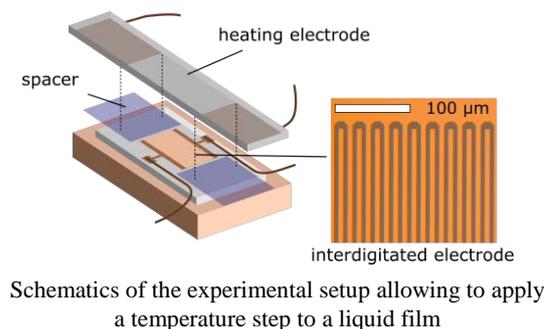
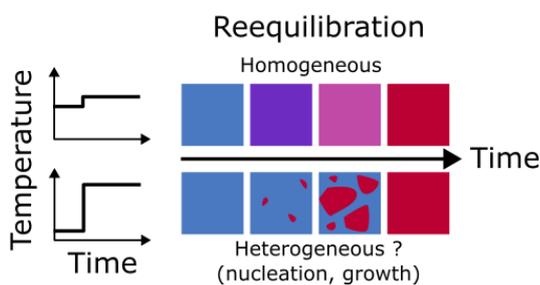


Funded thesis offer**Response of a far-from-equilibrium supercooled liquid**

Contact : [Marceau Hénot \(marceau.henot@cea.fr\)](mailto:marceau.henot@cea.fr), [François Ladieu \(françois.ladieu@cea.fr\)](mailto:françois.ladieu@cea.fr)

Supercooled liquids are in a metastable liquid state below their crystallization temperature. They can be cooled in a glassy state out of thermodynamic equilibrium. Glassy materials are of great practical interest and can be found in numerous applications: silica glass as a construction material, plastics which are generally at least partially glassy, or metallic glasses for advanced applications. The physical properties of these materials (for example, the strength of a phone screen) depend on the heat treatment received during their formation, and more specifically on the rate of cooling from the liquid state. While industrial processes are well mastered, the non-equilibrium thermodynamic nature of these systems makes it particularly difficult to investigate the physical mechanisms at work both theoretically and numerically. This justifies an experimental approach, using model systems (such as molecular glasses, made up of small organic molecules), to probe these fundamental mechanisms.

Physical aging is the non-equilibrium evolution of material properties caused by structural rearrangements. A typical aging experiment consists of perturbing a system by a change in temperature and monitoring its re-equilibration dynamics. A new experimental device, recently developed within the SPHYNX group, enables large-amplitude temperature changes (up to tens of Kelvins) to be applied to a liquid in a cryostat at high rates (up to 10^4 K/s, i.e. 10^3 times faster than the state of the art)¹. The molecular dynamics of the liquid can be monitored in real time by linear dielectric spectroscopy, i.e. by studying the response of the (polar) liquid to a variable electric field.



The goal of this thesis is to push this new device to its limits to study the response of a liquid to large-amplitude temperature steps. The first step would be to confirm, in the case of ideal steps, recent measurements and simulations carried out on ultrastable glasses showing a heterogeneous mechanism of re-equilibration at high temperature from a far-from-equilibrium state^{2,3}. Our setup should make it possible to distinguish the homogeneous/heterogeneous nature of the aging dynamics by monitoring the non-equilibrium dielectric spectrum.

In a second phase, these experiments could be adapted to access the out-of-equilibrium non-linear dielectric response, which provides information about the cooperative nature of structural rearrangements. This would be an important step forward in providing information on how the size of cooperative groups of molecules evolves as the system approaches equilibrium. The extreme weakness of non-linear signals makes this type of measurement an experimental challenge. This work will draw on our team's long-standing expertise in measuring non-linear dielectric response⁴.

We are looking for a candidate motivated by experimental physics and by the development of new techniques, with a solid background in liquid or condensed state physics.

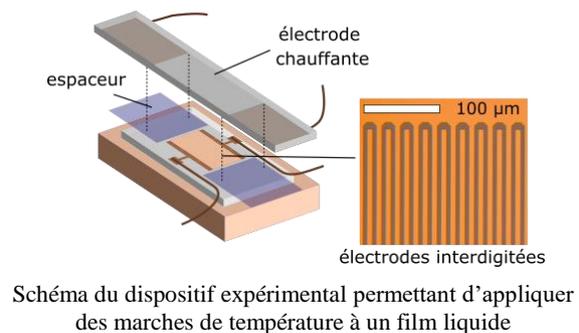
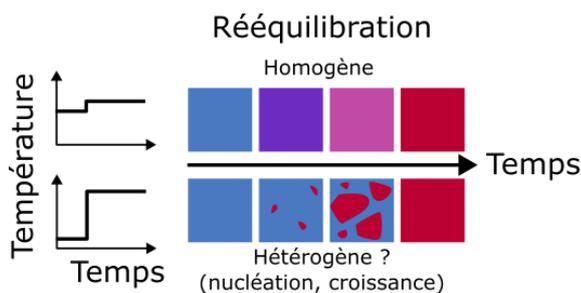
References :

