



Vieillessement des systèmes vitreux et rapport fluctuation-dissipation

Ludovic Bellon

► **To cite this version:**

Ludovic Bellon. Vieillessement des systèmes vitreux et rapport fluctuation-dissipation. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2001. Français. <tel-00003649>

HAL Id: tel-00003649

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00003649>

Submitted on 27 Oct 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 179

Année 2001

N° attribué par la bibliothèque : 01ENSL0 179

THÈSE
présentée
devant l'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON
pour l'obtention
du DIPLÔME DE DOCTORAT

par
Ludovic BELLON
19 Avril 2001

Vieillissement des systèmes vitreux et rapport fluctuation-dissipation

JURY : Bernard CASTAING
Sergio CILIBERTO Directeur de thèse
Jean-Pierre HANSEN
Marc MÉZARD Rapporteur
Gérard VIGIER
Éric VINCENT Rapporteur

À ma femme, Marie-Anne,
et à nos enfants, présents et futurs

Remerciements

En débutant cette thèse au Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure de Lyon, nous avons pris un pari. Celui de construire dans le temps d'une thèse une expérience *ex nihilo* sur un sujet de recherche nouveau. Pour être exact : celui de revisiter un sujet de recherche ancien avec des idées théoriques nouvelles, dans des conditions expérimentales extrêmes.

J'ai accepté ce défi, car je connaissais déjà les qualités scientifiques et humaines de mon futur directeur de thèse, Sergio Ciliberto. Et ce jugement n'est que renforcé par les 4 années de ce travail de thèse. Son enthousiasme, sa disponibilité, ses conseils et coups de mains, son intuition physique, et encore sa culture expérimentale, sont pour beaucoup dans les résultats de mes recherches.

Une partie de ce travail a été réalisé en collaboration avec Claude Laroche. Bien que nos routes aient divergé sur la fin du parcours, j'ai beaucoup appris à son contact. Sa capacité à proposer des solutions techniques à toutes les embûches qui jalonnent la vie d'un expérimentateur laisseront des traces profondes dans ma manière d'aborder la physique.

Mes recherches ont également profité des travaux de Artyom Petrosyan et Angel Garcimartin, en visite dans notre laboratoire pendant quelques mois. Ces expérimentateurs de talents ont eux aussi façonné mon approche des mesures physiques. Leur contribution est maintenant reprise dans une nouvelle thèse par Lionel Buisson, à qui j'adresse tous mes vœux de réussite.

Comme tout travail de recherche expérimental, celui-ci n'aurait jamais pu voir le jour sans l'aide bienveillante des techniciens du Laboratoire. Tous ont répondu avec le sourire à mes incessantes demandes de conseils et de montages en tout genre. Pascal Metz et Laurence Renaudin, de l'atelier d'électronique, Franck Vittoz, Marc Moulin, Djamel Bouraya et André Gourinel de l'atelier mécanique, ont largement contribué au succès de ce travail.

Pour m'aider dans la compréhension de théories que j'ai tenté d'illustrer, je me suis largement reposé sur les connaissances et les compétences de Jorge Kurchan puis Ludovic Berthier, à qui la partie théorique de ce travail doit beaucoup. Sans leur patience à m'expliquer leurs travaux et ceux des autres, mes connaissances théoriques sur les verres seraient bien maigres.

Dans mon périple d'apprenti chercheur, j'ai eu le plaisir de partager découvertes et déconvenues, avec mes voisins géographiques ou thématiques. Dans le microcosme du Laboratoire de Physique et au delà, mes remerciements vont à Rodrigo Hernandez, Bruno Gilles, Nicolas Mordant, Frédéric Restagno, Zoher Gueroui, Pierre Chainais, Jean-François Pinton, Jérôme Crassous, Thierry Dauxois, Jean Farago, Emmanuel Lévêque, Philippe Odier, Jean-François Palierne, Emmanuel Trizac et tous ceux que j'oublie.

Enfin, j'exprime toute ma gratitude à Marc Mézard et Éric Vincent, qui ont accepté de rapporter cette thèse, ainsi qu'à Bernard Castaing, Jean-Pierre Hansen et Gérard Vigier qui complètent mon jury de thèse.

Table des matières

Remerciements	1
Introduction	5
1 Approches théoriques des verres	9
1.1 Du liquide au verre	10
1.1.1 Systèmes vitreux : description sommaire	10
1.1.2 Paysage d'énergie	13
1.1.3 Théorie des modes couplés	15
1.2 Relation fluctuation dissipation dans les verres : quelques prédictions théoriques	16
1.2.1 Théorème fluctuation dissipation à l'équilibre	16
1.2.2 Calculs en champ moyen	18
1.2.3 Simulations numériques	19
1.3 Résultats expérimentaux	21
1.3.1 Verres de spins	22
1.3.2 Rapport fluctuation dissipation dans les systèmes vitreux	24
1.3.3 Résumé du travail de thèse	25
2 Effet mémoire du PMMA	29
2.1 Transition vitreuse du PMMA	30
2.1.1 Dispositif expérimental	30
2.1.2 Vieillissement de la constante diélectrique ϵ	31
2.2 Expériences sur l'effet mémoire dans le PMMA	34
2.2.1 Courbe de référence	34
2.2.2 Effet de rajeunissement et effet mémoire	36
2.2.3 Expériences complémentaires	40
2.3 Interprétation des résultats	44
2.3.1 Effets mémoires : comparaisons	44
2.3.2 Un paysage d'énergie hiérarchique?	44
2.3.3 Effet mémoire : caractéristique universelle?	47
3 Rapport fluctuation dissipation du PMMA	49
3.1 Bruit Johnson d'une impédance	50
3.2 Incertitudes de mesure	51
3.2.1 Amplification faible bruit	52

3.2.2	Incertitudes de mesure	55
3.2.3	Validation expérimentale	58
3.3	Mesure du bruit de polarisation dans le PMMA	58
3.3.1	Choix d'un amplificateur	59
3.3.2	Taux de bruit dans un diélectrique	60
3.3.3	Essais de mesures	62
3.3.4	Améliorations à envisager	63
3.3.5	Conclusions	64
4	Propriétés électriques d'un verre colloïdal : la Laponite	67
4.1	Laponite : préparation et propriétés	68
4.1.1	Vitrification de la Laponite	68
4.1.2	Comportement électrique de la Laponite	70
4.2	Température effective de la Laponite	75
4.2.1	Dispositif expérimental	75
4.2.2	Violation du théorème fluctuation dissipation	79
4.2.3	Interprétation des résultats	81
4.2.4	Perspectives	83
5	Propriétés rhéologiques de la Laponite	87
5.1	Un rhéomètre sensible à $k_B T$	88
5.1.1	Enjeux de l'expérience	88
5.1.2	Interféromètre haute précision	89
5.1.3	Rhéologie thermique	94
5.1.4	Environnement	100
5.2	Validation du montage expérimental	102
5.2.1	Viscosité d'une huile de silicone	102
5.2.2	TFD et rhéologie	104
5.3	Rhéologie de la Laponite : résultats préliminaires	105
5.3.1	Vieillissement du module viscoélastique	105
5.3.2	Fluctuations de déformation	106
5.3.3	Perspectives	107
	Conclusion et perspectives	109
A	Expression du TFD dans l'espace de Fourier	111
B	Techniques classiques de réduction du bruit en électronique	113
B.1	Technique de somme	113
B.2	Corrélation croisée	115
C	Interféromètre différentiel	117

Introduction

Afin de survivre aux conditions extrêmes de sécheresse, certains insectes du désert synthétisent un sucre (tréhalose) en abondance. Le système tréhalose-eau présente à température ambiante une transition vitreuse lorsque la concentration de la solution augmente. Ce sucre, présent en grande quantité dans les cellules de ces insectes lors des périodes de sécheresse, favorise leur vitrification. La structure et l'intégrité fonctionnelle des cellules est ainsi conservée, en évitant la cristallisation et en stoppant les phénomènes de diffusion. Le phénomène de transition vitreuse induit par l'augmentation de la concentration en tréhalose permet donc à ces insectes de se conserver pendant de nombreuses années et de reprendre une activité lorsque les conditions climatiques redeviennent acceptables.

La transition vitreuse est phénomène très courant, qui ne se limite pas à la cryoprotection des organismes vivants. Ses implications sont extrêmement variées, et touchent de nombreux domaines scientifiques : biologie, géologie (verres volcaniques), astrophysique (l'eau des comètes est sous forme vitreuse), archéologie, science des matériaux, etc. Au niveau technologique, au delà des applications courantes des verres de silice dans la fabrication de récipients, de vitres ou de systèmes optiques, la plupart des polymères synthétiques et leurs innombrables débouchés se classent dans cette catégorie, sans oublier le poids économique croissant des fibres optiques et autres verres métalliques à l'avenir prometteur. Ces quelques exemples des matériaux concernés et de leurs applications, loin d'être exhaustive, donne un aperçu de la généralité du phénomène de transition vitreuse.

Pourtant, les innombrables études qui lui sont consacrées depuis de nombreuses années n'offrent à ce jour aucune description satisfaisante de ce phénomène complexe. La difficulté réside dans le caractère particulier de cette transition, qui n'est pas une transition de phase classique de la thermodynamique. Dans son état vitreux, un matériau est en réalité un système hors d'équilibre : ses propriétés évoluent constamment dans le temps sans intervention extérieure, et dépendent de l'histoire complète du système (température, contraintes, etc.). Le système *vieillit*. Cette propriété rend la description du matériau délicate, et proscrit l'emploi des techniques classiques de la physique.

Récemment, de nouvelles idées théoriques ont été proposées pour comprendre la phénoménologie de ces matériaux. Elles s'appuient sur l'analogie de comportement avec les verres de spins, qui forment des systèmes conceptuellement plus simples. Parmi les points clefs des prédictions, on trouve un concept de température effective d'un verre : cette nouvelle quantité prolonge à ces systèmes faiblement hors d'équilibre la notion thermodynamique de température. Elle est associée aux fluctuations des observables

classiques du système, et se mesure à l'aide d'une extension du *théorème fluctuation dissipation*.

