

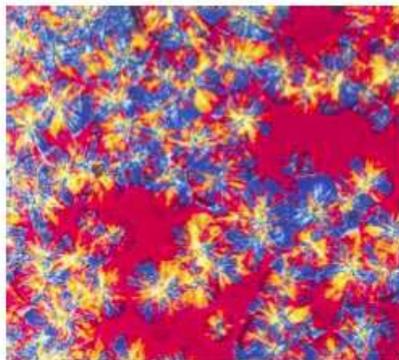
Au delà de la théorie classique de la nucléation

Laurent Cormier

*Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés
Université Pierre et Marie Curie – CNRS, Paris, France*

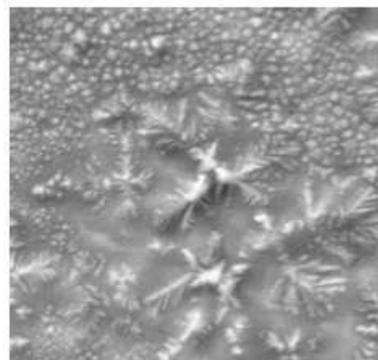


POLYMER



Polypropilene

METALLIC



Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀

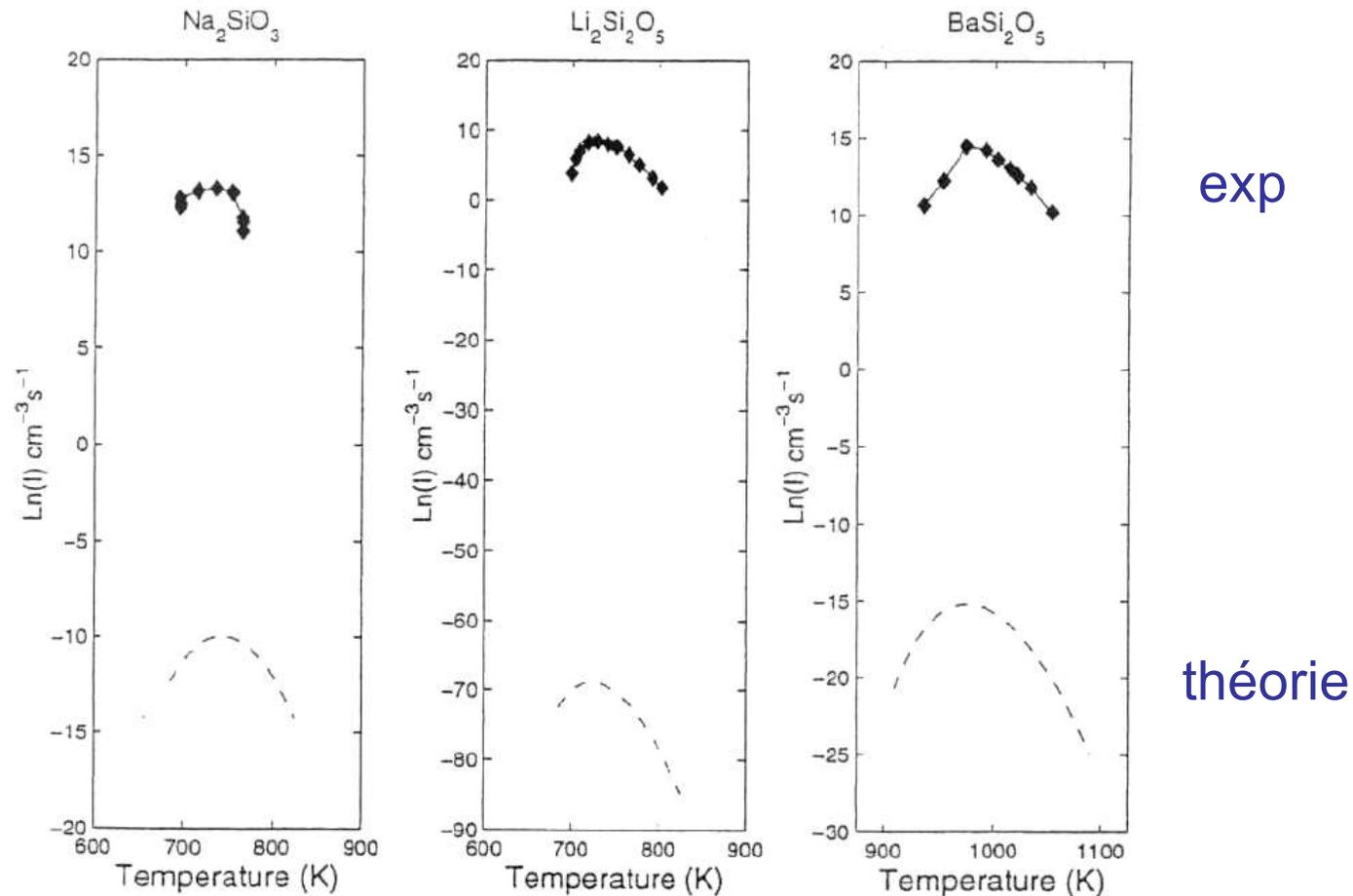
& INORGANIC GLASSES



Na₂O·2CaO·3SiO₂

CNT confrontée aux expériences

Ecarts entre les vitesses de nucléation observées et prédites



Comment aller au delà ?

Théories alternatives :

Dynamique d'amas ou approche cinétique

Fonctionnelle de la densité ou méthode champ de phase

Amélioration de la CNT

Diverses propositions sur les paramètres difficilement mesurables

Approche généralisée de Gibbs

Approche phénoménologique

Modèle à 2-étapes

Quelques résultats expérimentaux récents

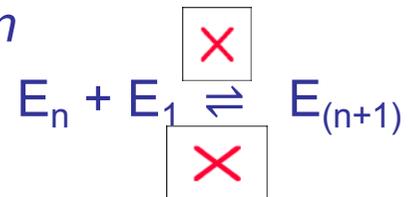
Théories alternatives

Dynamique d'amas

apparition spontanée de fluctuations initiées par le traitement thermique, pas de notion de germes

Farkas, Volmer et Döring, Ann. Phys. 24(1935)719 ; Chem. Phys. Lett. 160(1989)71
Kelton, J. Chem. Phys., 79(1983)6261

séquences d'attachement et de détachements des unités structurales pour un amas de taille n



- Constante de vitesse d'attachement d'une unité structurale au cluster de taille n
- Constante de vitesse de détachement

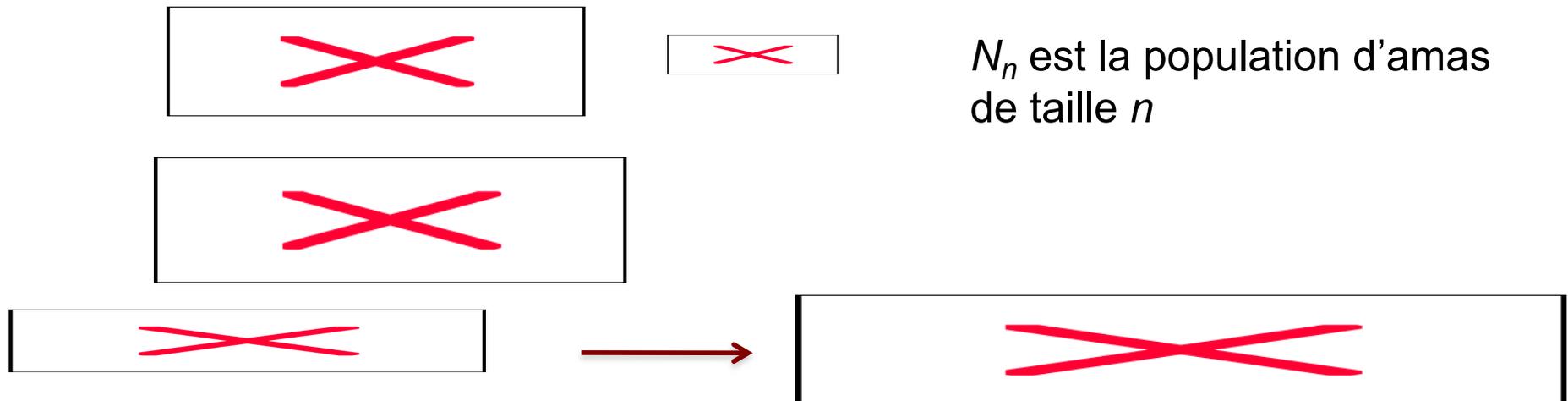
Théories alternatives

Dynamique d'amas

apparition spontanée de fluctuations initiées par le traitement thermique, pas de notion de germes

séquences d'attachement et de détachements des unités structurales avec des constantes de vitesse respectives, A^+ et A^- , pour un amas de taille n

Farkas, Volmer et Döring, Ann. Phys. 24(1935)719 ; Chem. Phys. Lett. 160(1989)71
Kelton, J. Chem. Phys., 79(1983)6261



N_n est la population d'amas de taille n

En régime stationnaire

$$A_n^+ N_n^{eq} - A_{n+1}^- N_{n+1}^{eq} = 0$$

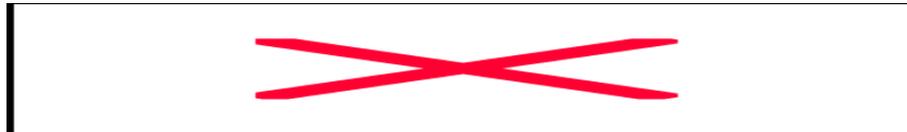
$$N_n^{eq} = N_1 \exp\left(-\frac{W_n}{k_B T}\right)$$

W_n est le travail de formation de l'amas de taille n

Théories alternatives

Dynamique d'amas

Si la distribution d'amas initiale est spécifiée, $N_n(t=0)$, et que A_n^+ est connue, la dépendance temporelle peut être calculée



Une expression de A^+

$$A^+ = bD \frac{n^{2/3}}{d_\lambda^3} \exp\left(-\frac{W_{n+1} - W_n}{2k_B T}\right)$$

Il faut ensuite évaluer W_n

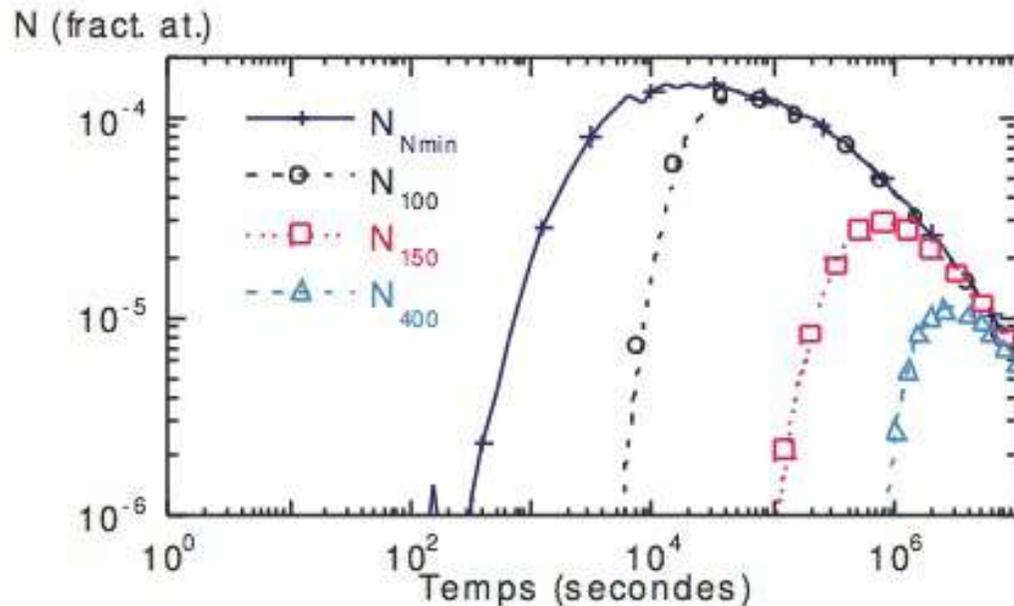
⇒ Evolution dans le temps de la distribution de taille des précipités

⇒ En pratique surtout appliqué pour des systèmes simples (alliages métalliques)

Théories alternatives

Dynamique d'amas

systèmes AlZr et AlSc



inconvenient : important temps de calcul consacré à de petits amas instables, contrairement à la CNT qui ne s'intéresse qu'aux germes critiques stables

la problématique demeure très proche de celle de la CNT

La dynamique d'amas gère une distribution et permet de prédire son évolution dans le temps

Lae, thèse (2004)

Théories alternatives

Fonctionnelle de la densité

⇒ théorie de la fonctionnel de densité (DFT): tout système nucléant à une structure inhomogène; l'énergie libre du système est une fonctionnel unique de la densité moyenne dont les minima détermine les états thermodynamiques à une température donnée

Cahn & Hillard: premier calcul DFT de la nucleation

Cahn & Hillard, J. Chem. Phys. 31(1959)688

Approche limitée aux systèmes avec des interactions simples

$$F(t) = \int_V \left[f(c(\vec{r}, t)) + E_{el} + \kappa (\nabla c(\vec{r}, t))^2 \right] dV$$

Densité
d'énergie libre
Dépend d'un
champ de
concentration c

Énergie élastique
(négligée)

Traduit l'inhomogénéité du
système

Théories alternatives

Fonctionnelle de la densité

$$F(t) = \int_V \left[f(c(\vec{r}, t)) + E_{el} + \kappa (\nabla c(\vec{r}, t))^2 \right] dV$$

Evolution avec le temps (équation de Cahn-Hilliard) :

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = -M \nabla^2 \frac{\partial F}{\partial c(\vec{r}, t)} + \zeta(\vec{r}, t)$$

Mobilité atomique

Fluctuations

Ces deux équations décrivent l'évolution spatio-temporelle de la microstructure du système

On trouve le germe critique : $\partial F / \partial c = 0$

Théories alternatives

Fonctionnelle de la densité

⇒ CNT : interface finie entre germe et liquide

⇒ DFT : interface diffuse

⇒ CNT : approximation capillaire

⇒ DFT : pas d'hypothèse sur l'homogénéité du germe

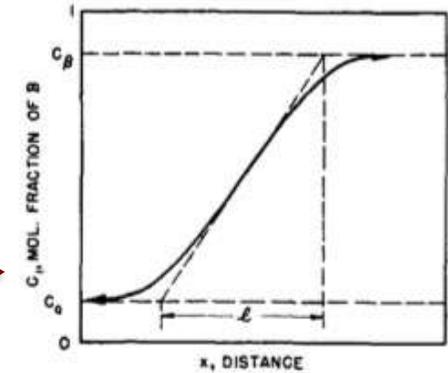
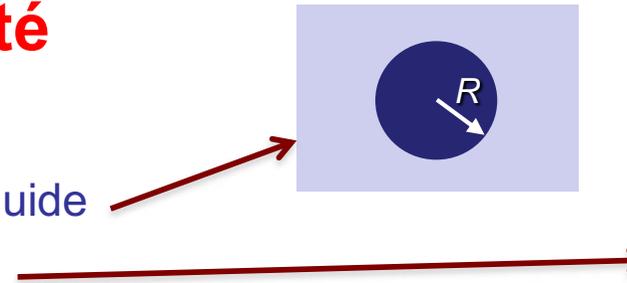


FIG. 2. Interface profile.

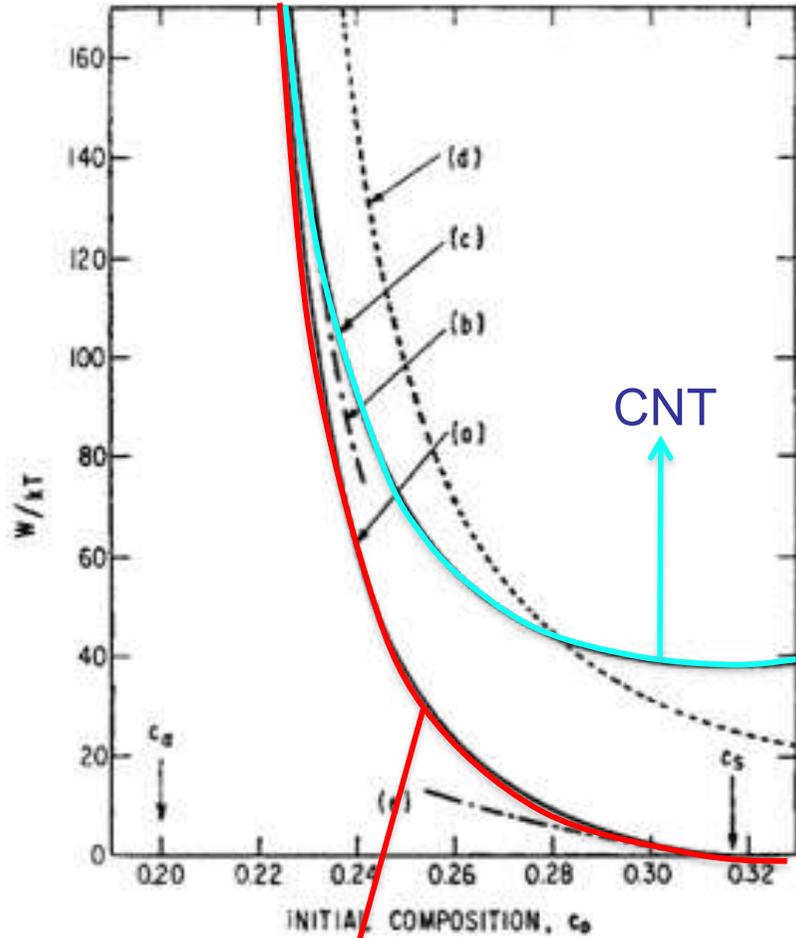
Coexistence
d'équilibre

Région métastable

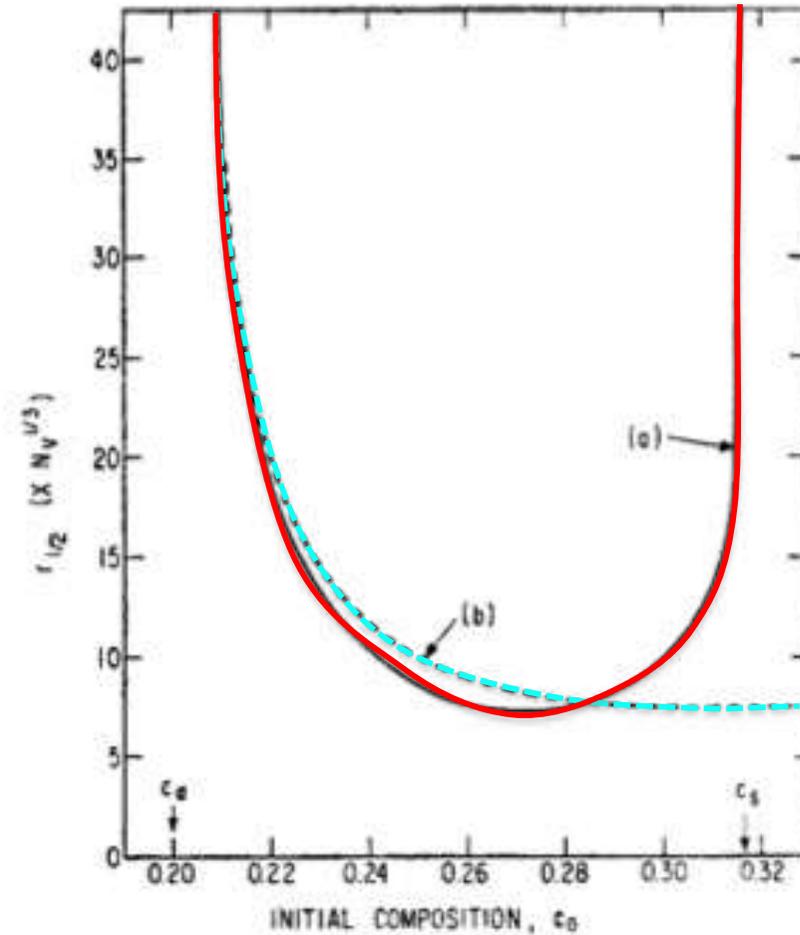
Région instable
correspondant au point
spinodal

Théories alternatives

Fonctionnelle de la densité



Cahn-Hillard



Théories alternatives

Fonctionnelle de la densité

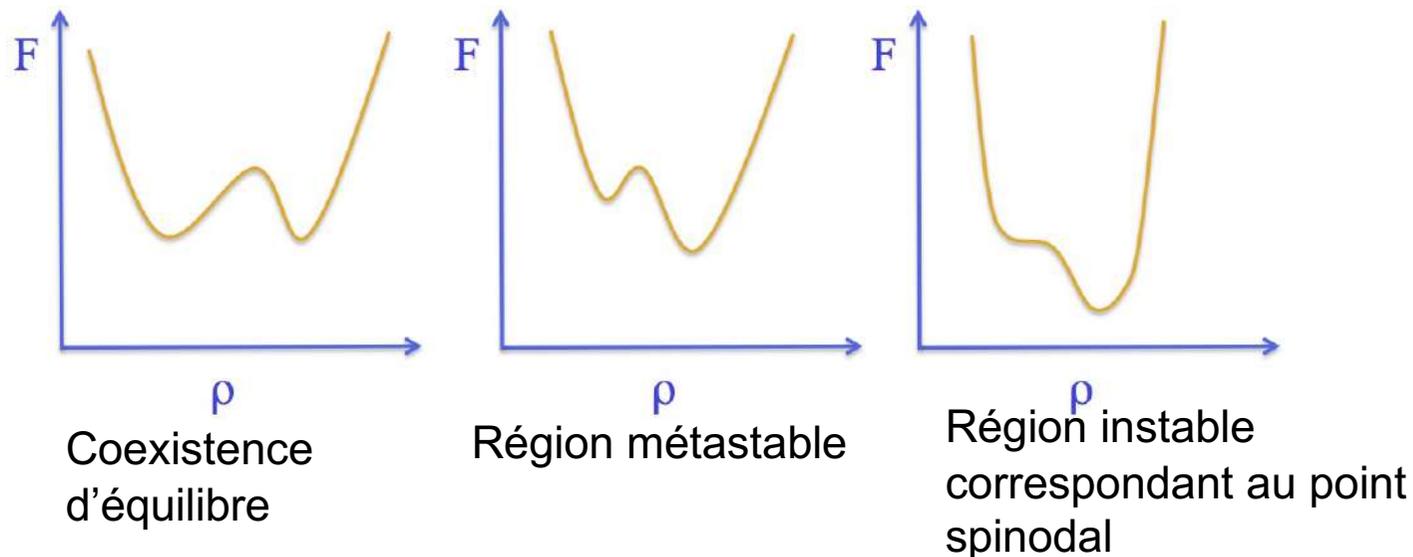
⇒ CNT : la barrière de nucléation demeure finie au point spinodal

⇒ DFT : Proche de la courbe spinodale : état métastable ⇒ état instable

Le travail de formation tend vers zéro

le changement de densité du germe critique devient faible en amplitude mais avec une grande extension spatiale

La barrière d'énergie libre tend vers zéro au point spinodal



Théories alternatives

Fonctionnelle de la densité

⇒ Dans un milieu désordonné : inhomogénéités localement favorables à la nucléation et qui vont diminuer les barrières thermodynamiques

⇒ Pris en compte par la théorie développée par Karpov & Oxtoby

$$\langle I \rangle = I_0 \exp \left[-\frac{W^*}{k_B T} + \frac{\Delta}{2(k_B T)^2} \right]$$

Δ la largeur de la distribution des barrières d'énergies = diminution du travail de formation en raison de la présence du désordre intrinsèque aux matériaux désordonnés

⇒ Théorie Interface Diffuse (Granasy) introduit deux paramètres pour modéliser l'interface germe / phase parente

CNT : les grandes hypothèses

Hypothèse thermodynamique : approximation capillaire

- ✓ Quelque soit sa taille le germe peut être décrit avec les variables macroscopiques (mêmes propriétés, même structure et même composition)
- ✓ Formation d'un germe sphérique de rayon r avec un interface d'épaisseur nulle
⇒ minimise l'énergie de surface
- ✓ Propriétés des agrégats sont supposées constantes (pas d'évolutions avec les température) et égales aux valeurs macroscopiques
⇒ affecte l'énergie de formation du germe (variation d'énergie libre), la tension superficielle

Hypothèse cinétique : D peut être remplacé par la viscosité



relation Stokes-Einstein :



Pourquoi a-t-on besoin d'aller au delà de la CNT ?

- *parce que les germes ne sont pas tous sphériques... (sauf approximativement , dans la condensation de vapeur sous-refroidie, qui est l'exemple original et les seuls tests expérimentaux quantitatifs précis)*
- *...que la théorie utilise la thermodynamique globale à l'équilibre alors que le phénomène est hors équilibre (incohérence de l'approche)*
- *...que la théorie suppose les objets macroscopiques alors que les germes critiques réels sont microscopiques*
- *...que la théorie néglige les fluctuations de concentrations, alors qu'elles sont responsables du processus de nucléation (c'est une théorie champ moyen)*
- *...que les divers temps caractéristiques doivent être introduits 'à la main' (taux de nucléation, temps de diffusion, temps de coalescence,...)*
- *...parce que la théorie et l'expérience ne s'accordent pas*

CNT : l'hypothèse cinétique est-elle correcte ?

