "Optical properties of ions in solids", Ed. B.Di Bartolo (Plenum Press, New York and London) p. 355.
R.K. WATTS, dans la même référence, p. 307.
- 9 - H. SHER, M. LAX ; phys. Rev. B7, 4491, 4502 (1973).
- 10 - P.N. BUTCHER ; J. Phys. C 7, 879 (1974).
- 11 - R. ZWANZIG ; lectures in theoretical physics (Interscience Pub) 3 (1961).
- 12 - N.G. Van KAMPEN ; can. J. Phys. 39, 551 (1961).
- 13 - T. HOLSTEIN, S.K. LYO et R. ORBACH ; Phys. Rev. (à paraître).
- 14 - B.E. VUGMEISTER ; Sov. Phys. Sol. State 18, 469 (1976) et les références citées dans cet article.
- 15 - W. MIMS ; Phys. Rev. 168, 370 (1968).
- 16 - P. HU, S.R. HARTMANN ; Phys. Rev. B 9, 1 (1974).
- 17 - H. MARGENAU ; Phys. Rev. 82, 342 (1951).
- 18 - R. KUBO, K. TOMITA ; J. Phys. Soc. Jap. 9, 888 (1964).
- 19 - W. ARNOLD et al. ; J. non Cryst. Solids 14 192 (1974).
- 20 - W. ARNOLD, S. HUNKLINGER ; Sol. State Comm. 17, 883 (1975)
- 21 - A. BACHELLERIE, P. DONSSINEAU, A. LEVELUT, T.T. TA, J. de Physique 38, 69 (1977)
- 22 - B. GOLDING, J. GRAEBNER, R. SCHUTZ ; Phys. Rev. 14, 1660 (1976)
- 23 - W. MIMS dans "Electron paramagnetic resonance", Ed. S. Geschwind (Plenum press, N.Y.), 1972 - Chapitre 4, page 263.

CHAPITRE IV

LA TRANSITION VITREUSE : PROPRIETES APPARENTES A T_g

Le phénomène le plus spectaculaire dans la physique des verres reste de loin la "transition" vitreuse. Malgré sa découverte tardive¹, ce problème reste sans solution satisfaisante : en effet, il n'existe aucune théorie à l'heure actuelle qui permet de bien comprendre toutes les anomalies observées dans la zone de la transition T_g .

L'ensemble des propriétés thermodynamiques apparentes observées à T_g , reflètent bien l'état hors d'équilibre dans lequel se trouvent ces systèmes, à basse température.

On peut comprendre ces propriétés apparentes selon un modèle de défauts à deux niveaux : excitations de configuration qui caractérisent l'état de gel.

Dans ce chapitre, on va d'abord rappeler un certain nombre de propriétés caractéristiques de la "transition" vitreuse : propriétés calorimétriques, propriétés de transport et mesures spectroscopiques.

Nous analyserons par la suite les différentes propriétés apparentes observées à T_g : relaxations isothermes, chaleur spécifique, etc ..., selon un modèle phénoménologique de cinétique, basé sur la notion d'excitations de configuration.

Par la suite, nous discuterons la loi de Fulcher et la possibilité d'une transition de phase inobservable à $T_0 < T_g$ en analysant les différents modèles "speculatifs" qu'on peut imaginer pour expliquer cette loi.

I - ANOMALIES OBSERVEES DANS LA REGION DE T_g

1 - Etat vitreux (ou de gel)

On obtient l'état vitreux en effectuant une trempe rapide d'un liquide surfondu, au-dessous de sa température de fusion T_f , afin d'éviter les germes de cristallisation².

C'est un état intermédiaire entre l'état liquide et l'état solide, possédant la rigidité du solide et le désordre du liquide : On dit parfois un liquide figé.

En principe tout corps sans exception peut être vitrifié (c'est une question de cinétique) La structure de l'état vitreux représente le gel que subit le désordre moléculaire, d'où l'absence d'un ordre à longue distance. Les détails de la structure (liaisons chimiques, nature du milieu, etc ...) ne sont pas des paramètres "relevants" car toutes les propriétés macroscopiques des verres sont "universelles". Ainsi, on a plusieurs catégories : les polymères vitreux (glycérol, Se, composés à base de CH_2 ...), les sels vitreux ($ZnCl_2$), les oxydes vitreux (SiO_2 , Na_2O , CaO , MgO , B_2O_3 , ...), l'eau vitreuse, le graphite vitreux, les métaux vitreux (trempe ultra rapide sous forme de lames minces), les cristaux liquides vitreux³ (par exemple, le nématique 2,4 - OHMBBA : ordre d'orientation, désordre de position) et les cristaux plastiques vitreux⁴ (par exemple, le cyclohexanol, 3-diméthyl-butane.. : ordre de position, mais désordre d'orientation).

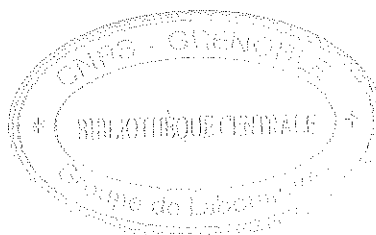
Le passage entre l'état de liquide surfondu et l'état vitreux s'appelle la "transition vitreuse". La température de cette "transition" T_g n'est pas bien définie et dépend des conditions expérimentales de mesure. C'est pourquoi on parlera dans la suite de la région de transition.

Plusieurs aspects singuliers ont été observés dans la région de T_g que nous allons décrire brièvement ici.

2 - Coefficients de température

En général, on définit le coefficient de température α , associé à une grandeur physique p , tel que le volume v , l'enthalpie H , l'entropie S , par⁵ :

$$\alpha = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right).$$



Par exemple, si $p \equiv v$, α représente le coefficient de dilatation.

Dans les deux états vitreux et liquide surfondu, p est linéaire en fonction de T . Dans la zone de T_g , α subit un changement rapide (d'un facteur 5 par exemple sur la dilatation) (Fig. 1). Cet aspect est commun au volume v , à l'entropie S et à l'enthalpie H et on peut le schématiser par un diagramme (p, T) de façon très générale (Figure 2).

Le même effet existe aussi pour la compressibilité isotherme :

$$\chi = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right).$$

On peut noter à ce niveau une remarque (d'intérêt purement historique) concernant l'entropie $S(T)$. L'extrapolation linéaire de $S(T)$ à partir de T_g vers $T = 0$ K conduit à une entropie négative : $S(0) < 0$ (4ème état de la matière !). Cette procédure n'est pas valable ; par contre les mesures d'entropie à très basse température⁶ indiquent l'existence d'une entropie du point zéro $S(0) \approx k_B \ln 2$ par molécule. Cette entropie résiduelle est une manifestation de l'état de gel (hors d'équilibre) du verre, ce qui fait qu'il échappe au principe de Nerst⁷.

Notons que toutes ces mesures sont fonction de l'histoire thermique et de la procédure expérimentale⁸.

3 - Chaleur spécifique C_p

En plus des coefficients de température, ce qui a attiré l'attention sur T_g ce sont les mesures de chaleur spécifique. En effet, ces mesures⁹⁻¹⁰ montrent que, dans la région de T_g , C_p présente un saut, même un "pic" qui est en grande partie (position et hauteur) fonction de l'histoire thermique (Figures 3 et 4).

Ainsi, dans une mesure adiabatique, on peut faire apparaître des "pics" de plus en plus haut. Dans une mesure d'analyse thermique différentielle, on peut observer (selon la procédure expérimentale) un minimum de C_p avant T_g ¹¹, suivi par un "pic" dont la hauteur est fonction de la vitesse de chauffage (figure 5).

4 - Relaxations isothermes

Ce type de mesure effectué sur le volume¹² et sur l'enthalpie¹³ dans la région de T_g montre des cinétiques très compliquées (non exponentielles) et

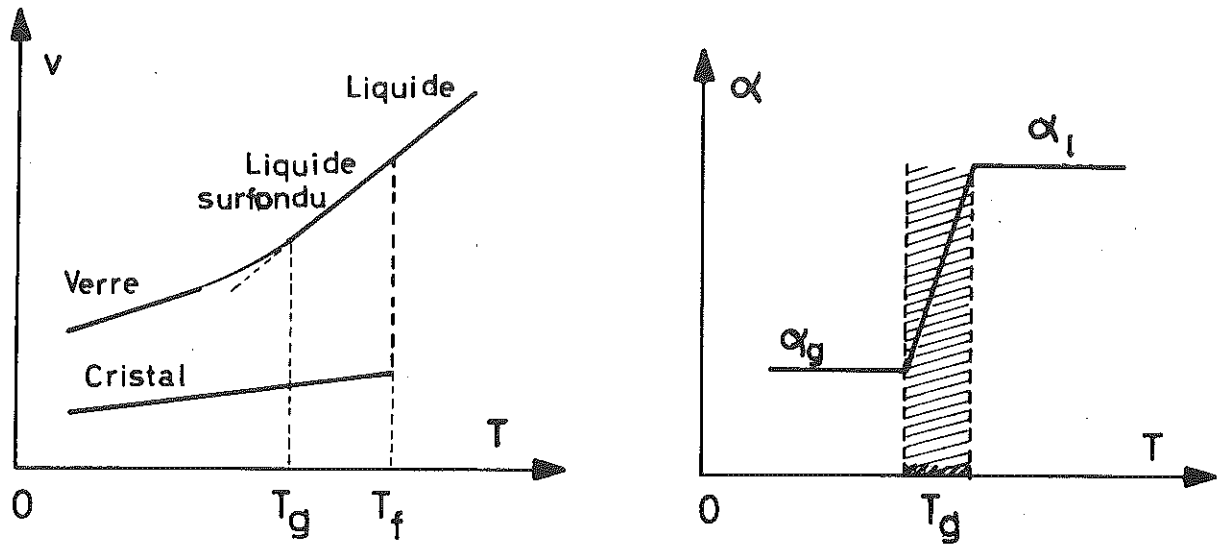


Fig. 1 : Diagramme volume, température (V,T) et variation du coefficient de dilatation α à T_g .

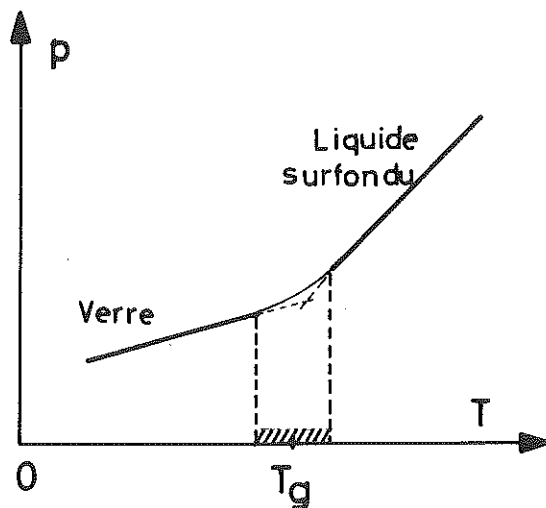


Fig. 2 : Diagramme (p,T).