Ces idées ont connu un développement théorique et numérique important au cours de la dernière décennie, mais rares sont les expériences qui permettent de tester directement les principales prédictions. Ce travail de thèse se propose d'épouser cette approche pour réaliser de nouvelles expériences sur la transition vitreuse, et tester au mieux sa validité. Il s'articule autour de 5 chapitres. Dans un premier temps, nous proposons une description générale du phénomène de vitrification, en introduisant les concepts théoriques que nous souhaitons tester. Les deux chapitres suivants portent sur l'étude d'un verre polymérique : nous démontrons pour commencer une analogie de comportement forte avec les réalisations expérimentales des verres de spins, puis tentons de mesurer le rapport fluctuation dissipation de ce matériau. Les deux derniers chapitres se penchent sur un verre colloïdal, en adoptant deux techniques de mesures très différentes. Après avoir mis en évidence un comportement singulier de la température effective par des mesures électriques, nous décrivons une expérience pointue de rhéologie permettant une seconde détermination indépendante de cette observable. L'analyse des résultats préliminaires soulèvent un certain nombre de questions quant à l'interprétation théorique...



FIG. 1.1 – *Étude bibliographique sur fond expérimental.*

Chapitre 1

Approches théoriques des verres

Dans ce chapitre introductif, nous proposons une présentation sommaire de concepts théoriques récents sur les systèmes vitreux. Ceux-ci proposent un premier pas dans l'élaboration d'une thermodynamique de ces matériaux faiblement mais durablement hors d'équilibre, notamment en définissant une température effective.

Après la description des propriétés intrigantes des verres et de la transition vitreuse, nous donnons un aperçu de quelques interprétations de cette phénoménologie. Dans une seconde section, nous nous concentrons sur la prédiction théorique d'une violation du théorème fluctuation dissipation dans ces systèmes. Une dernière partie présente les rares résultats expérimentaux actuellement disponibles sur cette prédiction, et précise notre approche du problème.

1.1 Du liquide au verre

L'état vitreux de la matière, et la transition associée, la vitrification, ont inspiré une abondante littérature scientifique. La complexité de ces sujets reste entière, et aucun modèle ne semble aujourd'hui en mesure d'en donner une vue globale. Loin de prétendre présenter ici une vision exhaustive des différentes théories développées autour de ces questions, nous proposons un bref aperçu des quelques approches qui nous seront utiles par la suite. Après la description des propriétés sommaires des systèmes vitreux, nous introduisons l'image du paysage d'énergie et la théorie des modes couplés. Nous renvoyons le lecteur intéressé par une vision plus large des propriétés et modèles classiques de la transition vitreuse à l'article de revue de Ediger et al. [24] et à ses références.

1.1.1 Systèmes vitreux : description sommaire

Lorsque l'on refroidit un liquide simple, il présente généralement une transition de phase du premier ordre à une température T_f où le système passe dans une phase cristalline. Cet événement se caractérise par une discontinuité à T_f des variables thermodynamiques du système, telles que le volume spécifique V_s ou l'enthalpie H .

Il arrive néanmoins fréquemment que l'on conserve une phase liquide en dessous de T_f , on parle alors de *liquide surfondu*. Lorsque l'on poursuit le refroidissement de cet état, on observe une augmentation rapide de la viscosité du fluide sur une dizaine de décades, sans observer de changement notable dans sa structure microscopique. En dessous d'une certaine température, la mobilité des constituants du matériau devient si faible qu'ils n'ont plus le temps de se réarranger avant que la température ne diminue à nouveau. Cette réorganisation étant nécessaire à l'équilibration du système, celui-ci s'éloigne de la stabilité thermodynamique et on note un changement de comportement des variables V_s et H . Pour des températures encore plus faibles, les temps de réarrangements microscopiques deviennent extrêmement longs devant les temps d'observation expérimentaux. La structure du matériau est en pratique figée : nous obtenons un état vitreux.

La figure 1.2 donne une vue schématique de l'évolution de $V_s(T)$ ou $H(T)$ lorsque la température diminue. Alors que la cristallisation se traduit par une discontinuité de la courbe à T_f , la transition vitreuse est caractérisée par une rupture de pente douce à T_g . Cette transition ne s'apparente pas à une transition de phase classique, et le changement s'opère dans une petite plage de températures. On trouve ainsi plusieurs définitions de T_g , avec une incertitude de quelques degrés selon que l'on considère le début ou la fin du changement de comportement.

La température de transition vitreuse T_g dépend également du taux de refroidissement T' du système : celui-ci tombe d'autant plus rapidement hors d'équilibre que la température change vite. T_g est donc une fonction croissante de T' . L'état vitreux dépend ainsi de l'histoire thermique du matériau, puisqu'il reflète la configuration microscopique figée au passage de T_g .

Les matériaux présentant une transition vitreuse sont extrêmement nombreux. En réalité, on peut vitrifier presque tous les liquides, pourvu que la trempe thermique soit suffisamment rapide. Parmi les verres les plus courants, on trouve les verres classiques

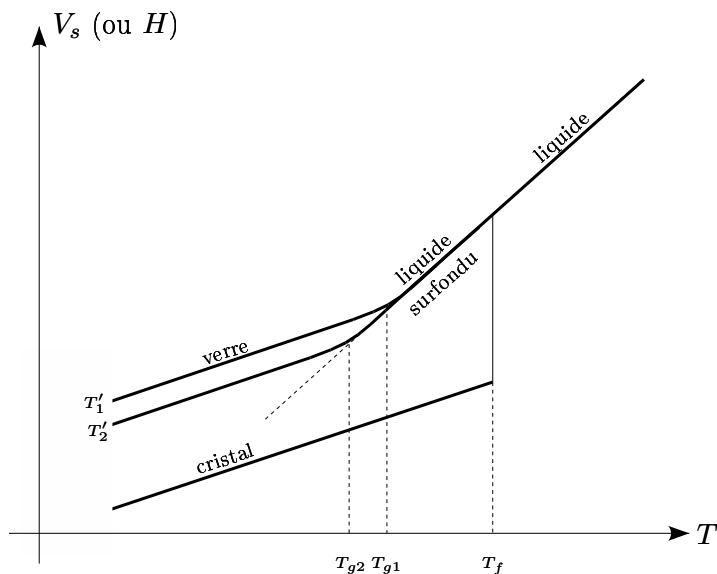


FIG. 1.2 – **Comportement schématique du volume spécifique d'un matériau vitrifiable en fonction de la température.** Lors du refroidissement d'un liquide surfondu bien en dessous de sa température de cristallisation T_f , on obtient un verre. La transition vitreuse est une transition douce marquée par un changement de pente dans l'évolution des observables thermodynamiques du système telles que le volume spécifique $V_s(T)$ ou l'enthalpie $H(T)$. La température de transition vitreuse T_g dépend du taux de refroidissement T' du système.

(notamment à base d'oxyde de silice SiO_2), des sels fondus ($\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$), des solutions aqueuses ($\text{LiCl-6H}_2\text{O}$), des composés organiques (glycérol), la plupart des polymères synthétiques, etc. [81].

Notons enfin que la trempe thermique n'est pas le seul moyen de fabriquer un verre : une compression isotherme rapide, une condensation de vapeur sur une paroi froide ou l'irradiation d'un cristal peuvent par exemple conduire au même état. Pour la silice vitreuse, on recense pas moins de 14 procédés différents permettant d'obtenir un même produit final [81].

Un système hors d'équilibre

Ainsi que nous l'avons décrit, un verre est un système hors d'équilibre thermodynamique. Nous utilisons ici *équilibre thermodynamique* au sens large du terme, en incluant les situations métastables : "Equilibrium is when all fast things have happened, and slow things not yet¹" (*Feynman*). Un liquide surfondu n'est par exemple qu'un état métastable, mais on peut le considérer à l'équilibre du point de vue dynamique. En prenant les précautions adéquates, on maintient indéfiniment le système dans cette configuration.

Un verre est hors d'équilibre dans le sens où des changements continuent à s'opérer, sur toutes les échelles de temps. La cinétique de retour à une situation stable

¹L'équilibre, c'est quand les choses rapides ont eu lieu, et les lentes pas encore

est si lente que sur les temps expérimentaux, on ne l'atteint jamais. Cette situation semble assez paradoxale, car si l'on rencontre souvent des systèmes hors d'équilibre, il s'agit de systèmes forcés. Un écoulement turbulent par exemple, est maintenu hors d'équilibre parce que l'on injecte constamment de l'énergie. Dès que l'on cesse, le fluide retrouve rapidement un état stable. Au contraire, un verre reste hors d'équilibre sur des temps très longs *sans intervention extérieure*, c'est une caractéristique intrinsèque de ce système.

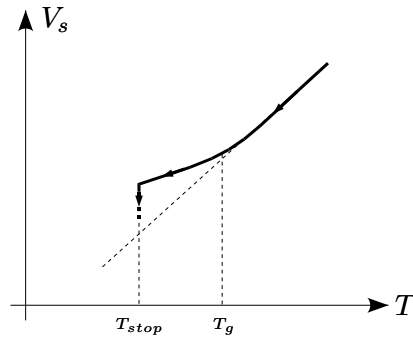


FIG. 1.3 – **Vieillissement du volume spécifique d'un verre.** Lorsque l'on maintient un verre à température constante T_{stop} , son caractère hors d'équilibre se manifeste par le vieillissement des observables du système, ici le volume spécifique V_s . Cette relaxation traduit la recherche lente d'un état stable.

La figure 1.3 illustre ce caractère particulier d'un verre : celui-ci cherche à rejoindre l'état d'équilibre le plus proche, on observe une relaxation des observables physiques du système. Ce phénomène est dénommé *vieillissement physique* dans la littérature. L'état vitreux ne dépend donc pas uniquement de la vitesse de refroidissement, mais aussi du temps écoulé depuis sa préparation !

Cette situation particulière a une conséquence physique importante : la perte de l'invariance par translation dans le temps. En effet, cette propriété se base sur la stationnarité d'une situation, hypothèse non vérifiée ici. On choisit en général pour l'origine des temps le passage à l'état vitreux, et on désigne par t l'âge d'un verre. Les observables de ce système dépendent explicitement de t . Son volume spécifique V_s , ou son indice de réfraction n sont par exemple des fonctions lentement variables de t , généralement approchées par des exponentielles étirées ou par des comportements logarithmiques.