Hypothèse cinétique : D peut être remplacé par la viscosité



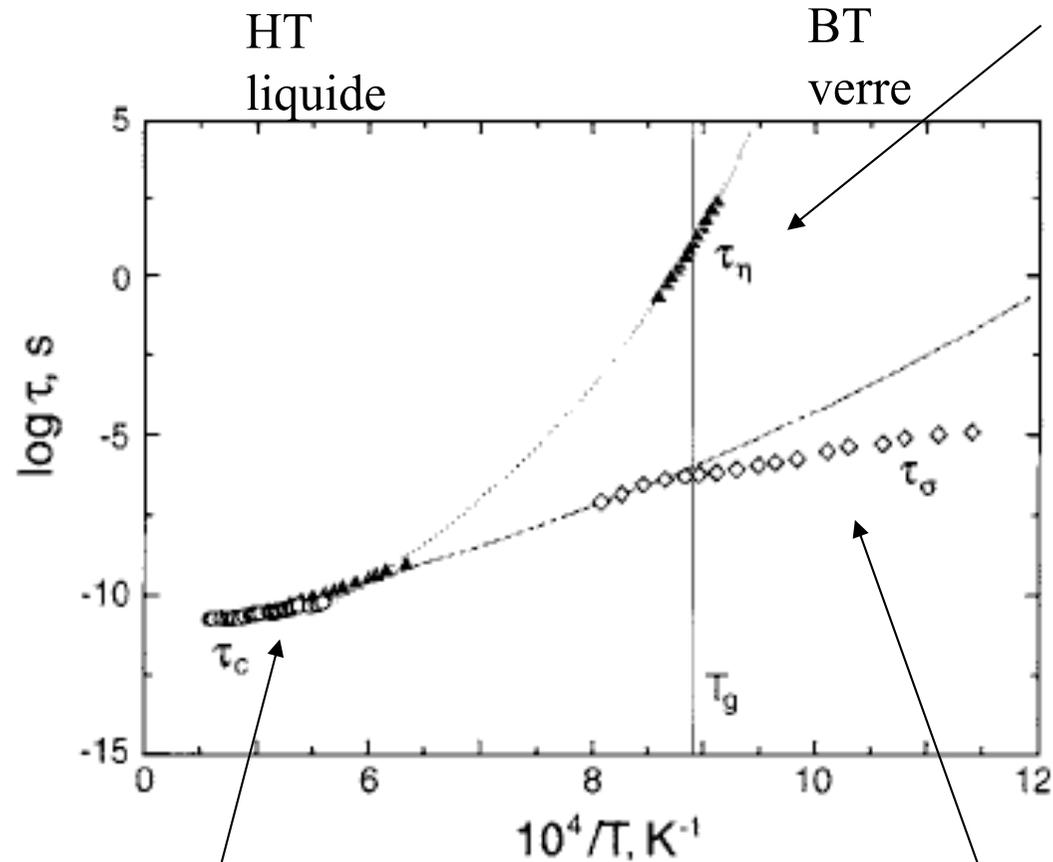
relation Stokes-Einstein :



- Au voisinage de T_g , découplage entre les processus de relaxation et de diffusion
- ⇒ le coefficient de diffusion, responsable du taux d'aggrégation, et la viscosité, qui régit la relaxation, ne sont plus connectés par la relation de Stokes-Einstein

Découplage des temps caractéristiques

viscosité
= relaxation
structurale du réseau
aluminosilicaté
mobilité macro



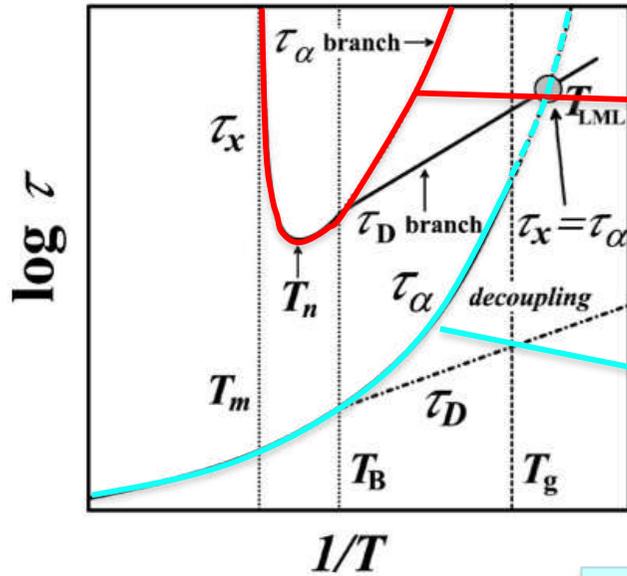
Verre
CaO-Al₂O₃-SiO₂

Relaxation du liquide
= viscosité

Conductivité ionique
= mobilité des Ca

Trop faible pour affecter les propriétés macro

Découplage des temps caractéristiques



Temps caractéristique de la nucléation/cristallisation
 τ_x

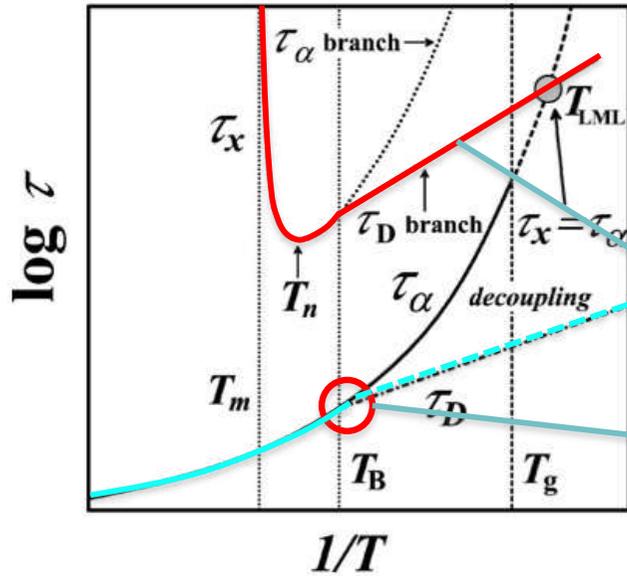
Temps caractéristique de la viscosité
 τ_α

nucléation relaxation structurale

CNT : $\tau_x > \tau_\alpha$

Pas de limite à la surfusion

Découplage des temps caractéristiques



nucléation relaxation structurale

CNT : $\tau_x > \tau_\alpha$

Pas de limite à la surfusion

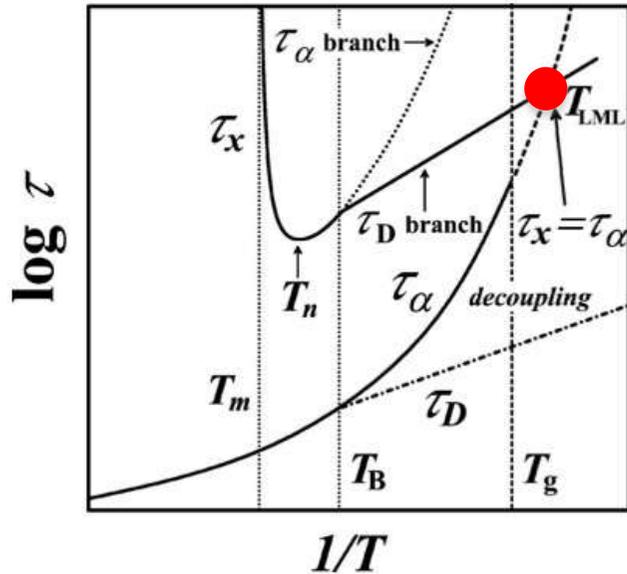
À $T_B < T_m$ découplage des temps caractéristiques

⇒ Stokes-Einstein plus applicable

⇒ τ_x proportionnel à τ_D

⇒ τ_x plus faible car plus associé avec le temps τ_α

Découplage des temps caractéristiques



nucléation relaxation structurale

CNT : $\tau_x > \tau_\alpha$

Pas de limite à la surfusion

A $T_B < T_m$ découplage des temps caractéristiques

⇒ Stokes-Einstein plus applicable

⇒ τ_x proportionnel à τ_D

⇒ τ_x plus faible car plus associé avec le temps τ_α

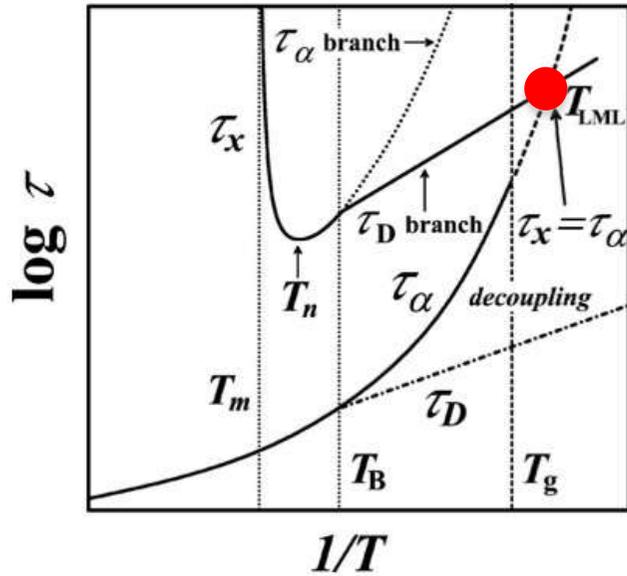
$T > T_B$: cristallisation dominée par la viscosité

$T < T_B$: cristallisation dominée par la diffusion (Stokes-Einstein n'est plus valide) = temps de relaxation associé avec la diffusion (processus local) augmente plus vite que la relaxation structurale collective (processus global)

Découplage attribuée à l'existence d'hétérogénéités dynamiques provenant de fluctuations de l'entropie de configuration (distribution de la hauteur des barrières d'énergie libre)

Température limite T_{LML} où $\tau_x < \tau_\alpha$ = température dans le liquide surfondu où la cristallisation sera inévitable (résolution du paradoxe de Kauzmann)

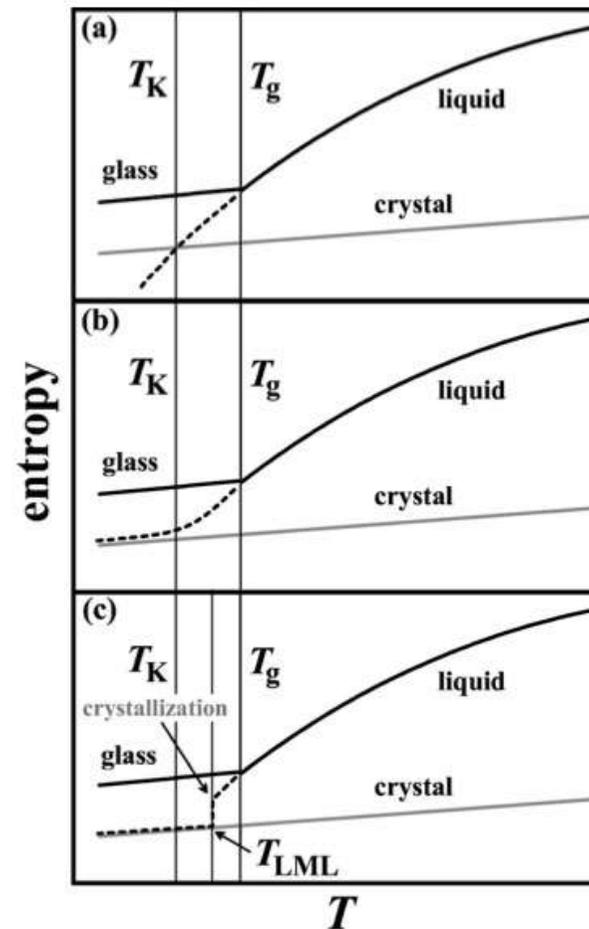
Découplage des temps caractéristiques



nucléation relaxation structurale

CNT : $\tau_x > \tau_\alpha$

Pas de limite à la surfusion



CNT les limites

- Propriétés des agrégats indépendants de la taille et de la température

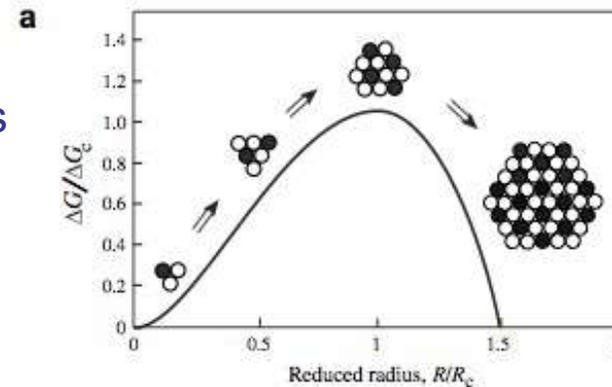
⇒ Hypothèse remise en question

Schmelzer et al., Int. J. Appl. Glass Sci. 1(2010)16

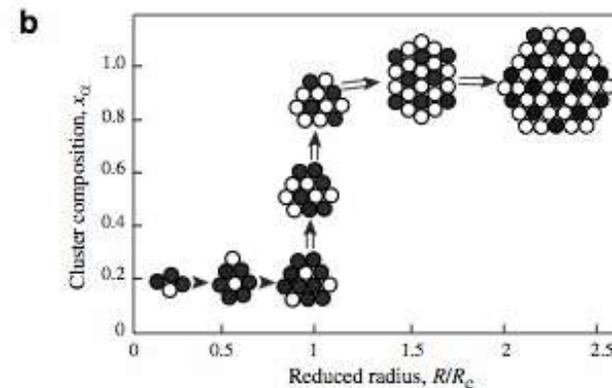
Roskosz et al., JNCS 352(2005)180

- ✓ Précipitation initiale de phases métastables
- ✓ Formation de solutions solides avec des compositions différentes de celle du verre initial

Changement des propriétés des clusters avec leur taille



CNT



Approche de Gibbs généralisée

Schmelzer, JNCS 354(2008)269

CNT les limites

- Propriétés des agrégats indépendants de la taille et de la température
- La dépendance de la courbure (ou taille) de la tension de surface est négligée et supposée être indépendante de la température

Facteurs correctifs dans l'approximation capillaire

⇒ Énergie interfaciale dépendante de la taille

Weinberg et al., Phys. Chem. Glasses 33(1992)99

⇒ Énergie interfaciale dépendante de la température

James, JNCS 73(1985)517

⇒ Théorie Dillmann-Meier : prise en compte de dépendance de la courbure de l'énergie interfaciale, de degré de liberté additionnels

Dillmann & Meier, Chem. Phys. Lett. 160(1989)71; Dillmann & Meier, J. Chem. Phys. 94(1991)3872; Ford et al., J. Chem. Phys. 99(1983)764

CNT les limites

- Propriétés des agrégats indépendants de la taille et de la température
- La dépendance de la courbure (ou taille) de la tension de surface est négligée et supposée être indépendante de la température
- Interface solide/liquide a une épaisseur nulle

⇒ Rugosité de surface

Sen & Murkerji, JNCS 246(1999)22949

$$S = \alpha r^{dS}$$

⇒ Model d'interface diffuse

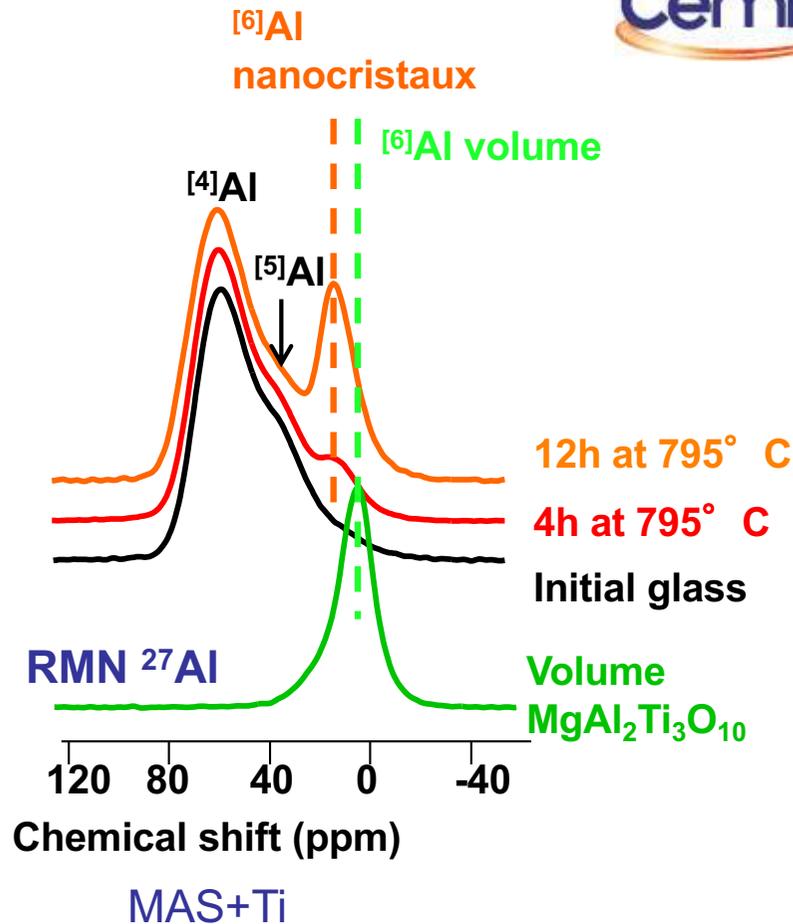
Granasy, JNCS 219(1997)49

CNT les limites

- Propriétés des agrégats indépendants de la taille et de la température
- La dépendance de la courbure (ou taille) de la tension de surface est négligée et supposée être indépendante de la température
- Interface solide/liquide a une épaisseur nulle
- Possibles effets de contraintes élastiques (causé par les différences de densités liquide / cristal)

Nanocristaux dans les vitrocéramiques

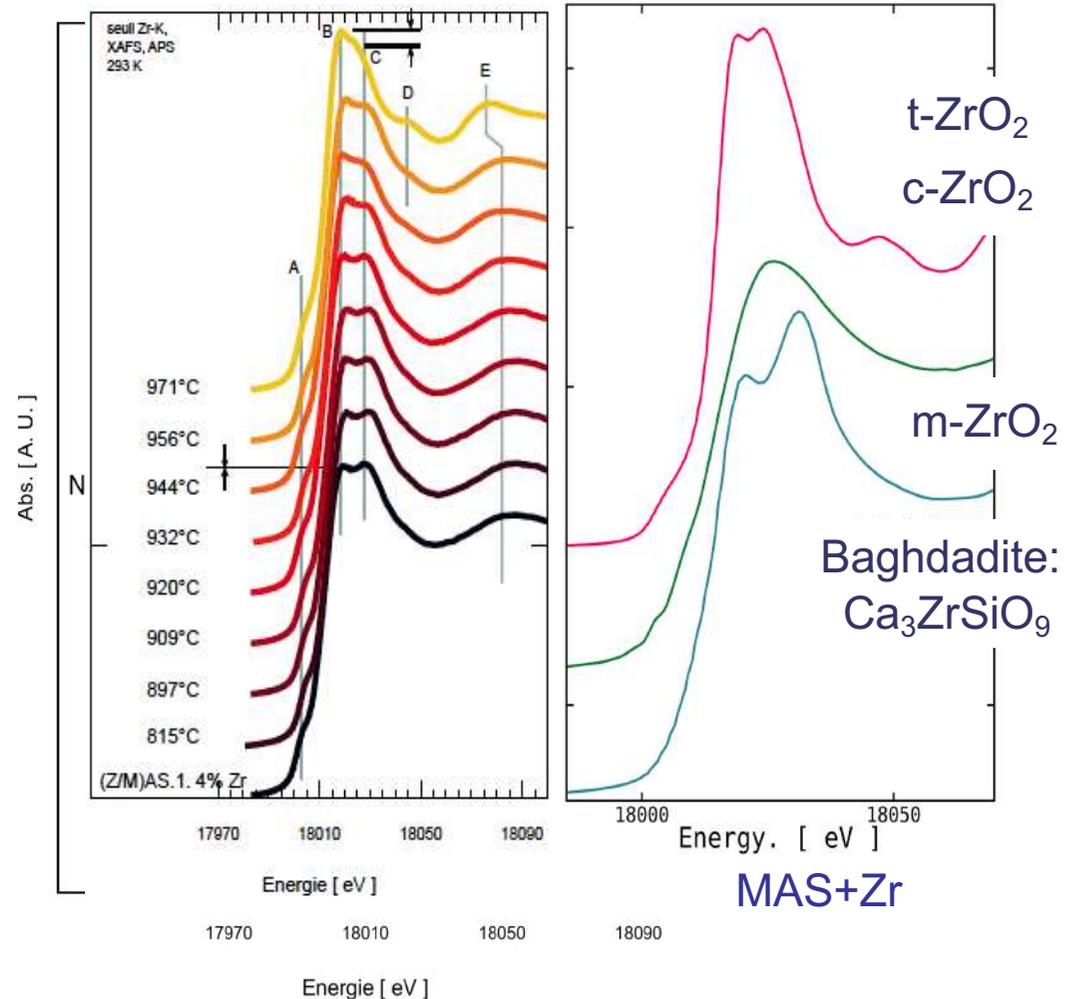
Valérie Montouillout, Dominique Massiot



Zr seuil K XANES GESCARS – APS (USA)

Verres et vitro

Cristaux



Différences entre les nanocristaux et les cristaux macroscopiques : importance des nanotailles, contraintes sur les nanophases ?

CNT les limites

- Propriétés des agrégats indépendants de la taille et de la température
- La dépendance de la courbure (ou taille) de la tension de surface est négligée et supposée être indépendante de la température
- Interface solide/liquide a une épaisseur nulle
- Possibles effets de contraintes élastiques (causé par les différences de densités liquide / cristal)
- Propriétés du germes critique identiques à celles de la phase macroscopique (ΔG)

⇒ Approche généralisée de Gibbs

Développée par Schmelzer

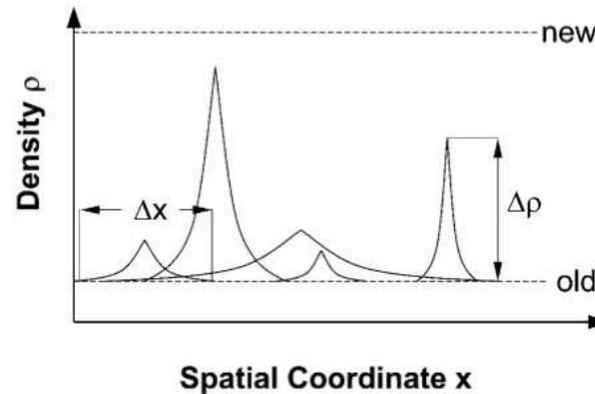
CNT les limites

- Propriétés des agrégats indépendants de la taille et de la température
- La dépendance de la courbure (ou taille) de la tension de surface est négligée et supposée être indépendante de la température
- Interface solide/liquide a une épaisseur nulle
- Possibles effets de contraintes élastiques (causé par les différences de densités liquide / cristal)
- Propriétés du germecritique identiques à celles de la phase macroscopique (ΔG)
- Quel est le chemin conduisant au germe ?

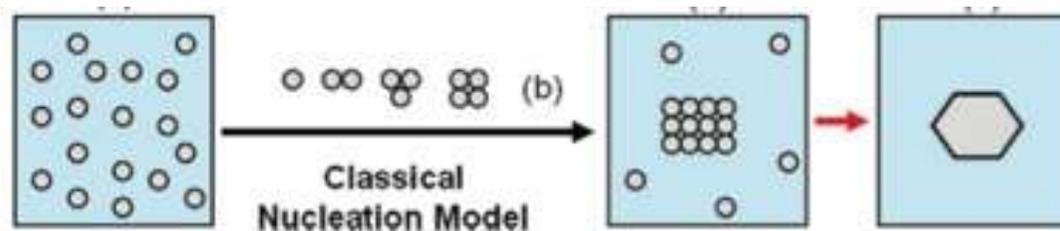
⇒ Modèle à deux étapes
Développée par Vekilov

CNT les limites

- CNT permet d'estimer une taille de germe critique et de taux de nucléation
- CNT : le germe critique est essentiel
- ... mais aucune information sur chemins conduisant à leur formation
- CNT : germe vient de fluctuations de densité (Gibbs)



- CNT un seul paramètre d'ordre : les atomes vont se regrouper ensemble dans un arrangement régulier



- **Le chemin conduisant à la formation des germes est au cœur des théories récentes**

Approche généralisée de Gibbs (GGA)

- ✓ nucléation d'une phase dont les propriétés diffèrent de celles de la phase stable finale (=Ostwald)
- ✓ changements de composition et/ou de structure des germes
- ✓ Détermination des chemins transformant le germe vers la phase stable

Expression générale du travail de formation

$$W = (p - p_\alpha)V_\alpha + \sum_{j=1}^k n_{j\alpha} \left[\mu_{j\alpha}(T, \rho_{1\alpha}, \rho_{2\alpha}, \dots, \rho_{k\alpha}) - \mu_{j\alpha}(T, \rho_{1\beta}, \rho_{2\beta}, \dots, \rho_{k\beta}) \right] + A\gamma$$

V_α : volume du germe

$n_{j\alpha}$ et $n_{j\beta}$: nombres de particules des différents composants du germe (α) et de la phase ambiante (β)

$\mu_{j\alpha}$ et $\mu_{j\beta}$: potentiels chimiques

$\rho_{j\alpha} = n_{j\alpha} / V_\alpha$ et $\rho_{j\beta} = n_{j\beta} / V_\beta$: densités volumiques

Approche généralisée de Gibbs (GGA)

Expression générale du travail de formation

$$W = (p - p_\alpha)V_\alpha + \sum_{j=1}^k n_{j\alpha} \left[\mu_{j\alpha}(T, \rho_{1\alpha}, \rho_{2\alpha}, \dots, \rho_{k\alpha}) - \mu_{j\alpha}(T, \rho_{1\beta}, \rho_{2\beta}, \dots, \rho_{k\beta}) \right] + A\gamma$$

α = germe

β = phase ambiante (macroscopique)

✓ Approche de Gibbs : $\mu_{j\alpha} = \mu_{j\beta} = \mu_j$ avec μ_j potentiel chimique de l'interface

✓ Approche GGA : $\mu_{j\beta} = \mu_j$

Approche généralisée de Gibbs (GGA)

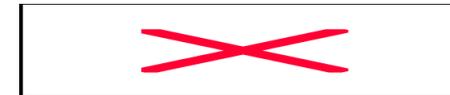
Les paramètres critiques deviennent :

$$r^* = \frac{2\gamma}{c_\alpha \Delta\mu}$$

$$W^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(c_\alpha \Delta\mu)^2}$$

avec $c_\alpha = \Sigma(n_{j\alpha} / V_\alpha)$

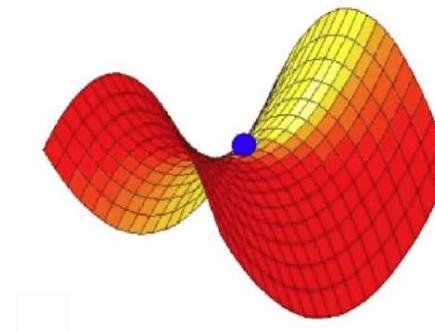
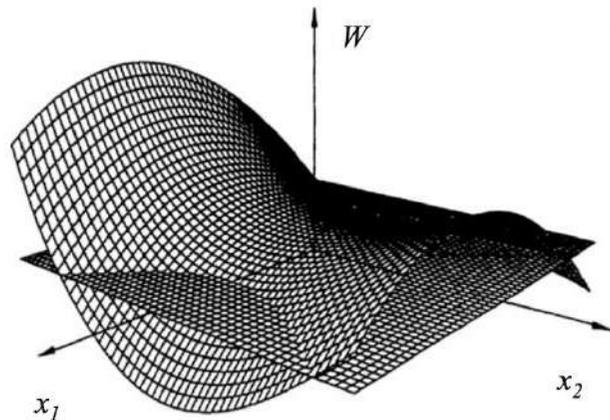
dépendent de la composition du germe α



le germe critique correspond au minimum de W^* par rapport à toute composition permise pour le germe

$$\left. \frac{\partial W^*}{\partial x_{j\alpha}} \right|_{x_{i\alpha} = \text{const}, i \neq j; \{x_\beta\} = \text{const}} = 0$$

maximum de W par rapport à la taille du cluster
et minimum de W par rapport à des variations de composition