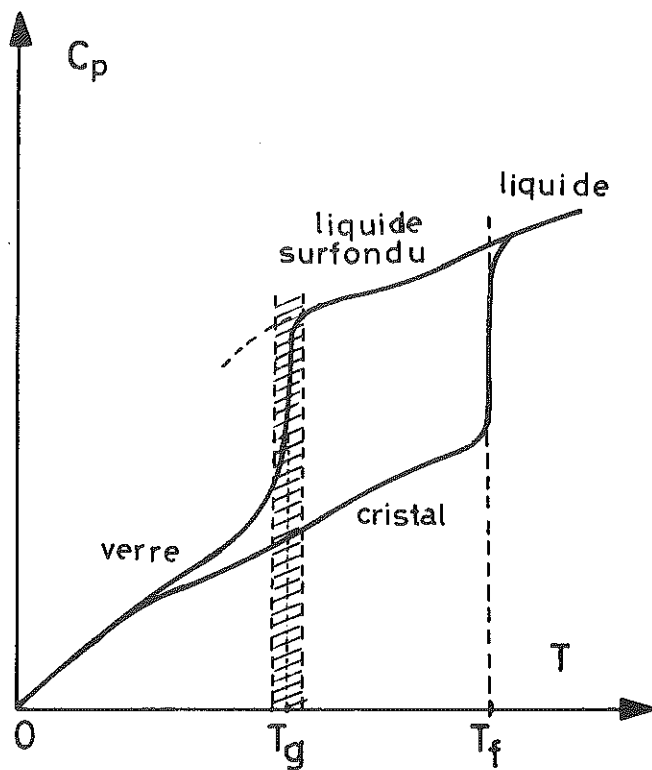


Fig. 3 : Chaleur spécifique C_p en fonction de la température.

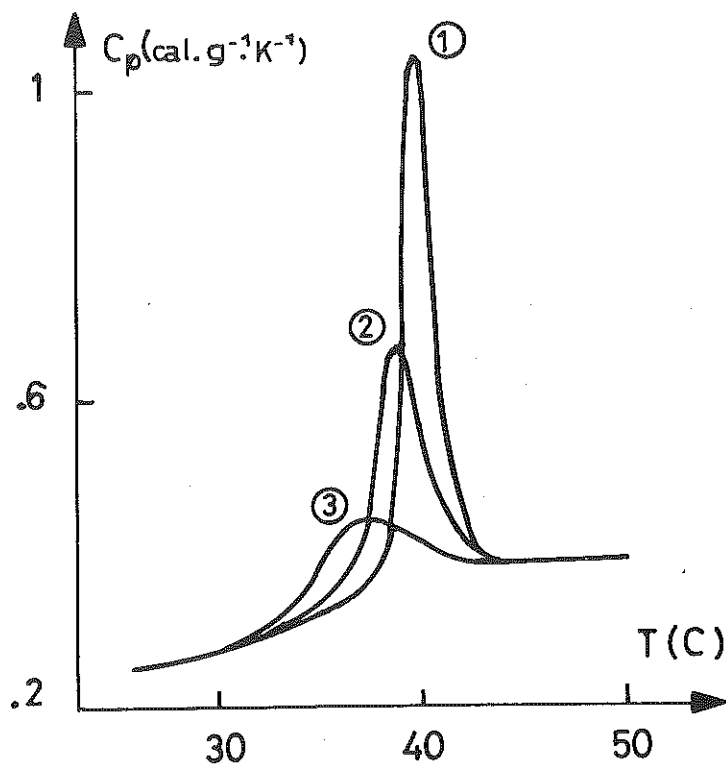


Fig. 4 : Chaleur spécifique C_p en fonction de l'histoire thermique

- 1) Chauffage rapide ou stabilisation de très longue durée à basse température,
- 2) Chauffage lent ou stabilisation de courte durée à basse température.

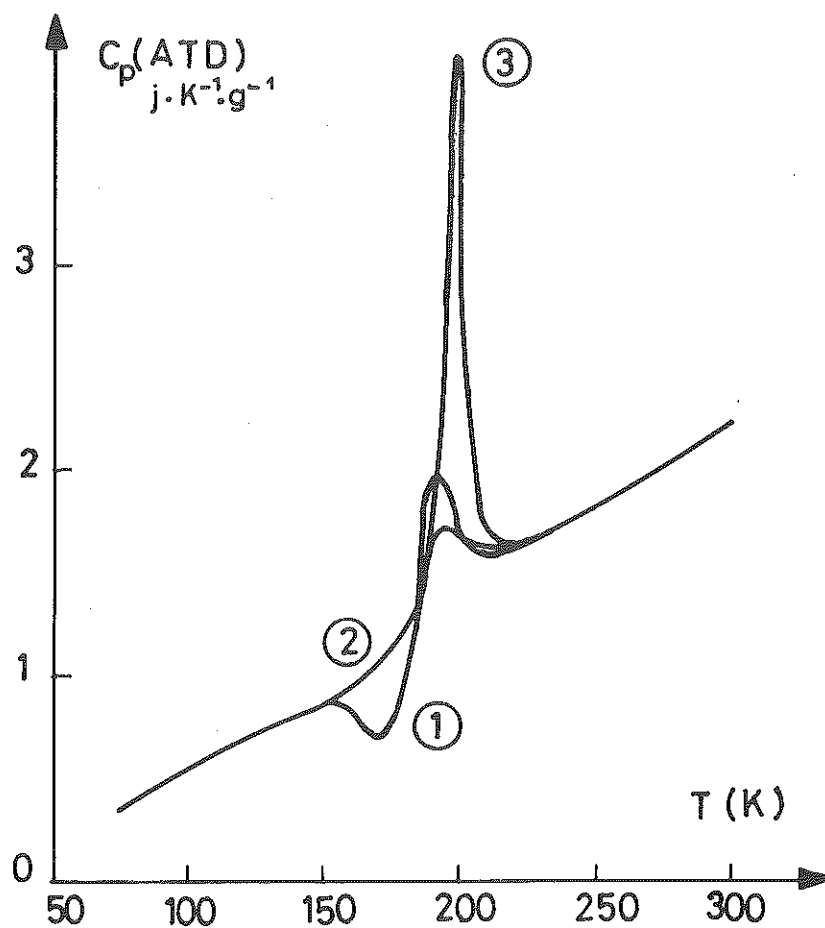


Fig. 5 : Chaleur spécifique C_{ATD} en fonction de la vitesse de chauffage.

- (1) très rapide
- (2) moyenne
- (3) lente.

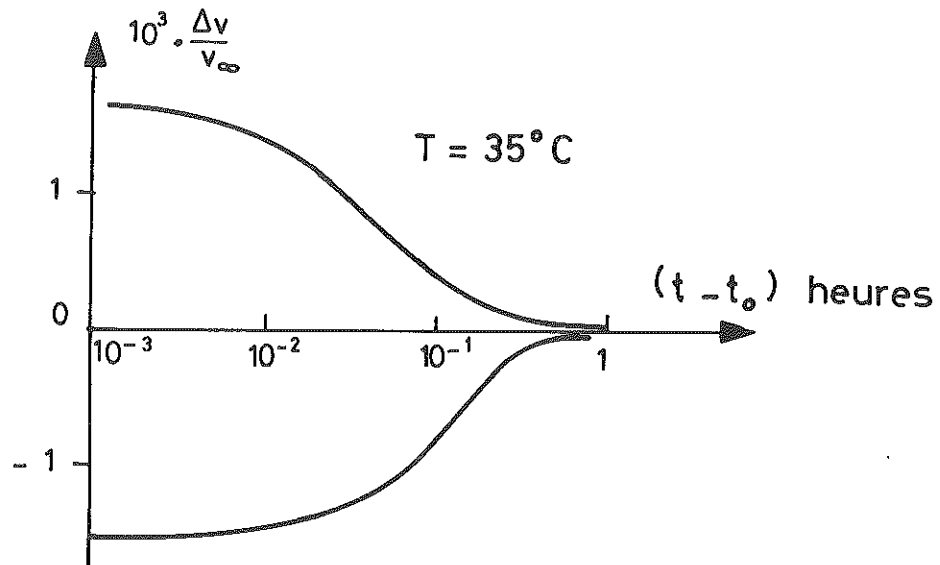


Fig. 6 : Relaxation isotherme du volume spécifique : Δv en fonction du temps (Ref. 12).

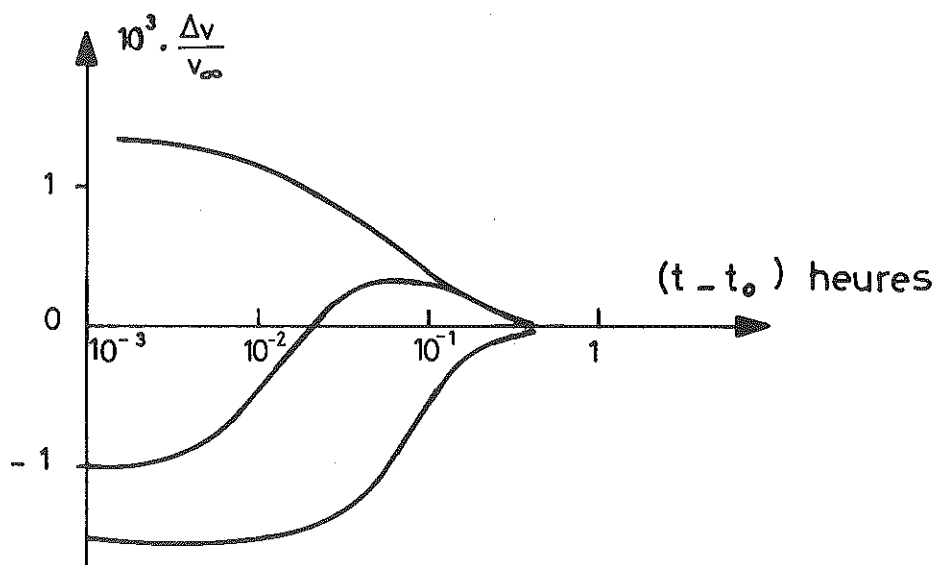


Fig. 7 : Relaxation isotherme du volume spécifique avec un régime non monotone.

indique la présence d'un effet coopératif. Par exemple, la relaxation isotherme de volume $v(t)$ ou de l'enthalpie $H(t)$ dépend du chemin suivi pour arriver à la température de mesure T . Ainsi, on a observé une relaxation non exponentielle dans la contraction de volume et une relaxation autocatalytique dans la dilatation (figure 6) pour le même écart initial à l'équilibre. Le même effet est observé sur l'enthalpie. De plus, si on fait varier l'écart initial par un traitement thermique convenable, on peut observer des relaxations non monotones de volume¹² (figure 7).

5 - Propriétés de transport

Les mesures de la viscosité $\eta(T)$ restent de loin les plus spectaculaires : en effet, au voisinage de $T \gtrsim T_g$, η passe de 0.1 poise à 10^{14} - 10^{15} poises dans un intervalle de température entre T_g et $T \lesssim T_f$, $\eta(T)$ suit en général, sur une dizaine de décades en η , la loi de Fulcher¹⁴ (figure 8).