Si ces quantités "à un temps" semblent atteindre une valeur asymptotique, les variables "à deux temps", démontrent encore plus clairement ce caractère hors d'équilibre, même à temps long. On désigne par variable à deux temps une fonction comparant la situation au temps t à celle du temps $t_w < t$, par exemple la réponse du système à une perturbation extérieure. Plus explicitement, soit O une observable et h sa variable conjuguée dans le Hamiltonien. Supposons que l'on impose $h = 0$ pour $t < t_w$, puis $h = h_{t_w}$ pour $t > t_w$, la relaxation $O(t)$ correspondant à cette perturbation définit la réponse indicielle du système :

$$\mathcal{R}_{Oh}(t, t_w) = \frac{O(t)}{h_{t_w}}$$

Pour un système vitreux, le comportement de \mathcal{R}_{Oh} fait généralement apparaître deux régimes distincts : une phase rapide, indépendante de t_w , suivie d'une évolution lente faisant intervenir une loi d'échelle en τ/t_w , où $\tau = t - t_w$ (voir figure 1.4).

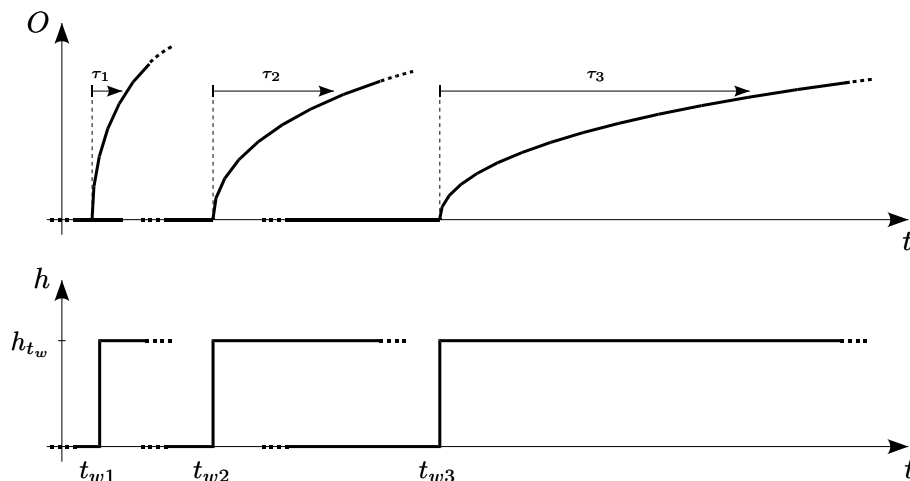


FIG. 1.4 – **Réponse indiciale d'un système vitreux.** Lorsque l'on soumet un système vitreux à une perturbation h_{t_w} au temps t_w , sa réponse au temps $t = t_w + \tau$ dépend de l'âge du verre : plus il est vieux et plus la relaxation $O(t)$ est lente. Une loi d'échelle en τ/t_w est généralement applicable, c'est à dire que toutes les courbes peuvent se superposer sur une unique courbe maîtresse par une dilatation (ou contraction) de l'axe des temps.

Par exemple, la réponse mécanique d'un polymère soumis à un cisaillement a été étudiée en détail par Struik dans les années 1970 [76]. Ses expériences démontrent une dépendance proche de τ/t_w , sur plus de quatre décades de temps en t_w (45min à 3ans), lorsque T est légèrement inférieur à T_g .

Un verre est ainsi un système durablement hors d'équilibre sans intervention extérieure, échappant à la thermodynamique traditionnelle. L'âge du verre t devient une échelle pertinente du problème, et entre explicitement dans la description de toutes les quantités mesurées : l'invariance par translation dans le temps est brisée.

1.1.2 Paysage d'énergie

Parmi les concepts théoriques utilisés pour décrire le comportement des verres, une approche en terme de paysage d'énergie permet de comprendre qualitativement nombre des phénomènes observés. Elle se base sur l'image suivante : dans l'espace des configurations du système, à chaque état microscopique est associé un point représentatif de la position des N particules du matériau. L'évolution temporelle correspond alors à la dynamique de ce point au dessus de l'hypersurface de l'énergie potentielle dans un espace à $3N + 1$ dimensions.

Cette surface d'énergie présente une topologie extrêmement complexe, avec de nombreuses vallées de profondeur variable. Pour des températures hautes $T_g < T < T_f$, le système surnage au dessus de ce paysage accidenté, et le puits étroit correspondant

au cristal est cinétiquement inaccessible. L'état macroscopique est celui d'un liquide (surfondu).

A plus basse température, $T < T_g$, le système se déplace lentement dans une géographie contraignante, où il explore des vallées de plus en plus profondes, sans jamais atteindre de minimum local stable. Deux temps caractéristiques assez différents sont à considérer, un rapide correspondant aux fluctuations dans un puits de potentiel, un autre bien plus long correspondant aux passages thermiquement activés entre ces vallées. Le phénomène de vieillissement est une signature de cette recherche d'un minimum d'énergie. L'état macroscopique est celui d'un verre.

Cette description en terme d'énergie potentielle peut également se traduire par l'évolution d'une hypersurface d'énergie libre en fonction de la température. Au liquide surfondu correspond alors un unique minimum local (le minimum global est celui du cristal), au verre un paysage plus complexe présentant de nombreuses vallées à explorer. La température joue le rôle d'un zoom sur la surface d'énergie potentielle : en diminuant T , on est sensible à des détails plus fins de la géographie, et l'énergie libre reflète cette évolution.

La figure 1.5 donne une vue artistique de cette description, en condensant les $3N$ dimensions de l'espace des configurations sur un unique axe nommé "coordonnées collectives". Le lecteur intéressé par une vision plus détaillée sur cette approche se référera utilement aux références [1, 2, 10, 13, 61, 74].

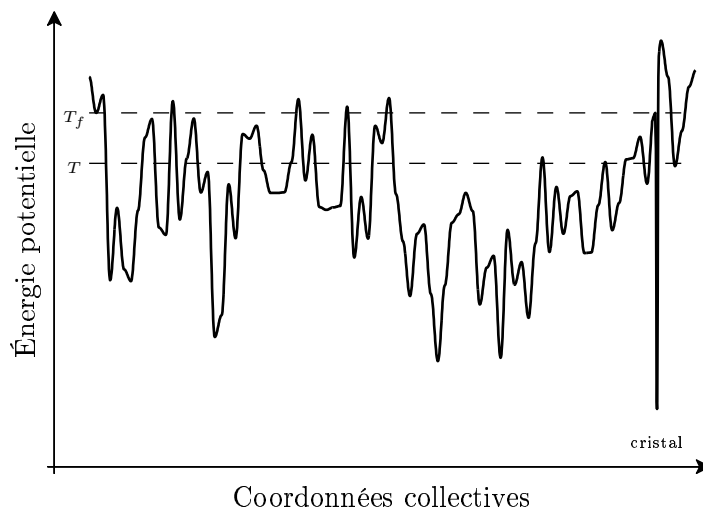


FIG. 1.5 – **Paysage d'énergie d'un système vitreux.** Dans cette vue artistique, l'énergie potentielle d'un système vitreux est reportée en fonction des "coordonnées collectives". Derrière cet euphémisme se cache la projection sur un axe des $3N$ dimensions de l'espace des configurations microscopiques. La complexité de ce paysage permet de rendre compte du comportement d'un verre, notamment de son vieillissement qui traduit la recherche d'un minimum d'énergie avec des temps d'activation longs entre les différentes vallées.

1.1.3 Théorie des modes couplés

A l'opposé de l'approche précédente, la théorie des modes couplés part de la description microscopique d'un fluide, dans l'espace réel, pour remonter à ses propriétés macroscopiques. Nous renvoyons le lecteur intéressé par un exposé rigoureux de ce formalisme aux références [32, 34, 33].

L'image physique associée à cette théorie est la suivante : lorsqu'une particule entre en collision avec une autre, elle transfère une partie de son énergie et de sa quantité de mouvement, qui sont redistribuées dans le fluide à travers les collisions successives. Aux temps longs, ces mouvements collectifs rétroagissent sur la particule et restreignent sa diffusion, comme si elle était temporairement enfermée dans une cage. Le figeage des particules par leur environnement serait ainsi à l'origine de la forte croissance du temps des réarrangements microscopiques à proximité de T_g .

On s'intéresse dans cette théorie à la fonction d'autocorrélation des fluctuations de densité, $\mathcal{C}(\mathbf{k}, \tau)$, définie par :

$$\mathcal{C}(\mathbf{k}, \tau) = \langle \delta\hat{\rho}(\mathbf{k}, \tau) \delta\hat{\rho}(-\mathbf{k}, 0) \rangle \quad (1.1)$$

où $\delta\hat{\rho}(\mathbf{k}, \tau)$ est la transformée de Fourier spatiale des fluctuations de densité $\rho(\mathbf{x}, \tau) - \langle \rho \rangle$ et $\langle \dots \rangle$ représente une moyenne d'ensemble. A l'aide d'un formalisme mathématique complexe et d'une série d'approximations successives, cette approche permet la dérivation d'une équation auto consistante d'évolution de $\mathcal{C}(\tau)$:

$$\partial_\tau^2 \mathcal{C}(\tau) + \gamma \partial_\tau \mathcal{C}(\tau) + \Omega^2 \mathcal{C}(\tau) = \int_0^\tau d\tau' K(\mathcal{C}(\tau - \tau')) \partial_\tau \mathcal{C}(\tau') \quad (1.2)$$

où le noyau K , responsable de la non linéarité de cette équation, contient toute l'information sur les propriétés microscopiques du fluide. La dépendance spatiale a disparu de cette équation suite à une approximation consistant à se focaliser sur le mode k le plus pertinent (correspondant au premier maximum de la fonction de structure).

Cette version de la théorie des modes couplés, dite schématique, permet une bonne modélisation du liquide surfondu et de l'approche de la transition vitreuse, avec une forte augmentation des temps de relaxation lorsque la température diminue. Pourtant, elle prédit une divergence de la viscosité pour $T = T_c$ avec $T_c > T_g$, en contradiction avec les expériences. Des corrections adéquates à ce problème ont été proposées, permettant de repousser la divergence à une température inférieure à la transition vitreuse [29].