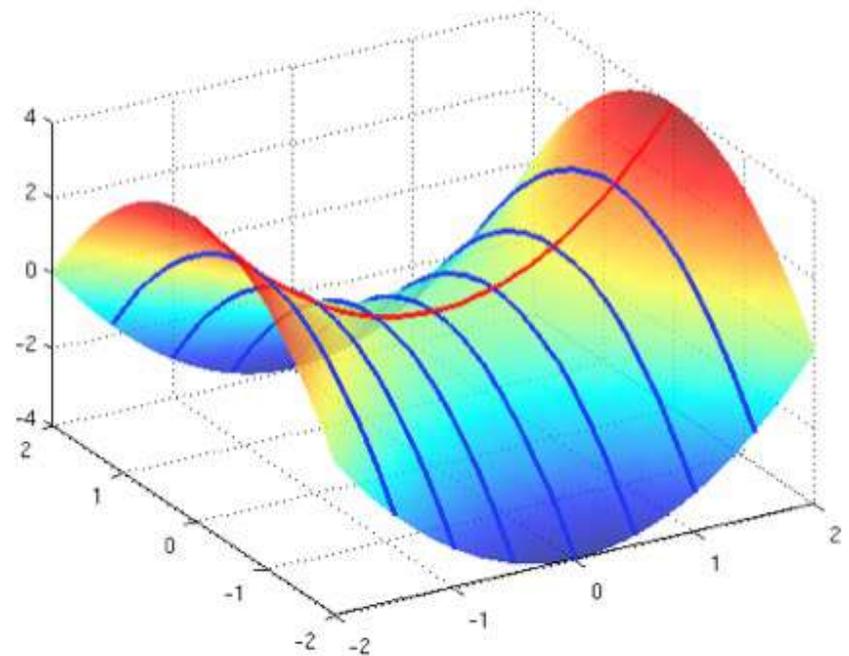
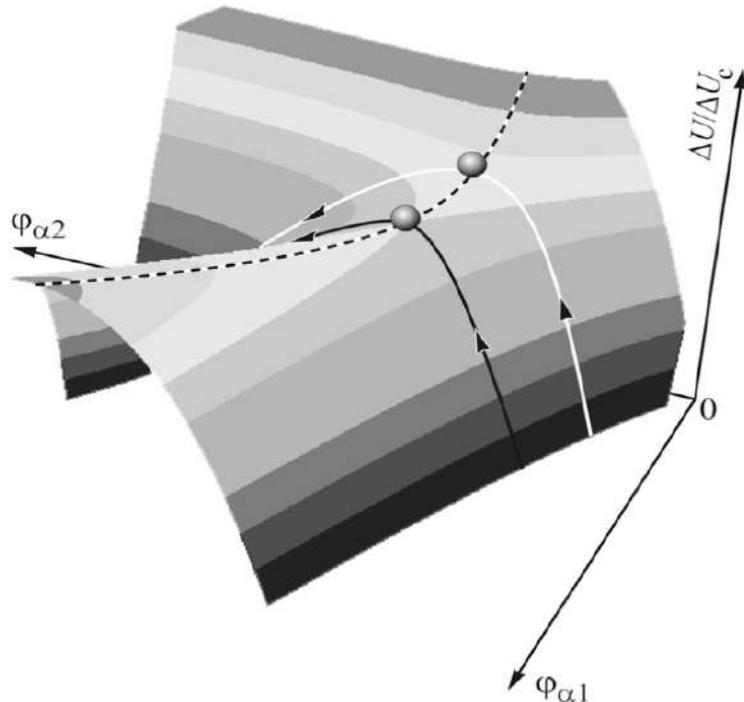
Approche généralisée de Gibbs (GGA)

Avantage de cette théorie : évolution de l'état du germe dans une vallée de potentiel thermodynamique

Vallée décrite par les minima de W pour une taille de germe donné, R

$$\left. \frac{\partial W^*}{\partial x_{j\alpha}} \right|_{R=\text{const}} = -n_\alpha \frac{\partial \Delta\mu}{\partial x_{j\alpha}} + A \frac{\partial \Delta\gamma}{\partial x_{j\alpha}} = 0$$

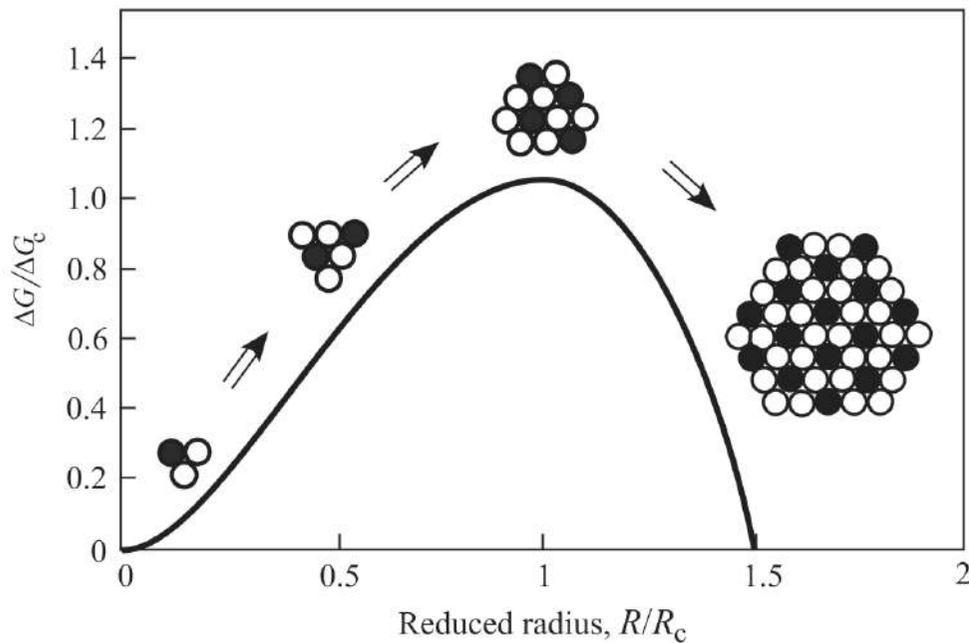
Un germe peut changer sa taille et sa composition



Approche généralisée de Gibbs (GGA)

Que montre cette théorie ?

CNT

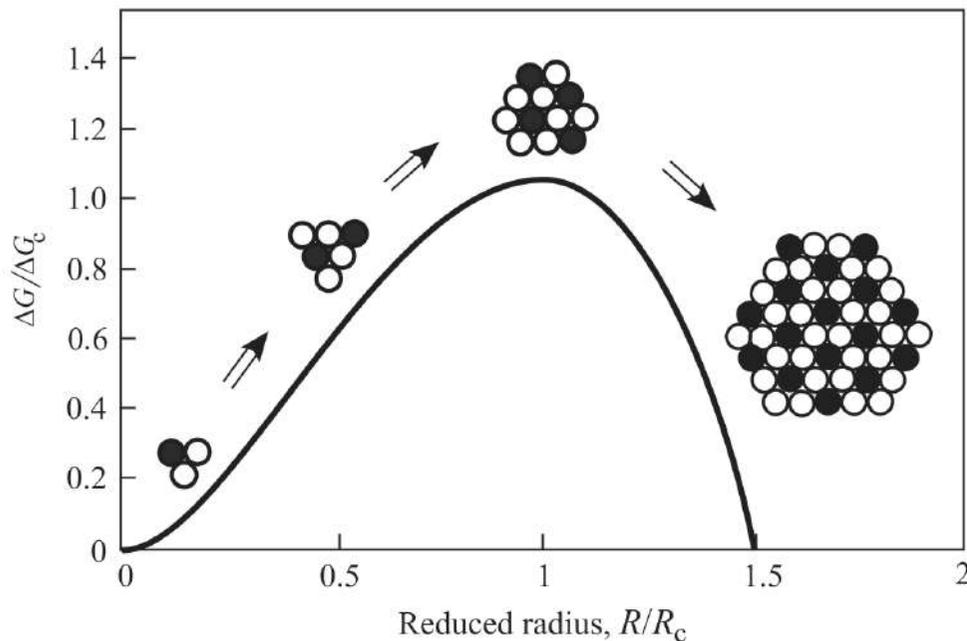


taille du germe évolue
continument en conservant
essentiellement la composition et
la structure de la phase
macroscopique finale

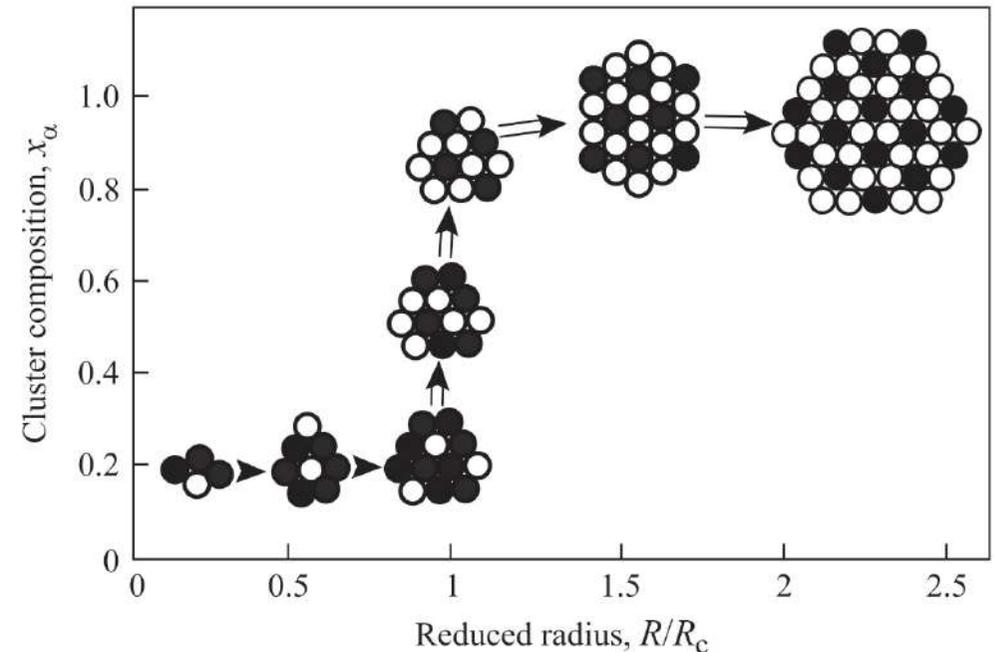
Approche généralisée de Gibbs (GGA)

Que montre cette théorie ?

CNT



GGA



taille du germe évolue
continument en conservant
essentiellement la composition et
la structure de la phase
macroscopique finale

composition
change, r cst

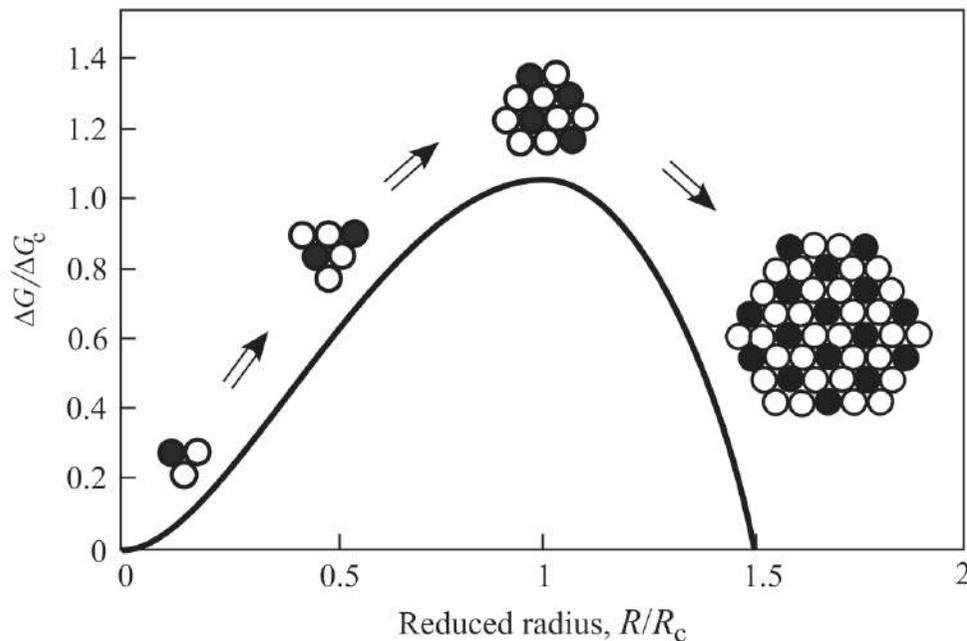
germe atteint la taille
critique, pas de changement
de composition

germe croît,
composition
quasi constante

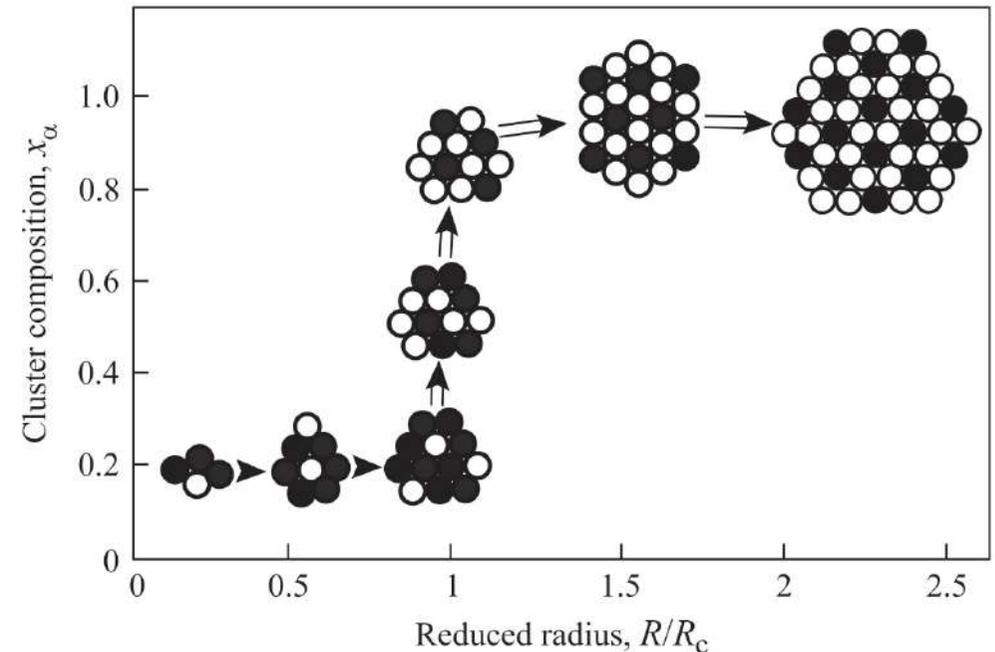
Approche généralisée de Gibbs (GGA)

Que montre cette théorie ?

CNT



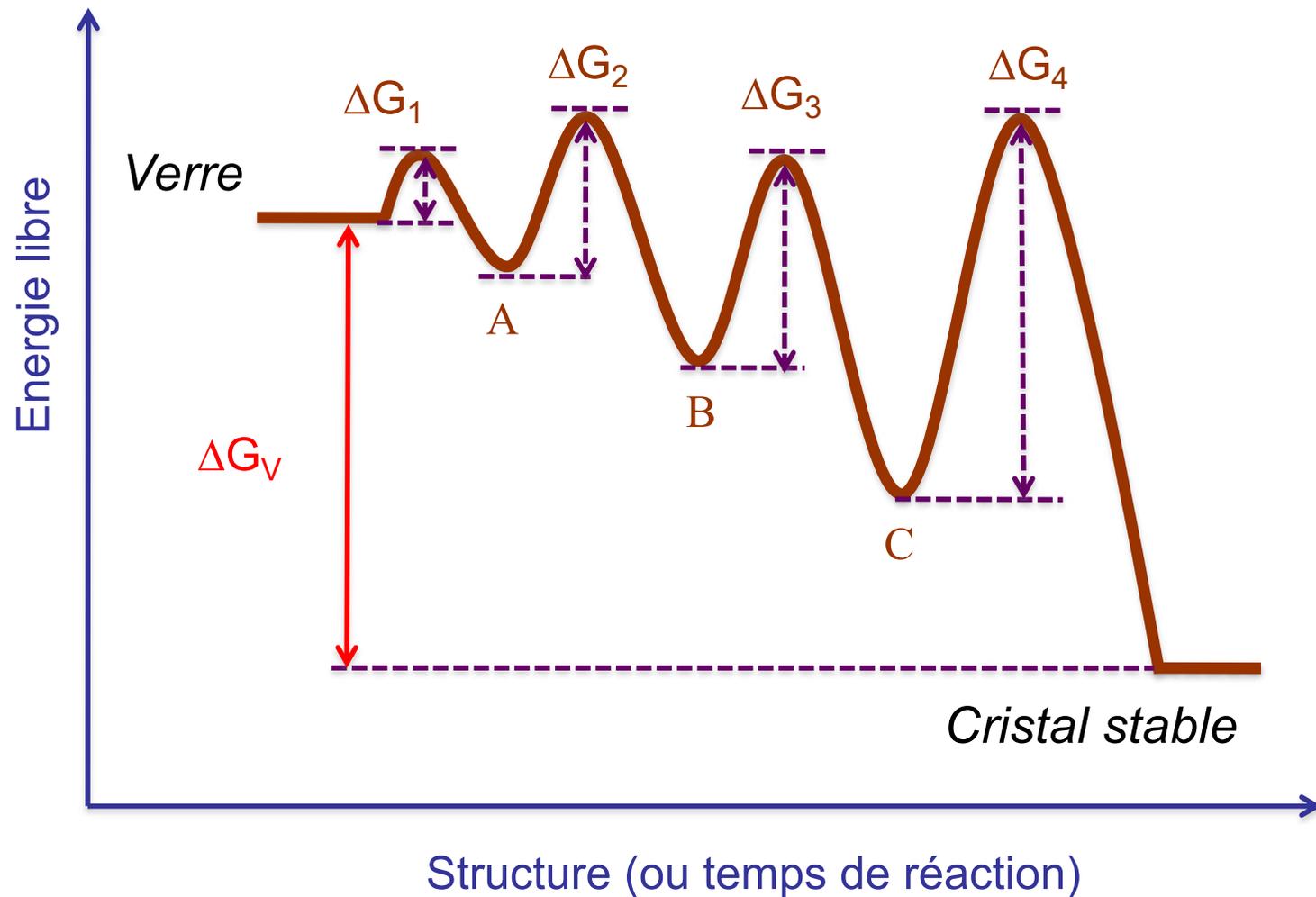
GGA



taille du germe évolue
continument en conservant
essentiellement la composition et
la structure de la phase
macroscopique finale

Accord avec la loi d'Ostwald

Vérification expérimentale de la règle d'Ostwald

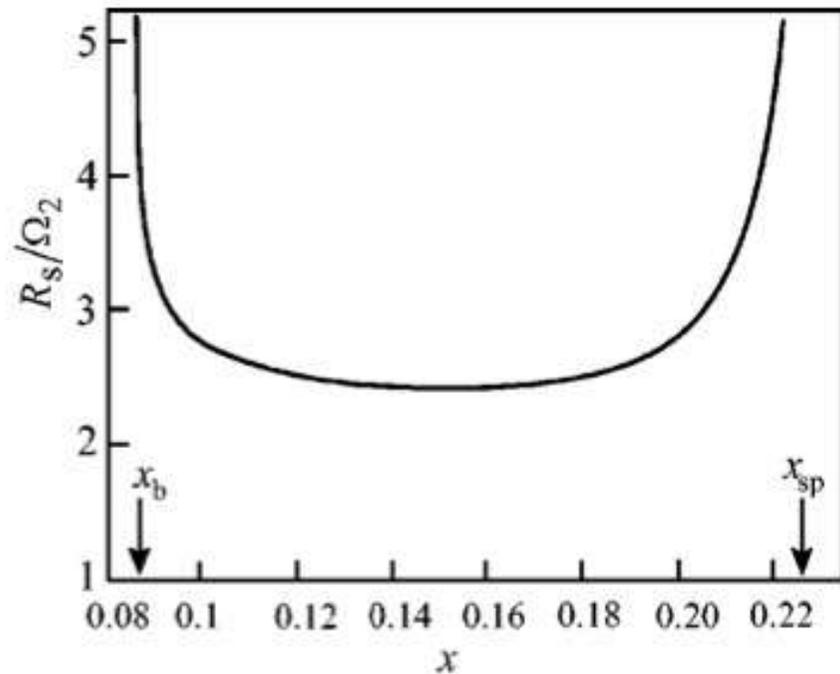


⇒ accord avec règle d'Ostwald

⇒ accord avec la GGA

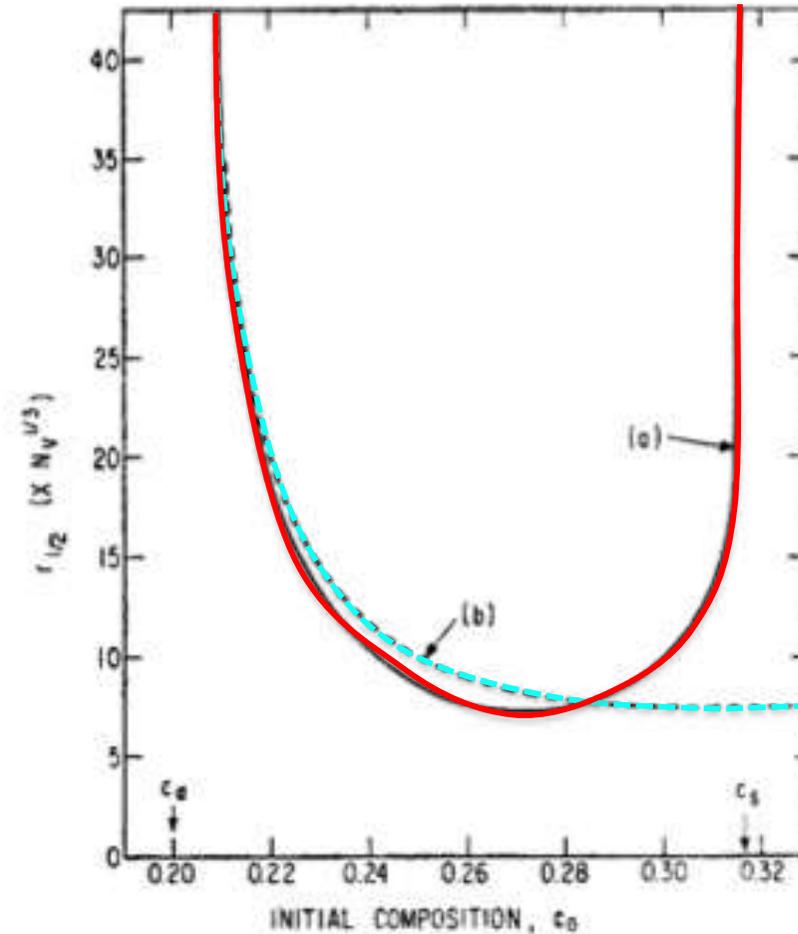
Approche généralisée de Gibbs (GGA)

Que montre cette théorie ?



même évolution du rayon critique que pour Cahn-Hillard

Prise en compte de la spinodale



Approche généralisée de Gibbs (GGA)

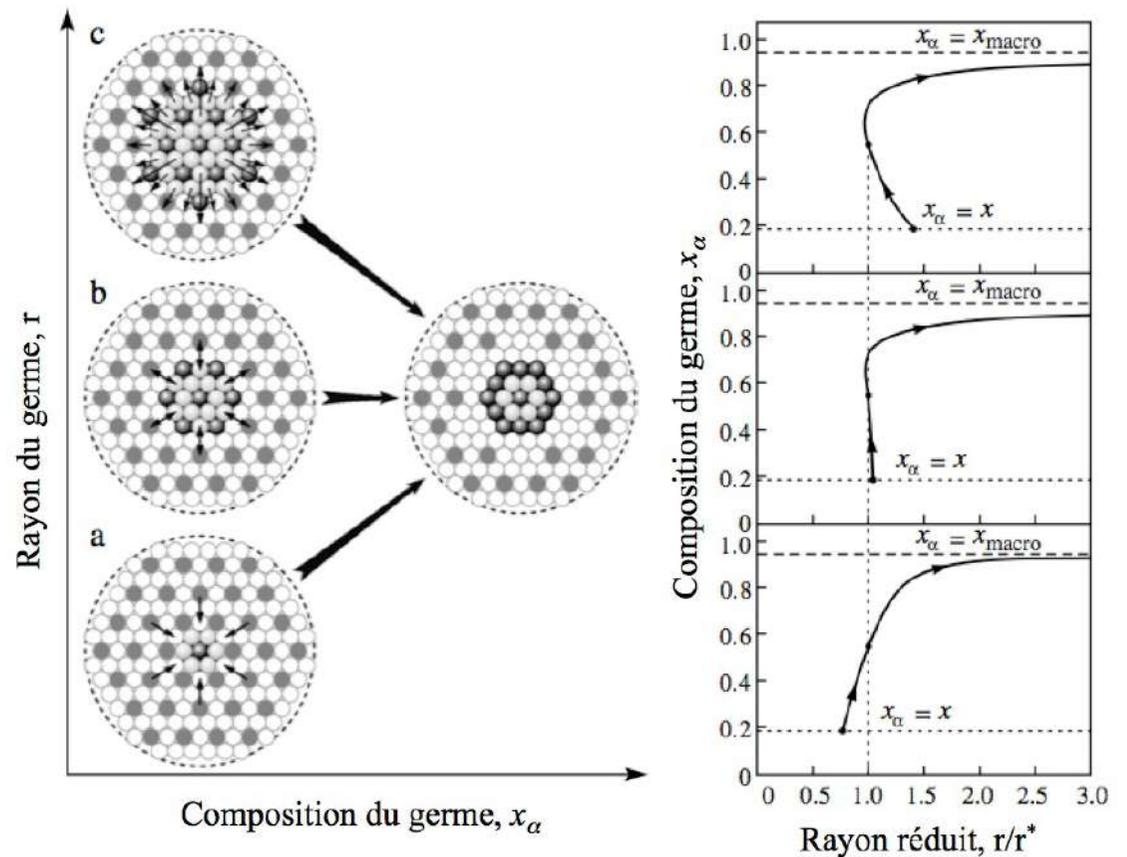
Que montre cette théorie ?