1. M. Hénot, F. Ladieu, J. Chem. Phys. 2023
2. M. Ruiz-Ruiz et al., Nature Physics, 2023
3. Herrero et al., PNAS, 2023
4. S. Albert et al., Science, 2016

Réponse d'un liquide surfondu fortement hors équilibre

Les liquides surfondus se trouvent dans un état liquide métastable sous leur température de cristallisation. Lorsqu'ils sont refroidis, ils peuvent être placés dans un état « vitreux » hors équilibre thermodynamique. Les matériaux vitreux présentent un grand intérêt pratique et on les retrouve dans nombre d'applications : les verres de silice comme matériaux pour la construction ou les transports, les matières plastiques qui sont généralement au moins partiellement vitreuses ou les alliages métalliques vitreux pour des applications de pointe. Or les propriétés physiques de ces matériaux (par exemple la solidité d'un écran de téléphone) dépendent du traitement thermique reçu au cours de leur formation et plus particulièrement de la vitesse de refroidissement à partir de l'état liquide. Si les procédés industriels de fabrication des verres sont évidemment bien maîtrisés, la nature hors-équilibre thermodynamique de ces systèmes rend particulièrement difficile l'investigation théorique et numérique des mécanismes physiques à l'œuvre. Cela rend nécessaire une approche expérimentale, sur des systèmes modèles (tels que les verres moléculaires, constitués de molécules organiques de petite taille), visant à sonder ces mécanismes fondamentaux.

Le vieillissement physique correspond à l'évolution des propriétés des matériaux hors équilibre causée par des réarrangements structuraux. Une expérience typique de vieillissement consiste à déséquilibrer un système par un changement de température puis à suivre sa dynamique de rééquilibration. Un nouveau dispositif expérimental, développé récemment au sein du groupe SPHYNX, permet d'appliquer à un liquide dans un cryostat des changements de température de grande amplitude (plusieurs dizaines de Kelvins) et à des vitesses importantes (jusqu'à 10^4 K/s, soit 10^3 fois mieux que l'état de l'art)¹. La dynamique du liquide, à l'échelle moléculaire, peut être suivie en temps réel par spectroscopie diélectrique linéaire, c'est-à-dire en étudiant la réponse du liquide (polaire) à un champ électrique variable.



L'objectif de cette thèse est de mettre en œuvre et pousser dans ses retranchements ce nouveau dispositif afin d'étudier expérimentalement la réponse de liquides à des marches de température de grande amplitude. Dans un premier temps, il s'agirait de confirmer, dans un cadre de marches idéales de température, des mesures et simulations récentes conduites sur des verres ultrastables et faisant état d'un mécanisme hétérogène de rééquilibration à haute température à partir d'un état très hors équilibre^{2,3}. Notre dispositif devrait permettre de distinguer la nature homogène/hétérogène du phénomène de vieillissement par le suivi du spectre diélectrique hors équilibre.

Dans un second temps, ces expériences pourront être adaptées afin de rendre possible la mesure hors équilibre de la réponse diélectrique non-linéaire qui renseigne sur la nature coopérative des réarrangements structuraux. Cela constituerait une avancée importante en renseignant sur la manière dont la taille des groupements coopératifs de molécules varie lorsque le système se rapproche de l'équilibre. L'extrême faiblesse des signaux non-linéaires fait de type de mesures un véritable défi expérimental. Ce travail s'appuiera toutefois sur l'expertise de longue date de notre équipe concernant la mesure de la réponse diélectrique non-linéaire⁴.

Nous cherchons un(e) candidat(e) motivé(e) par la physique expérimentale, le développement de nouvelles techniques, possédant une solide formation en physique des liquides ou de l'état condensé.

Références :

1. M. Hénot, F. Ladieu, J. Chem. Phys. 2023
2. M. Ruiz-Ruiz et al., Nature Physics, 2023
3. Herrero et al., PNAS, 2023
4. S. Albert et al., Science, 2016