Néanmoins, cette approche et ses extensions perdent leur validité dans la phase vitreuse du matériau : deux hypothèses importantes ne sont plus vérifiées. La première concerne l'invariance par translation dans le temps, implicitement utilisée dans la définition même de $\mathcal{C}(\tau)$. La seconde est liée au caractère hors d'équilibre du système considéré, qui interdit l'utilisation du théorème fluctuation dissipation, nécessaire à l'établissement de l'équation 1.2. La théorie des modes couplés "classique" est donc cantonnée à la phase haute température.

Couplage de mode en dessous de T_g

Récemment, Bouchaud et al. [14] ont reconsidéré ce problème en adoptant un point de vue différent, inspiré des verres de spins. Dans ces systèmes, l'équation d'évolution de la fonction d'autocorrélation spin-spin à *deux temps* $\mathcal{C}(t_w + \tau, t_w)$ est couplée à celle de la fonction réponse associée, $\mathcal{R}(t_w + \tau, t_w)$. L'ensemble de ces 2 équations forme un système auto consistant, dont la validité s'étend *dans la phase vitreuse*. Pour $T > T_c$, à l'aide du théorème fluctuation dissipation et de l'invariance par translation dans le temps, on établit pour $\mathcal{C}(\tau)$ une équation très similaire à l'éq. 1.2. Formellement, la théorie des modes couplés est ainsi équivalente à l'étude en champ moyen d'un verre de spin généralisé dans sa phase haute température, en choisissant la forme adéquate du Hamiltonien d'interaction [41, 42].

Cette analogie entre verre de spins et verres structuraux ne se limite pas à une équivalence formelle dans la zone haute température, elle a également été remarquée au niveau phénoménologique dans la phase vitreuse. Les phénomènes de vieillissement dans des expériences de verres de spins montrent par exemple un caractère très proche de celui des verres structuraux [35]. En oubliant les différences fondamentales dans l'origine microscopique des phénomènes entre ces systèmes, il est tentant de considérer que ce cadre offre une généralisation des équations de modes couplés à basse température pour les matériaux vitreux.

Les résultats théoriques obtenus dans les modèles champ moyen des verres de spins pourraient ainsi s'étendre aux verres classiques. Parmi eux, nous nous concentrons dans la partie suivante sur une prédiction importante de cette approche, décrivant la déviation au théorème fluctuation dissipation dans ces matériaux. Cette relation présente un intérêt particulier car elle permet de définir une température effective et constitue ainsi un premier pas dans la définition d'une thermodynamique de ces systèmes hors d'équilibre.

1.2 Relation fluctuation dissipation dans les verres : quelques prédictions théoriques

On se concentre dans cette partie sur la modification de la relation fluctuation dissipation dans un système vitreux. Pour cela, on rappelle tout d'abord l'expression du théorème fluctuation dissipation dans un système à l'équilibre thermodynamique. On expose ensuite l'approche proposée dans le cadre des théories de champ moyen, qui définit notamment une température effective pour un verre. La validation de ces idées par des simulations numériques de systèmes plus réalistes est finalement évoquée dans un dernier paragraphe.

1.2.1 Théorème fluctuation dissipation à l'équilibre

Soit O une observable d'un système physique, et h sa variable conjuguée dans le Hamiltonien. En l'absence de perturbation extérieure ($h = 0$), on suppose qu'en moyenne O est nulle. On définit alors la fonction d'autocorrélation des fluctuations de O par :

$$\mathcal{C}_{OO}(t, t_w) = \langle O(t)O(t_w) \rangle \quad (1.3)$$

où $\langle \dots \rangle$ représente une moyenne d'ensemble.

La réponse impulsionnelle du système est quant à elle définie par la relaxation $\delta \langle O(t) \rangle$ de notre observable après une perturbation $h(t) = \delta h_{t_w} \delta(t - t_w)$:

$$\chi_{Oh}(t, t_w) = \frac{\delta \langle O(t) \rangle}{\delta h_{t_w}} \quad (1.4)$$

Le principe de causalité impose $\chi(t, t_w) = 0$ si $t < t_w$. Une autre représentation de la réponse du système est sa forme indicielle :

$$\mathcal{R}_{Oh}(t, t_w) = \int_{-\infty}^t \chi_{Oh}(t_w + \tau, t_w) d\tau \quad (1.5)$$

Lors que le système est stationnaire, on déduit de l'invariance par translation dans le temps que $\mathcal{C}(t, t_w)$ et $\chi(t, t_w)$ ² ne sont en fait fonctions que de la différence des temps $\tau = t - t_w$. Si de plus le système est à l'équilibre thermodynamique à température T , alors ces deux quantités sont liées par le *théorème fluctuation dissipation* [31] :

$$\chi(\tau) = \begin{cases} 0 & \text{si } \tau < 0 \\ -\frac{1}{k_B T} \partial_\tau \mathcal{C}(\tau) & \text{si } \tau > 0 \end{cases} \quad (1.6)$$

Ce théorème peut se réécrire sous des formes un peu différentes (mais totalement équivalentes) en faisant de petites manipulations mathématiques. On l'utilise ainsi sous forme intégrale :

$$\mathcal{R}(\tau) = \begin{cases} 0 & \text{si } \tau < 0 \\ -\frac{1}{k_B T} (\mathcal{C}(\tau) - \mathcal{C}(0)) & \text{si } \tau > 0 \end{cases} \quad (1.7)$$

On le trouve également souvent exprimé dans l'espace fréquentiel :

$$S_O(f) = \frac{4k_B T}{\omega} \text{Im}(\tilde{\chi}(f)) \quad (1.8)$$

où S_O est la densité spectrale de puissance de $O(t)$, $\omega = 2\pi f$ la pulsation, et $\tilde{\chi}$ la transformée de Fourier de la réponse impulsionnelle. On trouvera en annexe A le détail du calcul du passage dans l'espace fréquentiel, avec la justification du facteur 4 et de la partie imaginaire dans cette équation.

Les applications pratiques du TFD sont nombreuses. On citera par exemple la formule d'Einstein $D = \mu k_B T$ reliant le coefficient de diffusion D d'une particule dans un fluide à sa mobilité μ [25], ou encore la formule de Nyquist $S_v = 4k_B T R$ exprimant la densité spectrale du bruit thermique en tension d'une résistance R [59]. Dans le cas d'un système magnétique, on choisit les variables couplées aimantation M - champ H , et on obtient une loi entre les fluctuations de M et la susceptibilité magnétique.

Lorsque le système est hors d'équilibre, on perd à la fois la propriété d'invariance par translation dans le temps et la validité du TFD. Néanmoins, nous exposons dans le paragraphe suivant une généralisation de la relation fluctuation dissipation conservant explicitement les fonctions à deux temps, ce qui permet d'ébaucher une thermodynamique des systèmes vitreux.

²Pour alléger les notations, nous omettons par la suite les indices O et h des fonctions corrélation et réponses.

1.2.2 Calculs en champ moyen

Ainsi que nous l'avons mentionné dans la partie précédente, dans un verre de spin généralisé, l'équation d'évolution de la fonction d'autocorrélation spin-spin à deux temps $\mathcal{C}(t, t_w)$ est couplée à celle de la fonction réponse associée, $\chi(t, t_w)$. Décrivons rapidement le comportement de ces deux quantités dans la phase vitreuse, où deux régimes temporels distincts apparaissent. Le premier, à temps court ($\tau = t - t_w \ll t_w$), correspond à une évolution rapide de ces deux fonctions, indépendante de l'âge du système (relaxation β); alors que le second présente un temps caractéristique de l'ordre de t_w (relaxation α). Ces deux phases sont séparées par un plateau où l'évolution des deux fonctions est faible. La valeur du plateau de \mathcal{C} définit le paramètre d'Edwards-Anderson \mathcal{C}_{EA} :

$$\mathcal{C}_{EA} = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \lim_{t_w \rightarrow +\infty} \mathcal{C}(t_w + \tau, t_w) \quad (1.9)$$

La figure 1.6 donne un exemple de ce comportement pour la fonction d'autocorrélation d'un modèle p-spin (d'après [15]).

Les équations d'évolution couplées de \mathcal{C} et χ ont été résolues exactement en champ moyen pour différents modèles d'interaction, dans la limite $t_w \rightarrow +\infty$ [18, 19, 20, 27, 28]. Ces études ont mis en évidence un comportement intéressant du rapport fluctuation dissipation dans cette approche. Étendons en effet l'expression 1.6 du TFD aux fonctions à deux temps avec $t > t_w$ par :

$$\chi(t, t_w) = \frac{1}{k_B T_{eff}(t, t_w)} \partial_{t_w} \mathcal{C}(t, t_w) \quad (1.10)$$

Cette expression est d'une validité générale en supposant la température effective T_{eff} fonction de t et t_w . Cette température effective devient une constante et coïncide avec la température thermodynamique pour un système à l'équilibre.

Le résultat surprenant obtenu par le calcul en champ moyen est que la dépendance en t et t_w de T_{eff} se résume à une dépendance en $\mathcal{C}(t, t_w)$ pour les temps longs ($t, t_w \rightarrow +\infty$ avec $t/t_w \sim \mathcal{O}(1)$) :

$$T_{eff}(t, t_w) = T_{eff}[\mathcal{C}(t, t_w)] \quad (1.11)$$

En intégrant l'équation 1.10 par rapport à t_w , on peut alors définir une courbe asymptotiquement indépendante du temps dans un plan $(\mathcal{C}, \mathcal{R})$. La température effective est donnée par l'inverse de la pente de cette courbe $\mathcal{R}(\mathcal{C})$. La figure 1.7 donne un exemple d'un tel diagramme, obtenu pour le même système que celui de la figure 1.6 (d'après [15]). Elle met en évidence une violation du théorème fluctuation dissipation pour le régime α de la relaxation : lorsque $\mathcal{C} < \mathcal{C}_{EA}$, $\mathcal{R}(\mathcal{C})$ s'écarte de la droite de pente $-1/k_B T$ correspondant à l'équilibre thermodynamique. Nous remarquons de plus que la température effective ne prend asymptotiquement que deux valeurs : $T_{eff} = T$ sur l'échelle de temps courte ($\mathcal{C} > \mathcal{C}_{EA}$), et $T_{eff} = T/X > T$ sur l'échelle de temps long ($\mathcal{C} < \mathcal{C}_{EA}$). Tout ce passe comme si les modes les plus lents étaient équilibrés à une température supérieure à celle du thermostat, alors que les modes rapides avaient atteint un équilibre thermodynamique.

