

Mise en perspective didactique d'un dossier de recherche

Alexandre Jedrecy

Concours spécial de l'agrégation externe de physique-chimie option physique
Session 2022

1 Parcours universitaire et scientifique

FORMATION

- 2012-2015 :** Licence bi-disciplinaire de Physique-Mathématique, *UPMC*
2015-2016 : Master 1 de Physique Fondamentale, *UPMC*
2016-2017 : Master 2 Centre International de Physique Fondamentale (ICFP), Parcours Matière Condensée, *ENS, UPMC, Paris VII, Paris XI*.
2017-2020 : Thèse de doctorat réalisée à l'IMPMC, sous la direction de Fabio Pietrucci, et soutenue à Paris le 14 octobre 2020.
2021-2022 : Préparation à l'agrégation au centre de Montrouge, *ENS, Sorbonne Université, Paris Saclay*

EXPÉRIENCES DE RECHERCHE

- 2016 :** Étude de l'émission micro-ondes des grandes gerbes atmosphériques par excitation radar (3 mois), au sein de l'IPN d'Orsay.
2017 : Étude de la transition liquide-liquide de l'eau avec des variables topologiques (3 mois), au sein de l'IMPMC.
2017-2020 : Thèse intitulée « **Study of phase transformation of matter through topological coordinates** »

ENSEIGNEMENTS

- 2018 :** Encadrement de travaux pratiques, dirigés et tutorats de mécanique du point (L1), *Sorbonne Université*
2019 : Encadrement de travaux pratiques et dirigés en électronique et optique (L1), rédaction de corrigés des travaux dirigés pour les étudiant-es à distance, *Sorbonne Université*.

2 Travaux de recherche

2.1 L'étude des transformations de la matière condensée

Alors qu'à l'échelle macroscopique la matière condensée semble lisse, à l'échelle microscopique on découvre des phénomènes corpusculaires très rapides difficiles à mesurer par nos détecteurs limités en résolution spatiale et temporelle. Dans les 5 dernières décennies, la physique numérique s'est développée pour pallier ce problème et apporter une meilleure compréhension des processus de transformation de la matière.

D'un point de vue général, pour un jeu de pression et de température donné, un système macroscopique peut être composé de plusieurs sous-systèmes homogènes que l'on va désigner comme étant des *états* ou des *phases*. Par exemple, à pression ambiante et à 0°C, l'eau peut se trouver sous deux

états : liquide ou solide. Pour décrire la stabilité de ces états, on utilise l'enthalpie libre : ses minima locaux définissent les états métastables et son minimum global l'état stable du système.

En changeant les paramètres extérieurs du système, on peut changer la stabilité de ses états. L'évolution du système dépend de son enthalpie libre, avec deux situations bien distinctes si elle comporte un ou plusieurs minima.

Dans le cas de plusieurs minima l'état stable peut devenir métastable et le système devra franchir une barrière d'enthalpie libre pour atteindre son nouvel état d'équilibre thermodynamique. On parle alors de *transition de phase du premier ordre*. Plus la barrière est haute et plus le système restera longtemps dans son état métastable (de quelques $\sim \mu\text{s}$ à plusieurs milliards d'années), un temps extrêmement long en comparaison du temps typique des vibrations moléculaires ($\sim \text{fs}$). On peut modéliser cette transition en terme d'événement aléatoire : à chaque instant le système a une certaine probabilité de franchir la barrière d'enthalpie libre, d'autant plus faible que la barrière est élevée, qu'il franchit alors très rapidement ($\sim \text{ns}$). On voit déjà apparaître une des difficultés majeures quand on étudie ces transitions : **nous avons trois échelles temporelles séparées par plusieurs ordres de grandeurs.**

Si l'enthalpie ne possède qu'un minimum, c'est sa position qui se déplace, le système passant continûment de son ancien état d'équilibre au nouveau, sans avoir à franchir de barrière d'enthalpie libre. On parle alors de *transition de phase du second ordre*.

Parmi les nombreux matériaux qui existent sur Terre, l'eau est étonnamment un des systèmes les plus complexes. En plus d'un diagramme de phase comportant plus d'une vingtaine de phases solides, l'eau possède de nombreuses anomalies – plus de 70¹. Par exemple, à une pression standard de 1 bar, si l'on refroidit de l'eau sa densité va augmenter jusqu'à 4° C, puis elle va diminuer pour des températures inférieures. On dit que l'eau comporte *une température de densité maximale*, là où pour les autres corps la densité ne fait qu'augmenter quand la température tend vers 0 K.

Cette complexité en fait un merveilleux objet d'étude, en plus d'avoir de nombreux intérêts concrets dans des domaines variés (météorologie, biologie, chimie, etc.), l'eau ayant un rôle vital pour la vie sur Terre quel que soit son état (liquide, solide ou gazeux).

2.1.1 Simuler la matière condensée

L'objectif de ma thèse était d'étudier les transitions de phase entre deux états à partir de simulations numériques, en se concentrant sur l'eau. Pour simuler la matière condensée je me suis limité à une approche classique de dynamique moléculaire.

Cette méthode consiste à modéliser les molécules étudiées avec un nombre de paramètres réduits, puis de résoudre les équations du mouvement numériquement pour ces modèles. Cela permet de calculer à chaque pas de temps la position et la vitesse de chaque molécule, et donc de caractériser complètement l'état du système étudié.