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{A}{T-T_0}\right)$$

où T_0 est 20 à 50 % plus petite que les valeurs de T_g et $A \gg T_g$.

Les mesures du coefficient de self-diffusion $D(T)$ à $T \gtrsim T_g$ par N.M.R.¹⁵ montrent bien que $D(T)$ suit une loi analogue :

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-B}{T-T_0}\right), \quad B \gg T_g.$$

Enfin, les mesures du courant de thermodépolariation¹⁶ donnent des temps de relaxation du type :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{C}{T-T_0}\right), \quad C \gg T_g.$$

La divergence à $T_0 < T_g$ de $\eta(T)$, $D(T)$ et $\tau(T)$ reste le problème principal dans l'étude de l'état vitreux.

Remarque : Seule la silice (le verre de choix $T_g \gtrsim 1500$ K) ne suit pas la loi de Fulcher ce qui laisse supposer qu'à ces températures élevées, la silice admet une mobilité différente de celle des liquides surfondus.

6 - Mesures spectroscopiques

Ces mesures de précision sont utilisées le plus souvent pour étudier

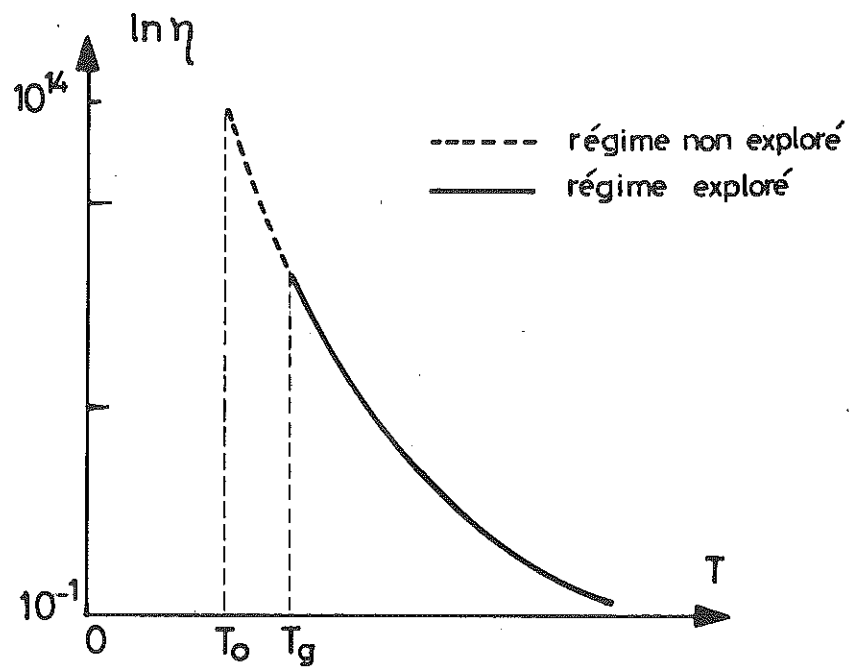


Fig. 8 : La loi de Fulcher : la viscosité $\eta(T)$ présente une allure de transition à $T_0 < T_g$.

les vraies transitions de phase. Dans la région de T_g , deux types de mesures ont été faits : la diffusion de la lumière et la spectroscopie Mössbauer.

a) Diffusion de la lumière¹⁸⁻¹⁹

Le spectre de diffusion $I(\omega)$ présente des anomalies au voisinage de T_g (figure 9). Notons I_R (resp. I_B) la hauteur de la raie centrale de Rayleigh (resp. raies satellites de Brillouin à $\pm \omega_B$). Pour $T \lesssim T_g$, la raie centrale R a une intensité anormale, plus grande que celle de la raie B. A $T \gtrsim T_g$, I_R augmente de 5 % tandis que I_B augmente de 20 %.

Le facteur de Landau-Plaszek $L = \frac{I_R}{2I_B}$ décroît très rapidement (figure 9) et subit une discontinuité à T_g .

En général, la raie R est due à la diffusion de la lumière par les fluctuations d'entropie, non propagatives. Par contre, la raie B est due à la diffusion par les fluctuations de densité (onde sonore), propagatives à la fréquence ω_B .

Ce spectre indique que les fluctuations d'entropie sont gelées à $T \lesssim T_g$ (I_R très grande et L est anormal), tandis que celles de la densité ne le sont pas¹⁸.

Les valeurs anormales de L laissent penser qu'il existe une forte densité de degrés de liberté de basse énergie, bloqués à basse température : $T \lesssim T_g$ et qui interviennent à $T \gtrsim T_g$.

b) Spectroscopie Mössbauer²⁰⁻²¹

Une mesure du facteur d'émission sans recul : $f(T) = \exp(-2W(T))$, où $W(T)$ est le facteur de Debye-Waller, permet d'avoir des informations sur la dynamique moléculaire.

Les mesures effectuées sur des verres contenant des complexes de Fer ou de Cobalt montrent qu'au voisinage de T_g , $T \gtrsim T_g$, il y a une contribution supplémentaire à $W(T)$: en plus du terme linéaire en T qui provient des phonons (mouvement de vibration), il existe un second terme en $(T-T_g)^\alpha$:

$$W(T) \approx aT + b(T-T_g)^\alpha, \quad \alpha \approx 2. \quad (\text{fig. 10})$$

L'apparition du second terme indique l'existence de modes bloqués à $T \lesssim T_g$ et qui participent à la dynamique à partir de $T \gtrsim T_g$.

D'autres propriétés moins spectaculaires ont été observées dans la région de T_g : relaxations diélectriques¹, dérives de températures²², vitesse du son, etc ... que nous ne discuterons pas ici.

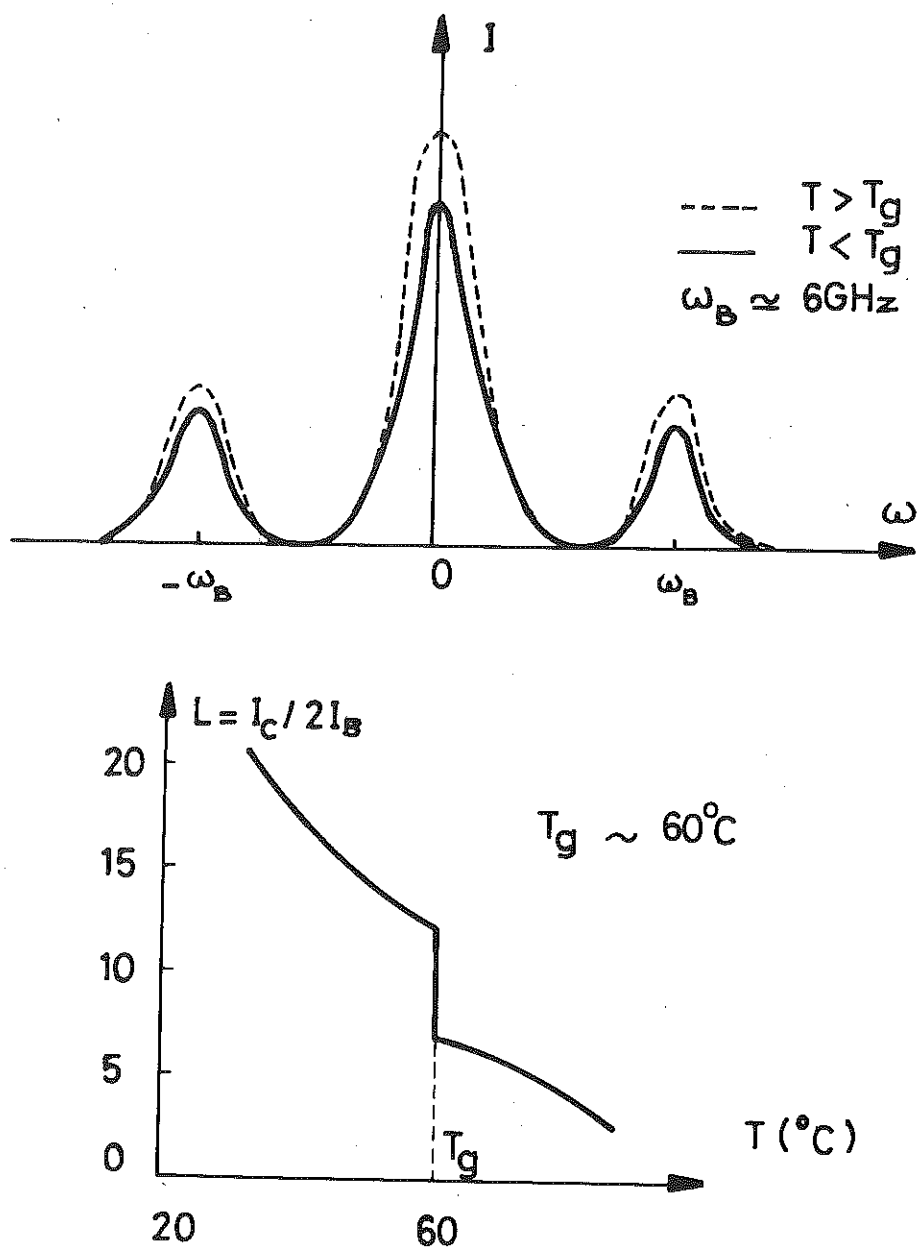


Fig. 9 : Spectre de diffusion de la lumière $I(\omega)$ et facteur de Landau Plaszeck L en fonction de la température (ref. 18).

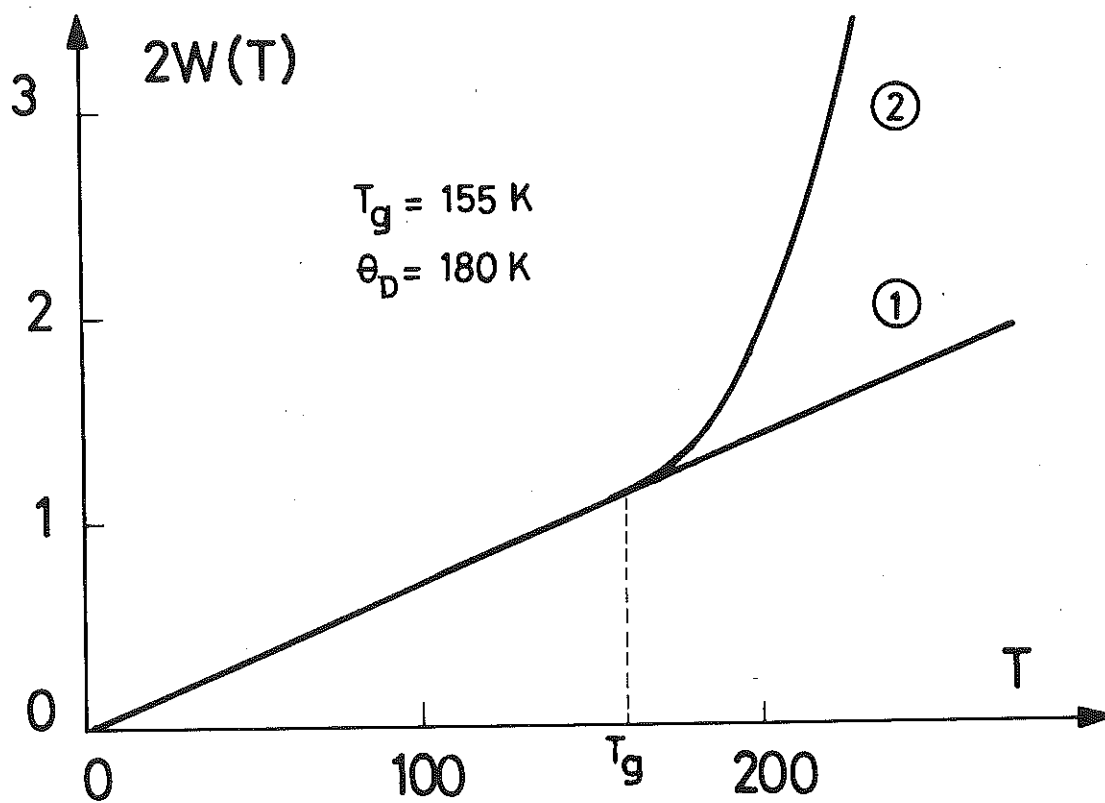


Fig. 10 : Facteur de Debye-Waller $W(T)$ en fonction de la température (ref. 20-21).