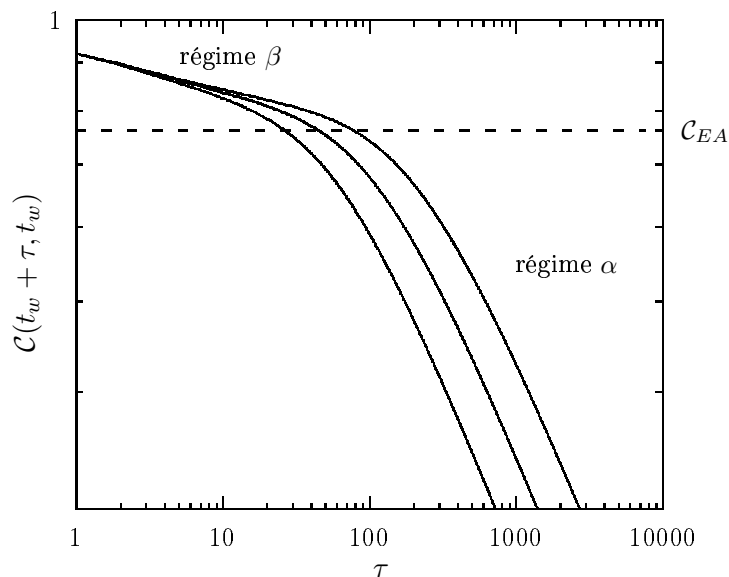


FIG. 1.6 – **Relaxation** de $\mathcal{C}(t_w + \tau, t_w)$. La fonction d'autocorrélation, calculée numériquement dans un p -spin avec $p = 3$ pour $T < T_c$, est reportée en fonction de τ pour trois t_w différents ($t_w = 50, 100$ et 200 de gauche à droite, d'après [15]). Après un régime de décroissance stationnaire (relaxation β), on observe une dépendance en t_w de la décroissance finale à zéro (relaxation α). Pour $t_w \rightarrow +\infty$, le régime α disparaît et \mathcal{C} tend vers un plateau de valeur \mathcal{C}_{EA} .

Selon le système considéré, le comportement de cette courbe $\mathcal{R}(\mathcal{C})$ peut être légèrement différent (la référence [15] propose une classification de différents cas). Un modèle de croissance de domaines ferromagnétiques donnera par exemple une pente asymptotiquement nulle pour le régime lent, correspondant donc à une température effective infinie [21]. Dans d'autres modèles, tel que le modèle de Sherrington-Kirkpatrick, $T_{eff}(\mathcal{C})$ est une fonction continue décroissante pour $\mathcal{C} < \mathcal{C}_{EA}$, et présente donc une infinité de valeurs selon l'échelle d'observation temporelle [19].

Reste à justifier l'appellation "température" de cette nouvelle fonction, au delà d'un simple argument dimensionnel. Les travaux de Cugliandolo et al. [21] donnent un sens thermodynamique à cette variable, avec le comportement que l'on attend d'une température : si deux systèmes de températures effectives différentes pour une même échelle de temps sont couplés, ils évoluent de façon à faire disparaître cette différence. Le flux de chaleur redistribue l'énergie du système le plus chaud vers le plus froid.

Les calculs en champ moyen permettent donc de définir une nouvelle variable d'un système vitreux vieillissant, sa température effective. Cette observable présente de bonnes propriétés pour prolonger dans ces systèmes faiblement hors d'équilibre le concept classique de température thermodynamique. Son étude dans des systèmes vitreux plus réalistes est néanmoins nécessaire pour valider cette approche.

1.2.3 Simulations numériques

L'un des succès de l'approche champ moyen présentée dans les paragraphes précédents est que ses principaux résultats restent valides dans des simulations numériques

de modèles plus réalistes de systèmes vitreux : liquide de Lennard-Jones [5, 49, 62], gaz sur réseau [75], modèle d'Ising [63], croissance de domaines [4, 8]... La température effective définie par l'équation 1.10 peut notamment s'exprimer sous la forme d'une fonction de $\mathcal{C}(t, t_w)$ comme dans l'équation 1.11, et se détermine par la pente de la courbe asymptotique $\mathcal{R}(\mathcal{C})$.

L'amplitude de la violation du TFD observée est très dépendante du modèle considéré. Par exemple, la figure 1.8 présente un diagramme $\mathcal{R}(\mathcal{C})$ obtenu avec une simulation numérique de croissance de domaine [4]. La déviation au TFD est très importante puisqu'elle correspond à une température effective infinie. Physiquement, la réponse à temps long est figée, alors que la corrélation continue à décroître vers 0.

La violation est moins importante dans les liquides de Lennard-Jones, modèles plus proches des verres structuraux réels. La figure 1.9 présente une courbe réponse-corrélation de la référence [5], où l'on observe que la température effective est finie. La valeur que prend T_{eff} dans ces simulations est un sujet ouvert, certains auteurs obtenant la loi simple $T_{eff} = T_g$ [49, 62] quand d'autres mesurent $T_{eff} > T_g$, par exemple $T_{eff} \sim 1.5T_g$ pour la courbe de la figure 1.9 [5].

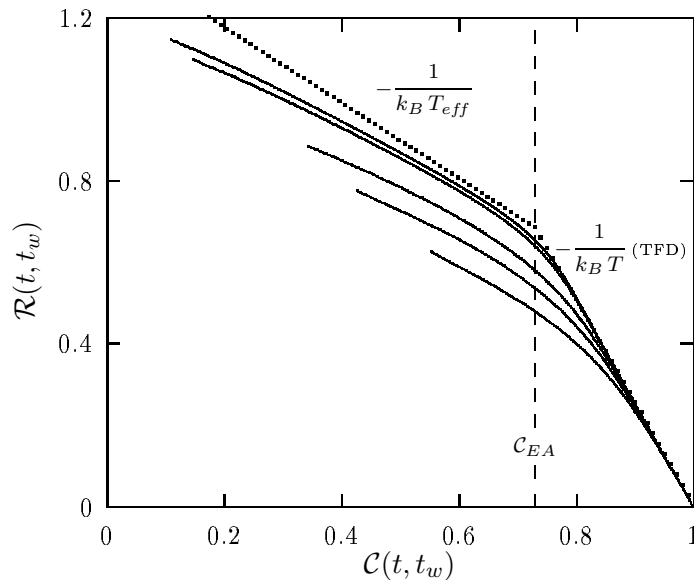


FIG. 1.7 – **Diagramme $\mathcal{R}(\mathcal{C})$ d'un p -spin en phase vitreuse.** On reporte la courbe $\mathcal{R}(\mathcal{C})$ d'un p -spin avec $p=3$, paramétrée par les temps t, t_w pour des temps finaux croissants (de bas en haut, $t = 12.5, 25, 37.5, 50$ et 75 , d'après [15]). Pour les temps longs, on obtient la forme asymptotique tracée en pointillé : les modes rapides ($\mathcal{C} > \mathcal{C}_{EA}$) vérifient le TFD, alors que les modes lents ($\mathcal{C} < \mathcal{C}_{EA}$) sont associés à une température effective $T_{eff} > T$.

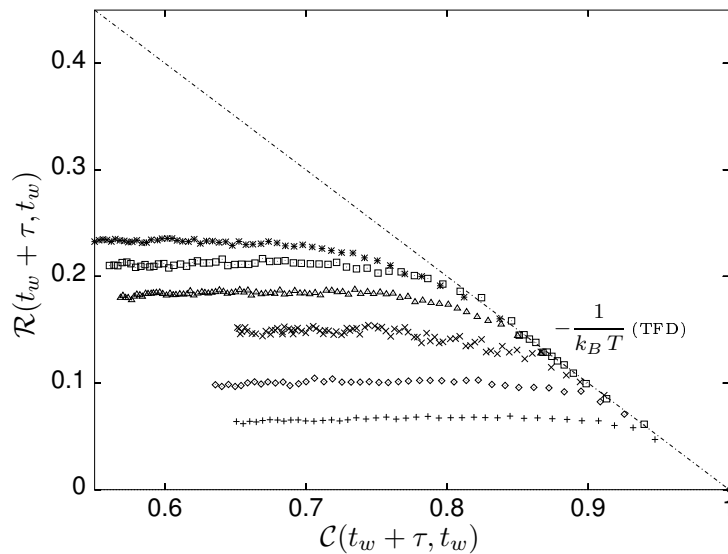


FIG. 1.8 – **Diagramme $\mathcal{R}(C)$ d'une croissance de domaine.** Ces courbes sont obtenues pour un modèle bi-dimensionnel de croissance de domaines magnétiques, pour différentes température inférieures à T_c , et différents temps t_w (d'après [4]). Le TFD (droite de pente $-1/k_B T$) est fortement violé dans ce système, puisque le plateau observé pour le régime lent implique que T_{eff} prenne une valeur infinie.

Ces quelques exemples démontrent l'intérêt d'une étude expérimentale du rapport fluctuation dissipation dans les systèmes vitreux : l'approche champ moyen donne des résultats originaux qui sont transposables à des systèmes modèles de verres, et semble donc pouvoir s'appliquer aux verres structuraux de notre vie quotidienne. Une fois mesurée, la température effective fournirait de plus des renseignements sur les processus microscopiques en jeu dans le vieillissement d'un matériau par comparaison avec les prédictions des différents modèles.