Comme dit précédemment, l'eau possède des propriétés macroscopiques remarquablement complexes. Il n'est donc pas étonnant que cela soit difficile de la modéliser d'un point de vue microscopique pour les reproduire. Il existe plusieurs dizaines de modèles différents pour représenter classiquement une molécule d'eau, chacun étant spécialisé dans la reproduction d'une gamme de propriétés particulières de l'eau. Au cours de ma thèse j'ai été confronté à quatre modèles : mW, ST2, TIP4/Ice et TIP4P/2005. J'ai utilisé les deux derniers modèles, qui sont la combinaison d'un potentiel de Lennard-Jones à courte portée et d'un potentiel électrostatique à longue portée. Le modèle TIP4P/2005 est

1. Le lecteur ou la lectrice curieuse pourra se perdre sur ce site qui en fait un résumé https://water.lsbu.ac.uk/water/water_anomalies.html

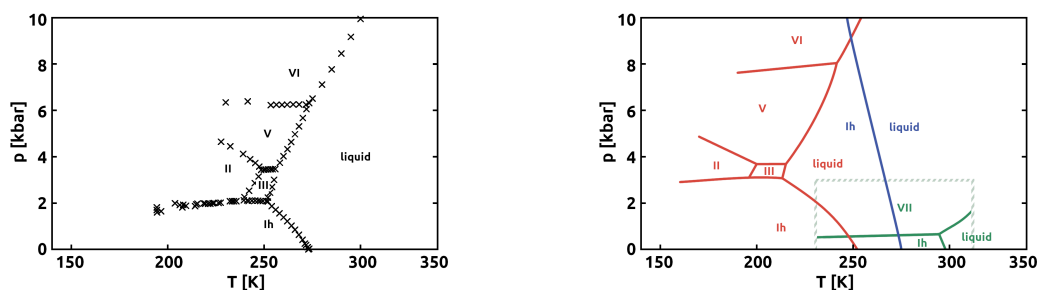


FIGURE 1 – Gauche : diagramme de phase expérimental. Droite : diagramme de phase numérique, les couleurs représentent les modèles : ST2 (vert), TIP4P/2005 (rouge) et mW (bleue).

paramétré pour reproduire la température de densité maximale de l'eau. TIP4P/Ice est paramétré pour reproduire la température de fusion et les densités des phases cristallines de l'eau.

La figure 1 montre le diagramme de phase stable de l'eau obtenue expérimentalement et calculé avec les modèles mW, ST2 et TIP4P/2005 (TIP4P/Ice a un diagramme similaire, mais avec une température de fusion de 273,15 K à 1 bar). Cette figure montre bien la complexité de l'eau : même sur une gamme modérée de température et de pression, on a déjà 5 phases solides et une liquide, avec pas moins de 5 points triples...

On voit que le modèle TIP4P/2005 retrouve les différentes phases cristallines de l'eau, en décalant leurs domaines de stabilité en pression et en température. En revanche pour les modèles ST2 et mW, des phases sont absentes ou au mauvais endroit. C'est dû à leurs géométries qui favorisent l'apparition de structure tétraédriques, présentent dans l'eau principalement à basse pression. Même si TIP4P/2005 semble donc être le plus adapté pour étudier les transitions de phases de l'eau, son utilisation n'est pas systématique, une des raisons étant sa relative nouveauté (2005), là où le modèle ST2 existe depuis les années 70 et a donc un certain poids historique. Et quant au modèle mW, son principal intérêt est qu'il décrit assez bien les phases solides de l'eau à la pression standard, tout en étant 100 fois moins coûteux en termes d'heures de calculs que les deux autres. Aucun modèle n'est donc intrinsèquement meilleur que les autres, chacun étant adapté à un usage particulier.

Étude de la modélisation des molécules d'eau (Terminale STL spécialité SPCL)

Dans le cadre du chapitre « Mouvement et interactions », les élèves de terminale abordent quelques notions d'électrostatique. Le but de cette activité sera d'avoir un exemple concret d'application en étudiant la modélisation des molécules d'eau.

L'activité commencera par un exercice rapide de chimie sur la représentation de Lewis de la molécule d'eau, accompagnée d'un document que les élèves devront **s'approprier**, présentant la géométrie 3D des molécules en fonction de leur nombres de doublets liants et non-liants.

Ensuite je présenterai la géométrie de deux modèles (TIP4P/2005 et ST2), avec la position de leurs charges relatives et les arrangement tétraédriques que l'on trouve dans l'eau liquide, dûs aux liaisons hydrogènes (cf. figure 2). En se basant sur ces informations, sur leurs connaissances de la loi de Coulomb et sur l'analyse chimique réalisée juste avant, les élèves devront choisir quel modèle semble le mieux décrire la molécule d'eau et ses propriétés collectives en phase condensée.

À l'aide d'un document présentant quelques propriétés expérimentales de l'eau liquide et leurs valeurs calculées à partir des

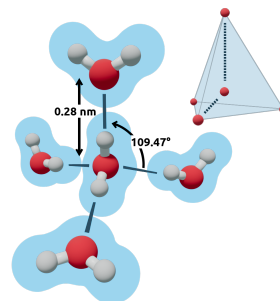


FIGURE 2 – Structure tétraédrique typique de l'eau sous forme condensée.

deux modèles (densité, polarité, diagramme de phase), les élèves devront **valider** leur choix.

Finalement, ils et elles seront amenées à **raisonner** sur le contexte d'utilisation de tels modèles, comme solvant ou pour étudier les propriétés de l'eau.

L'activité se finira par une ouverture sur l'importance des simulations et de ces modèles dans la recherche moderne, que ce soit en physique, en chimie ou en biologie. En précisant que chaque modèle remplit des objectifs différents et qu'il y a toujours des compromis à faire.