On peut tirer de cet ensemble de résultats trois informations importantes :

1) La "transition" vitreuse, à T_g n'est pas une authentique transition de phase : T_g n'est pas unique et toutes les propriétés observées à T_g dépendent fortement de l'histoire thermique et de la fréquence de la mesure. Cet aspect du problème fait l'objet de la section suivante (II).

2) Il existe des modes bloqués à $T \lesssim T_g$, et qui ne participent aux propriétés macroscopiques qu'à $T \gtrsim T_g$. La cinétique de ces modes au voisinage n'est pas triviale : non exponentielle, coopérative, etc ... et fait intervenir une distribution des temps de relaxation.

3) L'aspect critique de η , D et τ , pose la question d'une vraie transition de phase à $T_0 < T_g$. Nous discuterons ce problème dans la section III.

II - MODELE DE CINETIQUE DE LA TRANSITION VITREUSE

L'objectif de ce modèle n'est pas d'expliquer toutes les anomalies à T_g , mais de comprendre en termes simples les différentes propriétés apparentes afin de faire un classement qui permet d'accéder le plus directement aux propriétés intrinsèques.

1 - Modes d'Excitation dans l'état vitreux

Dans un solide vitreux, nous distinguons deux modes possibles d'excitations :

- Les phonons qui ne sont pas différents de ceux que l'on rencontre dans les cristaux. On suppose que ce mode d'excitation répond instantanément à une excitation extérieure et donne lieu à une chaleur spécifique C_{ph} qui varie lentement au voisinage de T_g : nous la supposerons constante par la suite.

- Des modes de configurations que l'on peut représenter par un double puit de potentiel²³, dont la hauteur de la barrière W est typiquement de l'ordre de $1 \text{ eV} \sim 10^4 \text{ K}$ et la séparation en énergie entre les deux niveaux E est de l'ordre de $0.1 \text{ eV} \sim 10^3 \text{ K}$ (figure 11). L'origine de ce type d'excitations peut être

attribuée à des défauts de configuration : dissociation ou création de liaisons entre molécules voisines.

La barrière de potentiel introduit un temps caractéristique de réarrangement par activation thermique par dessus la barrière qui dépend fortement de la température. C'est cet effet de relaxation qui va être responsable des propriétés apparentes à T_g .

Nous supposons que le nombre de ces modes localisés (ou défauts) est comparable à celui des molécules du système (mesure d'entropie résiduelle à $T = 0$ K).

2 - Paramètre de configuration

On définit le paramètre de configuration : p = la probabilité de trouver un défaut dans son état excité d'énergie E .

p obéit à l'équation d'évolution suivante :

$$\frac{dp}{dt} = - \frac{1}{\tau} (p - p_e)$$

où τ est le temps de relaxation de p vers la valeur d'équilibre p_e à la température :

$$p_e = (1 + \exp(E/T))^{-1}.$$

On prendra comme expression de τ , une loi d'activation thermique du type Arrhénius :

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} e^{-W/T}$$

où τ_0 est un temps caractéristique $\sim 10^{13}$ sec.

De plus, on suppose que la hauteur de la barrière W est modulée par le paramètre de configuration p : $W(p) = W(1 - \alpha p)$ où α est un paramètre de "coopérativité" qui décrit, de la manière la plus simple, la modulation de la barrière par p . Par exemple, si p représente le volume spécifique v , α peut être relié dans ces conditions à la variation de T_g avec la pression.

Ainsi, l'équation d'évolution de $p(t)$ devient :

$$\frac{dp}{dt} = - \frac{1}{\tau_0} \exp \left[- \frac{W}{T} (1 - \alpha p) \right] (p - p_e).$$

Notons que cette équation est non linéaire avec mémoire à cause du terme αp .

De plus, le temps de relaxation τ ne présente pas un caractère

singulier mais varie très rapidement avec la température (par exemple, si $W \sim 10^4$ K, τ varie de 10^{16} sec à 10^2 sec entre 150 K et 250 K).

On peut se limiter, en premier lieu, à un seul type de paramètre de configuration. Les mesures de W à partir de la relaxation isotherme d'enthalpie²⁴ montrent que la distribution $n(W)$ est très étroite (de largeur $\sim 10^3$ K).

3 - Relaxations isothermes : enthalpie et volume

On définit l'enthalpie du système simplement par la relation :
 $H = pE + H_0$, où H_0 est une constante. Examinons la relation isotherme d'enthalpie qui est le problème le plus simple (la relaxation du volume étant très similaire, il est tentant de définir le volume de la même façon).

L'équation de relaxation de H est la même que celle de p . Cette équation prédit un comportement dissymétrique, non linéaire, suivant que l'approche à l'équilibre se fait par valeurs négatives $p(t=0, T) < p_e(T)$: processus endothermique, ou par valeurs positives $p(t=0, T) > p_e(T)$: processus exothermique (figure 12).

Cette dissymétrie des courbes de relaxation provient du paramètre α de coopérativité : lorsque H relaxe par excès, la cinétique est rapide puisque la hauteur de la barrière est abaissée par le facteur $(1-\alpha p)$. Au contraire, la relaxation par défaut ralentit la cinétique. Dans les deux cas, les allures des courbes sont notablement différentes des exponentielles.

On peut calculer le comportement asymptotique de $p(t)$ dans la limite où $\frac{\alpha W}{T}(p-p_e) \ll 1$ qui montre bien l'aspect non linéaire de cette relaxation :

$$(p-p_e)(t) = \left\{ \left[\frac{\alpha W}{T} + \frac{1}{(p-p_e)(0)} \right] e^{t/\tau} - \frac{\alpha W}{T} \right\}^{-1}$$

On voit que le comportement asymptotique dépend du signe de l'écart initial : $(p-p_e)(0)$.

La formulation du problème dans le cas d'une distribution $n(W)$, fait intervenir un grand nombre de paramètre de configuration p_i : $H \simeq \sum_i p_i E_i + H_0$. En se limitant à deux paramètres de configuration p_1 et p_2 , on aura les deux équations couplées suivantes :

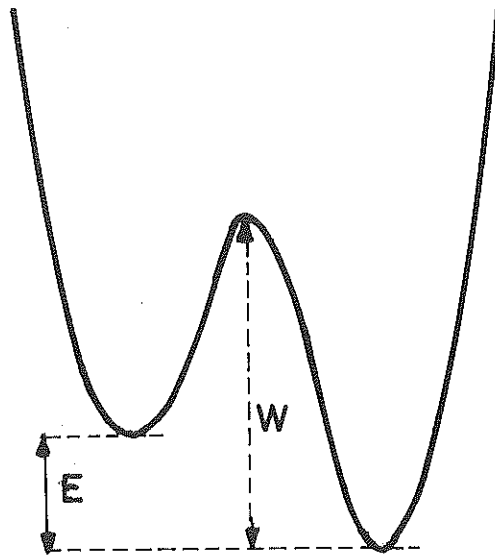


Fig. 11 : Schéma du double puits.

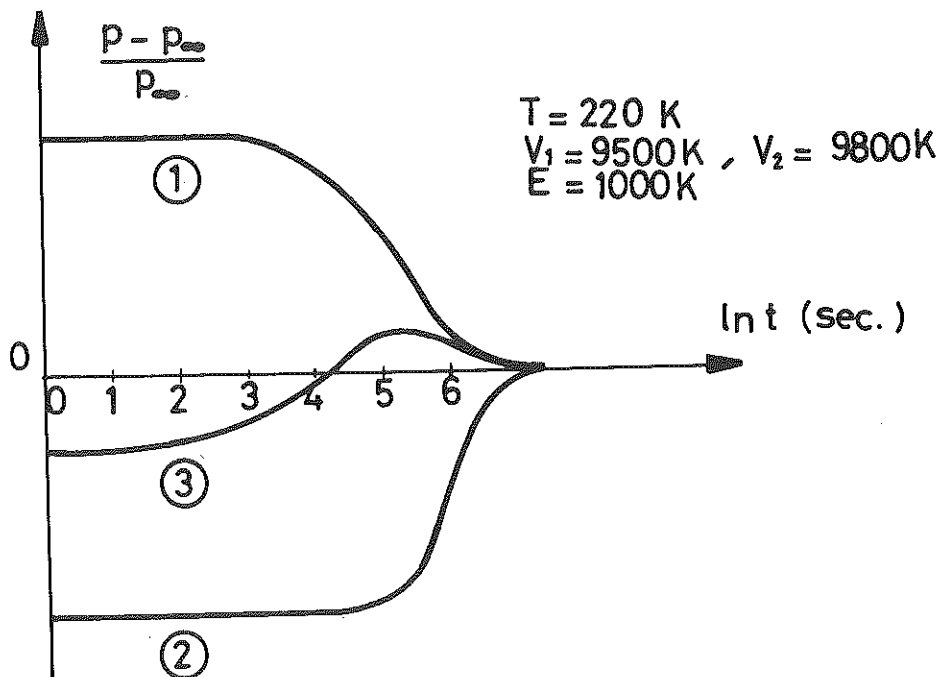


Fig. 12 : Relaxation isotherme du paramètre de configuration p avec une distribution binaire (V_1, V_2) , calculée numériquement.

$$\frac{dp_1}{dt} = - \frac{1}{\tau_o} \exp \left[- \frac{W_1}{T} (1 - \alpha_1 (p_1 + p_2)) \right] (p_1 - p_{1e})$$

$$\frac{dp_2}{dt} = - \frac{1}{\tau_o} \exp \left[- \frac{W_2}{T} (1 - \alpha_2 (p_1 + p_2)) \right] (p_2 - p_{2e})$$

où l'on a supposé, $E_1 = E_2$.