1.3 Résultats expérimentaux

On s'intéresse dans cette partie à quelques résultats expérimentaux en relation avec les théories précédentes. Les verres de spins sont une réalisation expérimentale assez fidèle des modèles de type Ising. Ils permettent de confronter directement théorie et expérience sur un système "simple". Nous présentons tout d'abord quelques expériences dans ces systèmes : si l'étude directe du rapport fluctuation dissipation reste infructueuse jusqu'ici, des expériences sur le vieillissement de la susceptibilité magnétique proposent des résultats intéressants, notamment un effet rajeunissement-mémoire. On passe ensuite en revue les rares mesures existantes du rapport fluctuations dissipation dans les verres structuraux, avant de présenter notre approche du problème.

1.3.1 Verres de spins

Parmi les mesures expérimentales récentes sur les verres de spins, l'une des plus spectaculaires concerne l'effet "rajeunissement³-mémoire", très clairement mis en évidence par Jonason et al. [39]. L'idée générale de l'expérience est la suivante : l'échantillon est refroidi depuis sa phase haute température (à l'équilibre) dans sa phase vitreuse à vitesse constante, puis réchauffé à la même vitesse vers l'état initial. La partie imaginaire de la susceptibilité magnétique mesurée pour une fréquence f fixée pendant cette histoire thermique définit la courbe de référence, $\chi''(T)$.

Dans une seconde expérience, l'histoire thermique est légèrement modifiée : une pause de quelques heures est introduite au milieu de la phase de refroidissement. On observe alors (voir figure 1.10) :

- Une relaxation vers le bas de χ'' à la température d'arrêt T_{stop} . C'est le phénomène de *vieillessement*.
- Lorsque le refroidissement est rétabli, $\chi''(T)$ rejoint la courbe de référence. L'état basse température est donc indépendant de l'histoire thermique à haute température : c'est l'effet *rajeunissement*.
- Pendant le réchauffement à vitesse constante, on retrouve la signature du vieillissement à T_{stop} : la courbe $\chi''(T)$ présente très peu d'hystérésis entre la montée et la descente. C'est l'effet *mémoire*.

³Initialement, cet effet a été nommé "effet chaos". Le terme rajeunissement lui semble préféré aujourd'hui.

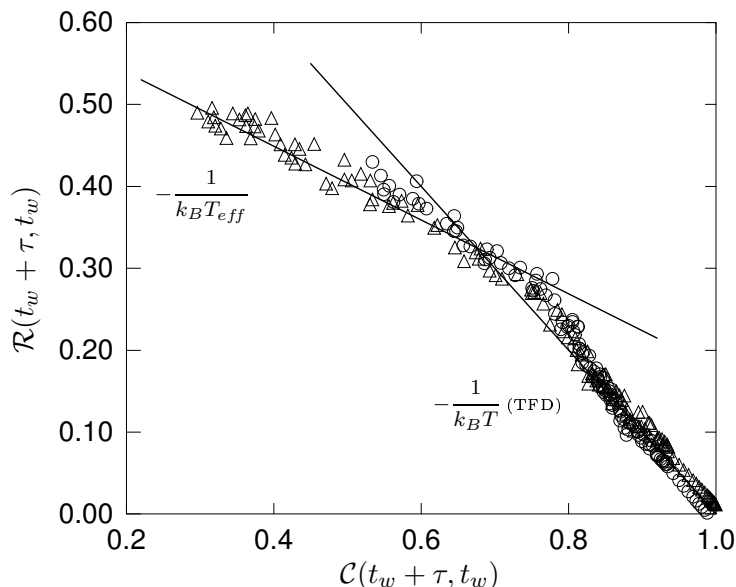


FIG. 1.9 – **Diagramme $\mathcal{R}(C)$ d'une verre de Lennard-Jones.** Cette courbe est obtenue dans une simulation numérique d'un liquide de Lennard-Jones dans sa phase vitreuse (d'après [5]). Si le TFD est vérifié pour les fortes valeurs de la corrélation, on observe une déviation lorsque \mathcal{C} décroît : la température effective prend alors une valeur finie supérieure à T .

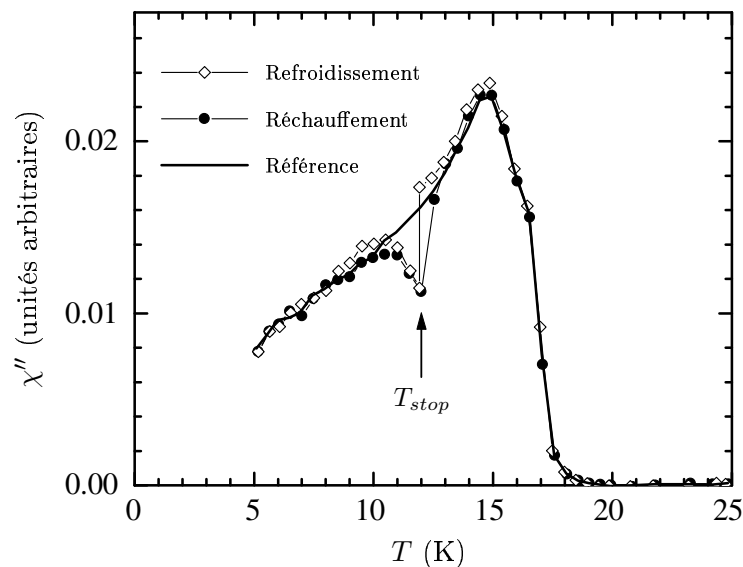


FIG. 1.10 – **Effet rajeunissement-mémoire dans un verre de spin.** La susceptibilité magnétique hors phase χ'' d'un verre de spin ($\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$) est mesurée à 0.04Hz pour deux histoires thermiques différentes (d'après [39]). La courbe de référence (—) correspond à un refroidissement suivi d'un réchauffement, tous deux à 0.1K/h (seule la montée en température est tracée). Dans la seconde expérience, un arrêt de 7h à $T_{\text{stop}} = 12\text{K}$ interrompt le refroidissement ($-\diamond-$). On observe une relaxation de χ'' lors de cet pause. La différence avec la courbe de référence disparaît à plus basse température, et pourtant on retrouve lors du réchauffement de cet échantillon ($-\bullet-$) la signature du vieillissement à T_{stop} .

Des protocoles thermiques avec plusieurs températures d'arrêt ont également été proposés, mettant en évidence par exemple la possibilité d'observer une double mémoire [39] ou une interférence de deux températures proches [38].

Plusieurs interprétations théoriques ont été avancées pour expliquer cette phénoménologie. Une image phénoménologique en terme de paysage d'énergie hiérarchique a par exemple été proposée [71, 78], permettant de rendre des observations. Nous en donnons un aperçu dans les paragraphes 2.3.2. Dans l'esprit des théories exposées précédemment, nous retenons également l'approche champ moyen de la référence [17], qui permet de faire la connexion avec les prédictions sur la violation du TFD.

Notons néanmoins que ces mesures ne permettent pas d'accéder à la température effective définie dans la partie précédente. Pour cela, il faut étudier à la fois la réponse et les fluctuations associées. Cette étude a également été menée dans les verres de spins, mais aucune violation du TFD n'a pu être mise en évidence [60, 69, 70, 72]. En effet, même si une relaxation des fluctuations d'aimantation a pu être observée dans le régime de vieillissement, elle est compatible avec celle de la susceptibilité magnétique : le rapport fluctuation dissipation donne $T_{\text{eff}} = T$ sur la plage $10^{-2} - 10^{+3}\text{Hz}$, dans la limite de la précision expérimentale.

Le problème majeur de ces expériences est le suivant : la violation du TFD est attendue pour le régime lent ($\tau \sim t_w$), c'est à dire pour les fréquences faibles dans

l'espace de Fourier ($f \sim 1/t_w$). Le rapport signal sur bruit se dégradant beaucoup à basse fréquence, il faut néanmoins moyenner longtemps pour réduire l'incertitude de mesure. On obtient finalement $f t_w \gg 1$, et aucune déviation au TFD n'est alors accessible... Notons pour finir que des expériences sont actuellement en cours afin d'étudier le rapport fluctuation dissipation dans le domaine temporel, avec l'objectif de mesurer les fluctuations dans le régime lent [36].

1.3.2 Rapport fluctuation dissipation dans les systèmes vitreux

Expérimentalement, la mesure de fluctuations thermiques est un exercice difficile. Elle suppose tout d'abord que le bruit dû à l'appareil de mesure soit assez faible pour ne pas masquer le signal à caractériser. De plus, on s'intéresse aux propriétés statistiques de ce signal fluctuant, ce qui implique des acquisitions longues pour moyenner les résultats. Si on ajoute à ces contraintes la perte de l'invariance par translation dans le temps des systèmes vitreux, on obtient une vision du défi que présentent ces mesures pour les expérimentateurs.

Des premières expériences étudiant les fluctuations de densité dans les matériaux vitreux ont été réalisées dans les années 70, par diffusion de lumière et rayons X [65, 68, 79, 80]. Elles permettent d'obtenir des informations sur les fluctuations moyennes : l'intensité de rayonnement diffracté à la limite des petits angles est proportionnelle à $\langle (\rho(\mathbf{x}, t) - \langle \rho \rangle)^2 \rangle = \langle \delta\rho^2(\mathbf{x}, t) \rangle$, où ρ est la densité locale instantanée et $\langle \dots \rangle$ représente à la fois une moyenne sur le volume V sondé par le faisceau et sur la durée de la mesure. La dépendance en l'âge du système n'a pas été examinée dans ces études : t est suffisamment grand pour que le vieillissement soit négligeable.

Le théorème fluctuation dissipation donne dans ce cadre une relation entre ces fluctuations de densité moyennes et la compressibilité isotherme χ_T : pour un système à l'équilibre,

$$\langle \delta\rho^2 \rangle = \frac{\langle \rho \rangle^2}{V} k_B T \chi_T$$

Ces études anciennes montrent une déviation à cette formule dans la phase vitreuse, d'un facteur allant de 1.3 à 5 selon le matériau considéré : les fluctuations sont plus importantes que celles prédites par le TFD.