2.1.2 Étudier les transitions de phases

Comme dit précédemment, la dynamique moléculaire permet de calculer à chaque pas de temps la position des N molécules du système étudié, que l'on notera \mathbf{x} . Pour des simulations suffisamment longues qui vérifient l'ergodicité, on pourra ainsi remonter à la probabilité d'être dans une configuration \mathbf{x} , et donc à l'enthalpie libre de cette configuration à une température T :

$$G(\mathbf{x}) = -k_B T \log P(\mathbf{x}). \quad (1)$$

Malheureusement, il s'avère qu'étudier les transitions de phases à partir de cette enthalpie libre est assez peu commode, car l'information qu'elle contient est à la fois trop complexe et pas assez spécifique.

Pour ne garder que les informations pertinentes pour les transitions de phase que l'on veut étudier, on va définir des *variables collectives*, qui permettent de distinguer les différents états stables ou métastables du système. Elles sont calculées à partir des positions fournies par la dynamique moléculaire et notées $s = s(\mathbf{x})$. Par exemple s peut être le nombre moyen de premiers voisins des molécules du système. Les simulations permettent alors d'échantillonner directement la probabilité $P(s)$ d'être dans une configuration s – et donc $G(s)$.

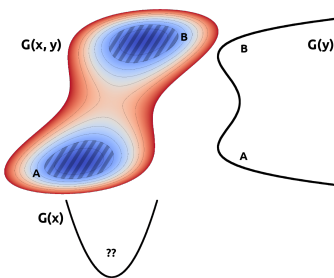


FIGURE 3 – La projection sur y préserve la distinction entre les phases A et B , mais elle est perdue avec la projection sur x .

Cette projection, sur 1 ou 2 dimensions en général, est plus simple à analyser que sur tout l'espace des N positions, tout en donnant d'importantes informations physiques sur la transition étudiée. **La forme de $G(s)$ dépend fortement du choix de la variable s** , une mauvaise projection pouvant effacer des barrières d'enthalpie libre, voire des états localement stables comme illustré sur la figure 3, rendant toute interprétation physique caduque. Trouver la variable optimale équivaut à comprendre parfaitement le processus de transition, un problème complexe pour des systèmes non triviaux.

Dans ma thèse, toutes les variables collectives sont basées sur le concept de *vecteur invariant par permutation*, qui contient les coordinations locales des atomes du système – sa définition exacte a peu d'intérêt. Ce qui est intéressant, c'est qu'en prenant le produit scalaire entre deux vecteurs invariants par permutation, **on obtient une distance généralisée entre deux configurations**. Il est important de noter que cette distance est définie dans un espace plus complexe que l'espace des positions atomiques.

Cette distance généralisée sera d'autant plus grande que les deux configurations seront dans des états différents. Par exemple, des configurations d'un même état liquide seront très proches avec cette distance, alors que des configurations dans des états liquide et amorphe seront éloignées. Par rapport à des variables collectives usuelles cette distance généralisée a deux avantages :

- elle nécessite peu de connaissances sur le système que l'on veut étudier pour être définie ;
- elle peut séparer en même temps des états liquides, amorphes et solides, là où des variables classiques sont souvent conçues pour distinguer deux états spécifiques.

2.1.3 Reconstruire l'enthalpie libre et la cinétique

En pratique, la durée des simulations classiques de dynamique moléculaire est limitée par la puissance de calcul dont nous disposons, qui souvent se limite à $\sim 10^3$ ns pour des temps de calcul modérés (~ 1 semaine pour 16000 particules). Soit au minimum 6 ordres de grandeurs en dessous de l'échelle de temps typique pour voir une transition entre deux états séparés par une barrière d'enthalpie libre de quelques dizaines de kJ.mol^{-1} . **Il est donc impossible d'échantillonner $P(s)$ simplement en faisant tourner de longues simulations de dynamique moléculaire.**

Pour pallier ce problème, on va utiliser des algorithmes d'échantillonnages pour réduire la longueur des simulations nécessaire pour remonter aux propriétés thermodynamiques et cinétiques d'une transition. Cette approche se base sur les variables collectives s dont j'ai parlé plus haut et le succès des algorithmes dépend de leurs qualités. J'ai notamment utilisé deux algorithmes.

L'*échantillonnage parabolique* pour calculer des propriétés à l'équilibre, dans notre cas l'enthalpie libre G . Pour cet algorithme, on va ajouter des forces artificielles au système étudié pour le contraindre à échantillonner une région restreinte autour d'une valeur fixée de s . En répétant en parallèle cette procédure sur une plage de valeurs, on peut remonter à $G(s)$ sur cette plage.

L'*échantillonnage des chemins de transitions* pour calculer des propriétés hors équilibre, comme les états de transition. Ces états sont par définition les maxima d'enthalpie libre, c'est-à-dire le haut des barrières de potentiel que le système doit franchir pour passer d'un état d'équilibre à l'autre. Pour cet algorithme, on va générer de nombreuses trajectoires courtes à la chaîne, en partant d'un état de transition de la trajectoire générée précédemment. Cela permet de reconstruire l'ensemble des états de transition et de remonter aux propriétés cinétiques du système.

2.2 Enjeux

Comme discuté, en théorie la dynamique moléculaire classique permet d'estimer n'importe quelle propriété thermodynamique ou cinétique d'un système physique. Toutefois cette vision idéalisée est obscurcie par plusieurs points :

- Le premier est que les modèles de molécules utilisés sont paramétrés pour reproduire des grandeurs connues et qu'il est difficile d'estimer leur fiabilité pour d'autres grandeurs.
- Le second est qu'il faut être capable de définir des variables collectives pour décrire les transitions que l'on veut étudier, pour pouvoir en tirer des informations qui seraient sinon noyées dans un bruit de données inutiles.
- Le troisième est que l'estimation des propriétés thermodynamiques et cinétiques nécessite d'utiliser des algorithmes d'échantillonnage, qui sont souvent complexes à appliquer.
- Enfin le dernier, et non des moindres, est que la puissance de calcul des ordinateurs actuels limite grandement les études pouvant être réalisées dans des temps acceptables.