La solution numérique de ces deux équations fait intervenir les écarts à l'équilibre à $t = 0$ qui peuvent être très différents selon l'histoire thermique. La distribution des barrières peut modifier profondément l'allure des isothermes. Par exemple, dans le cas de deux paramètres de configuration, l'un rapide, l'autre lent, on obtient une cinétique non monotone qui reproduit la relaxation isotherme de volume observée expérimentalement (I-4).

Remarque : Une relaxation isotherme d'enthalpie non monotone analogue a été observée dans les verres de spins (Au Fe, 4 %) (voir chapitre I) et qui a pour origine la distribution des temps de relaxation des défauts.

Les mesures de relaxation isothermes d'enthalpie permettent de tirer la valeur de α et la distribution des hauteurs de barrières : $n(W)$.

4 - Histoire thermique typique

Les propriétés apparentes à T_g sont contrôlées par l'évolution de p au court du temps ou bien par la variation de la température lors d'un traitement thermique.

Le calcul de $p(t)$ correspondant à un chemin $T(t)$ de la température du bain se fait numériquement. On peut d'ailleurs décrire analytiquement les différentes étapes d'un traitement thermique dans le cas où $\frac{\alpha p W}{T} \ll 1$. Supposons qu'à $t = 0$ le système se trouve à l'équilibre à la température T_o . L'équation décrivant $p(t)$ s'écrit :

$$\frac{dp(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_o} \exp \left(- \frac{W}{T(t)} \right) (p_e - p(t))$$

avec : $p_e(T(H)) = (1 + e^{E/T(t)})^{-1}$.

La solution de cette équation s'écrit :

$$p(t) - p_e(T(t)) = -K(t) \int_0^t \frac{1}{K(t')} \frac{dp_e}{dt'} dt'$$

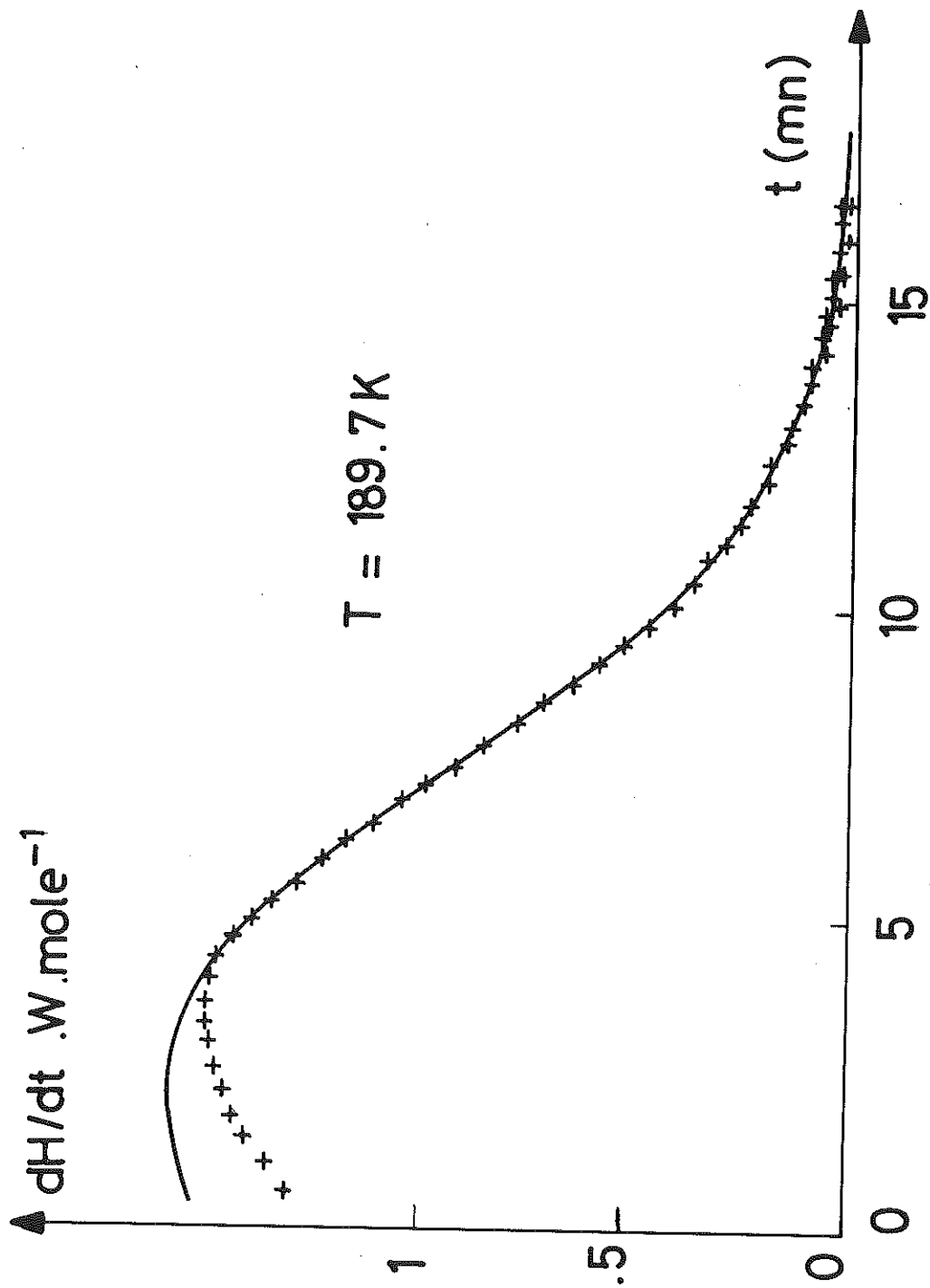


Fig. 12-bis : Relaxation isotherme de l'enthalpie, du glycérol à $T = 189.7 \text{ K}$ (ref.11). Les points désignent la mesure et la courbe continue, l'évolution calculée avec un seul paramètre de configuration.

où : $K(t) = \exp\left\{-\int_0^t \frac{1}{\tau_0} e^{-W/T(t')} dt'\right\}$.

a) Trempe à partir de T_0

Dans le cas d'une trempe à la vitesse : $\lambda = + \frac{\partial T}{\partial t} < 0$: $T(t) = T_0 + \lambda t$, l'écart à l'équilibre, à la température $T < T_0$, s'écrit :

$$p(T) - p_e(T) = \int_T^{T_0} \frac{K(T)}{K(T')} \frac{dp_e}{dT'} dT'$$

avec $\frac{K(T)}{K(T')} = \exp\left\{\int_T^{T'} \frac{\tau^{-1}(T'')}{\lambda} dT''\right\}$.

$\frac{K(T)}{K(T')}$ varie rapidement de la valeur 1 vers la valeur zéro au voisinage de $T' = T^*$ définie par : $\frac{d^2}{dT'^2} \left(\frac{K(T)}{K(T')}\right) = 0$, c'est-à-dire $T^{*2} e^{-W/T^*} = -W.2\tau_0$.

Ainsi, à chaque valeur de λ correspond une température de "blocage" T^* du défaut telle que à $T \approx T^*$, $p(T)$ s'écarte nettement de la courbe d'équilibre $p_e(T)$: pour $T < T^*$, l'écart à l'équilibre varie linéairement en fonction de la température (Fig. 13). L'écart final à l'équilibre dépend ainsi de T_0 , W et de λ et augmente avec λ et W , et inversement.

b) Stabilisation à basse température T_S

Un traitement de stabilisation à basse température à la température T_S relaxe l'écart à l'équilibre obtenu lors de la trempe. La durée et la température de ce traitement sont deux paramètres importants dans les mesures ultérieures sur le système. Au bout d'un temps t de stabilisation, l'écart final à l'équilibre s'écrit :

$$p(t) - p_e(T_S) = (p(t=0) - p_e(T_S)) \exp(-t/\tau(T_S))$$

Ainsi, deux nouveaux paramètres importants : T_S et t s'ajoutent à λ et T_0 pour caractériser l'histoire thermique du système.

c) Chauffage linéaire

Dans ce cas $T(t) = \lambda t + T_S$, T_S étant la température initiale. Si p_0 désigne la valeur de p à $t = 0$, on aura :

$$p(T) - p_e(T) = (p_e(T_S) - p_0) \frac{K(T) - K(T_S)}{K(T_S) - K(T_S)} \int_{T_S}^T \frac{1}{K(T')} \frac{dp_e}{dT'} dT'$$

On remarque que $\lim_{T \rightarrow \infty} K(T) = 0$, donc $p(T)$ tend asymptotiquement vers la valeur d'équilibre $p_e(T)$ à haute température.

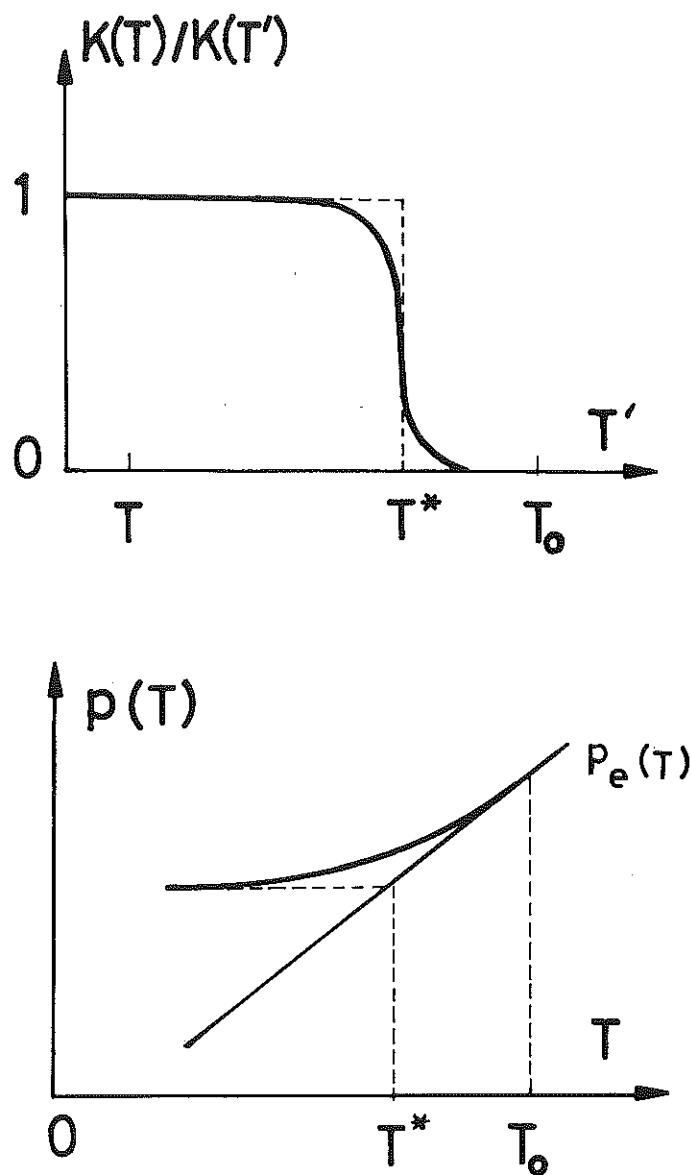


Fig. 13 : Diagramme $K(T)/K(T')$ en fonction de T' , et l'évolution de p au cours d'une trempe depuis T_0 .