chemin préférentiel d'évolution
du germe vers la nouvelle
phase macroscopique dépend
des coefficients de diffusion
des différents composants

⇒ résout une limite de la CNT :
hypothèse cinétique

Nécessité de connaître les
coefficients de diffusion
atomique

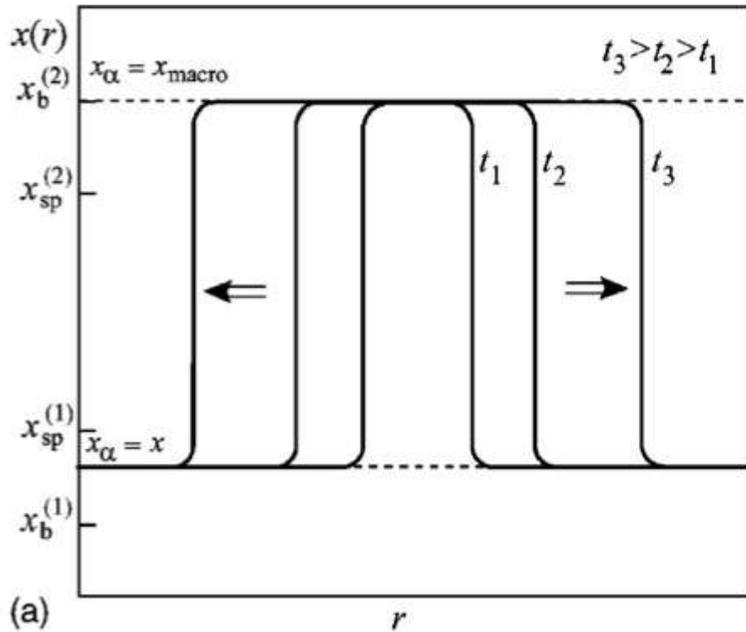
GGA



$$D_2 \ll D_1, D_2 \cong D_1, D_2 \gg D_1$$

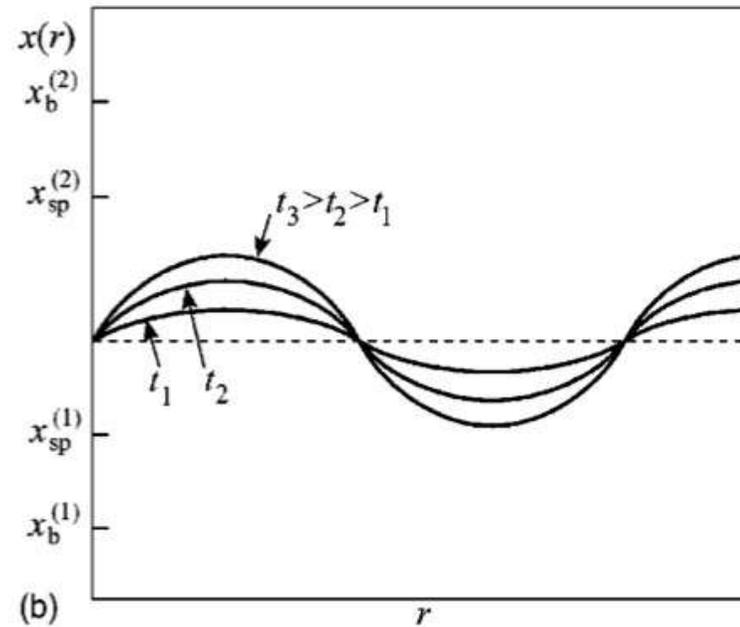
Approche généralisée de Gibbs (GGA)

Que montre cette théorie ?



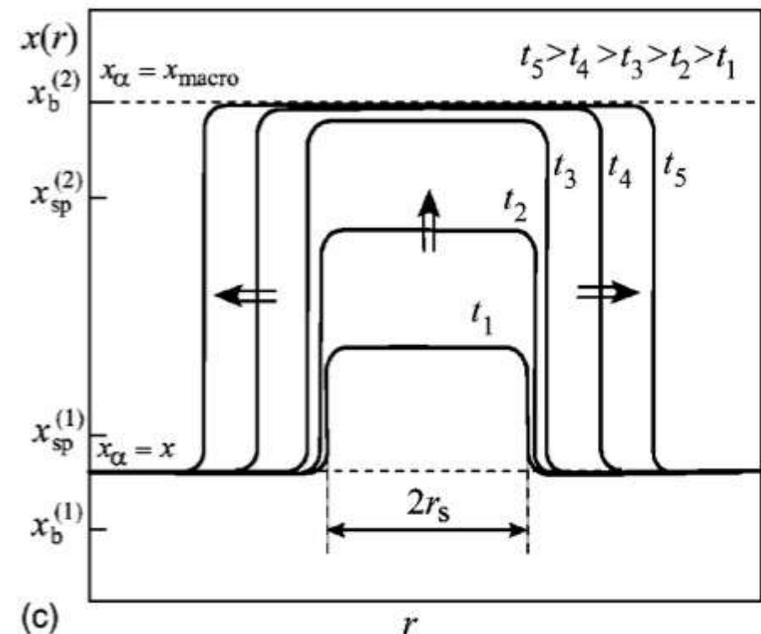
Nucléation croissance

De nature très proche de la décomposition spinodale : amplification de fluctuation de densité



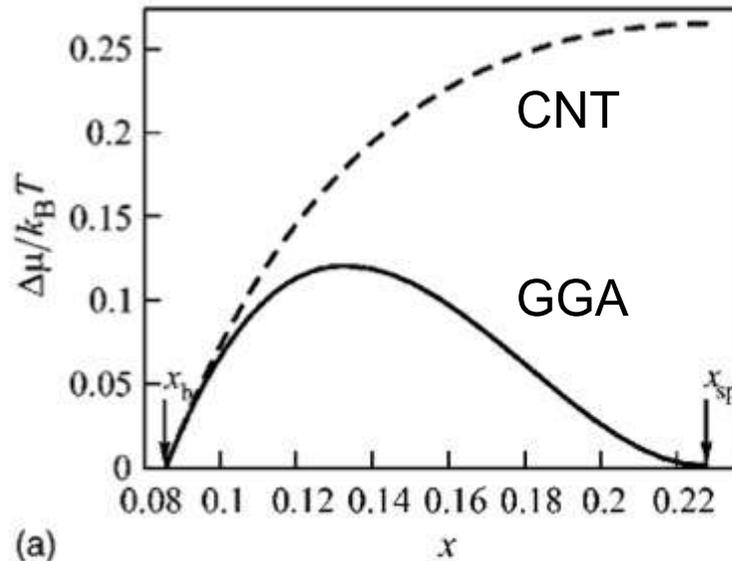
Décomposition spinodale

GGA

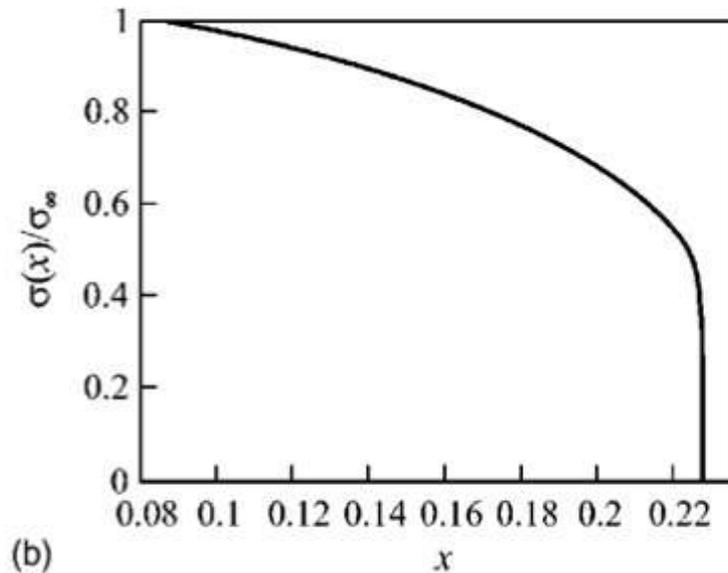


Approche généralisée de Gibbs (GGA)

Que montre cette théorie ?



Force motrice thermodynamique



Tension de surface

Approche généralisée de Gibbs (GGA)

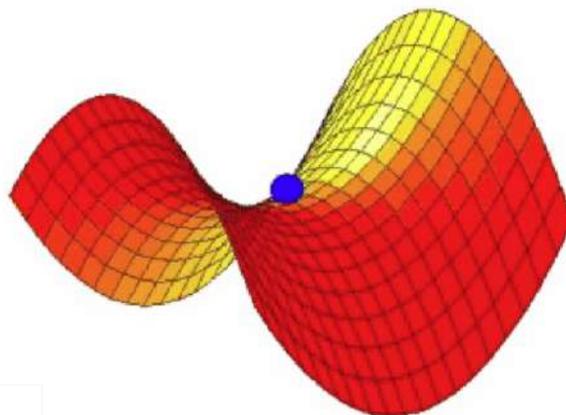
Que montre cette théorie ?

même expression de W^* entre
CNT et GGA

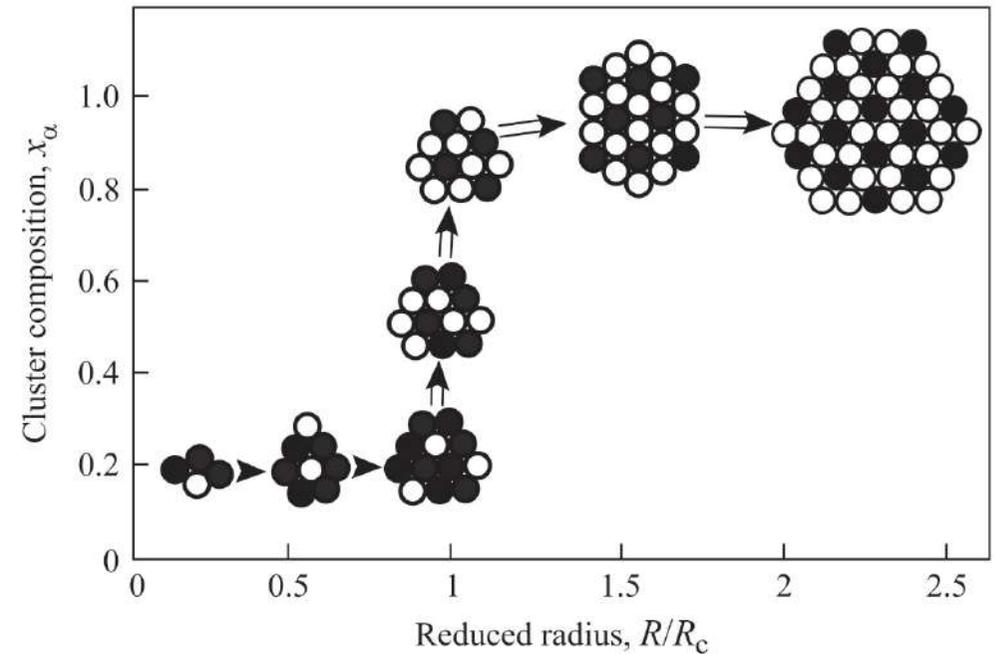
Mais γ varie avec l'évolution
possible des paramètres d'état
des germes critiques

⇒ W^* plus faible que pour la
CNT

⇒ taux de nucléation I_{st} plus
faibles

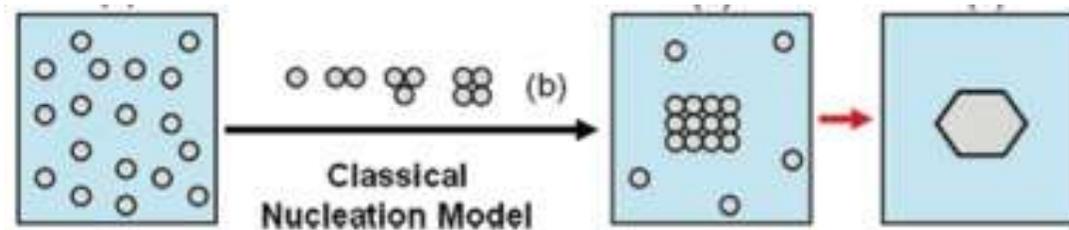


GGA



Et avant le germe ?

- CNT un seul paramètre d'ordre : les atomes vont se regrouper ensemble dans un arrangement régulier



- ... mais dans une transition liquide-solide, il faut considérer à la fois des **fluctuations de densité et de structure**
⇒ 2 paramètres d'ordre !

Si plusieurs paramètres d'ordre pris en compte, CNT ne peut identifier les différents chemins conduisant à la cristallisation quand les différents paramètres d'ordre ne varient pas ensemble

⇒ mécanismes à deux étapes

Modèle à 2-étapes : chemin vers la cristallisation

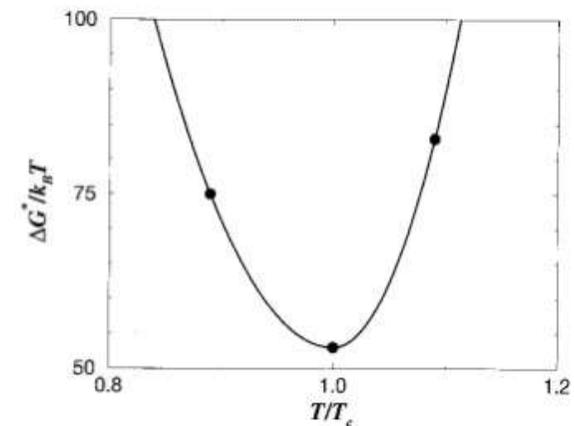
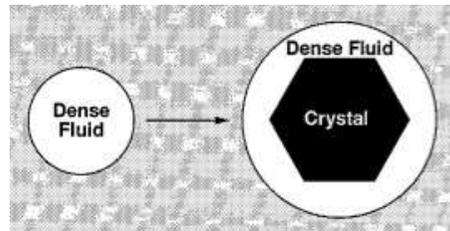
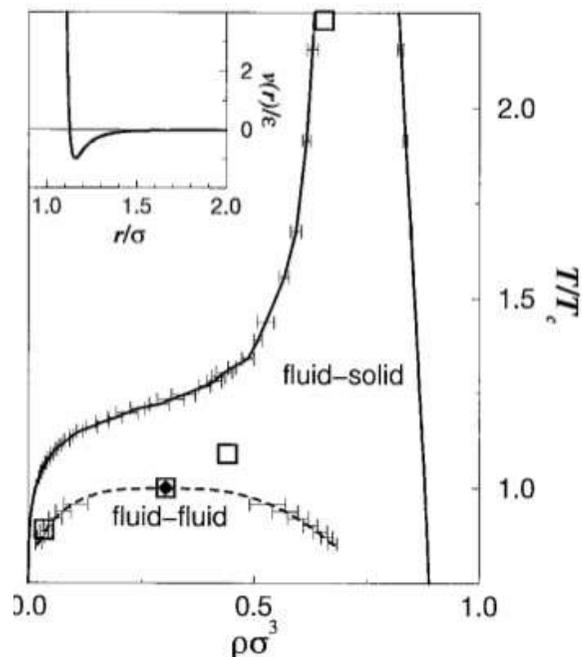
Nucléation homogène dans un système Lennard-Jones

Loin du point critique liquide-liquide ($T > T_c$ ou $T < T_c$) : fluctuations de densité et structure sont simultanées

Autour du point critique : grandes fluctuations de densité avec formation de gouttelettes de liquide très dense dans lequel des germes se forment pour une certaine taille critique

Proximité du point critique décroît les barrières d'énergie libre pour la cristallisation et augmente le taux de nucléation

Présence d'une phase intermédiaire (liquide très dense) : nombreuses confirmations pour les protéines et colloïdes



*ten Wolde & Frenkel, Science
277(1997)1975*

Modèle de nucléation à 2-étapes

Conséquence : nucléation est un processus avec au moins 2 barrières thermodynamiques

⇒ La première barrière est nécessaire pour la formation d'un cluster et la deuxième barrière nécessaire pour la transformation de ce cluster en germe cristallin

⇒ Faible énergie d'activation pour chaque étape : mécanisme supposé plus rapide qu'un mécanisme à 1 étape de grandes barrières d'activation

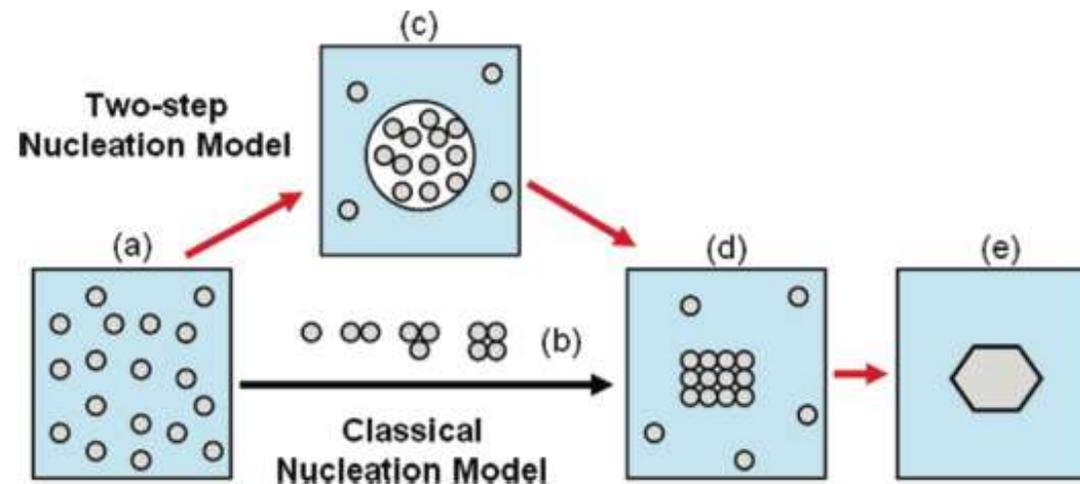
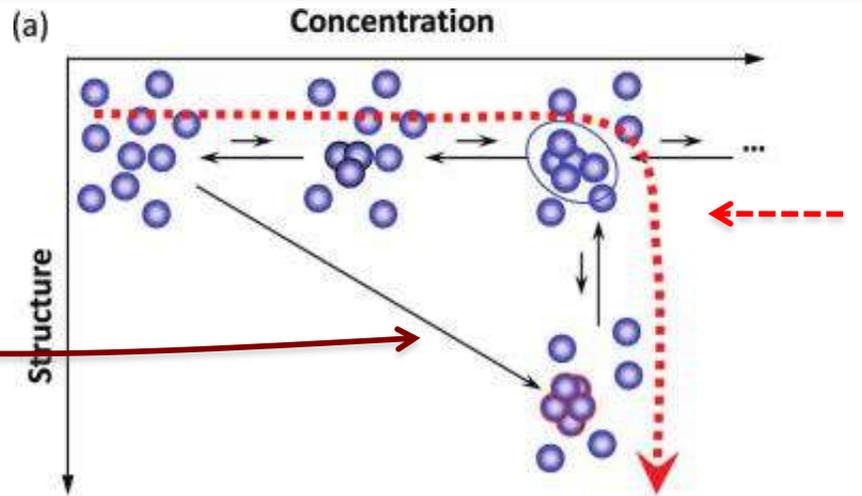


FIGURE 2. Alternative pathways leading from solution to solid crystal: (a) supersaturated solution; (b) ordered subcritical cluster of solute molecules, proposed by classical nucleation theory; (c) liquid-like cluster of solute molecules, dense precursor proposed by two-step nucleation theory; (d) ordered crystalline nuclei; (e) solid crystal.

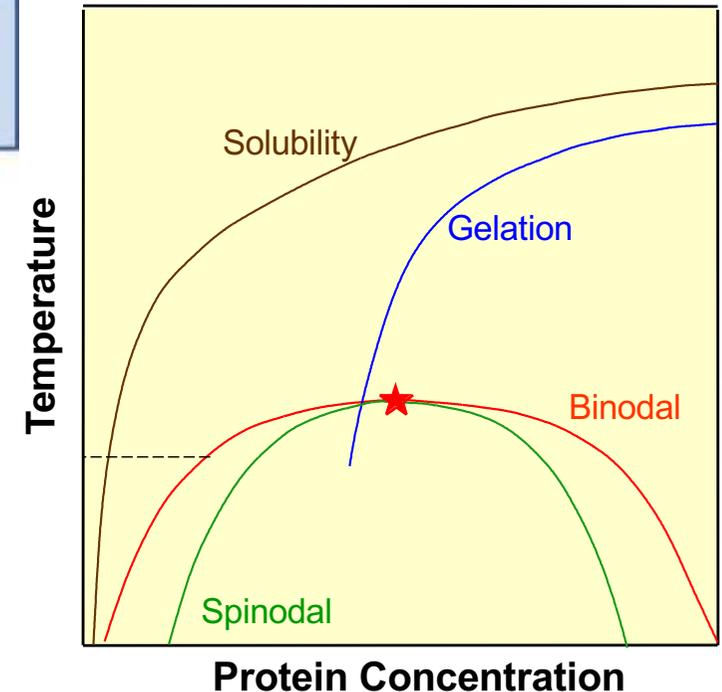
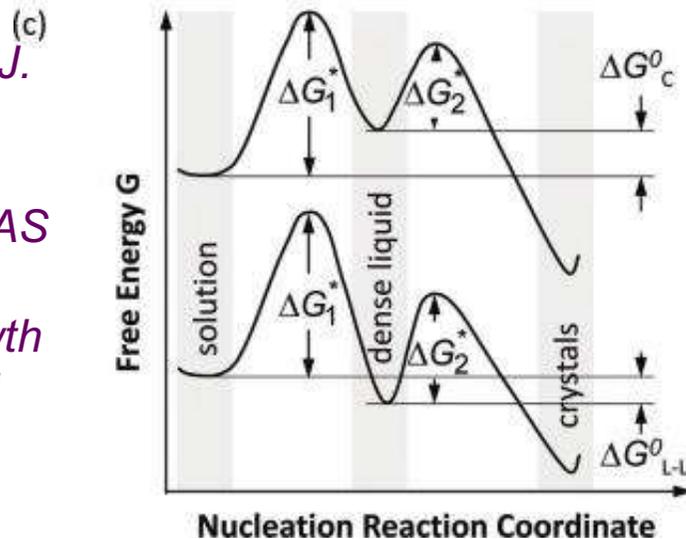
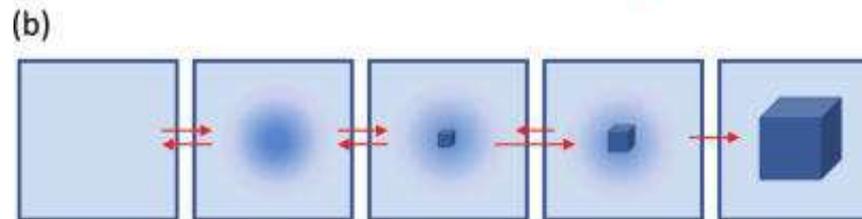
Modèle de nucléation à 2-étapes

CNT : nucléation directe



Mécanisme 2 étapes suggéré pour les points critiques de séparation de phase liquide-liquide pour les protéines

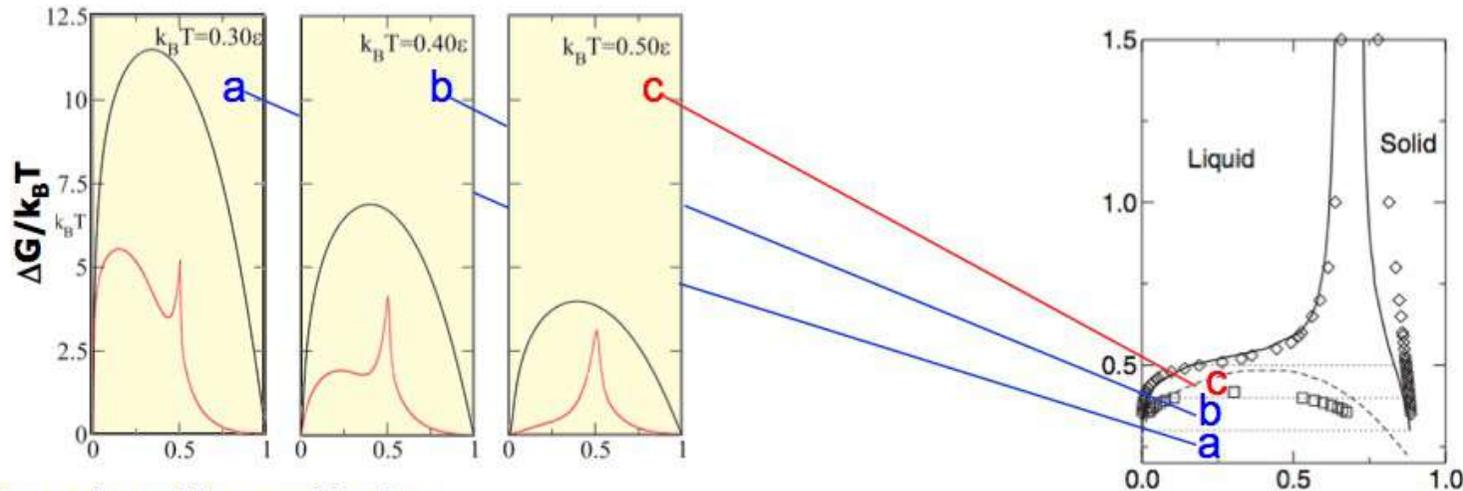
En fait, observé partout dans le diagramme de phase