Ma thèse utilise l'état de l'art en matière de modèles de molécules et d'algorithmes d'échantillonnage, combiné avec l'utilisation de variables collectives basées sur le vecteur invariant par permutation et une utilisation intensive d'heures de calcul (~ 20 millions d'heures CPU), pour étudier deux transitions de phase de l'eau qui interviennent dans le domaine des basses températures ($\sim 140 - 270$ K)

et des pressions modérées ($\sim 1 - 3.10^3$ bar) : la *transition liquide-liquide* et la *nucléation homogène* de l'eau, qui sont détaillées en (2.3.1) et (2.3.2) respectivement.

2.3 Résultats

2.3.1 Étude de la transition liquide-liquide de l'eau

■ L'hypothèse d'une transition liquide-liquide

Avant de commencer à parler de cette transition, il est important d'avoir un minimum de contexte : dans toute cette partie je vais parler du diagramme de phase **métastable** de l'eau à basse température (< 200 K), et j'utiliserai de manière abusive le terme de "phase" pour parler des différents états métastables. Il est important de noter que même si par définition ce sont des états hors-équilibre, ils peuvent être stables d'un point de vue cinétique avec une durée de vie longue, jusqu'à plusieurs mois pour les phases solides amorphes de l'eau.

Les phases liquides qui vont nous intéresser ici ne sont pas stables d'un point de vue cinétique, leur durée de vie étant très courte ($< \text{ms}$), avec la formation spontanée de glace stable. On parle de *no man's land* pour désigner cette région du diagramme de phase métastable de l'eau où la nucléation homogène est impossible à prévenir (cf. figure 4 à droite). Dans ce *no man's land*, deux phases liquides ont été observées : une phase basse densité (bleu) et une haute densité (rouge). À partir de résultats issus de simulations numériques, **il a été postulé que ces deux phases seraient séparées par une transition du premier ordre, avec la présence d'un second point critique.**

Ce point critique marquerait la fin de la séparation entre ces deux phases liquides, tout comme le point critique usuel de l'eau, à 647,3 K et 221,2 bar, marque la fin de la séparation entre sa phase gazeuse et liquide. Dans cette vision, la phase liquide de l'eau à température ambiante serait donc un liquide supercritique, aux propriétés mixtes entre les phases liquides basse et haute densité. Cette théorie permettrait d'expliquer certaines anomalies de l'eau à température ambiante, comme le maximum à 4°C de sa courbe de densité.

■ État de l'art des études expérimentales et numériques

Néanmoins, de nombreuses études expérimentales ont tenté de sonder les propriétés du *no man's land*. En général, les expériences essayent de retarder la nucléation en utilisant des solutions aqueuses ou des systèmes confinés de taille microscopique. Des expériences récentes menées sur de l'eau salée ont montré que la transition n'est pas du premier ordre et jettent de forts doutes sur l'existence d'une transition liquide-liquide de premier ordre pour l'eau pure.

Depuis sa formulation, de très nombreuses études numériques ont cherché à prouver la présence ou l'absence de ce second point critique. Les résultats dépendent du modèle utilisé pour décrire l'eau. Pour le modèle ST2, la présence d'un point critique a été démontrée sans ambiguïté avec une barrière d'enthalpie libre de $4 k_B T$. Pour le modèle TIP4P/2005 plus réaliste, seulement des études indirectes ont été menées, en étudiant des fluctuations de densité à "haute" température (~ 200 K), puis en extrapolant avec des théories thermodynamiques. **En fonction des théories utilisées, le point critique se trouverait à 182 K et 1,7 kbar ou à 172 K et 1,9 kbar.**

Ces études étant indirectes, dans le sens où elles ne calculent pas l'enthalpie libre, elles ne permettent pas de trancher la question de l'existence ou non d'un point critique pour la transition liquide-liquide du modèle TIP4P/2005.

■ Exploration du *no man's land* avec le modèle TIP4P/2005

Pour faire avancer le débat, pendant ma thèse j'ai calculé directement l'enthalpie libre pour un

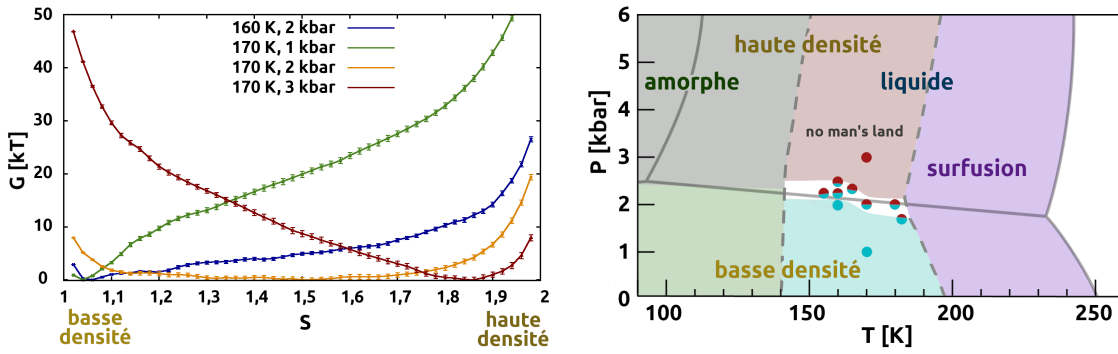


FIGURE 4 – Gauche : quelques courbes d’enthalpie libre (basse densité $S \sim 1$, haute densité $S \sim 2$), S est une variable collective définie ci-dessous. Droite : diagramme de phase métastable de TIP4P/2005, les points indiquent où l’enthalpie libre a été calculée et les lignes grises délimitent les phases stables. Les points sont rouges (bleus) si le minimum correspond à l’état liquide haute (basse) densité. Les points bicolores indiquent des profils plats.