Dans le cas où $p_0 > p_e(T_0)$, $p(T)$ rencontre la courbe d'équilibre $p_e(T)$ à la température T_1 , à pente nulle.

Ainsi :

$$\begin{aligned} p(T) - p_e(T) &\leq 0 \text{ si } T \geq T_1 \\ p(T) - p_e(T) &\geq 0 \text{ si } T \leq T_1. \end{aligned}$$

La pente de $p(T)$ est négative à $T \leq T_1$, positive à $T \geq T_1$.

Un traitement thermique est composé des 3 étapes (a), (b) et (c) qu'on a représentées sur la figure 14. Elles ont été obtenues en résolvant numériquement l'équation d'évolution de p en tenant compte du facteur α . L'effet de αp est très important sur la dérivée de p : $\frac{\partial p}{\partial T}$ en position et en amplitude.

5 - Analyse thermique différentielle (ATD)

On entend par cette expression une mesure de chaleur spécifique selon un programme de chauffage à vitesse fixée. Il est moins facile d'accéder directement par cette méthode aux temps de relaxation.

Cette méthode offre une simplification importante à savoir la vitesse constante de chauffage.

Si ΔQ désigne l'apport total de chaleur à l'échantillon,

$\Delta T(t)$ la montée en température au bout d'un temps t

U_{ph} (resp- U_{conf}) l'énergie des phonons (resp. des modes de configuration), l'équation bilan s'écrit à chaque instant :

$$U_{ph}(T + \Delta T(t)) + U_{conf}(T) = U_{ph}(T) + U_{conf}(T(0)) + \Delta Q.$$

En linéarisant cette équation, on aura :

$$C_{ph} \Delta T(t) = \Delta Q - E(p(t) - p(0)).$$

On en déduit :

$$C_{ATD} = C_{ph} + E \left. \frac{dp}{dT} \right|_L$$

où $L = \frac{\Delta T}{\Delta t}$ est la vitesse donnée de chauffage.

Ainsi, C_{ATD} donne directement la dérivée de p par rapport à la température. C'est un résultat particulièrement simple, car C_{ATD} s'obtient en résolvant numérique-

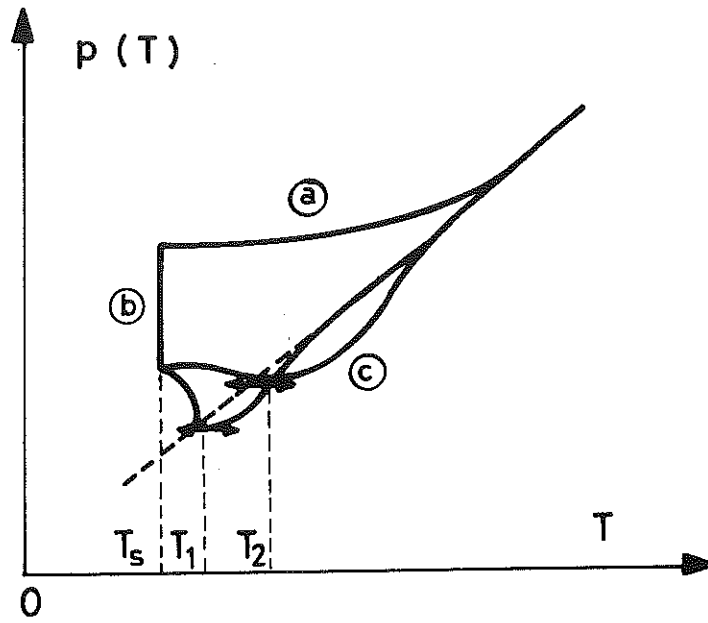


Fig. 14 : Evolution de $p(T)$ au cours d'une histoire thermique typique.

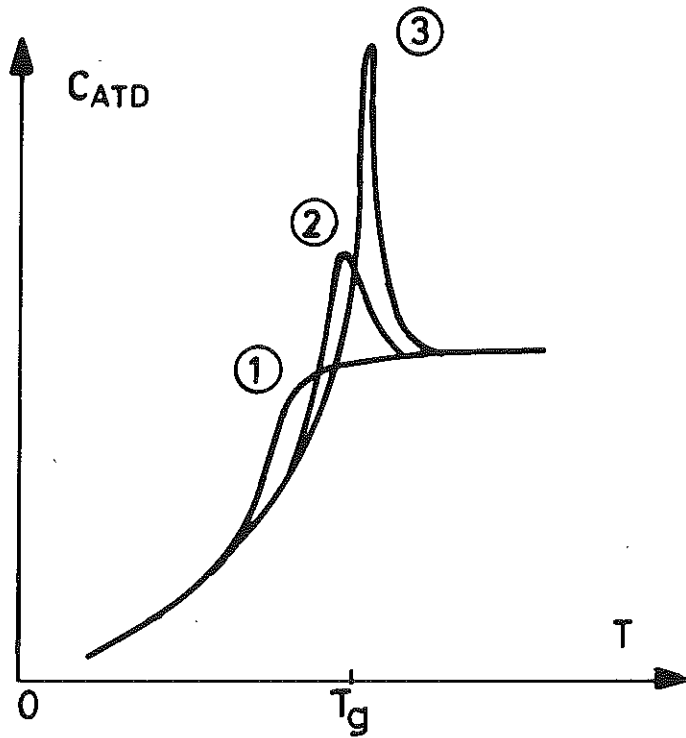


Fig. 15 : Chaleur spécifique C_{ATD} calculée pour différentes vitesses de chauffage $L_3 > L_2 > L_1$.

ment l'équation :

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{1}{LT_0}\right) \exp\left(-\frac{W}{T}(1-\alpha p)\right)(p_e - p)$$

qu'on a représentée sur la figure 15.

On peut noter sur ces courbes les caractéristiques suivantes :

- Le "pic" de chaleur spécifique C_{ATD} est d'autant plus prononcé que le système est plus stabilisé. La chaleur du pic augmente et est déplacée vers les hautes températures lorsque la stabilisation est plus longue.

Ce décalage des courbes a pour origine le terme coopératif αp qui modifie $W(p)$. Par exemple, si $p_1(0) < p_2(0)$, on a $W(p_1) > W(p_2)$, ce qui fait que p_1 change de pente avant p_2 .

- La vitesse de chauffage L joue le même rôle que la durée de stabilisation :

Si L augmente, la hauteur du pic augmente et il est déplacé à haute température et inversement.

- Il y a apparition d'un minimum de C_{ATD} avant le pic pour L petite ou pour une brève durée de stabilisation.

Ces résultats sont conformes aux résultats expérimentaux de C_{ATD} ^{9,10,11}.

6 - Mesures adiabatiques

Ces mesures sont plus spectaculaires que C_{ATD} mais moins intéressantes car elles font intervenir une histoire thermique compliquée qui résulte de la procédure de mesure elle-même.

Si on désigne par t la durée d'une telle mesure, on a :

$$\Delta T(t) = \frac{\Delta Q}{C_{ph}} - E(p(t) - p(0)).$$

Or :

$$p(t) - p(0) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_* \Delta T(t),$$

donc :

$$C_{ad} = \frac{\Delta Q}{\Delta T(t)} = C_{ph} + E\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_*.$$

La vitesse de chauffage effective $L(T)$ à la température T est définie par :

$$L(T) = \frac{\Delta T(t)}{t} = \frac{\Delta Q}{t(C_{ph} + E(\frac{\partial p}{\partial T})_*)}$$

D'autre part :

$$L(T)(\frac{\partial p}{\partial T})_* = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{W}{T}(1-\alpha p)} (p_e - p)$$

donc :

$$(\frac{\partial p}{\partial T})_* = \frac{(t/\tau_0) \cdot C_{ph} e^{-\frac{W}{T}(1-\alpha p)} (p_e - p)}{\Delta Q - E \frac{t}{\tau_0} e^{-\frac{W}{T}(1-\alpha p)} (p_e - p)}$$

Cette équation donne C_{ad} , qui a une expression analogue à C_{ACD} , à la différence que la vitesse de chauffage n'est pas constante.

Lorsque $\Delta Q \rightarrow 0$, le pic de C_{ad} devient de plus en plus grand d'où l'effet spectaculaire des mesures adiabatiques. L'apparition des pics prononcés est due essentiellement au ralentissement de la vitesse effective de chauffage.

Les mesures adiabatiques sont accompagnées, en général, d'une dérive thermique qui peut être positive ou négative selon le traitement thermique.

Interprétation physique des mesures de chaleur spécifique

On peut distinguer, dans une mesure de chaleur spécifique, trois régimes :

* Régime des basses températures : Dans cette limite, le temps de relaxation du défaut est plus long que la durée de la mesure : $\tau > t$ et $\Delta T(t) = \Delta Q/C_{ph}$, donc $C = C_{ph}$. Seuls les phonons sont observés, les défauts sont gelés et ne contribuent pas à C .

* Régime des hautes températures : C'est la limite où $\tau \ll t$ et $C = C_{ph} + C_{conf}$.

* Régime de la "transition" T_g : C'est la région où $\tau \approx t$. Les configurations commencent à participer à la chaleur spécifique.

Donc, T_g marque la température où les deux échelles de temps, temps de relaxation des configurations, et temps de la mesure, s'interfèrent. Vu la dépendance de ces mesures en histoire thermique, T_g n'est pas unique : A chaque histoire thermique correspond un T_g qu'on peut définir comme la température où $\frac{dp}{dT}$ passe par son maximum. Le coefficient de coopérativité α est

responsable de l'échelonnement et du renforcement des pics de chaleur spécifique.

Les mesures calorimétriques, relaxations isothermes, chaleur spécifique, etc ..., sont d'un degré de complexité et d'intérêt variables : On peut les classer par ordre de simplicité :

- Relaxation isotherme d'enthalpie : la plus facile à analyser et la plus intéressante car elle permet de déduire le temps de relaxation des défauts et la distribution $n(W)$.

- Chaleur spécifique C_{ATD} : facile à analyser, mais ne permet pas d'avoir beaucoup d'informations sur les paramètres intrinsèques du système.

- Mesures adiabatiques : les plus spectaculaires, les plus difficiles à analyser et les moins intéressantes.

Les résultats tirés des mesures de la relaxation isotherme d'enthalpie¹³, donnent la variation de τ en fonction de la température au voisinage de la zone de transition T_g .

Le modèle développé plus haut (temps de relaxation du type activation thermique) permet d'analyser ces résultats quantitativement mais aboutit à des valeurs non physiques de τ_0 et de W : $\tau_0 \approx 10^{39}$ sec, $W \approx 2$ eV. Par contre, si on remplace l'expression de τ par une expression du type Fulcher, l'analyse précédente de la cinétique reste valable et donne des valeurs raisonnables à τ_0 et W .