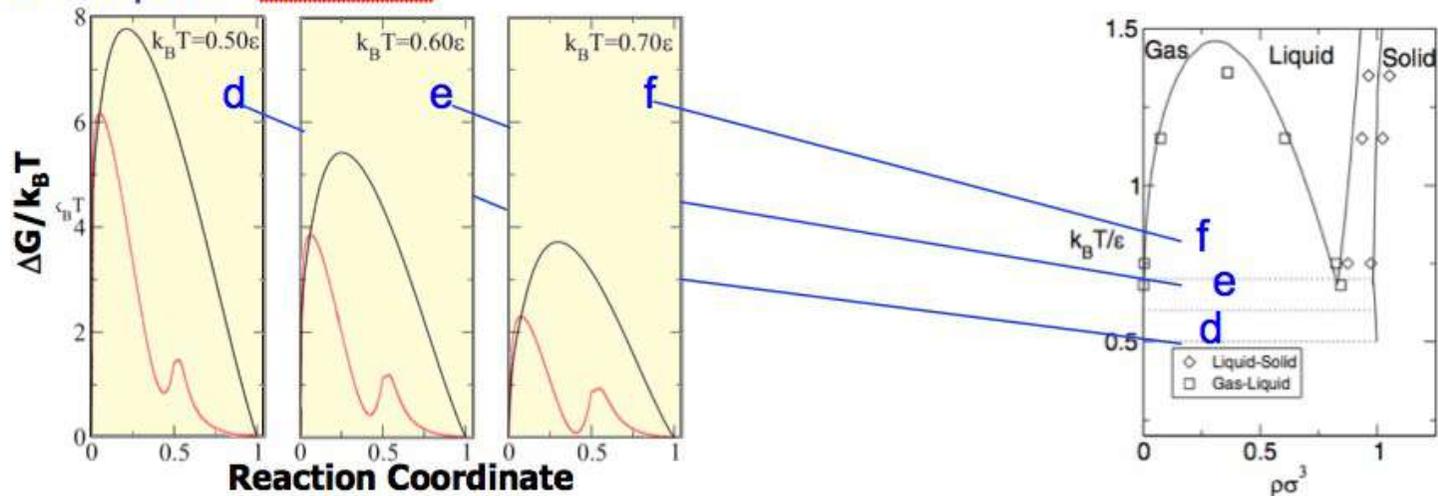
Talanquer & Oxtoby, *J. Chem. Phys.* 109(1998)223
 Galkin & Vekilov, *PNAS* 97(2000)6277
 Vekilov, *Crystal Growth & Design* 4(2004)671

Vérification théorique du modèle à 2-étapes

• Pour des molécules de protéines

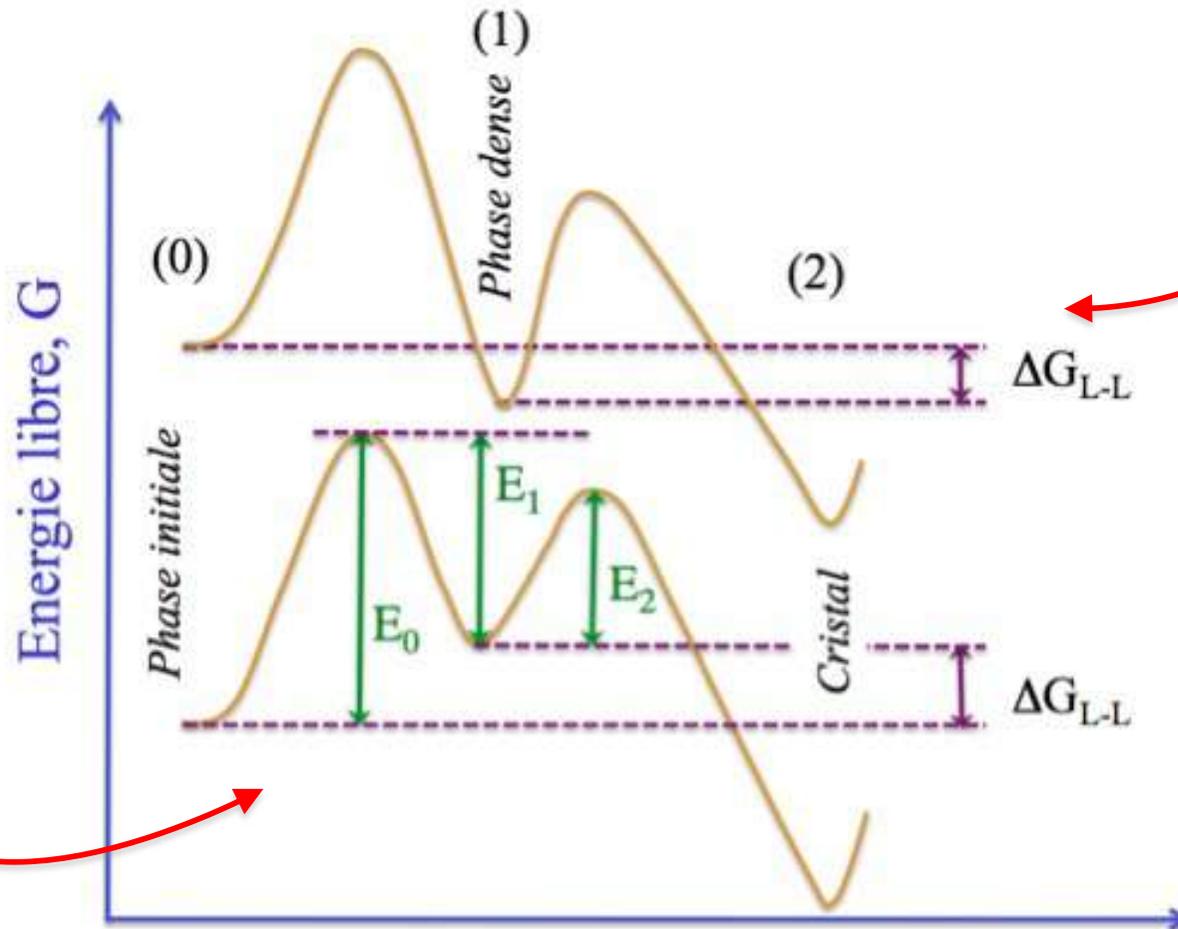


• Pour de petites molécules



- ⇒ Avantage intrinsèque : barrières à 2 étapes toujours plus faible que barrière directe
- ⇒ accord avec règle d'Ostwald

- $T >$ ligne de coexistence L-L : fluctuations de densité ont des durées de vies très brèves et disparaissent
- Ligne de coexistence L-L $< T <$ spinodal L-L : fluctuations de densité atteignant la taille et l'amplitude critique peuvent former des nucléi
- $T <$ spinodal L-L : toutes les fluctuations de densité forment une nouvelle phase



Modèle à 2-étapes : chemin vers la cristallisation

- Fluctuations de densité métastable est une étape intermédiaire avant une fluctuation de structure = Organisation cristalline précédée d'une aggrégation désordonnée
- Fluctuations de densité n'ont pas besoin d'être grande ou de grande durée de vie
- Fluctuations de densité de grandes tailles et amplitudes peuvent passer moins de temps dans la région de paramètre optimale (fluctuations de structure au dessus de la séparation L-L)
- Pour former des germes, les fluctuations de structure n'ont pas besoin de (1) durée de vie longue comme ceux existant sous la ligne de séparation L-L, (2) fluctuations de densité de grande amplitude comme celles dans la région spinodale
- Observation expérimentale : la structuration de la fluctuation de densité est le paramètre limitant (Taux de nucléation contrôlé par la structuration de gouttelettes denses)

Concepts formalisés en équations (et paramètres) :

Pan et al., J. Chem. Phys. 122(2005)174905

⇒ Nécessité de mieux comprendre les **structures mésoscopiques dans les verres**

Que nous apportent les expériences ?

- Above mentioned difficulties are partly due to the **absence of direct experimental data** about the properties of the critical nuclei in inorganic glass-forming melts. The absence of such data is understandable because, at high undercoolings required to enter the range of measurable nucleation rates, **the size of the critical nuclei is only a few nanometers**. The small sizes of these nuclei hinder the application of direct experimental methods to specify their thermodynamic properties, which are required to estimate W^* .

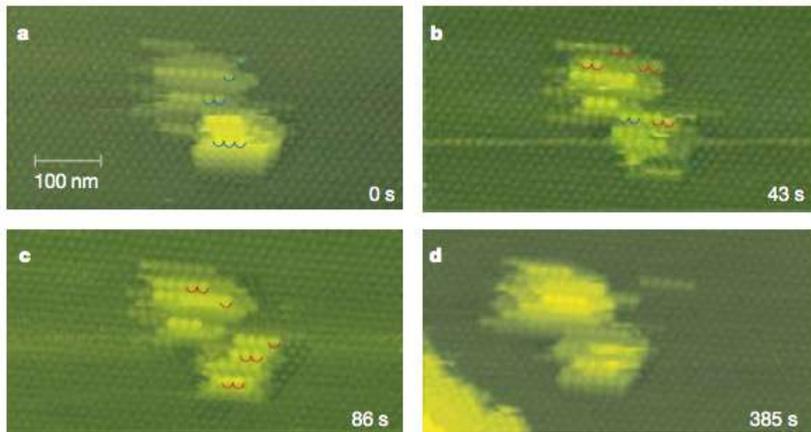
Fokin et al., JNCS 351(2005)1491

⇒ Difficulté d'observer les premiers germes critiques

Observations des germes : protéines

Observation directe de germes critiques durant la cristallisation de l'apoferritine
AFM

Temps lents à cause des grandes tailles de protéines
Mouvement des molécules de protéines sont lents



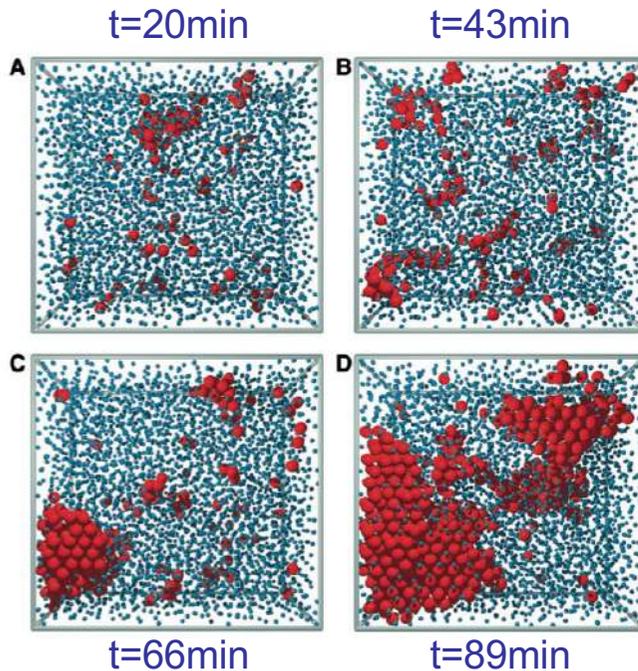
Molécules s'associent et se dissocient
⇒ il s'agit bien de germes critiques

- ⇒ Germes critiques sont plans plutôt que sphériques
Anisotropie des molécules peut jouer un rôle dans la cristallisation
- ⇒ En fait observation pas complètement directe car visualisation après déposition

Yau & Vekilov, Nature 406(2000)494

Observations des germes : colloïdes

Germes critiques observés en 3 dimensions par microscopie confocale à balayage laser



Cristallisations de suspensions colloïdales concentrées

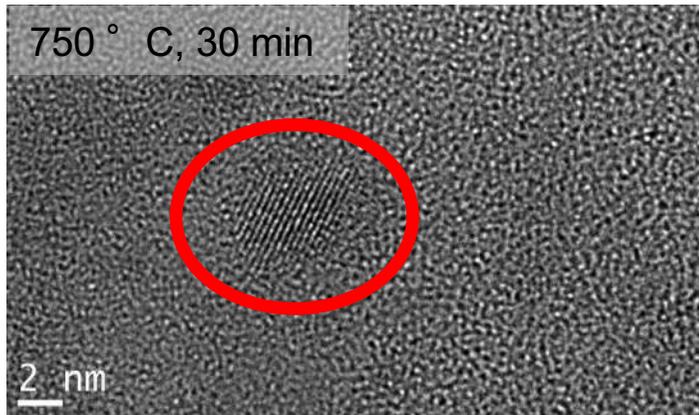
- ⇒ Fluctuations structurales aléatoires, germes sous-critiques de particules similaires au cristaux
- ⇒ Taille des germes critiques (60-160 particules)
- ⇒ Germes non sphériques
- ⇒ Energie de surface est faibles (comparées à certaines simulations) due à l'interface rugueuse

Volume de $58 \times 55 \times 20 \mu\text{m}$

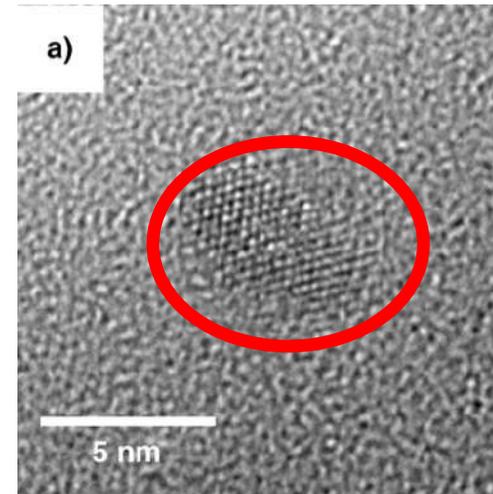
Gasser et al., Science 292(2001)258

Observations des premiers cristaux dans les verres

Microscopie électronique par transmission haute résolution



- LAS-Ti-Zr
- Microscope: FEI TITAN 80-300, accelerating voltage: 80 kV
- Experiment: Dr. Joerg Jinschek, CEN-DTU, Denmark



JEOL 2010F IMPMC

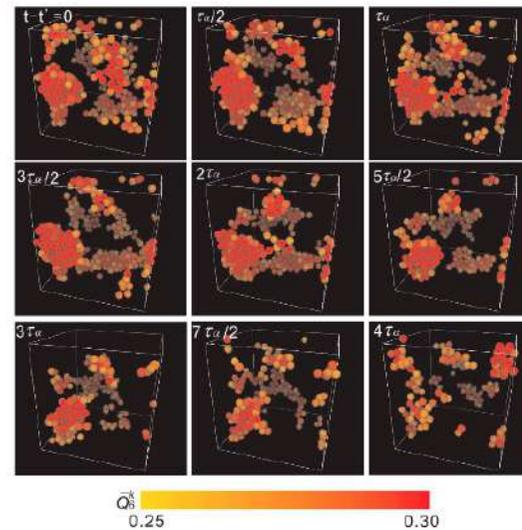
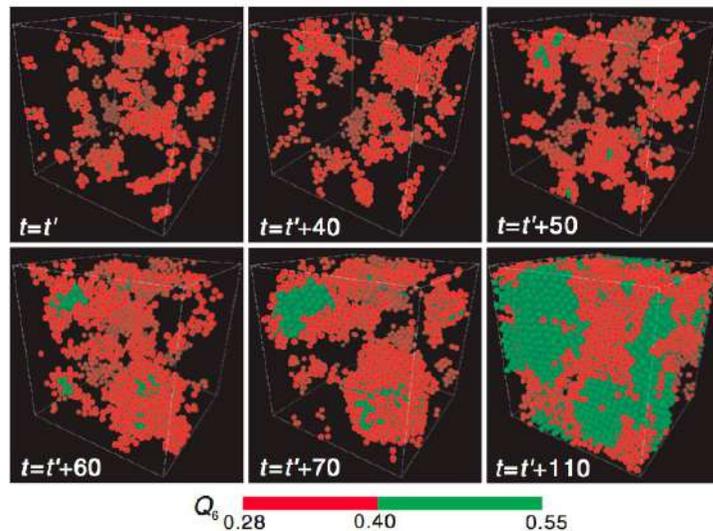
- MAS-Zr4% à 930° C
- Dargaud et al., JNCS 356(2010)2928*

Germe critique ?

Ordre dans le liquide surfondu

Simulations de liquides colloïdaux surfondus

Ordre caché dans le liquide surfondu \Leftrightarrow le liquide surfondu n'est pas homogène
"medium-range crystalline order" (MRCO)



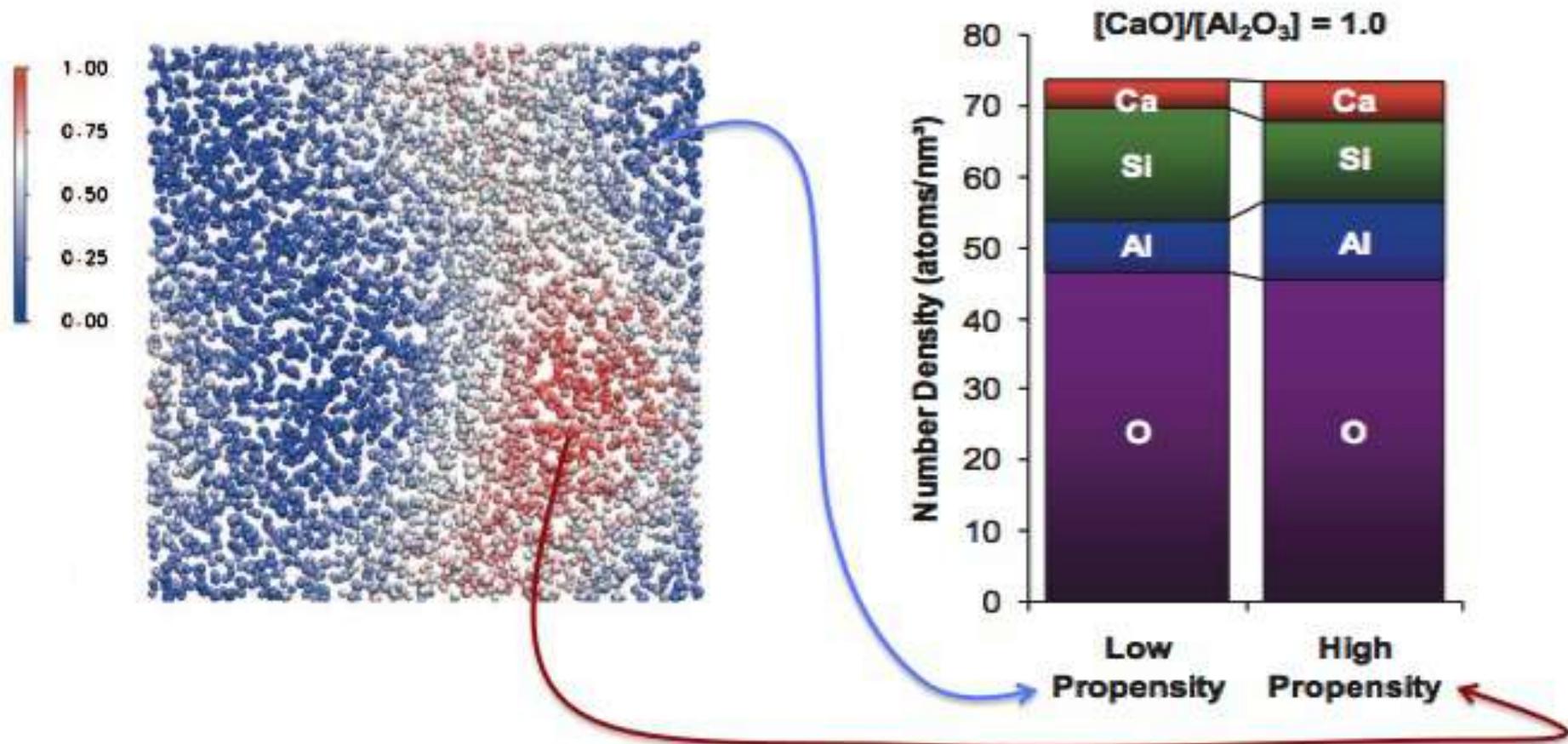
MRCO ont une durée de vie finie \neq nuclei cristallin

\Leftrightarrow Premiers cristaux n'ont pas la symétrie du cristal le plus stable

\Leftrightarrow Organisation correspond à des fluctuations spontanées temporaires intrinsèques au liquide surfondu

Hétérogénéités structurales/compositionnelles et hétérogénéités dynamiques

Hétérogénéités dynamiques associées à des fluctuations de concentration



⇒ Régions très rapides associées à la présence de Al et Ca et aux régions les plus denses

Vargheese et al., J. Chem. Phys. 132(2010)194501

Inhomogénéités dans les verres

Diffusion aux petits angles (SAXS, SANS)

Porai-Koshits, JNCS 49(1982)143

⇒ Fluctuations de densité thermiques
système à 1 composant ou sans modificateurs

⇒ Fluctuations de concentration thermiques
Verres multicomposants

Par ex :

Taille des région d'inhomogénéités

Borate alcalins **1.0-1.5 nm**

Borosilicate et borogermanate **1-1.2 nm**

Silicate alcalins **2-3 nm**

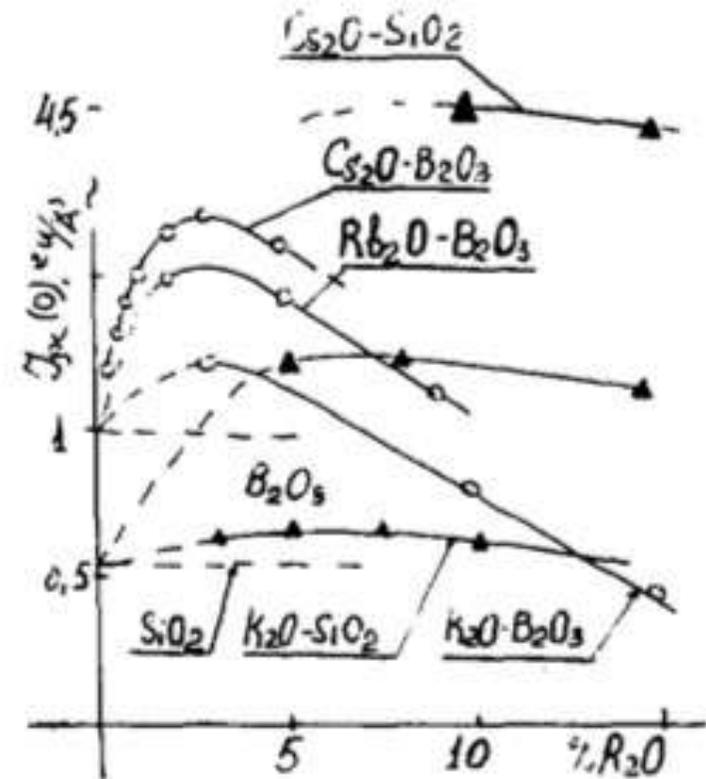
⇒ Fluctuations supercritiques

Par ex :

Taille des région d'inhomogénéités

Borosilicates de Na **30-40 nm**

Aluminoborate de Pb **3-10 nm**

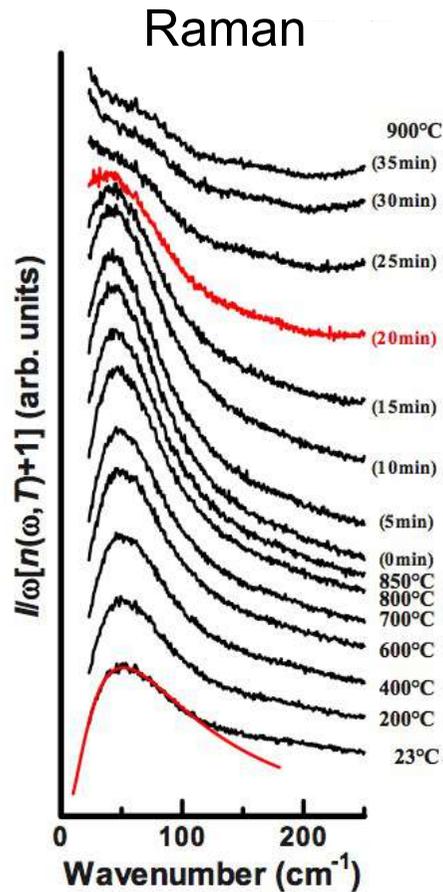


Nature de ces inhomogénéités ?

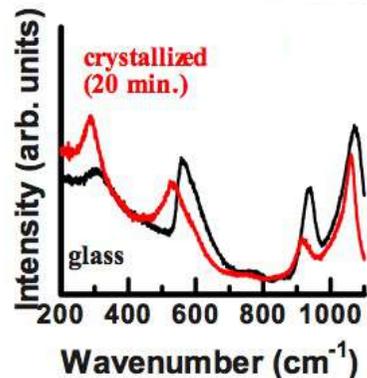
Séparation amorphe-amorphe ?

Nanocristaux ? Fluctuations dans le verre ?