vaste panel de températures et de pressions avec une boîte de 800 molécules. Pour cela j’ai utilisé une variable collective S basée sur le concept de distance généralisée, couplée avec des calculs poussés d’échantillonnage parabolique. **Ici S est corrélée linéairement avec la densité et indique si on se trouve dans un état liquide à basse ou haute densité.**

Tous les profils d’enthalpie libre calculés dans l’espace des pressions (P) et températures (T), présentent un seul minimum, **sans barrière d’enthalpie libre qui séparerait deux états métastables**, comme présenté figure 4. De manière remarquable, j’ai pu suivre une ligne de conditions (T, P) où les profils d’enthalpie libre sont pratiquement plats le long de S , comme la courbe à 170 K et 2 kbar de la figure 4 à gauche, ce qui indique que le système peut librement fluctuer dans un large domaine de densité. La figure 4 à droite présente un résumé schématique du diagramme de phase métastable pour le modèle TIP4P/2005, superposé avec le diagramme de phase stable, la zone blanche indiquant une région où il devient difficile de distinguer les deux phases liquides.

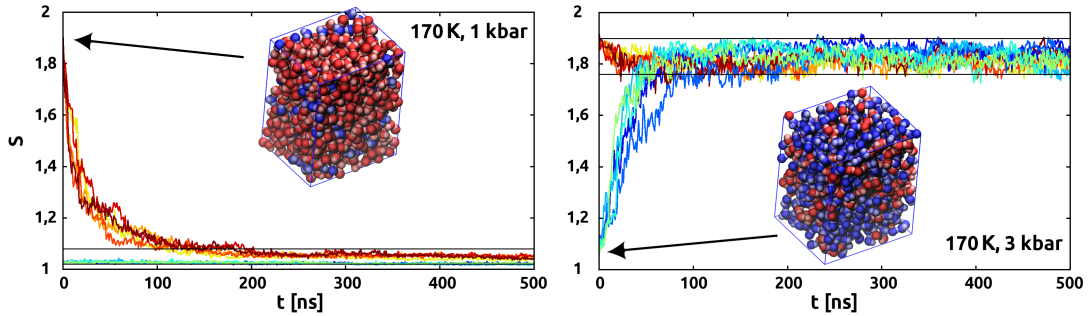


FIGURE 5 – Trajectoires de dynamique moléculaire partant d’un état de basse densité (bleu, $S \sim 1$) ou de haute densité (rouge, $S \sim 2$). La région à $\pm 2 k_B T$ du minimum d’enthalpie libre calculé est délimitée par des lignes noires. Les boîtes de simulations sont représentées avec uniquement les atomes d’oxygènes et le code couleur suivant : en rouge si plus de 4,5 voisins (haute densité), en bleu si moins (basse densité).

Par ailleurs, j’ai laissé plusieurs trajectoires s’équilibrer librement, sans forces artificielles, d’un état liquide de basse ou haute densité pour différentes conditions (T, P). À chaque fois, **les configurations se détendent dans la zone d’enthalpie libre minimale à $\pm 2 k_B T$** comme attendu. Certaines de ces trajectoires sont présentées figure 5, avec une représentation des boîtes de simulations dans les états initiaux. On voit que pour 170 K, 1 kbar le système s’équilibre bien dans état

de basse densité ($S \sim 1$), et inversement pour 170 K, 3 kbar le système s'équilibre dans un état de haute densité ($S \sim 2$), conformément au profil d'enthalpie libre de la figure 4 à gauche.

En conclusion, les profils d'enthalpie libre et les trajectoires libres montrent que les deux phases ne coexistent jamais dans le domaine de pression et de température étudié. **Ces résultats montrent donc de façon cohérente que la transition liquide-liquide de l'eau pour le modèle TIP4P/2005 serait du second ordre**, l'absence de métastabilité implique que ce modèle ne comporte pas de second point critique. Sans diminuer l'importance des modèles théoriques, qui permettent d'approfondir notre compréhension de ce phénomène complexe, cette conclusion montre les limites que peuvent avoir des extrapolations faites à partir d'observations dans d'autres régions du diagramme des phases.

2.3.2 Nucléation homogène de l'eau

Théorie de la nucléation classique

Pour décrire la formation de glace au sein d'une phase liquide homogène d'eau, c'est-à-dire sans impuretés qui pourraient servir de support à la formation de la phase cristalline, la théorie de la nucléation classique est couramment utilisée. Elle consiste à représenter les petites agglomérations de la phase cristalline (composées de molécules H_2O dans notre cas), comme des sphères homogènes que l'on va appeler *noyaux*. Le contact de ces noyaux avec le liquide environnant est modélisé par une fine interface avec un coefficient de tension superficielle σ . Cela revient à négliger la structure interne et la forme des noyaux cristallins.

On peut alors décrire le processus de nucléation par la différence entre le gain énergétique à former un noyau de rayon r et le coût lié à la formation de son interface avec la phase liquide :

$$G = \underbrace{4\pi r^2 \sigma}_{\text{surface}} - \underbrace{\frac{4\pi r^3}{3} \Delta g_v}_{\text{volume}} . \quad (2)$$

D'un point de vue microscopique, il est plus simple de raisonner sur le nombre de molécules contenues dans le noyau cristallin $N = \rho_s 4\pi r^3/3$, où ρ_s est la densité de la phase solide. $G(N)$ sera maximale pour une taille de noyau critique N_c , qui représente le nombre minimal de molécules qu'un noyau cristallin doit inclure pour que le système minimise son énergie en l'agrandissant. Ou autrement dit pour surpasser le coût énergétique lié à la formation de l'interface liquide-solide.