Replaçons maintenant ces informations dans le cadre théorique de la partie précédente. La valeur des fluctuations de densité $\langle \delta\rho^2 \rangle$ n'est autre que la fonction d'autocorrélation de densité pour $\tau = 0$ et $t_w \rightarrow +\infty$:

$$\langle \delta\rho^2 \rangle = \lim_{t_w \rightarrow +\infty} \mathcal{C}(t_w, t_w)$$

Quant à la compressibilité isotherme, elle se confond, à un facteur constant près, à la réponse indicielle à temps long :

$$\frac{\langle \rho \rangle^2}{V} \chi_T = \lim_{t_w \rightarrow +\infty} \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \mathcal{R}(t_w + \tau, t_w)$$

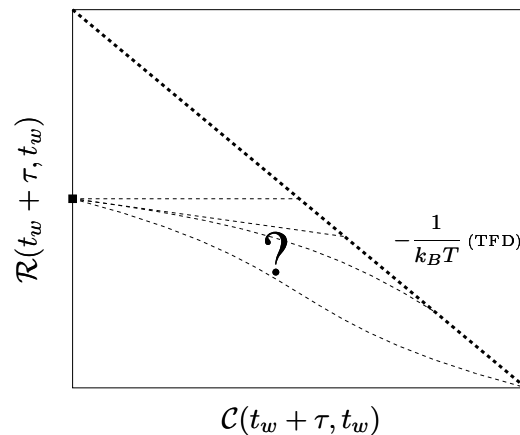


FIG. 1.11 – **Diagramme $\mathcal{R}(C)$ des mesures de fluctuations de densité.** Les mesures de fluctuations de densité par diffusion aux petits angles de la lumière ou des rayons X ne donnent qu'une information partielle dans le cadre des théories de champ moyen : on ne connaît que deux points limites de la courbe $\mathcal{R}(C)$, et de nombreux scénarios sont envisageables pour les rejoindre...

En utilisant les égalités $\mathcal{R}(t_w, t_w) = 0$ et $\lim_{\tau \rightarrow +\infty} \mathcal{C}(t_w + \tau, t_w) = 0$, on dispose donc des 2 points limites de la courbe $\mathcal{R}(C)$ (voir figure 1.11). Si cette information est suffisante pour affirmer la violation du TFD, elle est en revanche trop limitée pour tester la validité de l'approche champ moyen : il existe une infinité de courbes joignant ces deux points...

Ainsi, il faut avoir accès à la dynamique des fluctuations pour tester le concept de température effective. Dans cette optique, Grigera et Israeloff ont récemment mesuré l'évolution temporelle du bruit de polarisation du glycérol vitreux dans un circuit résonnant autour de $f_0 = 8\text{Hz}$ [30]. Cette expérience met en évidence une violation du TFD aux temps courts, avec une température effective supérieure de 5K à la température du thermostat, soit une violation de l'ordre de 3% . Cette étude apporte donc un premier argument en faveur des approches champ moyen. Elle présente néanmoins l'inconvénient de ne tester qu'une seule échelle de temps $\tau_0 \sim 1/f_0$, et n'offre donc qu'un éclairage partiel du problème.

Ces études constituent à notre connaissance les seules données expérimentales actuellement disponibles dans le cadre des propositions théoriques précédentes. Compte tenu de l'abondante littérature scientifique sur les systèmes vitreux, ce vide expérimental est assez surprenant et donne une idée de la complexité de ces mesures de fluctuations. Nous nous proposons d'essayer de combler un peu cette lacune et décrivons dans le paragraphe suivant notre approche du problème.

1.3.3 Résumé du travail de thèse

La généralité des théories de la partie précédente nous laisse a priori une très grande liberté d'action, tant sur le choix du système à étudier que sur la technique de mesure. Nos études portent ainsi sur les propriétés diélectriques d'un verre polymérique, mais aussi sur le comportement électrique et rhéologique d'un verre colloïdal.

Les matériaux polymériques sont des systèmes vitreux d'usage courant, et imposent des conditions expérimentales raisonnables en terme de température de travail, temps de vieillissement, etc. Nos études commencent ainsi avec le poly(methyl methacrylate), ou PMMA, dont nous étudions les propriétés diélectriques.

La mesure d'un effet rajeunissement-mémoire (effet non trivial) dans ce verre structural permettrait de montrer un point commun supplémentaire avec les verres de spins dans la phase vitreuse et argumenterait en faveur de la validité des théories TFD élargi. Nous consacrons ainsi le second chapitre à cette étude, et démontrons une analogie de comportement forte sur des effets fins entre ces systèmes très différents. Une interprétation théorique en terme de paysage d'énergie hiérarchique permet de rendre compte de ces propriétés communes.

Cette similitude fait du PMMA un bon candidat pour une étude du rapport fluctuation dissipation, que nous introduisons dans un troisième chapitre. Notre approche du problème, basée sur la mesure des fluctuations de polarisation du matériau, est soigneusement analysée pour déterminer précisément les barres d'erreurs. Nous démontrons ainsi la nécessité d'améliorer le rapport signal sur bruit de notre expérience avant de tirer des conclusions.

Dans les deux derniers chapitres, nous étudions un verre colloïdal : la Laponite en solution aqueuse. La mesure de T_{eff} à l'aide des propriétés électriques de ce système, en suivant le protocole du troisième chapitre, met cette fois en évidence une nette violation du théorème fluctuation dissipation. Ces observations s'interprètent dans le cadre théorique du TFD élargi.

Pour tester le caractère intrinsèque de cette température effective, nous en proposons finalement une seconde détermination à l'aide des propriétés rhéologiques du matériau. Un rhéomètre ultra-sensible est ainsi conçu, et les résultats préliminaires de cette expérience sont présentés. Ils soulèvent nombre de questions sur leur interprétation théorique.

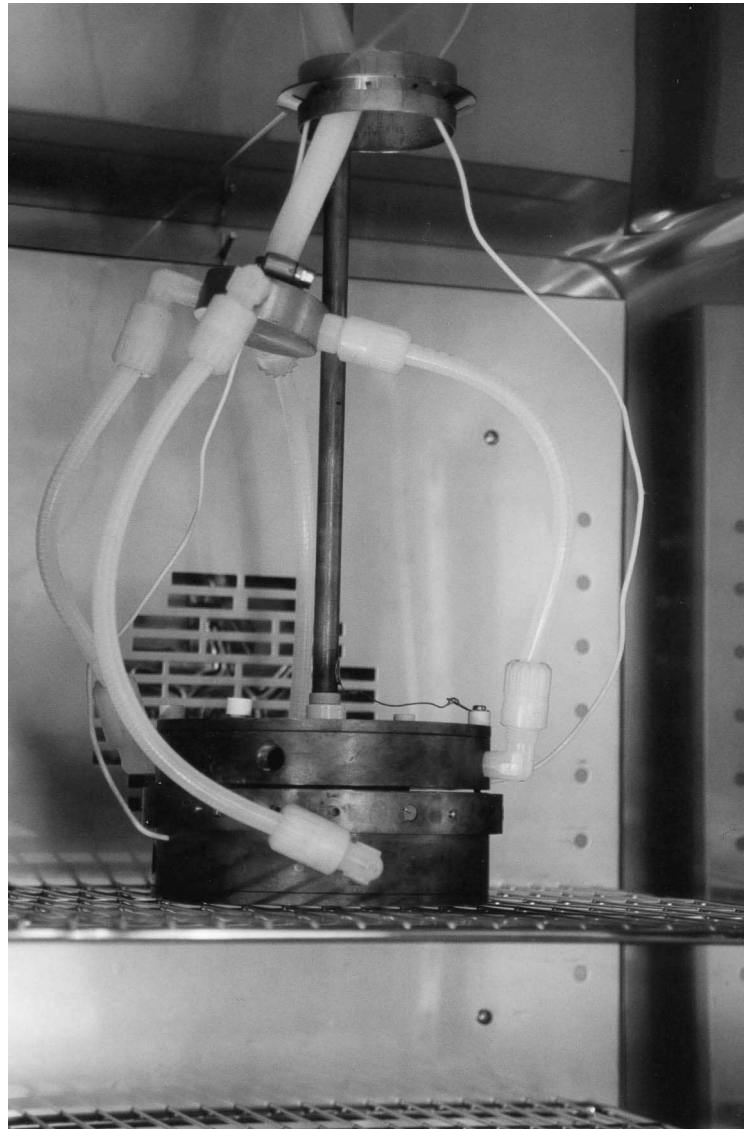


FIG. 2.1 – *Dispositif de mesure de la constante diélectrique du PMMA.* L'échantillon de plexiglas, un disque de faible épaisseur, est placé entre les armatures en cuivre d'un condensateur. Le système est contenu dans une étuve qui régule la température. Une circulation d'air comprimé permet de réaliser des trempes rapides du polymère.

Chapitre 2

Effet mémoire du PMMA

Les verres classiques imposent des températures de travail très élevées qui ne manqueraient pas de poser des problèmes expérimentaux importants. Nous avons ainsi choisi de nous pencher sur les polymères, qui présentent une transition vitreuse à température plus faible. Par exemple, la température de transition vitreuse du plexiglas — poly(methyl methacrylate) ou PMMA — se situe autour de 110°C. Expérimentalement, une telle température de transition vitreuse présente l'avantage d'être suffisamment au-dessus de l'ambiante pour pouvoir travailler uniquement en chauffant l'échantillon, mais raisonnablement basse pour utiliser des techniques expérimentales standards. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier ce matériau.

Après une brève description de ses propriétés de vitrification, nous présentons une étude de l'effet mémoire sur sa constante diélectrique, en appliquant un protocole expérimental inspiré des verres de spins. Dans une dernière partie, nous interpréterons ces résultats expérimentaux en les comparant à d'autres systèmes présentant la même phénoménologie.

2.1 Transition vitreuse du PMMA

Plus connu sous le nom de plexiglas, le PMMA est un matériau d'usage courant, et fait l'objet d'innombrables études depuis plusieurs dizaines d'années. Nous nous penchons ici sur sa transition vitreuse, elle aussi bien caractérisée par des mesures calorimétriques [64], mécaniques [76], diélectriques [26, 51], de diffusion de la lumière [44], des rayons X [79], des neutrons [52], Raman [52], etc. Il pourrait paraître difficile, dans ce contexte, d'obtenir des résultats nouveaux sur ce verre polymérique.