Ainsi, encore une fois, la loi de Fulcher est présente à la fois dans η , D et τ , et le problème qui se pose est l'origine de cette cinétique plus rapide qu'une loi d'activation thermique classique.

III - LOI DE FULCHER - TRANSITION DE PHASE A T_0 .

La question essentielle dans l'étude de l'état vitreux est l'origine de la loi de Fulcher et la nature de la température "singulière" T_0 inapprochable : Quelle est la nature de l'état à $T < T_0$?

La validité de cette loi est remarquable : valable sur plusieurs décades de η .

Différentes tentatives d'explication de cette loi ont été faites : le volume libre, les théories statistiques, etc.

Par exemple, la "théorie" du volume libre²⁵ remplace le mot "température" par le mot "volume" : en effet, elle postule l'existence d'une "criticalité" sur le volume libre qui s'annule à T_0 en linéarisant $v(T)$ au voisinage de T_0 , cette "théorie" donne la loi de Fulcher.

Les "théories" statistiques²⁶ postulent l'existence d'une température T_0 critique pour laquelle l'entropie de configuration $S_c(T)$ du système s'annule. On interprète ainsi T_0 comme une transition de deuxième espèce où le paramètre d'ordre serait l'entropie de configuration.

Ce type de "théories" pose des questions plus qu'il n'en résoud. Le seul mérite qu'on peut attacher à ces tentatives est d'attirer l'attention sur T_0 et la représenter comme une transition de phase.

Après l'apparition du "pic" sur la susceptibilité des verres de spins, un nouveau type de paramètre d'ordre a été introduit par P.W. Anderson²⁷ pour étudier les transitions entre état ergodique et état non ergodique. Ainsi, on identifie T_0 comme la température d'un nouveau type de transition de phase (comme dans les verres de spins). Dans ce cas particulier, les deux phases $T < T_0$ et $T > T_0$ sont de nature identique : les deux sont non ergodiques mais aléatoires. Dans les deux phases, il existe une corrélation à longue portée dans le temps (paramètre d'ordre) entre les positions et des orientations d'un groupe de molécules mais pas de corrélations spatiales.

Ainsi, on peut comprendre la loi de Fulcher comme un phénomène de ralentissement critique, accompagnant la condensation.

Partant à la recherche des types de modèles qui permettent d'avoir une criticalité de Fulcher, Anderson propose les deux scénarios suivants : modèle des dislocations à deux dimensions et la transition liquide-solide à volume constant.

1 - Modèle des dislocations^{27,28}

C'est une idée basée sur l'ancienne théorie des dislocations pour la fusion²⁹ : le liquide au voisinage de sa température de fusion T_f admet une structure locale analogue à celle d'un solide, ayant dans sa configuration d'équilibre une concentration de dislocations libres qui explique sa fluidité. Dans la phase solide, il n'y a pas de dislocations libres à l'équilibre, ce qui fait que le système est rigide.

On imagine le verre comme un réseau aléatoire de liaisons covalentes où les liaisons pendantes, qui créent un champ de contraintes à longue portée, sont assimilées à des dislocations.

Dans un modèle à deux dimensions³⁰, où les dislocations libres sont assimilées à des points en concentration C , on peut démontrer que l'énergie libre du système comporte deux termes logarithmiques en C , d'origines différentes : un terme entropique $F_1 \approx k_B T c \ln c$ ($F_1 < 0$) et un terme de self-énergie qui mesure l'énergie due au champ des contraintes, créé par la dislocation (qui varie en $\frac{1}{r}$), emmagasinée dans le système :

$$F_2 \approx C \cdot c \int_b^R 2\pi r dr \left(\frac{b}{2\pi r}\right)^2 \sim C b^2 c \ln \frac{R}{b}$$

R étant la distance moyenne entre les dislocations : $R^2 \approx \frac{1}{C}$
 b étant l'amplitude du vecteur de Burgers.

L'énergie libre F est donc la somme d'un terme négatif F_1 et d'un terme positif F_2 .

La transition de phase se produit à la température T_0 où $F_1 + F_2 = 0$ (Fig. 16), c'est-à-dire à $T < T_0$, il n'y a pas de dislocations libres à l'équilibre thermique (F est positive et admet un maximum) : état métastable.

Par contre, à $T > T_0$, on peut avoir une densité non nulle de dislocations libres (F est négative et admet un minimum).

La densité des dislocations libres s'obtient à partir de la condition :

$$\frac{\partial F}{\partial c} = E_0 + (T - T_0) \ln \frac{c}{c_0} = 0$$

donc :

$$\frac{c}{c_0} = \exp \left(- \frac{E}{T - T_0} \right)$$

où E_0 désigne une énergie, fonction de C et b .

D'autre part, la fluidité η^{-1} est proportionnelle à C d'où la loi de Fulcher.

Il est évident que ce résultat n'est valable qu'à deux dimensions (et non pas à trois dimensions) car on assimile les dislocations à des points (i.e. charges).

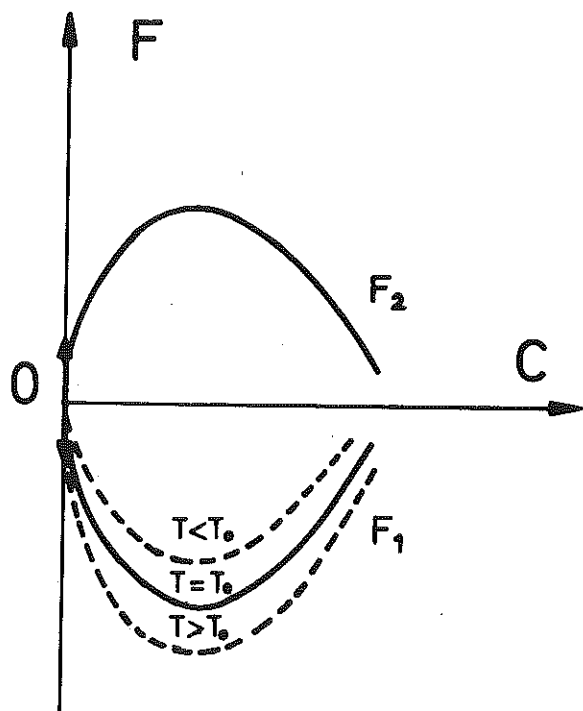


Fig. 16 : Energie libre $F = F_1 + F_2$ en
fonction de la concentration
 c des dislocations (points)
dans un modèle à deux dimensions.

2 - Transition solide-liquide d'ordre supérieur

La deuxième hypothèse possible sur la nature de T_0 consiste à la considérer comme la température d'une transition solide-liquide d'ordre supérieur.

On sait que la transition liquide-solide à pression constante est du premier ordre, où le solide et le liquide ont une différence de volume spécifique.

On peut "imaginer" une transition liquide-solide, à volume constant : le solide, contraint à avoir un volume spécifique égal à celui du liquide, admet une énergie libre supérieure :

$$(\Delta F)_v = \frac{1}{2} \frac{1}{K_{s \text{ ou } l}} (\Delta v_{s-l})^2$$

où K est la compressibilité isotherme ($P_s \gg P_l$).

La température de fusion T_f à volume constant peut être ainsi différente de la température de fusion à pression constante.

3 - Vitrification et percolation

A part ces deux hypothèses, on peut formuler une approche "heuristique" de la loi de Fulcher à partir des considérations de percolation.

Considérons le liquide surfondu comme un réseau liaisons $\{\ell\}$ (graphe) où chaque liaison peut avoir deux configurations possibles d'énergie : $+\epsilon$ et $-\epsilon$ ($\epsilon > 0$).

On peut démontrer³⁰ que ce problème est isomorphe à un problème de percolation sur le même graphe, avec la probabilité $p_\ell = 1 - e^{-2\epsilon K}$ pour que la liaison ℓ soit occupée.

On a : $p_\ell(T=0) = 1$, $p_\ell(T=\infty) = 0$.

On peut ainsi imaginer la formation des amas de taille de plus en plus grande lorsqu'on abaisse la température, ou bien qu'il existe une probabilité critique $0 < p_0 < 1$ pour laquelle apparaît le premier amas infini dans le graphe. On peut attribuer à p_0 une température finie T_0 pour laquelle il y a formation de l'amas infini. Supposons que la barrière de potentiel que doit franchir l'amas pour se réarranger est proportionnelle à sa taille n . Si on suppose que, à chaque température T , les amas qui contribuent au mouvement ont une taille égale à la taille moyenne $S(p(T))$, alors dans l'hypothèse d'une activation thermique :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{T} S(p(T))\right).$$

D'autre part, on sait³¹ que $S(p(T))$ diverge à p_c , donc τ diverge à T_0 .

Pour préciser la forme de cette divergence, supposons que la topologie du graphe est celle d'un arbre de Bethe. Dans ce cas, on démontre³¹

$$S(p) = \frac{1 + \sigma p^*}{1 - \sigma p^*}$$

où $\sigma = Z-1$, Z étant le nombre de coordination de l'arbre et $p^*(p)$ est une fonction de p , solution de l'équation :

$$p^* (1-p^*)^{\sigma-1} = p(1-p)^{\sigma-1}.$$

On vérifie que $p^* = p$ si $p \leq \frac{1}{\sigma} = p_c$.

et $p^*(p) \approx p_c - |p - p_c|$ si $p \approx p_c$

donc
$$S(p) \approx \frac{2}{\left|1 - \frac{p}{p_c}\right|} \quad \text{si } p \approx p_c.$$

Supposons $\varepsilon \ll T$ (approche des hautes températures), on aura :

$$p(T) \approx \frac{2\varepsilon}{T} \quad \text{et} \quad p(T_0) = p_c = \frac{2\varepsilon}{T_0}.$$

Donc :
$$S(p(T)) \approx \frac{2T}{T-T_0}, \quad T \gtrsim T_0.$$

On en déduit :
$$\tau \approx \tau_0 \exp\left(\frac{W}{T-T_0}\right), \quad T \gtrsim T_0.$$

Plus généralement, si $S(p) \approx |p - p_c|^{-\gamma}$ pour $p \sim p_c$, on aura :

$$\tau \approx \tau_0 \exp\left(\frac{W}{(T-T_0)^\gamma}\right), \quad T \gtrsim T_0.$$

γ est donné par la topologie du graphe.

Il est évident qu'on peut reprocher à ce calcul l'utilisation des valeurs moyennes (en négligeant les fluctuations autour de $S(p)$), au lieu de considérer la distribution des tailles³² $P(n)$ des amas qui implique une distribution des temps de relaxation.

Les degrés de liberté de configuration, introduits de cette manière, sont liés à l'amas ; ces degrés de liberté (et, par suite, l'enthalpie associée) disparaissent à haute température. Donc, cette approche ne permet pas de décrire à elle seule toute la thermodynamique du système ; elle donne plutôt une image de la formation d'amas, donnant lieu à des degrés de liberté de configuration.

On peut démontrer³¹ que la largeur de la région critique, autour de p_c , est de l'ordre de $1/Z$; cela implique que la région critique autour de T_0 est très large.