Dans cette théorie la nucléation se passe donc en deux étapes. Avant que le système ne soit complètement cristallisé, les fluctuations thermiques vont créer des petits regroupement cristallins, jusqu'à ce qu'un noyau suffisamment large se forme pour surpasser la barrière d'enthalpie libre ΔG , cf. figure 6. Par hypothèse, ce noyau cristallin – dit **noyau critique** et comportant N_c molécules – va alors s'étendre à tout le système.

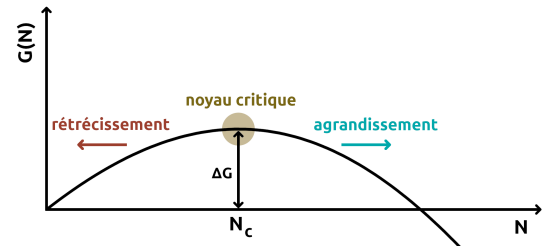


FIGURE 6 – Variation de $G(N)$ pour la théorie classique de la nucléation

On a deux échelles de temps caractéristiques :

- le temps qu'un noyau critique se forme, qui varie de la milliseconde jusqu'au milliard d'années pour l'eau et augmente avec la température ;
- le temps que le noyau critique s'étende à tous le système, qui est de l'ordre de la centaine de nanosecondes pour l'eau et décroît avec la température.

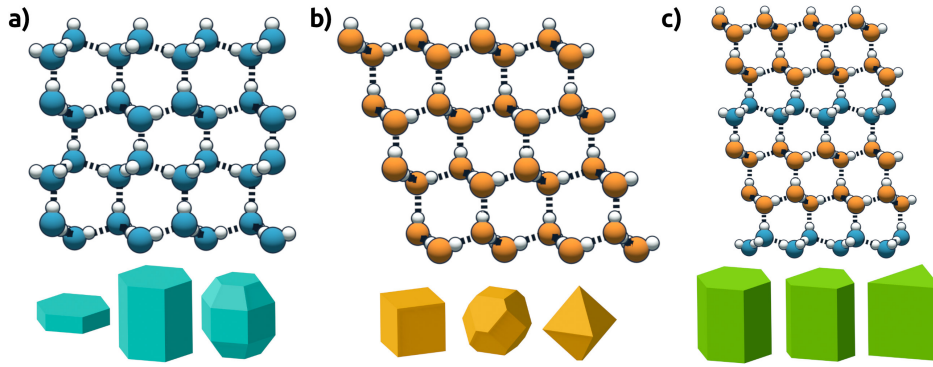


FIGURE 7 – Représentation d’une tranche des structures microscopiques et des structures macroscopiques des formes allotropiques de la glace I. Les sphères colorées représentent les oxygènes, les blanches les hydrogènes et les hachures les liaisons hydrogènes. (a) glace hexagonale I_h ; (b) glace cubique I_c ; (d) glace trigonale I_t .

De nos jours, il est impensable de faire des simulations numériques de l’ordre de la milliseconde, même pour des systèmes de petites tailles, et on doit donc utiliser des algorithmes d’échantillonnage.

Propriétés de la glace I

L’eau peut exister sous de nombreux états solides, mais dans l’atmosphère terrestre les formes les plus couramment rencontrées sont celles de la glace I, appellation qui regroupe en réalité trois variétés allotropiques : la glace hexagonale I_h (stable), cubique I_c et trigonale I_t (métastables). Cette appellation commune est liée à des difficultés historiques pour distinguer la glace cubique et trigonale. Leurs géométries macroscopiques et microscopiques sont présentées figure 7. Par la suite, la nucléation de la glace fera uniquement référence à la formation de glace I à partir d’eau liquide.

Nucléation de la glace

Il est important de noter que la théorie classique de la nucléation semble être une modélisation assez mauvaise pour étudier la formation de glace dans l’atmosphère. De nombreuses évidences suggèrent que la nucléation s’y déroulerait en deux étapes distinctes :

1. d’abord l’eau liquide en surfusion ($\sim -40^\circ\text{C}$) devient de la glace trigonale I_t ;
2. puis cette glace subit une reconfiguration à plus haute température ($\sim -20^\circ\text{C}$) pour former de la glace hexagonale I_h ;

Pour caractériser la nucléation de l’eau il est donc nécessaire de tenir compte de la structure de son noyau cristallin critique. Pour cela on peut définir des critères pour classer les molécules H_2O en fonction de leurs agencements locaux. On peut ainsi dire si elles appartiennent à des regroupements cristallins cubiques ou hexagonaux. En comptant les populations de molécules arrangées de manière hexagonale N_{hex} ou cubique N_{cub} , on peut définir la cubicité C d’un noyau

$$C = \frac{N_{\text{cub}}}{N_{\text{cub}} + N_{\text{hex}}} \quad (3)$$

et l’on cherchera à la déterminer pour un noyau critique au même titre que sa taille N_c .

État de l’art des études numériques de la nucléation

Un des enjeux de l’étude de la nucléation homogène de la glace est de mesurer précisément la taille et la structure interne optimale des noyaux critiques pour différentes températures. Ce sont les modèles mW, TIP4P/2005 et TIP4P/Ice qui sont principalement utilisés.