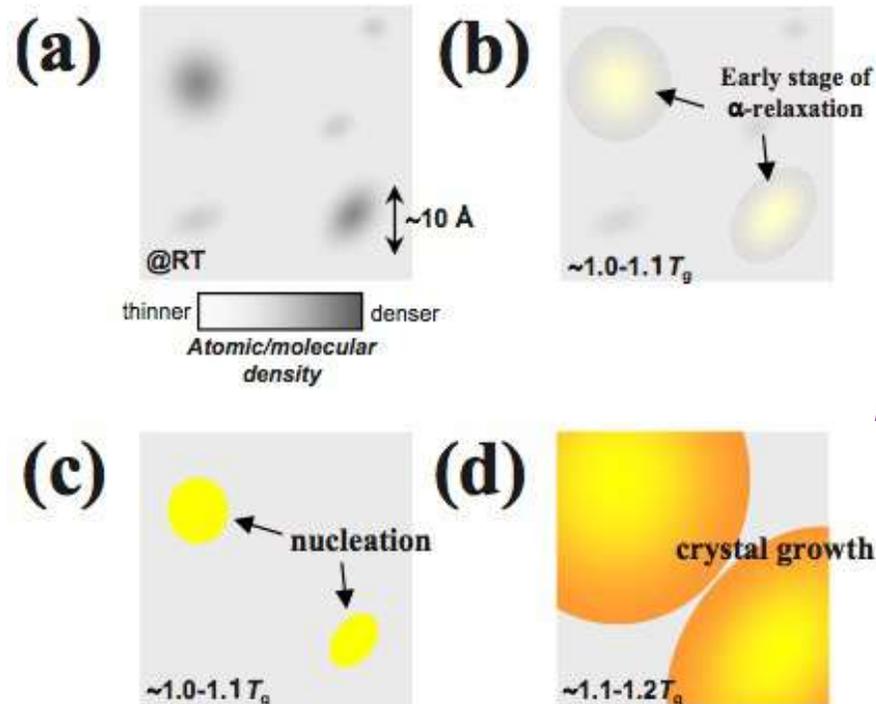
Cristallisation et hétérogénéités nanométriques



- Nucléation résulte de fluctuation de densité locale activée thermiquement
- Rayon de corrélation déterminé à partir du pic Boson $\sim 17\text{\AA}$ et rayon critique (CNT) $\sim 12\text{\AA}$
- Cristallisation déclenchée dans les régions les plus denses (ou nano-domaines cohésifs)



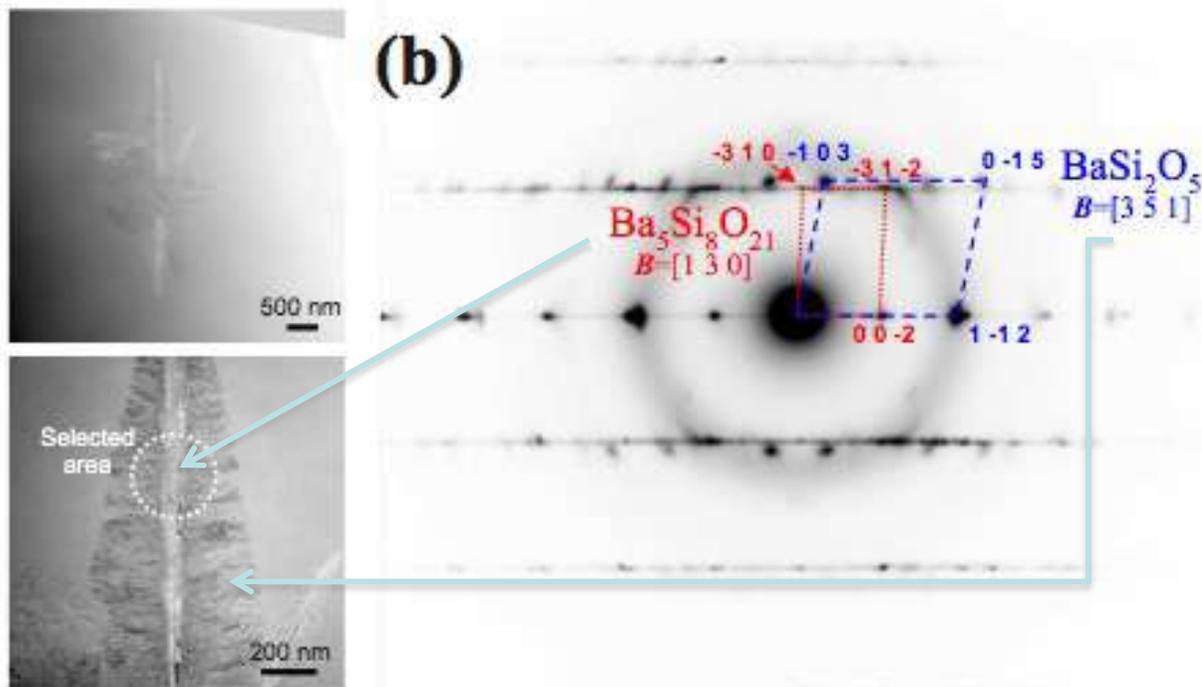
BaO-2SiO₂



*Takahashi et al.,
PRB
79(2009)214204*

Cristallisation et hétérogénéités nanométriques

- Dans $\text{BaO}-2\text{SiO}_2$, formation initiale de la phase cristalline $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ (phase riche en Ba) suggère la présence de régions enrichies en Ba
- Première phase avec espèces Q^2 et $\text{Q}^3 \Rightarrow$ présence de Q^2 favorise la nucléation
- $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ forme le tronc sur lequel se développe BaSi_2O_5



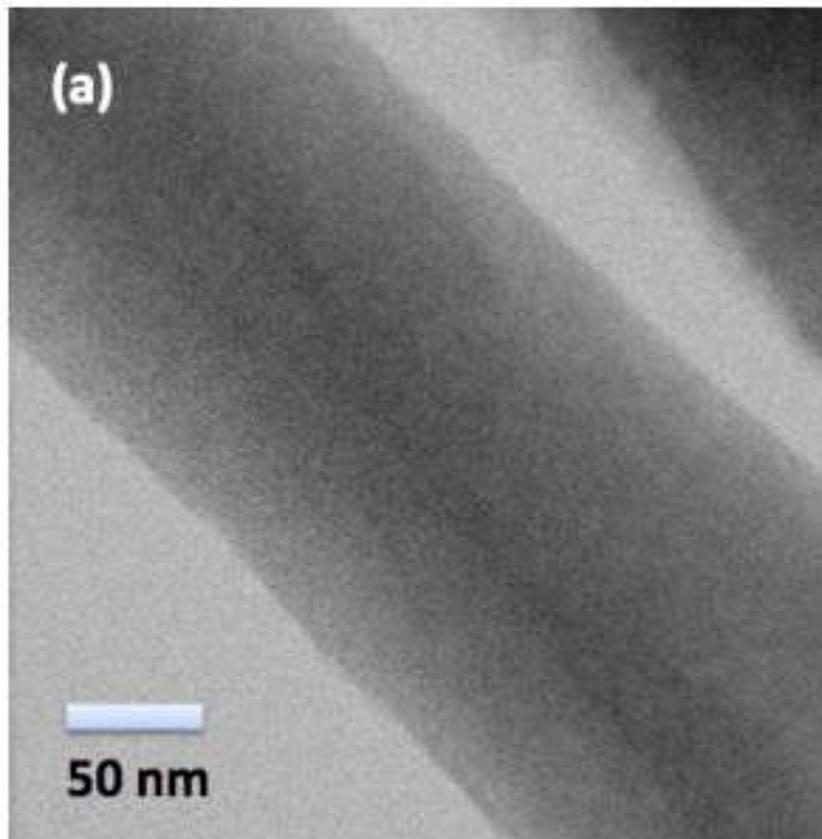
Takahashi et al., Appl. Phys. Lett. 95(2009)071904

Ordre mésoscopique dans les verres ?

Verre $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$

Pas de manifestation de séparation amorphe-amorphe

TEM \Rightarrow verre homogène



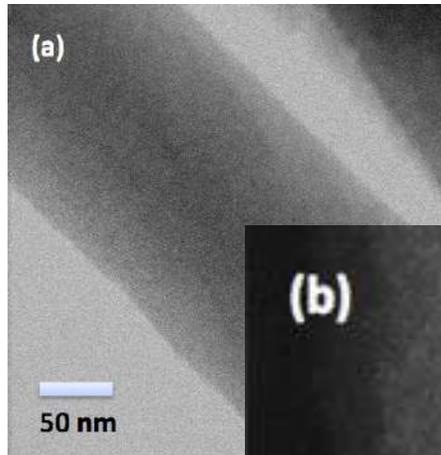
Dargaud et al., J. Appl. Phys. 99(2011)021904

Ordre mésoscopique dans les verres ?

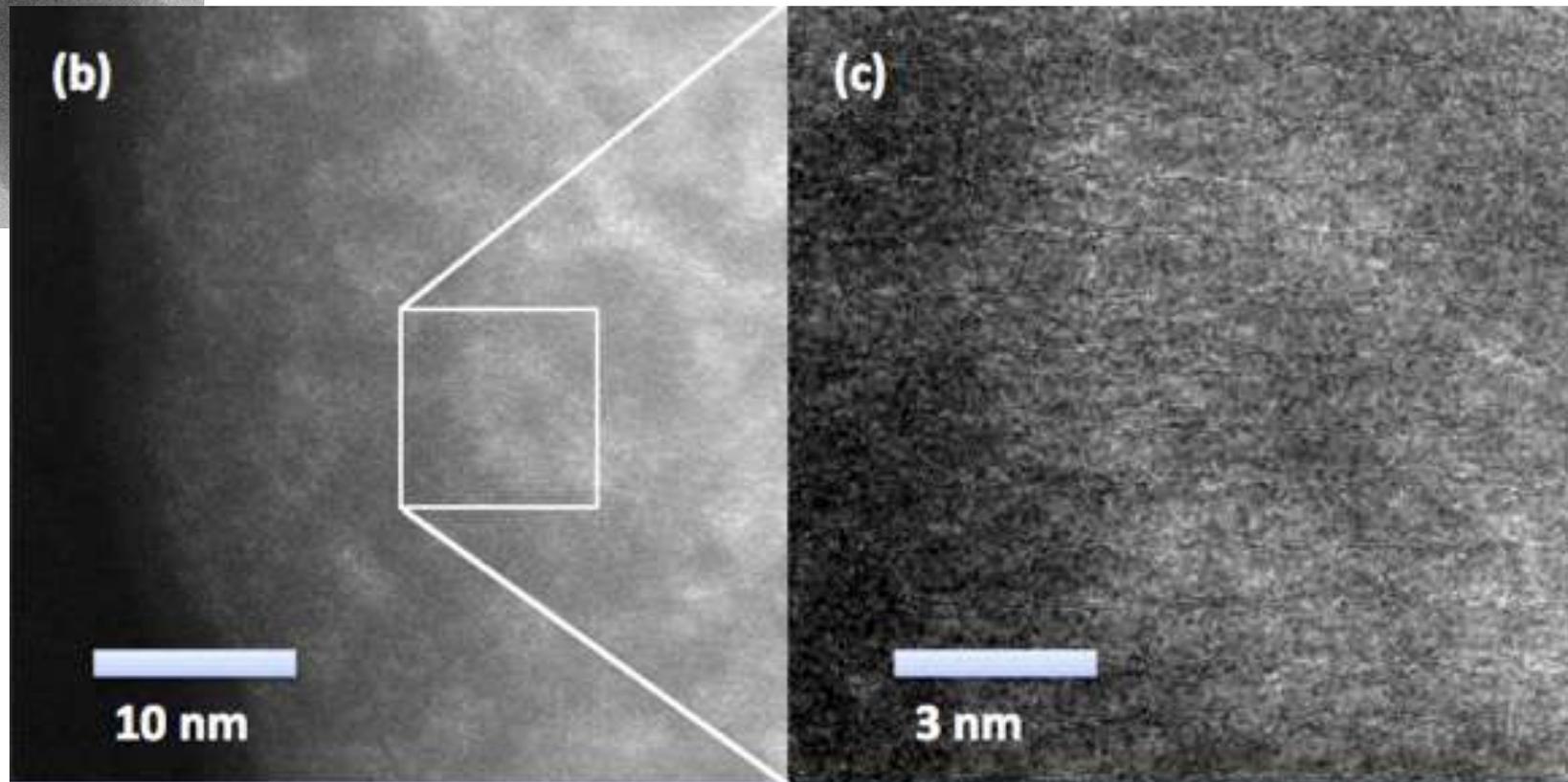
Verre $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$
TEM

LPS, Marcoussis

Gilles Patriarche JEOL 2200 – 200kV - LPN



Microscope électronique en mode **HAADF**

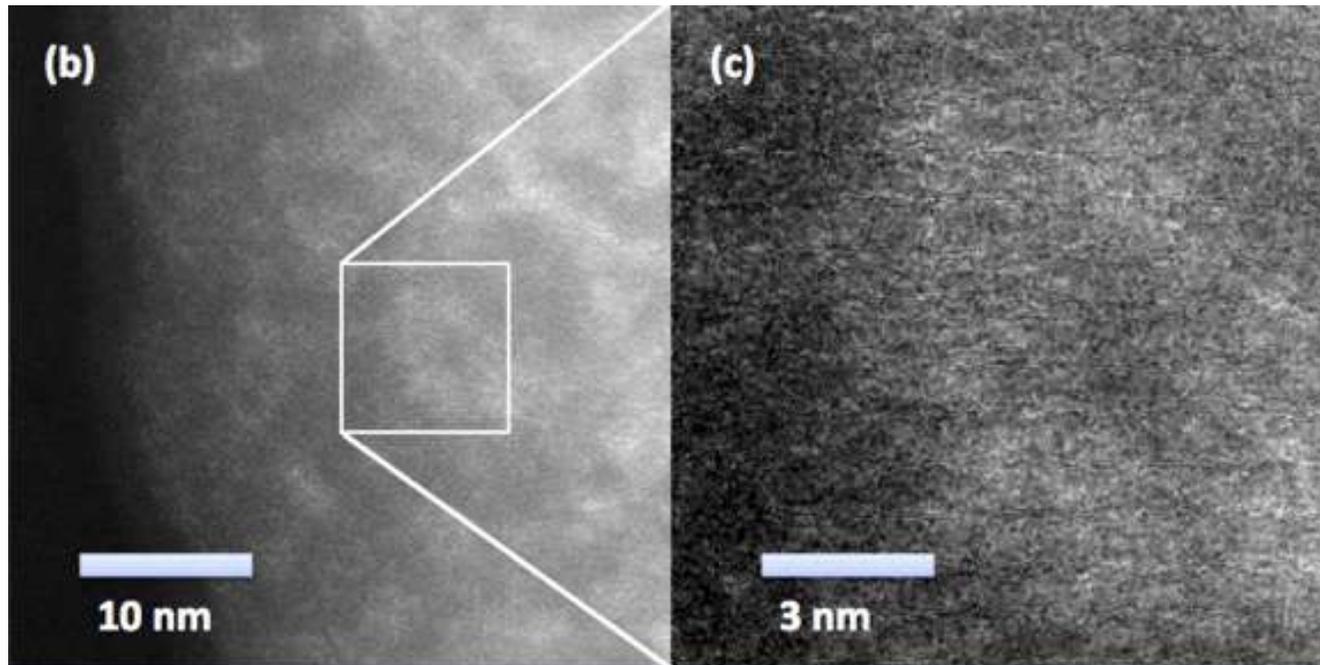


Dargaud et al., J. Appl. Phys. 99(2011)021904

Ordre mésoscopique dans les verres ?

Verre $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$

Microscopie électronique HAADF \Rightarrow résolution chimique



Zones blanches = régions enrichies en Zr
 \Rightarrow distribution non-homogène

Modèle théorique

Désordre statique \Rightarrow réduction de la hauteur de la barrière

énergétique et augmentation de la dépendance en température

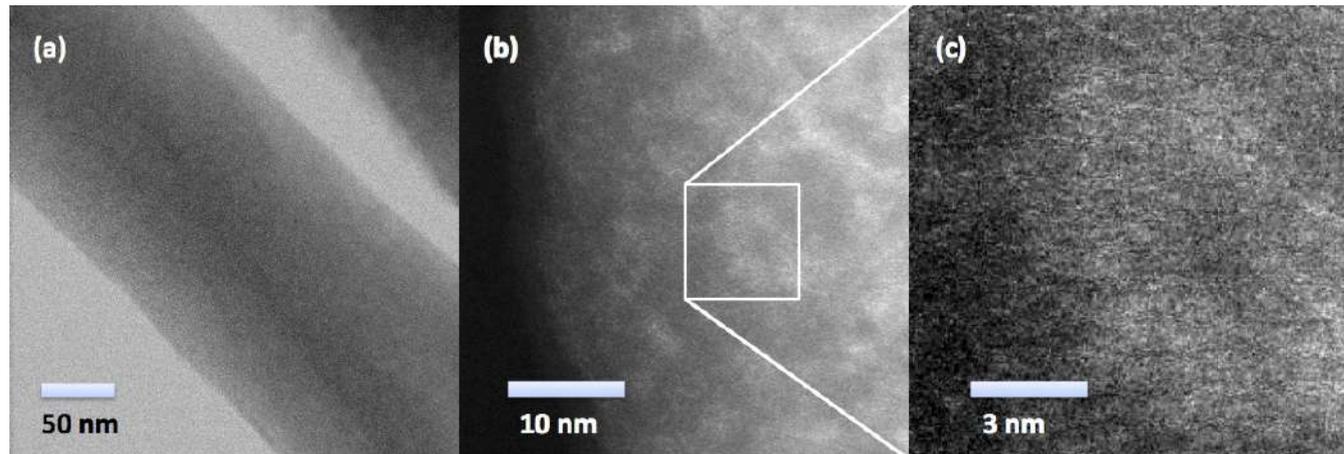
Karpov & Oxtoby, PRB 54(1996) 9734

Dargaud et al., J. Appl. Phys. 99(2011)021904

Ordre mésoscopique dans les verres ?

Verre $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$

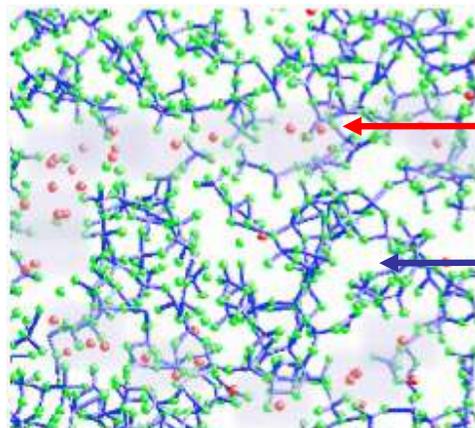
Microscopie électronique HAADF \Rightarrow résolution chimique



Zones blanches = régions enrichies en Zr

\Rightarrow distribution non-homogène

\Rightarrow à rapprocher du modèle de Greaves



Zones riches en
non-formateurs

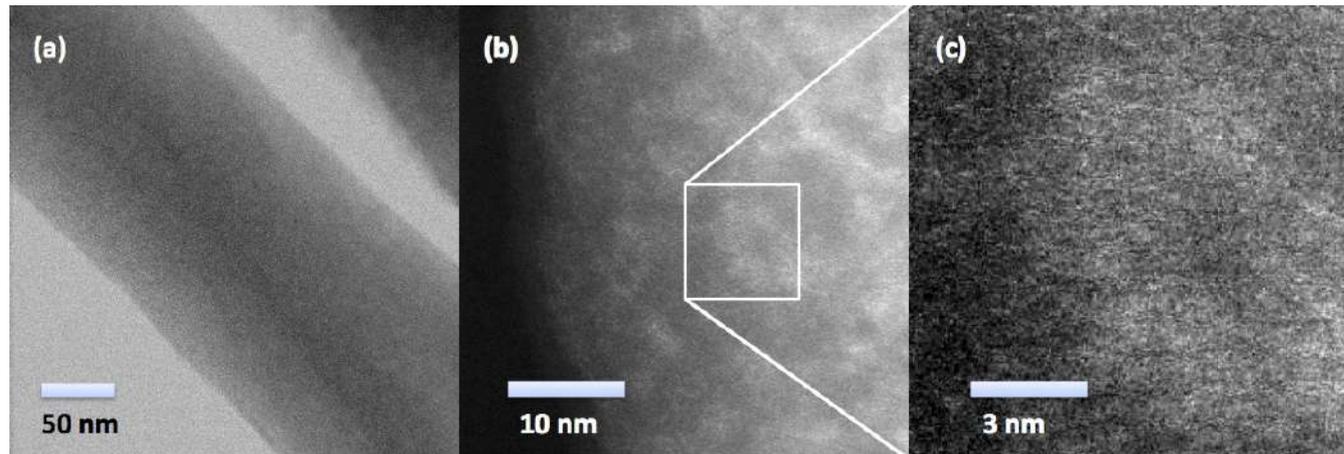
Zones riches en
formateurs

*Dargaud et al., J. Appl.
Phys. 99(2011)021904*

Ordre mésoscopique dans les verres ?

Verre $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$

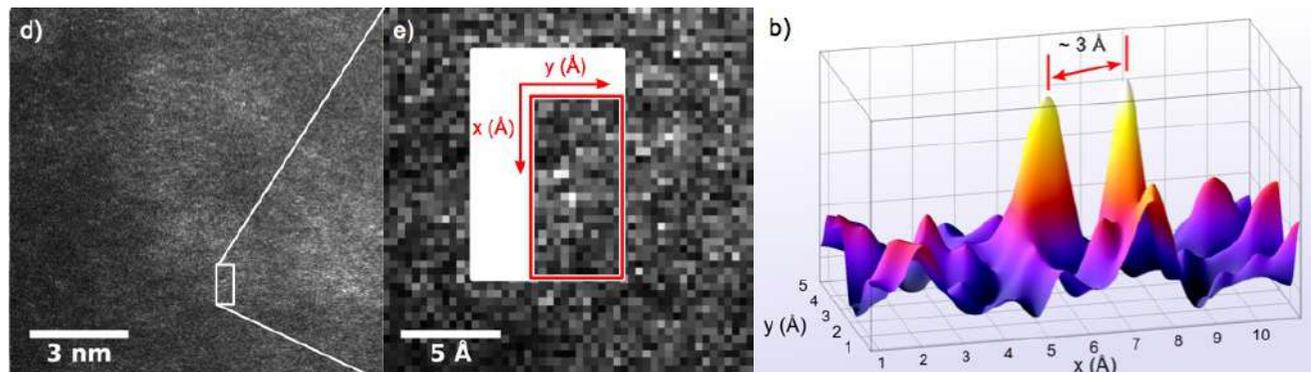
Microscopie électronique HAADF \Rightarrow résolution chimique



Zones blanches = régions enrichies en Zr

\Rightarrow distribution non-homogène

\Rightarrow proche de la résolution atomique : distance Zr-Zr compatible avec l'EXAFS !



Dargaud et al., J. Appl. Phys. 99(2011)021904

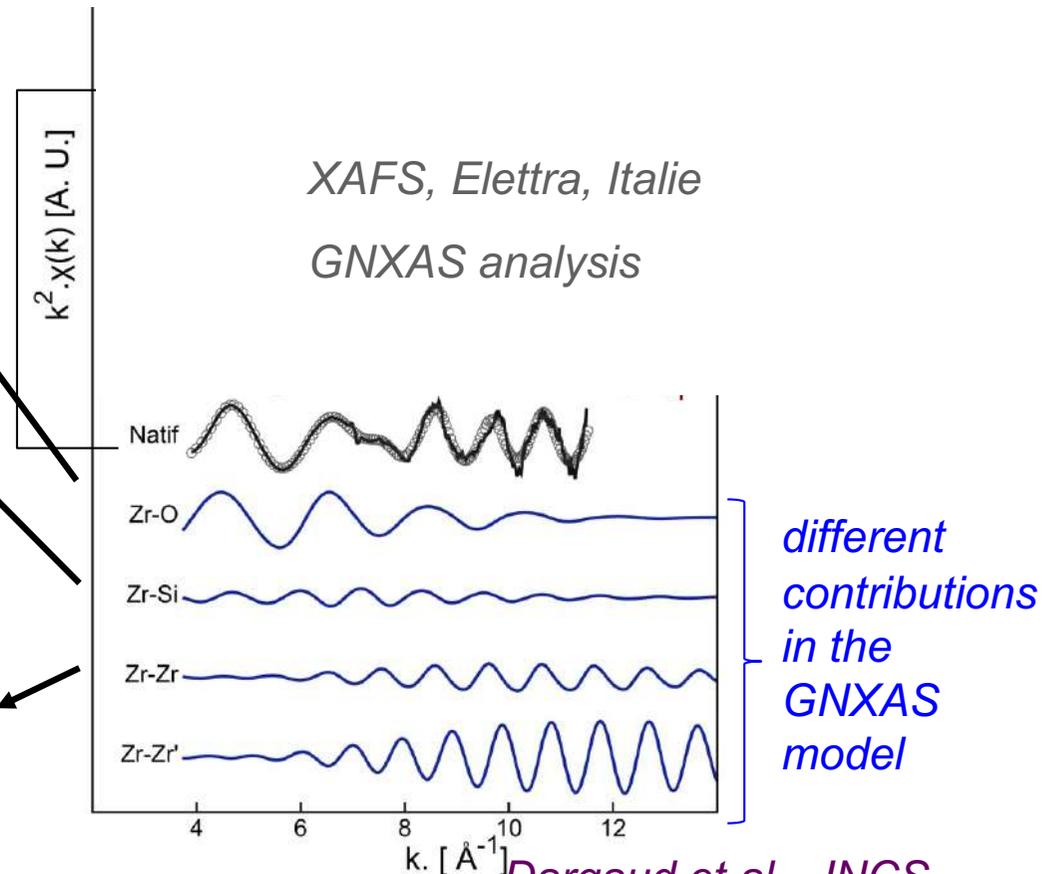
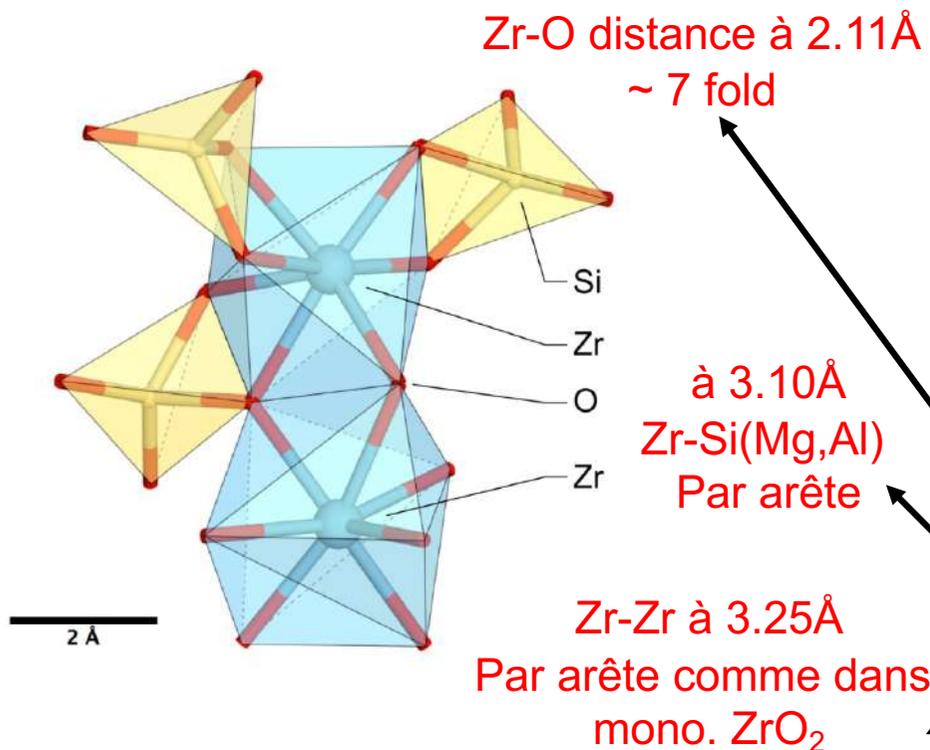
Environnement autour de Zr par EXAFS