Sans doute, les trois "idées" données ici ne constituent pas un modèle solide mais indiquent plutôt le type de modèle qu'il faut chercher pour expliquer la loi de Fulcher ; la question reste ainsi ouverte.

IV - CONCLUSION

Nous avons étudié dans ce chapitre les propriétés apparentes dans la région de la "transition" vitreuse. Un modèle phénoménologique a été introduit pour expliquer ces anomalies à $T \approx T_g$ et par suite pour classer les différents types de mesure selon l'intérêt qu'elle peut apporter au problème.

On a vu qu'il ne se passe rien de particulier à T_g car c'est la cinétique des modes configuration qui contrôle cette région. L'histoire thermique et la procédure expérimentale peuvent conduire à des anomalies plus ou moins spectaculaires dans la zone de T_g .

Le problème qui est caché derrière T_g est la loi de Fulcher qui indique la présence d'un nouveau type de transition de phase à $T_0 < T_g$. Ce qui est anormal dans cette transition (si elle existe), c'est l'absence de paramètre relevant à T_0 (à part les coefficients cinétiques : τ , η , D). Pourtant la loi $\eta(T)$ est valable sur plusieurs décades en η , dans tous les systèmes connus (à part la silice).

Nous avons analysé par la suite trois modèles "spéculatifs" pour expliquer T_0 : ce sont plutôt des idées que des modèles proprement dits. Ce problème du nouveau type de transition de phase s'apparente à celui des verres de spins qui est peut-être plus facile que celui de la loi de Fulcher.

Ainsi la question de cette transition de phase, inapprochable à T_0 , reste ouverte car il s'agit en fait d'une description de l'état vitreux qui est un état hors d'équilibre et de la possibilité d'une transition thermique entre un état ergodique (haute température) et d'un état non ergodique (basse température).

REFERENCES

- 1 - M.C. SHEN et A. EISENBERG, Prog. Sol. State Chem. 3, 407 (1966).
- 2 - E.U. CONDON, Am. J. Phys. 22, 43 (1954).
- 3 - H. SUGA et S. SEKI, J. Non Cryst. Solids 16, 171 (1974).
M. SORAI et S. SEKI, Mol. Cryst. and Liq. Cryst., Vol. II, p. III (1973).
- 4 - K. TSUJI, M. SORAI et S. SEKI, Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 1452 (1971).
G.A. ADACHI, H. SUGA et S. SEKI, Bull. Chem. Soc. Jap. 41, 1073 (1968).
- 5 - O.S. NARAYANASWANY, J. Am. Ceram. Soc. 54, 491 (1971).
- 6 - F.E. SIMON, Zeit. Anorg. Allgen. Chem. 203, 219 (1931).
- 7 - J. WILKS : "The third law of thermodynamics", Ed. Oxford University Press (1961), p. 57.
- 8 - J.M. HOTCHINSON, A.J. KOVACS, J. Poly. Sci. (Polym. Phys. Ed.) 14, 1575 (1976).
- 9 - M.V. VOLKENSTEIN, Yu.Y. GOTLIB et O.B. PTITSYN, Sov. Phys. Sol. State 3, 306 (1961).
Yu.Y. GOTLIB, O.B. PTITSYN, Sov. Phys.-Sol. State 3, 2456 (1962).
Y.A. SHARONOV, M.V. VOLKENSTEIN, Vyskomol Soed 4, 917 (1962).
Y.A. SHARONOV, M.V. VOLKENSTEIN, Sov. Phys.-Sol. State 5, 429 (1963).
- 10 - G.C. DAS, M. BEVER et D.R. UHLMANN, J. Non Cryst. Solids 7, 251 (1972).
G.C. DAS, M. BEVER et N.S. PLATARLS, J. Non Cryst. Solids 15, 301 (1974).
- 11 - E. BONJOUR et R. LAGNIER (Communication privée)
B. WUNDERLICH, D.M. BODILY, M.H. KAPLAN, J. App. Phys. 1, 95 (1951).
- 12 - A.J. KOVACS, Fortshr. Hochpolym. Forsch, Bd 3, 5, 394 (1963).
- 13 - E. BONJOUR et R. CALEMZUK (Communication privée).
- 14 - G.I. FULCHER, J. Am. Ceram. Soc. 8, 339 et 789 (1975).
- 15 - D.J. TOMLINSON, Mol. Phys. 25, 735 (1972).
- 16 - C. LACABANNE et D. CHATAIN, J. Phys. Chem. 79, 283 (1975).
- 17 - W.L. PETICOLAS, G.I.A. STEGEMAN et B.P. STOICHEFF, Phys. Rev. Lett. 17, 1130 (1967).
- 18 - J. SCHROEDER, R. MOHR, C.J. MONTROSE et P.B. MACEDO, J. Non Cryst. Solids 13, 313 (1973/74).
- 19 - M.V. VOLKENSTEIN, Soviet Phys.-Tech. Phys. 28, 2138 (1957).
- 20 - P.A. FLINN, B.J. ZABRANSKY et S.L. RUBY, J. de Physique (Paris) (à paraître).

- 21 - C.R. KURKJIAN, J. Non Cryst. Solids 3, 157 (1970).
- 22 - S.S. CHANG, J. Polym. Sci. Symp. 43, 43 (1973).
- 23 - M.V. VOLKENSTEIN, S.B. PTITSYN, Dokl. Akad. Nauk, SSSR 103, 795 (1955).
(J. Techn. Phys. (USSR) 26, 2204 (1956), Sov. Phys. JETP 1, 2138 (1957).
- 24 - R. STRAFF, D.R. UHLMANN, J. Polym. Sci. (Polym. Phys. Ed.) 14, 1087 (1976).
- 25 - D. TURNBELL et M.H. COHEN, J. Chem. Phys. 31, 1164 (1959), 34, 120 (1961).
- 26 - G. ADAMS et J.H. GIBBS, J. Chem. Phys. 43, 139 (1965).
E.A. DIMARZIO et J.H. GIBBS, J. Polym. Sci. A1, 1417 (1963).
- 27 - P.W. ANDERSON, Lectures (à paraître).
- 28 - S.F. EDWARDS, Polymer 17, 933 (1976).
- 29 - J. FRIEDEL, "Dislocations", Pergamon, Oxford (1964), p. 40
F.R.N. NABARRO "Theory of Crystal dislocations", Oxford University Press,
London (1967), p. 688-700.
- 30 - P.W. KASTELEYN et C.M. FORTUIN, J. Phys. Soc. Japon Suppl. 26, 11 (1969).
- 31 - M.E. FISCHER et J.W. ESSAM, J. Math. Phys. 2, 609 (1961).
- 32 - P.L. LEATH, Phys. Rev. Lett. 36, 921 (1976), Phys. Rev. B 14, 5046 (1976).

C O N C L U S I O N

On a présenté dans ce manuscrit une étude de quelques problèmes dans les verres : propriétés diélectriques à basse température, propriétés calorimétriques apparentes, diffusion spectrale et problème de la "transition" vitreuse.

Une nouvelle loi pour la partie réelle de la susceptibilité diélectrique χ' à basse température et basse fréquence ($\chi' \sim \ln T/\omega$) a été mise en évidence, ainsi qu'un comportement non linéaire sous des champs faibles, à très basse température. Le modèle des défauts tunnels utilisé permet de prédire le comportement du temps de relaxation T_1 en NQR, ainsi que celui du coefficient de frottement interne à basse température. Les analogies et les différences avec les verres de spins et les verres dipolaires ont été discutées.

Le problème de la réponse du système : défauts-phonons à une excitation extérieure a été traité exactement, à partir des équations couplées. On a démontré la loi prédite par (AHV-P), ainsi que son domaine de validité : $C \sim \ln t/\tau^*$. Ce type de loi est une conséquence immédiate de la distribution des temps de relaxation des défauts. L'influence de cette distribution sur la conduction thermique a été discutée par la suite. Nous avons proposé deux types de mesures pour tester cette loi : la diffusivité thermique en fonction de la fréquence $D(\omega)$ et la relaxation isotherme d'enthalpie. Les propriétés calorimétriques apparentes dans les verres et dans les verres de spins ont été comparées.

Un nouveau mécanisme de transfert d'énergie entre les défauts, nécessitant un phonon réel et un phonon virtuel, a été calculé. La diffusion spectrale d'une excitation dans la bande d'énergie des défauts a été étudiée selon ce processus de transfert. Nous avons comparé par la suite ce mécanisme de diffusion spectrale, avec celui qui résulte du modèle stochastique de Klauder et Anderson.

Enfin, le problème de la "transition" vitreuse, à haute température, a été abordé sous un angle phénoménologique (modèle du double puits), en tenant compte du caractère coopératif qui accompagne cette "transition". Nous avons démontré que le problème de T_g et les anomalies observées dans la zone de "transition" reflètent un problème de cinétique accompagné d'un aspect coopératif, mais qui masque une allure de transition à une température inférieure $\tau_0 < T_g$ (loi de Fulcher). Nous avons avancé quelques idées spéculatives pour expliquer cette loi, qui reste de loin le problème essentiel de la "transition" vitreuse.

Tout le long de ce travail, on a essayé de dégager les analogies et les différences entre les verres et les verres de spins. Le caractère commun étant l'existence de défauts ayant des temps de relaxation très longs par rapport au temps de la mesure, ce qui donne un aspect apparent aux grandeurs mesurées. Quant à l'origine des défauts, on a démontré dans le cas des verres, que ce sont des défauts locaux, l'interaction était très faible (de l'ordre de 50 mK). Par contre dans le cas des verres de spin et des verres dipolaires, l'interaction est plus forte (typiquement de l'ordre de 1 à 50K) ce qui fait que l'aspect coopératif est plus important. Le critère qu'on peut formuler dans ce genre de problème où l'interaction est en $1/R^3$ (dipolaire, RKKY, élastique), est l'existence ou non des lois d'échelle où le paramètre concentration joue le rôle le plus important pour remonter à l'origine des défauts.

L'approche utilisée est phénoménologique, et consiste à utiliser le modèle des doubles puits, qui traduit la propriété de non ergodicité des verres en général. Si cette approche semble "opérationnelle" pour expliquer les résultats de mesures, elle reste très limitée pour remonter à l'origine microscopique des défauts.

En effet le problème de base qui se pose dans ces différentes situations est la description microscopique de la non ergodicité, ainsi que la possibilité pour qu'un tel système puisse exhiber une transition de phase (pic de la susceptibilité dans les verres de spins, loi de Fulcher dans les verres etc...). Sur le plan théorique, des nouveaux principes sont nécessaires pour décrire des systèmes n'obéissant pas à la statistique de Gibbs, ainsi qu'un classement des paramètres relevant dans chaque problème particulier.

Sur un plan expérimental, les mesures sur des systèmes non traditionnels sont intéressantes, surtout avec des techniques variées faisant intervenir le paramètre fréquence.

Le "phénomène verre" étant très général, il ne faut pas s'étonner demain si on le trouve (chaleur spécifique en T par exemple) sur un système qui ne s'appelle pas verre. En fait, ce phénomène existe presque partout.