Étude documentaire de la nucléation homogène de l'eau (PC/PC*)

Dans le cadre du chapitre « Mélanges et transformations : aspects thermodynamiques », les élèves de PC sont amené-es à utiliser l'enthalpie libre pour caractériser l'équilibre d'un système physico-chimique.

L'idée de cette activité sera de clore ce chapitre, en collaboration avec la ou le professeur de chimie, avec une résolution de problème présentant la théorie de la nucléation classique pour la transition liquide-solide de l'eau. Cela permettra d'approfondir les notions vues en chimie, tout en montrant un autre contexte d'utilisation pour l'enthalpie libre et en tissant des liens avec des notions abordées en physique.

Concrètement l'activité sera composée d'une séance d'exercice, qui commencera par une présentation du modèle et une dérivation de l'enthalpie libre (2). Ce sera l'occasion de remobiliser les connaissances établies sur la tension superficielle.

Puis les élèves seront amené-es à raisonner pour exprimer Δg_v en fonction de l'enthalpie et de l'entropie de la phase solide, par analogie avec la méthode pour une réaction chimique. À partir du tracé et de l'expression de l'enthalpie libre en fonction du rayon du noyau, les élèves pourront établir qualitativement des propriétés cinétiques de la nucléation, par analogie avec la loi d'Arrhenius.

Finalement, les trois variétés allotropiques de la glace I seront présentées sommairement, avec leur structure macroscopique attendue. En les comparant avec des images de flocons de neige trouvés dans l'atmosphère, les élèves seront amenés à valider le choix de ce modèle pour l'eau et notamment à réfléchir à ses hypothèses.

Cette activité permettra donc de sortir (un peu) du cadre traditionnel pour utiliser concrètement la méthode scientifique, avec une approche similaire à celle que l'on peut retrouver en recherche.

Pour étudier la taille du noyau critique en fonction de la température, on peut utiliser la méthode du germe : on va artificiellement introduire un noyau cristallin de taille N dans un système liquide, puis laisser le système s'équilibrer un grand nombre de fois en regardant la proportion des trajectoires générées où le germe grandit et de celle où il rétrécit. Si $\sim 50\%$ des trajectoires générées finissent dans un état cristallin, alors $N \sim N_c$. En pratique la probabilité de former un état cristallin varie comme

$$P(N) \propto e^{-\Delta G(N)/k_B T} \quad (4)$$

avec $\Delta G(N) = G(N_c) - G(N)$. La barrière d'enthalpie libre vaut typiquement $\Delta G(0) \sim 50 k_B T$ et varie fortement autour de N_c , donc cette probabilité tend rapidement vers 0 si $N < N_c$ ou 1 si $N > N_c$. Cela permet de faire des estimations imprécises, mais du bon ordre de grandeur pour N_c . Ces études sont donc très utiles comme point de départ pour étudier la nucléation avant d'utiliser des méthodes plus coûteuses.

Deux études récentes ont utilisé des algorithmes d'échantillonnage plus élaborés, une avec le modèle TIP4P/Ice et l'autre avec le modèle mW. Toutes les deux se placent dans les mêmes conditions de température et de pression (230 K à 1 bar), mais en utilisant des algorithmes différents pour estimer la cubicité et la taille du noyau critique. La première utilise un algorithme basé sur des forces artificielles comme l'échantillonnage parabolique. La seconde utilise l'échantillonnage des chemins de transitions.

Reconstruction des chemins de transitions

Pendant ma thèse, je me suis placé dans la continuité de l'étude menée sur le modèle mW pour estimer la taille du noyau critique et sa cubicité, à 237 K et 1 bar pour le modèle TIP4P/Ice, en utilisant un nouvel algorithme d'échantillonnage des chemins de transition plus performant. La nécessité d'avoir un système "grand" (4096 molécules) et de générer des milliers de trajectoires de transitions de longueur ~ 100 ns, rend cette procédure très longue et coûteuse en temps de calcul (~ 15 millions d'heures CPU et ~ 8 mois de calcul). La température a été choisie pour avoir un bon compromis entre une taille de noyau critique raisonnable par rapport au système étudié et une vitesse de croissance cristalline assez élevée, pour diminuer la longueur temporelle des simulations.

Comme variable collective, j'ai utilisé la distance généralisée avec une structure cristalline hexagonale de référence, basée sur le vecteur invariant par permutation. Cette variable m'a permis de suivre l'évolution spontanée de noyaux critiques hexagonaux ou cubiques en échantillonnant les chemins de transitions.

Comme le montre la figure 8, les noyaux critiques initialement hexagonaux ont une forte tendance à évoluer vers une haute cubicité, là où les noyaux critiques avec une forte cubicité évoluent très peu. **Cela veut dire que la barrière d'enthalpie libre à franchir est plus basse en passant par des noyaux critiques à haute cubicité et qu'ils sont plus optimaux d'un point de vue cinétique.** J'ai représenté des noyaux critiques de cubicité équivalente ayant comme origine des noyaux hexagonaux ou cubiques pour montrer leurs similarités. La taille et la cubicité du noyau optimal moyen est présentée table 1, avec les résultats des deux autres études.

Tous ces résultats montrent que la composition du noyau joue un rôle essentiel dans la formation de la glace, car le chemin le plus favorable cinétiquement passera par ce noyau critique optimal. Or une des hypothèses de base de la théorie classique de la nucléation est de négliger la composition du noyau, cette théorie offre donc une vision trop simpliste de ce phénomène pour l'eau. Enfin, même si toutes ces estimations semblent converger dans une même direction, on est encore loin de pouvoir faire des prédictions précises et cohérentes avec les expériences.