Verre MgO-Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂
Zr seuil K EXAFS

Zr-O à 2.11Å → coordinnence ~ 7

Zr-(O)-Si à 3.10Å → relié au réseau silicaté

Zr-(O)-Zr à 3.40Å



- ⇒ Coordinnence particulière de Zr⁴⁺
- ⇒ Zr⁴⁺ pré-condensé dans le verre de départ

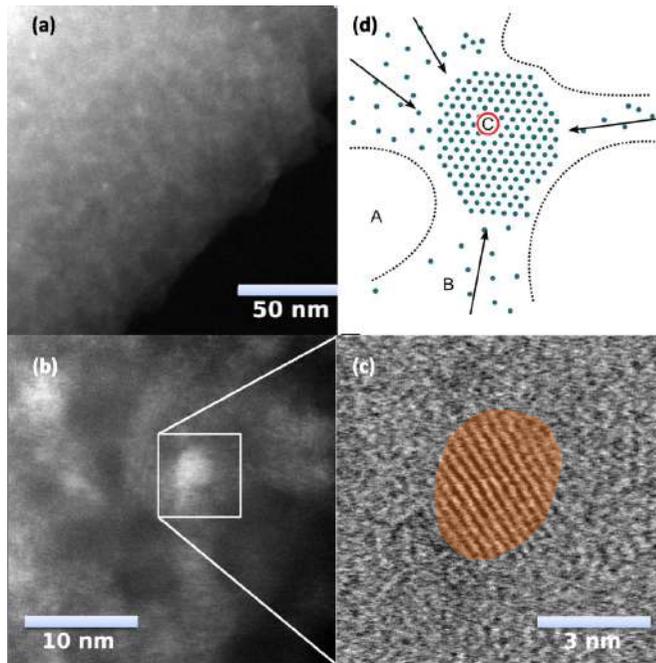
Dargaud et al., JNCS
356(2010)2928

Implications pour la nucléation

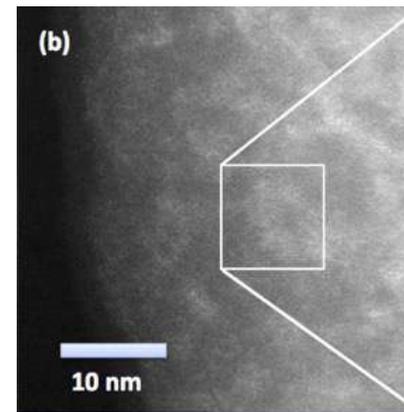
Verre $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$

Microscopie électronique HAADF \Rightarrow résolution chimique

920° C



Verre initial



- \Rightarrow zones riches en Zr : siège de la nucléation
- \Rightarrow premiers nuclei elliptiques
- \Rightarrow puis formes multipodales

Zr n'induit pas de séparation amorphe-amorphe même après recuit
mais répartition non-homogène

\Rightarrow **préorganisation du verre favorise la nucléation**

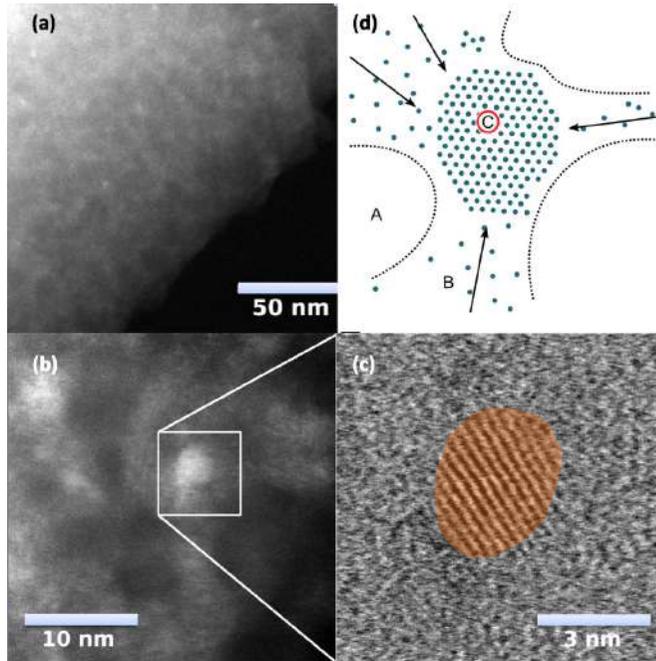
Dargaud et al., J. Appl. Phys. 99(2011)021904

Implications pour la nucléation

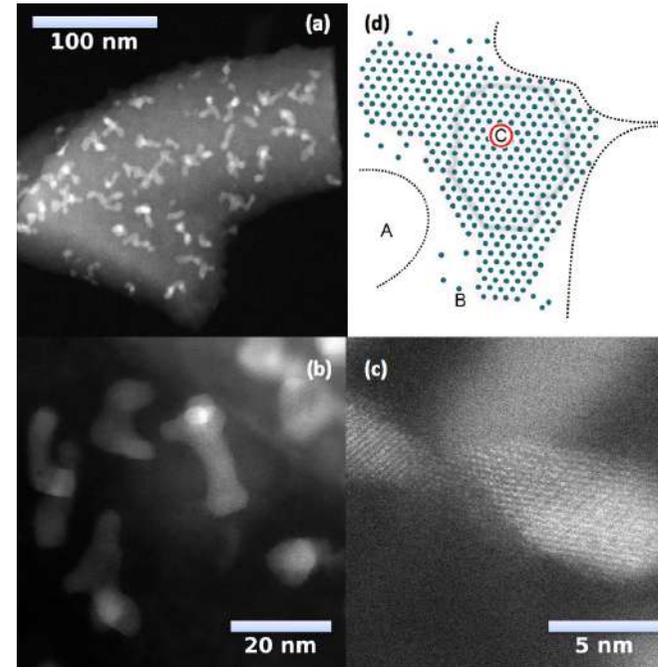
Verre $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$

Microscopie électronique HAADF \Rightarrow résolution chimique

920° C



975° C



- \Rightarrow zones riches en Zr : siège de la nucléation
- \Rightarrow premiers nuclei elliptiques
- \Rightarrow puis formes multipodales

Zr n'induit pas de séparation amorphe-amorphe même après recuit
mais répartition non-homogène

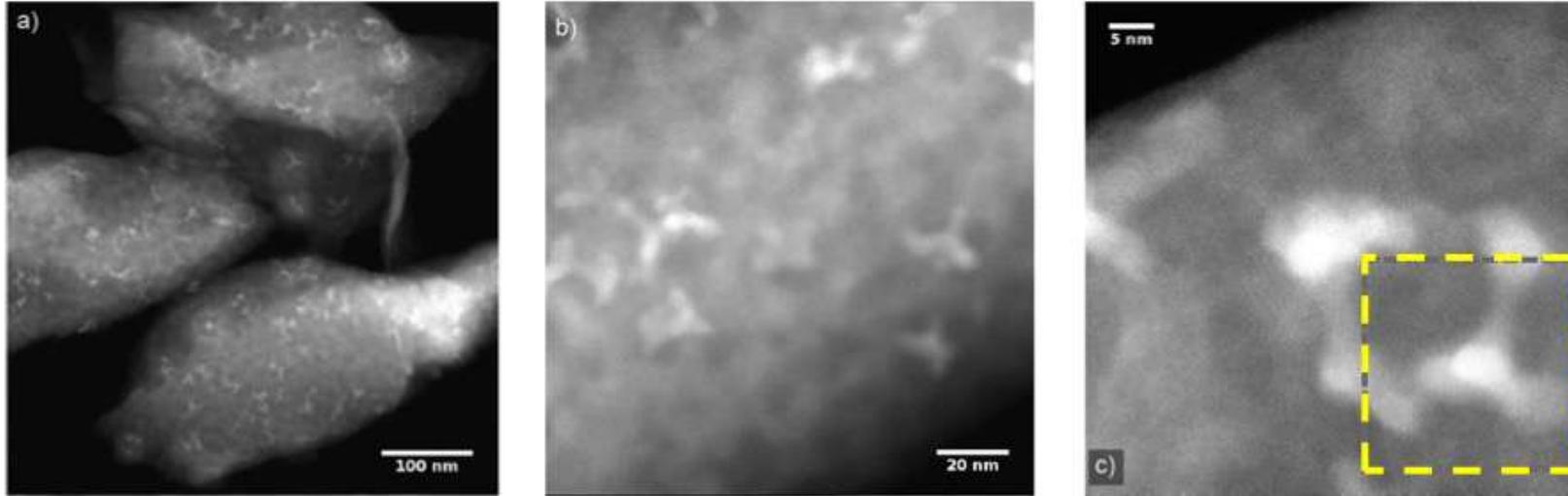
\Rightarrow **préorganisation du verre favorise la nucléation**

Dargaud et al., J. Appl. Phys. 99(2011)021904

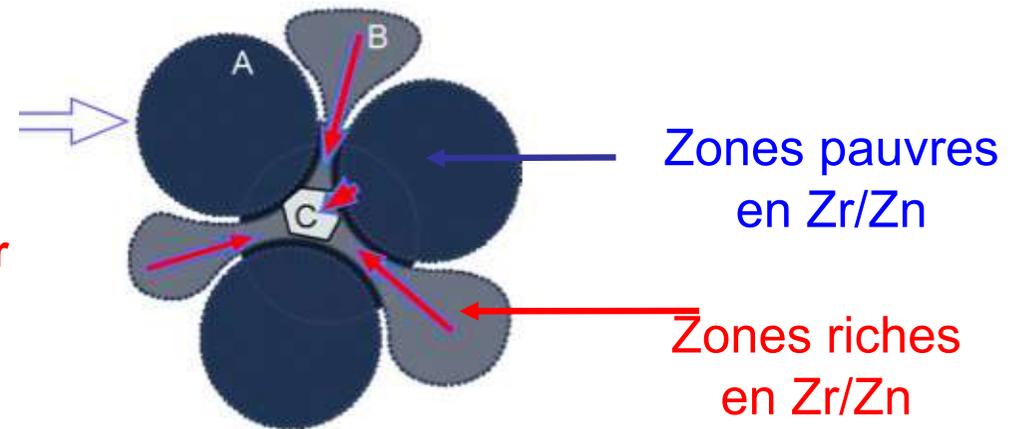
Implications pour la nucléation

Verre $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ZnO}$

Microscopie électronique HAADF \Rightarrow résolution chimique

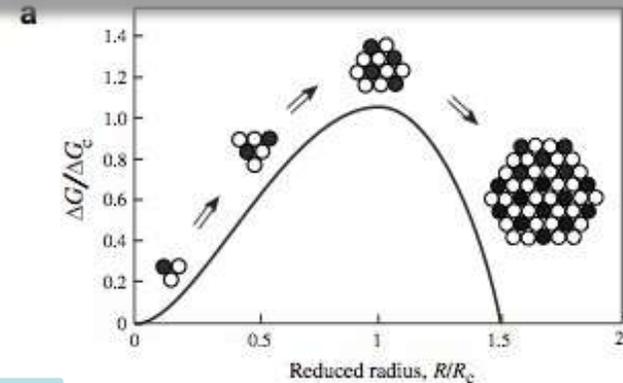
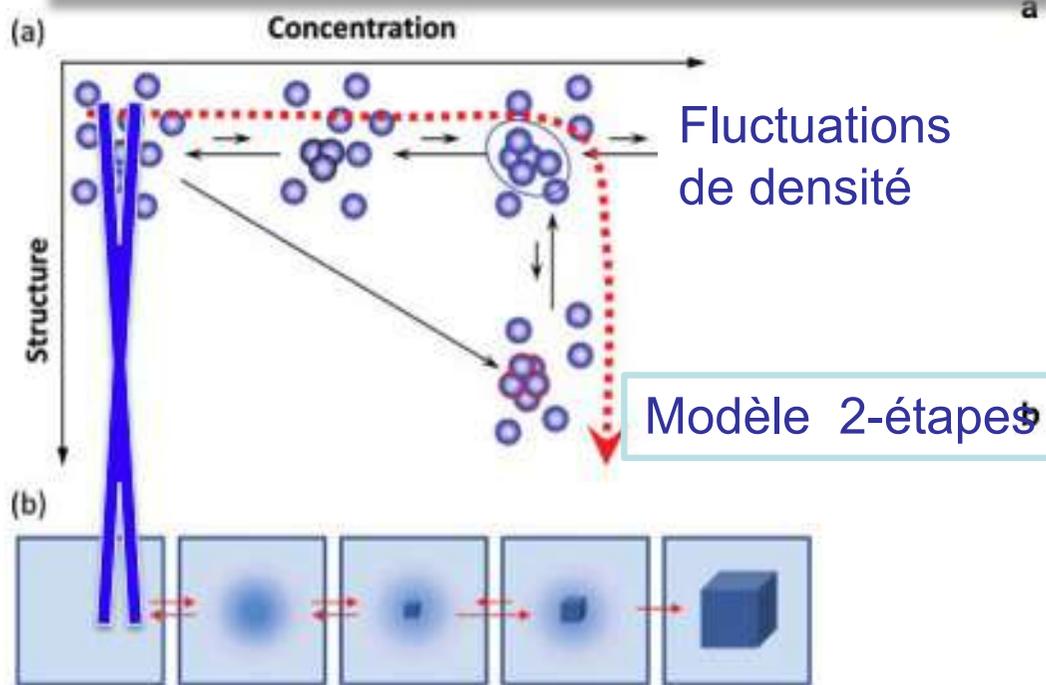


\Rightarrow Les zones enrichies en Zr vont former préférentiellement les cristaux ZrO_2

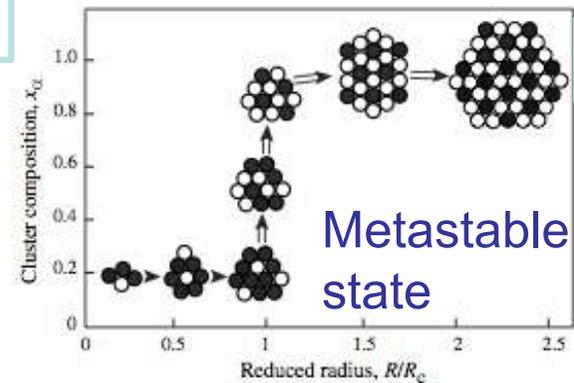


*Dargaud, thèse UPMC
(2010)*

Comparaison avec théories récentes



CNT



GGA

Metastable state

Schmelzer et al., *Int. J. Appl. Glass Sci.* 1(2010)16

- ten Wolde & Frenkel, *Science* 277(1997)1975
- Talanquer & Oxtoby, *J. Chem. Phys.* 109(1998)223
- Galkin & Vekilov, *PNAS* 97(2000)6277
- Vekilov, *Crystal Growth & Design* 4(2004)671

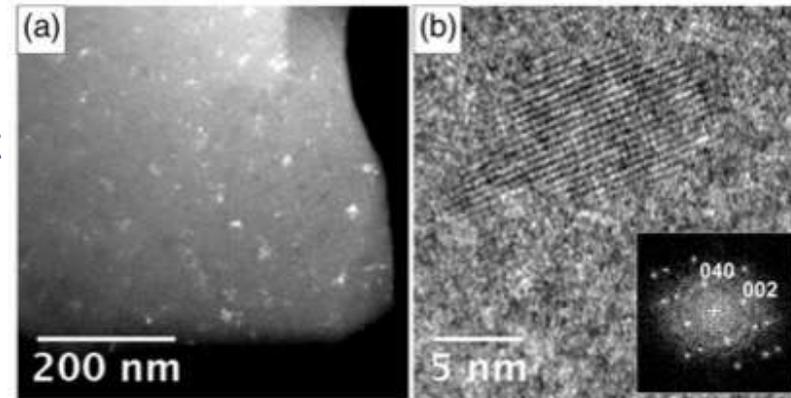
- ⇒ Similarités avec le modèle à 2-étapes et GGA
- ⇒ Hétérogénéités pré-existent dans le verre
- ⇒ fluctuations (métastable) de densité et modifications de la structure = 2 paramètres d'ordre !

Importance de l'organisation atomique du verre

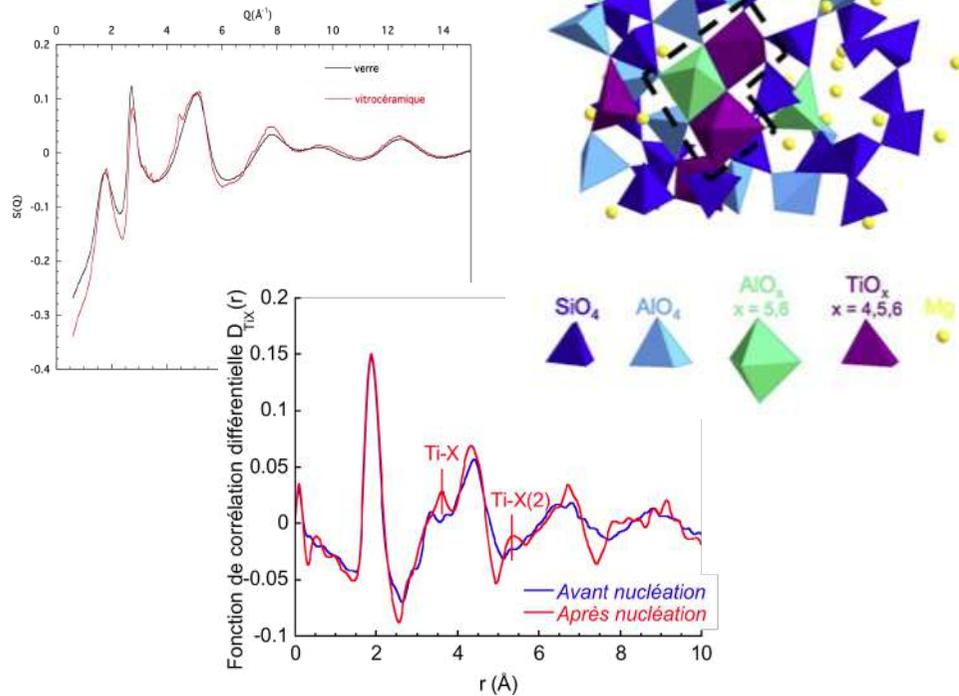
Verre $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$

Pas de séparation amorphe-amorphe avant nucléation

Diffusion des neutrons
+ modélisations RMC



JEOL 2010F IMPMC



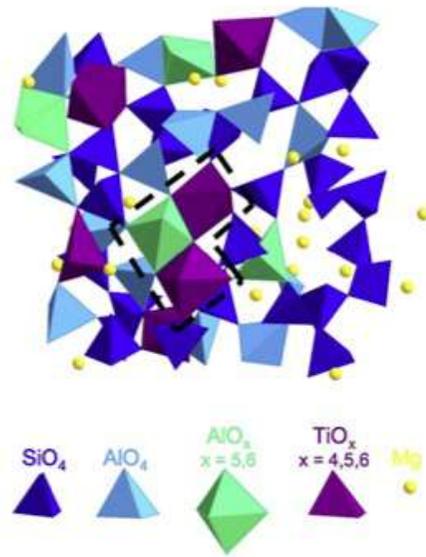
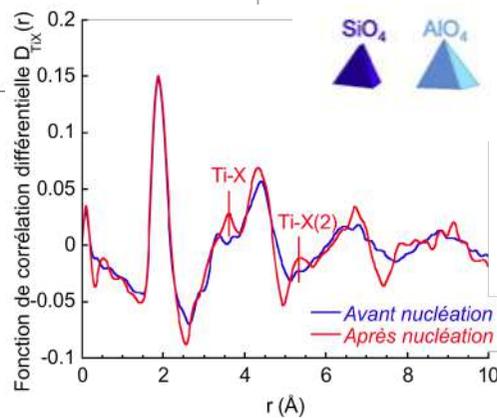
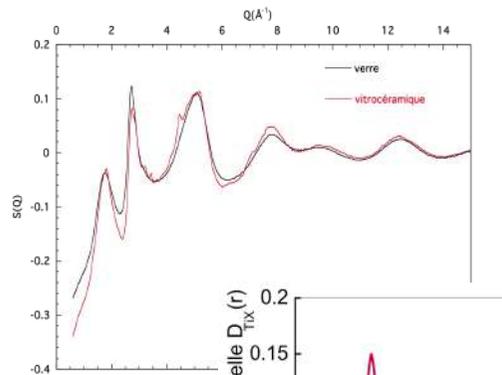
- Liaisons $\text{Ti-}^{[5]}\text{Al}$ (ou $\text{Ti-}^{[6]}\text{Al}$) favorisées par rapport à $\text{Ti-}^{[4]}\text{Al}$
- Liaisons par arêtes
- Teneur en $^{[5]}\text{Al}$ et $^{[6]}\text{Al}$ ↗ quand TiO_2 ↗ (RMN)

*Guignard et al.,
J. Phys.: Condens. Matter 22(2010)185401
JNCS 356(2010)1368*

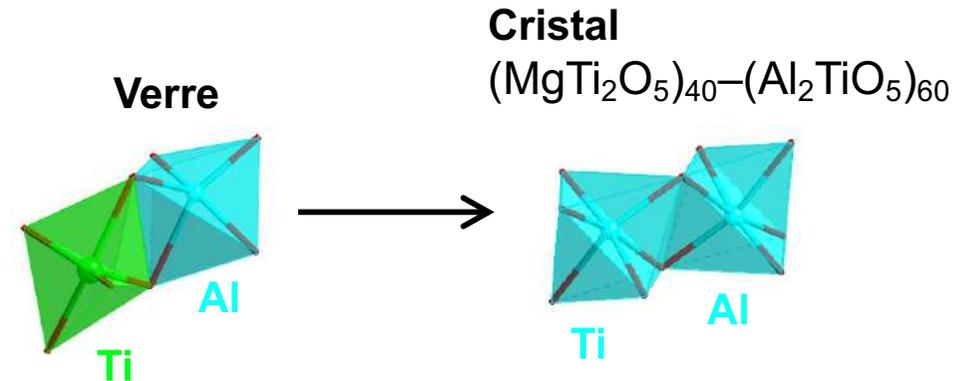
Importance de l'organisation atomique du verre

Verre $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$

Diffusion des neutrons
+ modélisations RMC



Pré-organisation du verre avec arrangement proche du cristal



fluctuations locales de structure importantes pour les premières étapes de la nucléation car préfigurent les germes critiques

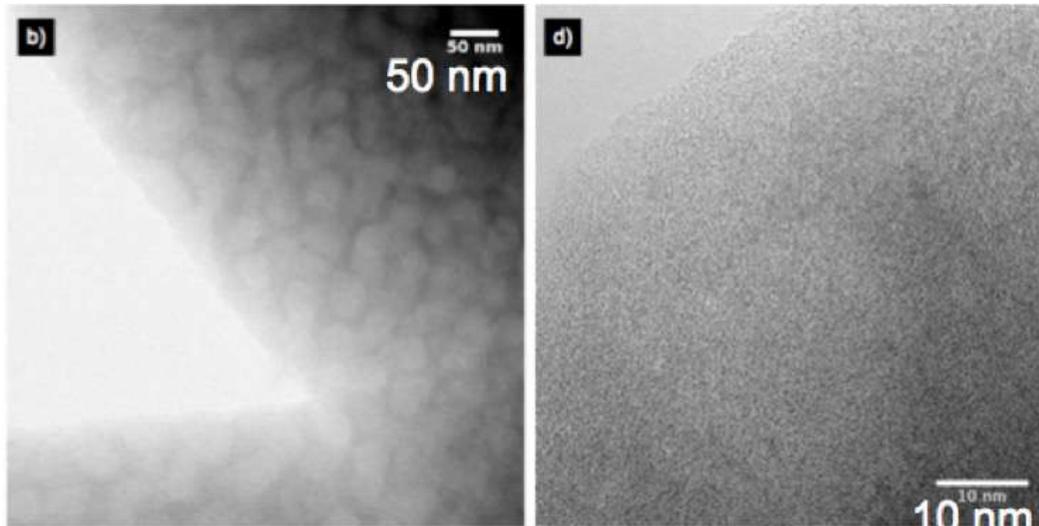
Guignard et al.,
J. Phys.: Condens. Matter 22(2010)185401
JNCS 356(2010)1368

Hétérogénéités et séparation amorphe-amorphe (A-A)

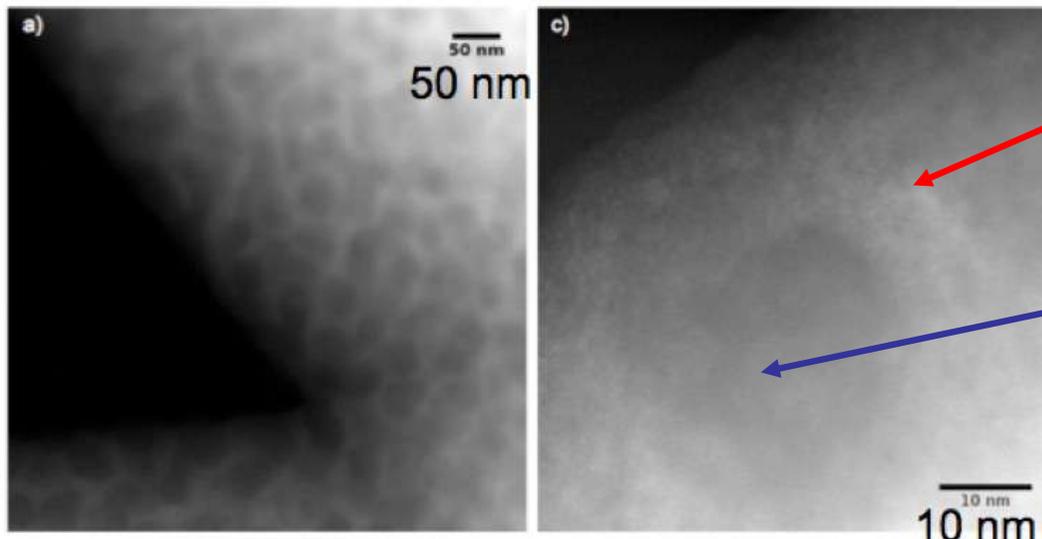
Verre MAS+Zr+Zn trempe lente

⇒ Séparation amorphe-amorphe macroscopique (opalescence)