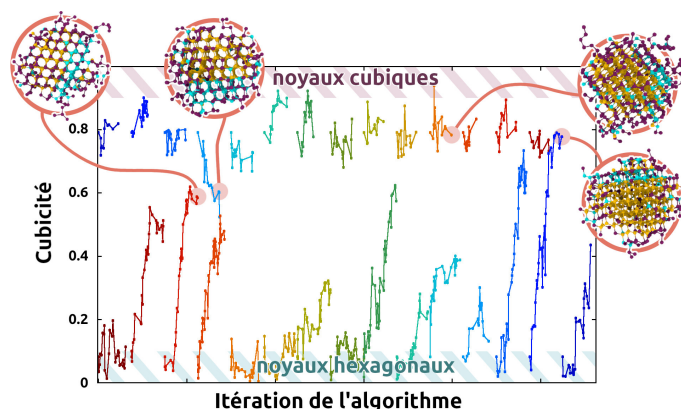


FIGURE 8 – Évolution de la cubicité au cours de l'algorithme, les courbes sont indépendantes, décalées et colorées pour plus de lisibilité. Pour les noyaux seul les oxygènes du noyau sont montrés, avec le code couleur suivant : jaune si dans un arrangement local cubique, bleu si hexagonal, violet sinon.

T (K)	N_c	C
230 (mW)	450	0,63
230 (TIP4P)	310	0,7
237	560	0,7

TABLE 1 – Estimation des propriétés du noyau critique optimal avec **mes résultats**.

3 Enseignement

Pendant mon doctorat, j'ai eu l'occasion d'enseigner en première année de licence à Sorbonne Université. Cette première année est un peu particulière, car elle consiste en trois portails génériques (avec des colorations mathématique-informatique, physique-chimie ou biologie), qui permettent aux étudiant-es de découvrir différentes disciplines avant de se spécialiser dans un domaine en deuxième année. Les étudiant-es ne vont donc pas forcément poursuivre en licence de physique et il y a un vrai enjeu à ne pas perdre celles et ceux qui considèrent les unités d'enseignement (UE) de physique

comme secondaires.

Premier monitorat : “Concepts et Méthodes de la Physique”

Pour cette première mission de monitorat, j’ai encadré des travaux dirigés (TD) et des travaux pratiques (TP). L’objectif de cette UE était de présenter les outils du physicien (ordre de grandeur, analyse dimensionnelle, modélisation, équation différentielle, approche expérimentale, etc.), tout en introduisant la mécanique du point.

Dans le cadre de cette UE j’ai aussi dispensé des “colles” orales aux étudiant-es que j’encadrais, qui s’apparentaient plus à du tutorat, ce qui m’a permis de mieux comprendre leurs difficultés et de les aider à progresser de manière personnalisée. Bien souvent les difficultés des élèves venaient de la formalisation mathématique de la physique, plus que d’un manque de compréhension des phénomènes physiques mis en jeu (encore assez simples dans ce cadre).

Second monitorat : “Électrocinétique et Optique”

Pour cette seconde mission de monitorat, j’ai encore encadré des TD et des TP. L’UE était séparée en deux parties : optique géométrique puis électrocinétique, avec 8h de TD pour chaque. Ce volume horaire restreint impliquait d’aller vite en TD pour respecter le programme, et donc une partie des étudiant-es avaient du mal à suivre le rythme. Si les bases étaient souvent acquises, les appliquer sur des cas complexes était plus compliqué et les étudiant-es étaient assez peu autonomes en TP.

Chaque partie se finissait par des projets en semi-autonomie (6 heures pour l’optique et 10 pour l’électronique), avec des sujets de difficultés variables au choix des étudiant-es. Ces projets commençaient par 2 heures de recherche pour aboutir à un premier montage, sur lequel je leur donnais des retours détaillés pour qu’ils et elles puissent le mettre en pratique pendant les séances suivantes.

Bilan

Ce que je retire de cette expérience, c’est avant tout un goût certain pour l’enseignement en tant que tel, mais aussi pour toute les activités annexes que cela implique : orienter les élèves dans leur parcours scolaire, instaurer un climat de respect mutuel, discuter de leurs problèmes administratifs ou personnels, organiser des évaluations justes et adaptées, etc.

Je pense que ces deux expériences me permettront de m’adapter facilement à l’enseignement au lycée, surtout que j’ai enseigné à des élèves de première année tout juste sorti-es de la terminale. Pendant ma première mission, je me suis bien rendu compte de l’importance de lier le formalisme mathématique à la physique sous-jacente et de faire parler les équations. J’ai aussi pu appréhender à quel point se rattacher à la vie quotidienne, avec des exemples directs ou des analogies bien choisies, améliore la compréhension et l’attention des étudiant-es. Ma seconde mission m’a permis de réaliser à quel point suivre un programme nécessitait d’être efficace et d’insister sur les bases pour qu’elles soient bien comprises par tout-es les étudiant-es. Elle m’a aussi permis de voir que réaliser des projets expérimentaux en groupes était motivant, mais que cela nécessitait de bien les calibrer pour qu’ils puissent vraiment être réalisés en autonomie.

Par ailleurs j’ai pu expérimenter quelques méthodes pédagogiques, applicables au lycée. Pendant mes deux monitorats, toutes les deux séances de TD je donnais un court contrôle de 15 minutes aux étudiant-es, corrigé mais non noté (une évaluation formative), pour les motiver et adapter le rythme des TD en fonction de leurs difficultés. Pendant mon premier monitorat, le rythme de l’UE permettait d’organiser des groupes de travail à 3 ou 4 pendant les séances de TD. Après un temps d’adaptation, les étudiant-es étaient globalement plus autonomes, et comprenaient mieux les concepts abordés.