STEM



STEM
HAADF



Régions riches
en Zr, Zn

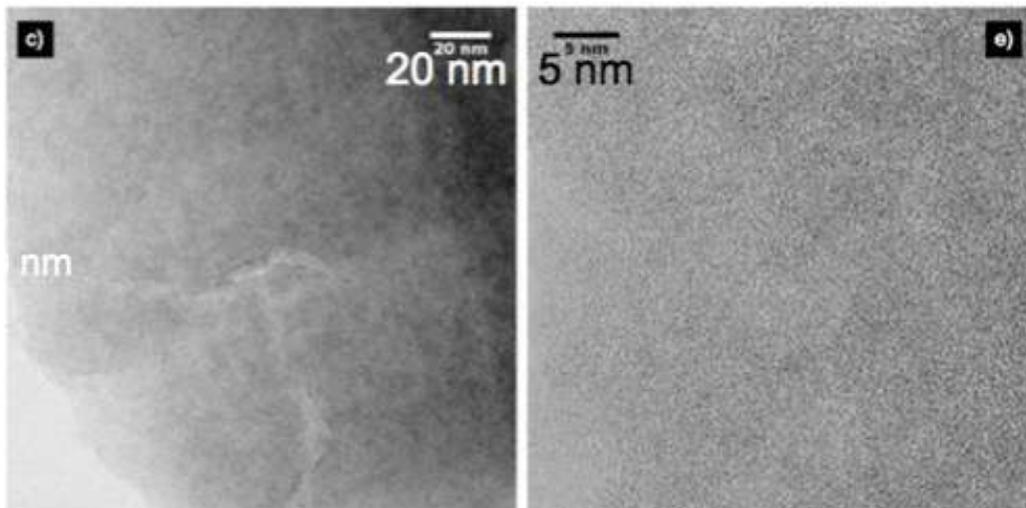
Régions pauvres
en Zr,Zn

*Dargaud et al., JNCS 358
(2012)1257*

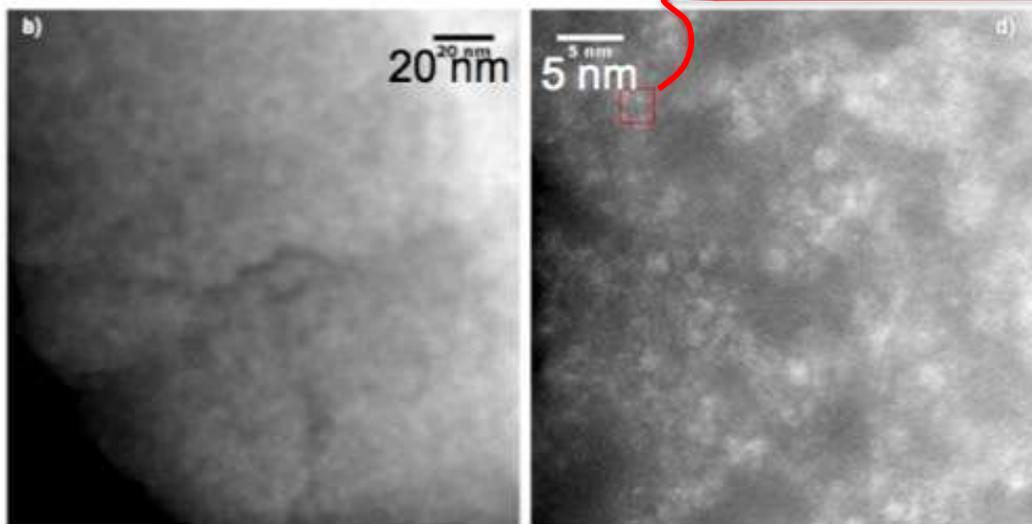
Hétérogénéités et séparation amorphe-amorphe (A-A)

Même verre MAS+Zr+Zn avec trempe rapide

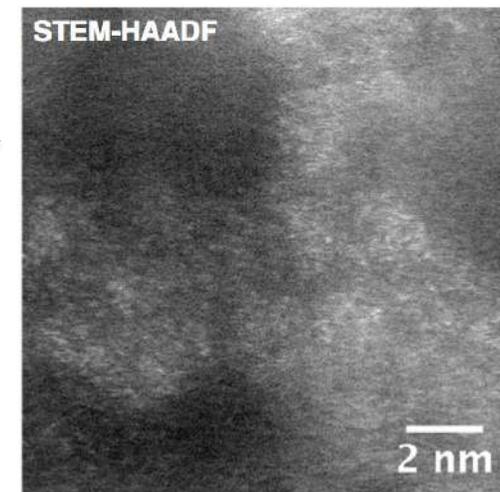
⇒ pas d'opalescence
mais distribution non-
homogène de Zr, Zn



STEM



STEM
HAADF

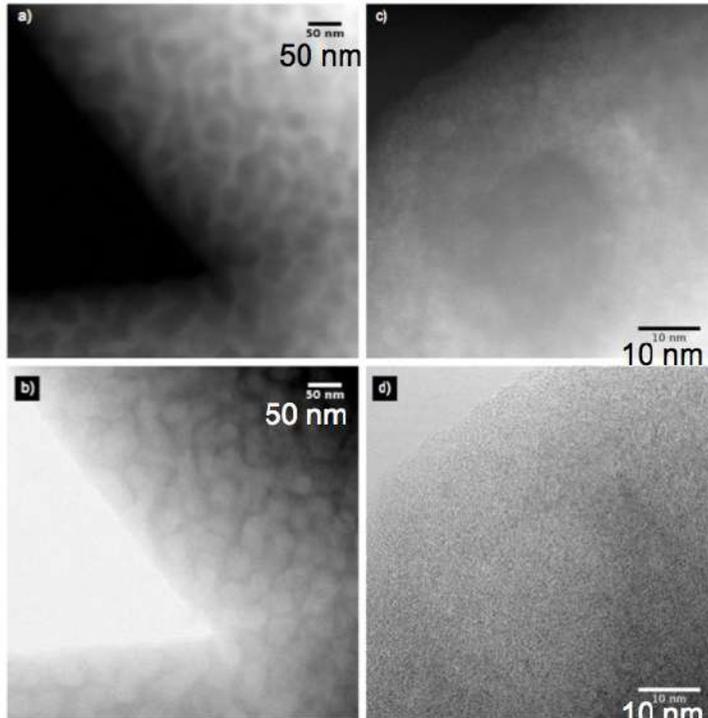


*Dargaud et al., JNCS 358
(2012)1257*

Hétérogénéités et séparation amorphe-amorphe (A-A)

MAS+Zr+Zn

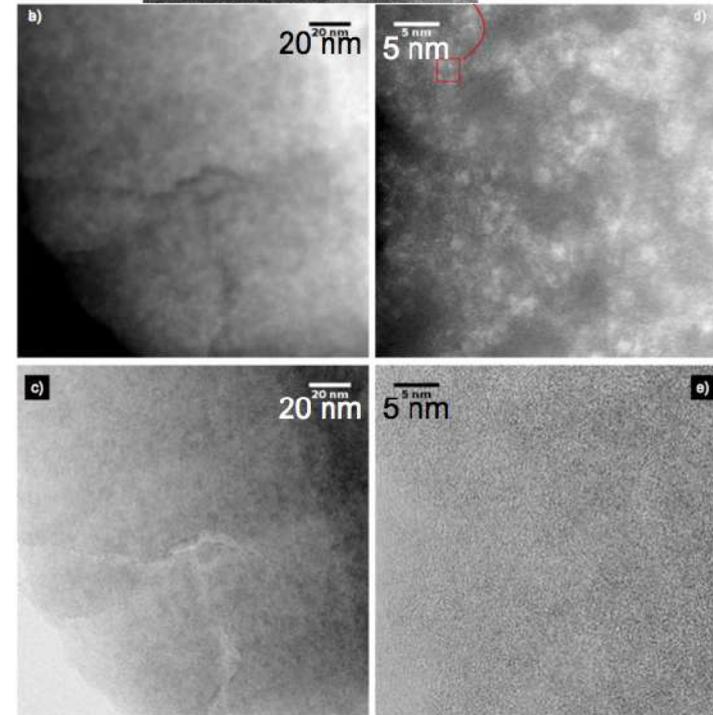
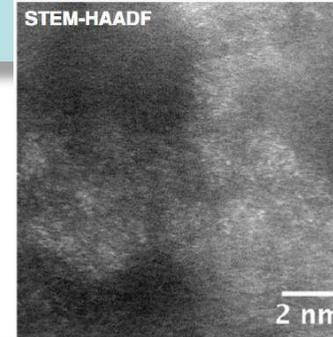
STEM
HAADF



STEM

Verre présentant une séparation A-A

- ⇒ hétérogénéités visibles même sans séparation A-A
- ⇒ à quelle échelle a-t-on de la séparation A-A ?



STEM
HAADF

STEM

Même verre, trempe rapide, pas de séparation A-A

⇒ Distribution non-homogène

Dargaud et al., soumis

Nucléation et séparation de phase

« the possibility that **phase separation, crystal nucleation and the onset of nano-clustering and heterogeneities** in glasses are related can no longer be ignored. However, because relationships between these phenomena have not properly been sought, none have been established » Michael C. Weinberg (2001)

⇒ séparation A-A : mécanisme souvent proposé pour la nucléation dans les verres

⇒ existence de séparation A-A est indiscutable mais relation avec la nucléation pas toujours clair

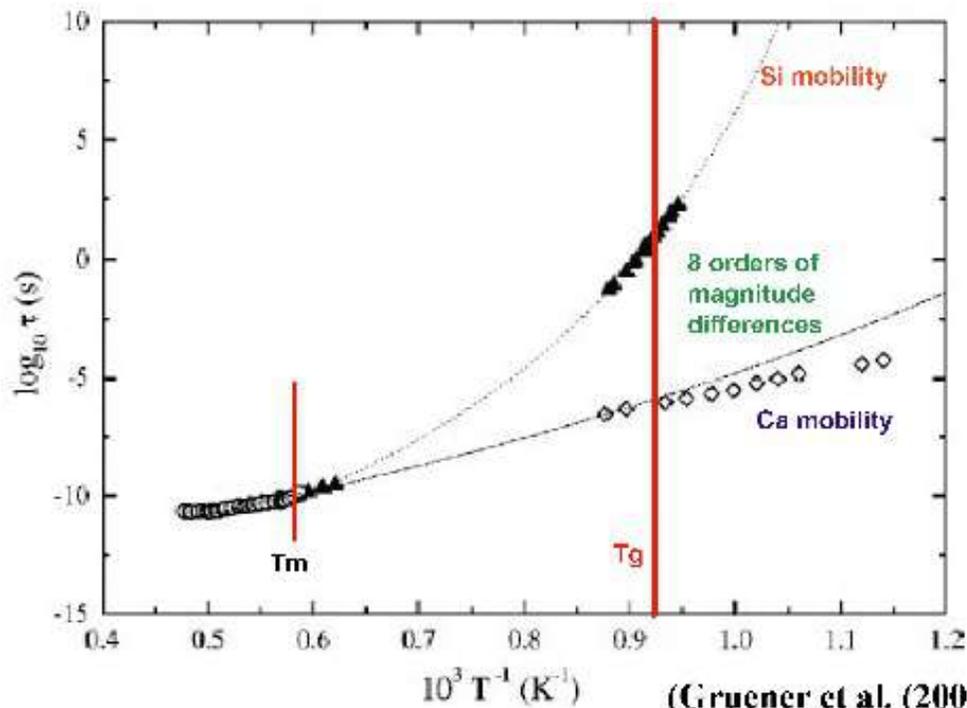
⇒ Hétérogénéités pré-existent dans le verre

Nucléation métastable

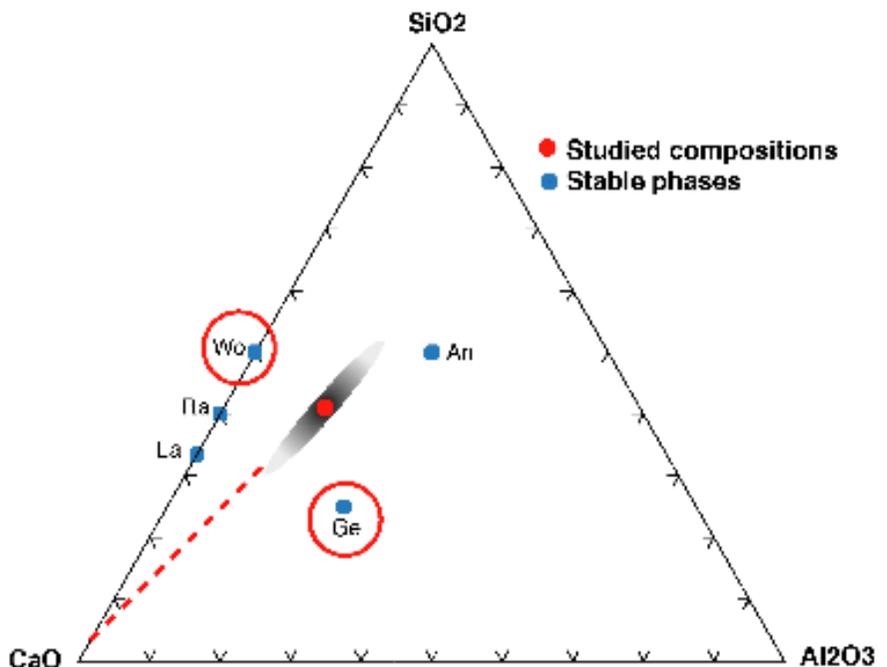
Exemple : verre $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Dans cette gamme de T, la mobilité de Si et Al (les formateurs de réseau) est très réduite,

Mais la mobilité de Ca reste élevée



(Gruener et al. (2001))



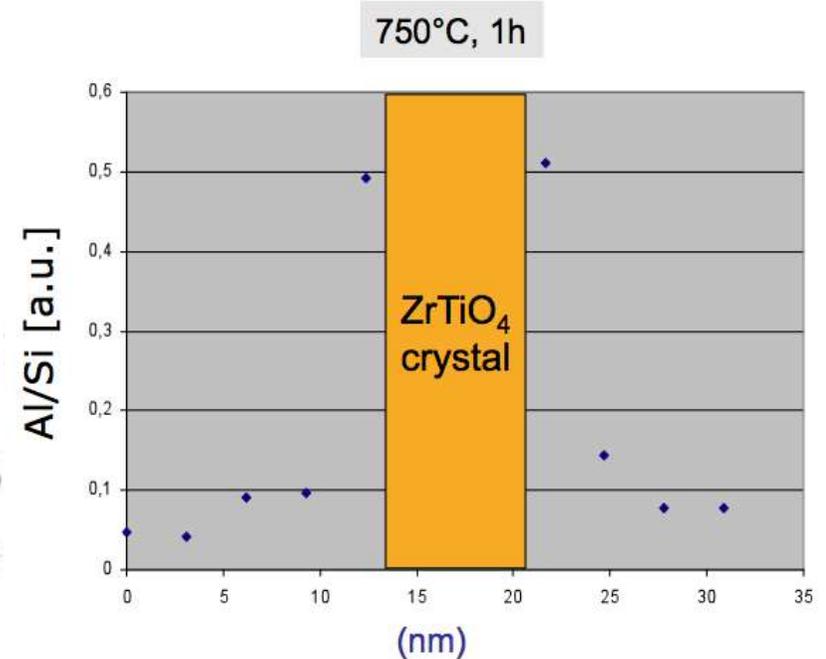
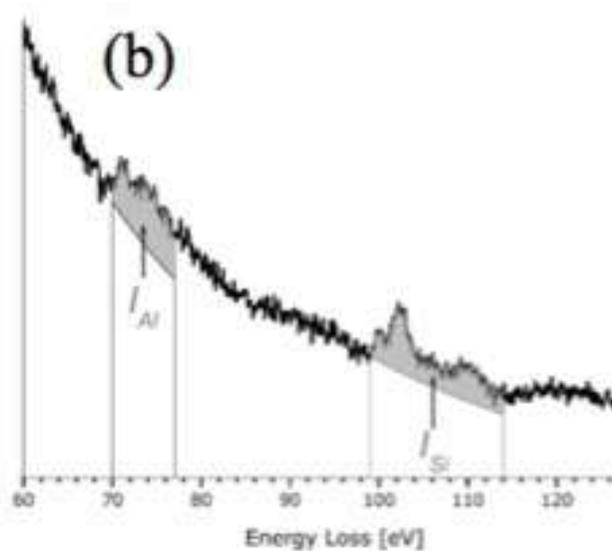
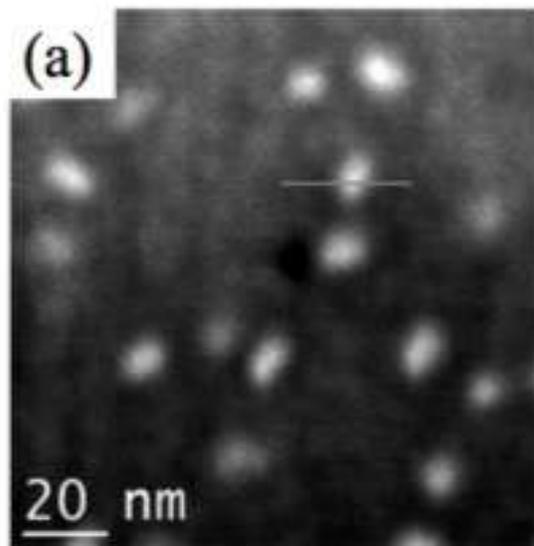
Cristallisation secondaire

Exemple : verre $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$

- ZrTiO_4 précipite depuis le verre
- Formation de cristaux LAS par **croissance épitaxiale** depuis ZrTiO_4 ⇔ **preuves expérimentales ?**

Cristallisation secondaire

Spectroscopie électronique par perte d'énergie

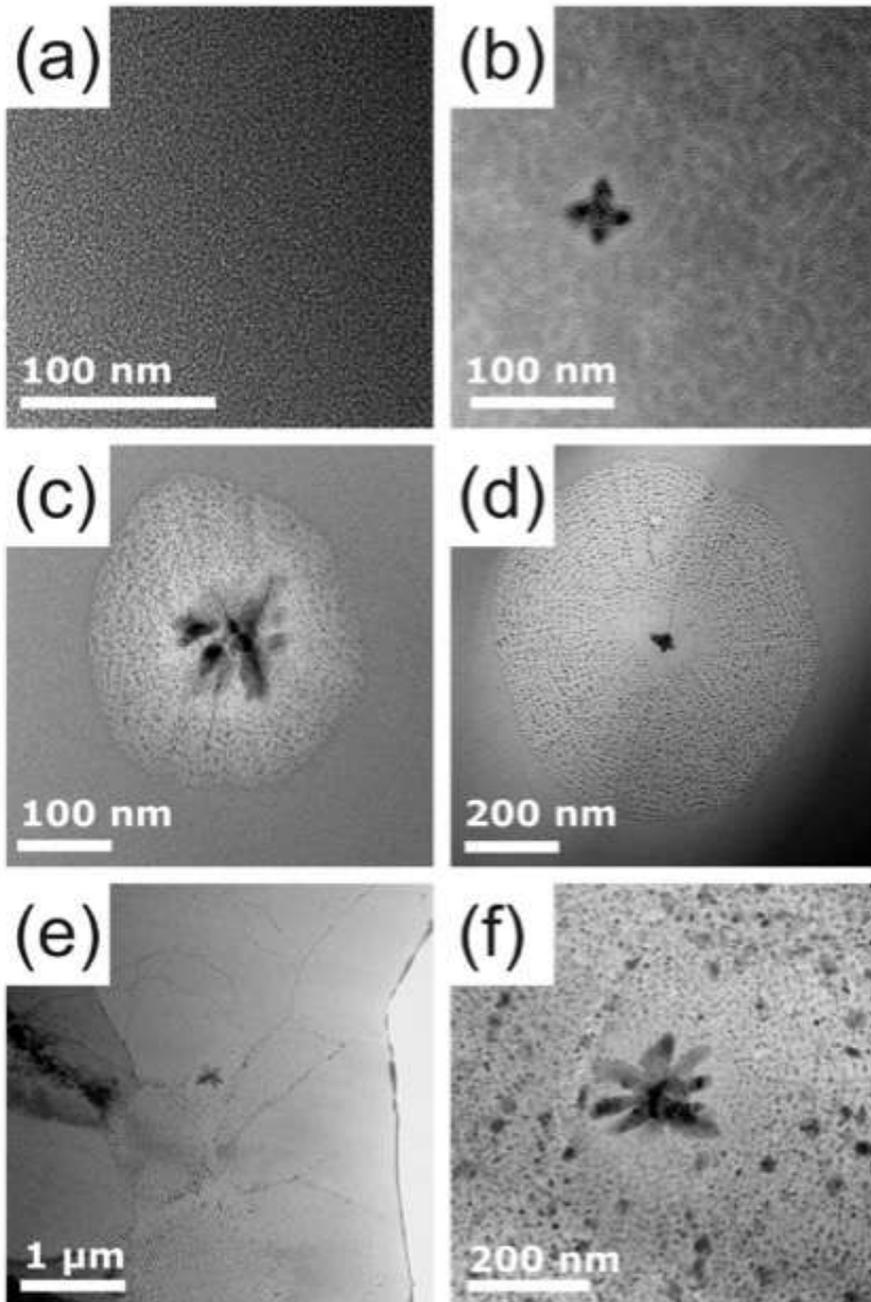


Scan selon une ligne de 30.9 nm

- ⇒ couche enrichi en Al autour des cristaux ZrTiO₄ (structure coeur-coquille)
- ⇒ Al forme une barrière empêchant la croissance de ZrTiO₄
- ⇒ gradient de concentration de Al a un impact sur le reste de la structure du verre. Moins de Al dans le reste du verre peut favoriser la formation de cristaux LAS
- ⇒ **les cristaux LAS ne croissent pas par épitaxie sur les cristaux ZrTiO₄**

*Bhattacharyya et al.,
Crystal Growth &
Design 10(2010)379*

Cristallisation secondaire

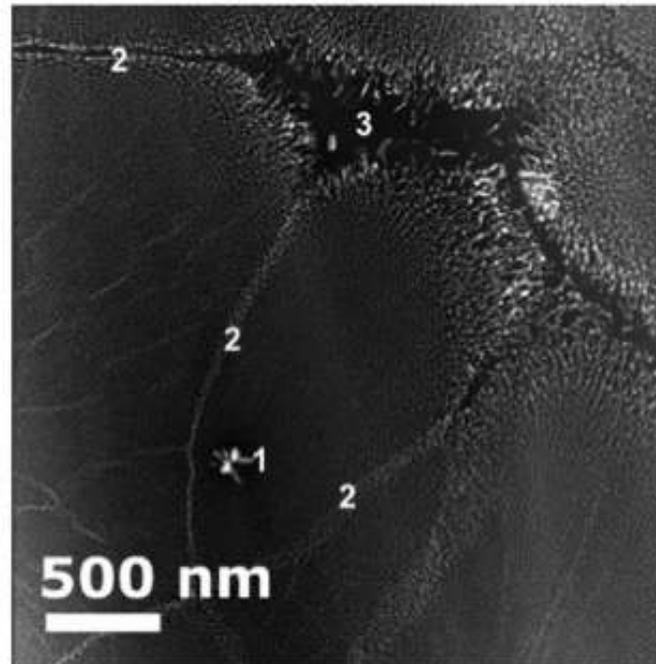


TEM champ clair d'une vitrocéramique
MAS avec 5,7 mol.% ZrO₂ traité à 950
° C de 0 à 16h

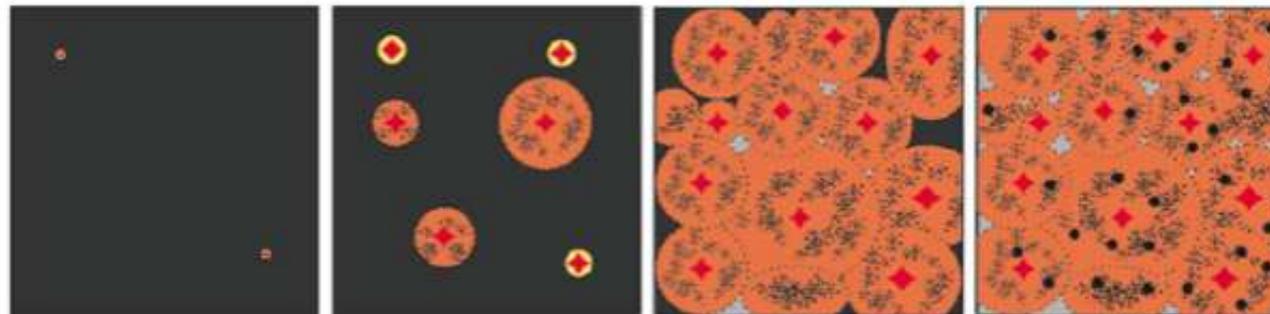
En fait pas si simple ...

*Patzig et al., Cryst.
Growth Des.,
12(2012) 2059*

Cristallisation secondaire



STEM-HAADF d'une vitrocéramique MAS avec 5,7 mol.% ZrO₂ traité à 950 ° C pendant 8 h



t →

- ◆ ZrO₂
- MgAl₂O₄ / Mg₂Al₄Si₅O₁₄
- base glass
- remnant glass (Zr free)
- quartz solid solution
- Zr- depleted glass

Patzig et al., Cryst. Growth Des., 12(2012) 2059

Conclusions

CNT des limites
mais de nouvelles théories émergent ...

Importance

- des hétérogénéités intrinsèques à la structure du verre
- de l'organisation à moyenne distance du verre
- de la formation en premier de phases intermédiaires
- de la séparation de phase (test crucial des nouvelles approches)

Possibilités de régions dans le diagramme de phase optimales pour la nucléation (autour du point critique) ?

Comment les premières phases cristallines favorisent l'apparition de nouvelles phases ?

Nucléation autour des agents nucléants et apparition de nouvelles phases ?

- ⇒ Mieux comprendre la structure des germes
- ⇒ Mieux comprendre l'interface du germes