Pourtant, aucune des études précitées ne permet de faire de comparaison simple avec les verres de spins, ou de vérifier les conjectures récentes sur la violation du TFD. C'est pourquoi nous nous proposons de faire de nouvelles expériences sur cette transition vitreuse. Nous avons choisi, pour commencer, d'étudier ses propriétés diélectriques à basse fréquence, et présentons dans cette partie le cadre général de cette étude.

Après une description du dispositif de mesure, nous décrivons le vieillissement initié par une trempe simple de notre échantillon. Cette étude préliminaire permet de fixer notre plage de travail en température et en fréquence.

2.1.1 Dispositif expérimental

Notre échantillon de PMMA est un disque d'épaisseur $e = 300\mu m$ et de diamètre $\phi = 10cm$. Il est placé entre les 2 armatures en cuivre d'un condensateur, comme schématisé sur la figure 2.2. L'ensemble est placé dans une étuve, qui permet ainsi de réguler la température de la capacité. La figure 2.1 présente une photographie du montage expérimental. Les performances thermiques de ce dispositif sont les suivantes :

- Plage de travail : de $300K$ à $500K$.
- Stabilité : $0.1K$ sur $24h$.
- Gradient de température dans l'échantillon : inférieur à $0.2K$ (mesuré entre les deux armatures métalliques).
- Réchauffement maximum : $+2K/min$.
- Refroidissement maximum : $-3K/min$ (obtenu par une circulation d'air autour des électrodes).

La constante diélectrique ϵ du PMMA se déduit de la mesure de la capacité C du condensateur : si on note $C_0 = \epsilon_0\pi\phi^2/4e = 230pF$ sa valeur à vide, alors

$$\epsilon = C/C_0 \quad (2.1)$$

En réalité, ϵ n'est pas strictement réelle, mais possède une partie imaginaire qui décrit la partie dissipative de la réponse du plexiglas à un champ électrique variable. Nous notons par la suite avec les indices 1 et 2 la partie réelle et imaginaire de ϵ respectivement, soit $\epsilon = \epsilon_1 + j\epsilon_2$.

Notons Y l'admittance complexe du condensateur, ϵ est alors donné par l'équation :

$$\epsilon = \epsilon_1 + j\epsilon_2 = j \frac{Y^*}{\omega C_0} \quad (2.2)$$

La mesure de Y à la fréquence $f = \omega/2\pi$ se fait en appliquant une tension $\tilde{v}(\omega)$ à ses bornes et en mesurant le courant $\tilde{i}(\omega)$ induit. La loi d'Ohm donne alors $Y = \tilde{i}/\tilde{v}$.

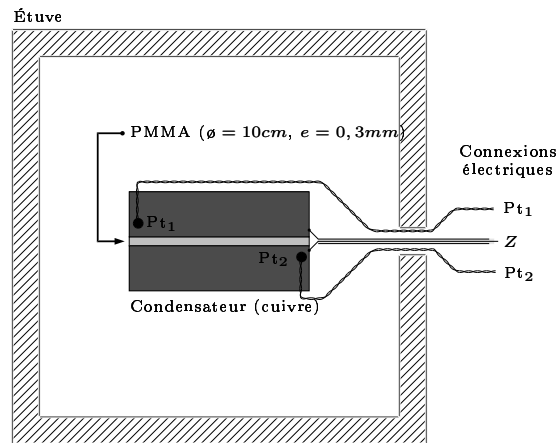


FIG. 2.2 – *Cellule d'étude des propriétés diélectriques du PMMA.* Le plexiglas est utilisé comme diélectrique dans un condensateur de capacité à vide $C_0 = 230pF$. Cette impédance Z est placée dans une étuve qui en règle la température et joue le rôle de cage de Faraday. Sa température est mesurée à l'aide de 2 sondes platine (Pt) solidaires des électrodes.

Plusieurs configurations de mesures sont utilisées, selon la plage de fréquence observée. Les mesures larges bandes sont réalisées avec un analyseur de spectre HP 3562A associé à un amplificateur de courant adapté. Les mesures mono-fréquentielles font appel à la détection synchrone SR 830, qui possède son propre amplificateur de courant intégré. Une comparaison entre ces différentes techniques et un pont de mesure commercial (HP 4284A) permet d'en vérifier la cohérence : la partie imaginaire de Y est toujours déterminée avec une grande précision. On peut ainsi détecter des variations relatives de ϵ_1 de 10^{-3} sur toute la plage de fréquence de nos expériences (de 0.1 à $20Hz$).

La mesure de la partie réelle de Y est plus délicate et n'a été obtenue avec une précision suffisante qu'après des ajustements de notre méthode de mesure. Pour éviter de présenter des résultats partiels ou potentiellement biaisés, nous nous concentrerons dans cette première partie essentiellement sur la description du comportement de ϵ_1 . Sauf mention contraire, nous omettrons dans les paragraphes qui suivent l'indice 1 et ϵ désignera uniquement sa partie réelle.

2.1.2 Vieillessement de la constante diélectrique ϵ

La température de transition vitreuse du PMMA se situe aux alentours de $T_g = 385K$ [51]. Nous commençons donc toutes nos expériences par la réinitialisation de l'histoire de l'échantillon en le maintenant pendant quelques heures au dessus de T_g , à $T_{max} = 405K$. On obtient ainsi un état initial reproductible et à l'équilibre thermodynamique.

Réalisons une expérience simple de vieillissement : on trempe le système aussi rapidement que possible ($-3K/min$) jusqu'à une température de travail T_{stop} où on le laisse vieillir. Le passage de T par T_g définit l'instant initial $t = 0$. Une fois l'échantillon thermalisé, on enregistre sa constante diélectrique.

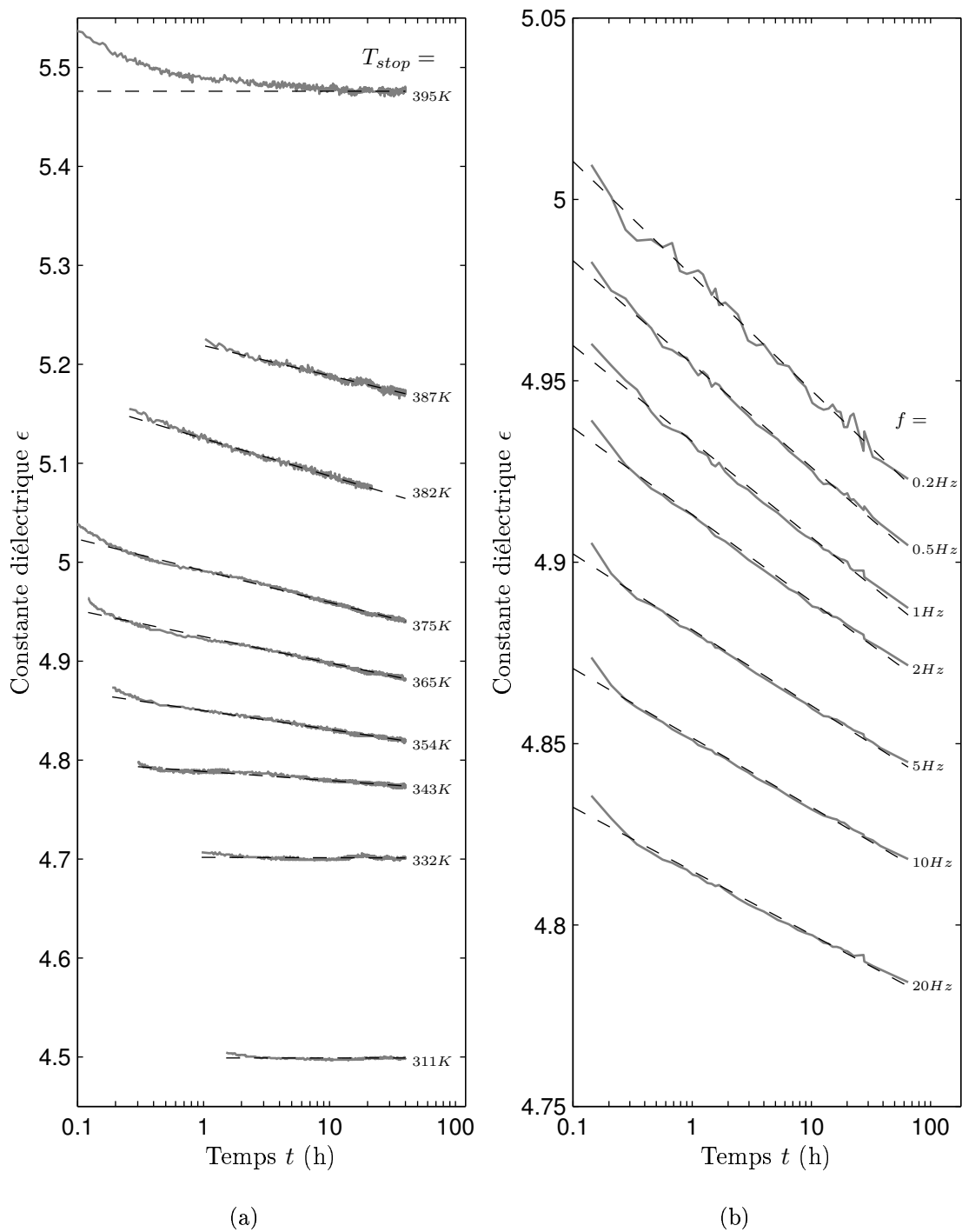


FIG. 2.3 – **Évolution de ϵ après une trempe.** (a) Vieillessement de ϵ mesuré à $f = 1 \text{ Hz}$ pour différentes températures de trempe T_{stop} . (b) Vieillessement de ϵ après une trempe à $T_{stop} = 365 \text{ K}$ mesuré à différentes fréquences f . Une approximation logarithmique en temps (- - -) est pertinente pour toutes ces courbes, exceptée celle obtenue pour $T_{stop} = 395 \text{ K} > T_g$.

Sur la figure 2.3(a), on trace l'évolution temporelle de ϵ mesuré à $f = 1Hz$ en fonction de l'âge du système, pour différentes températures de trempe. Le comportement est assez différent suivant la valeur de T_{stop} . Pour $T_{stop} > T_g$, ϵ décroît rapidement vers sa nouvelle valeur d'équilibre, et n'évolue plus après quelques heures. Pour $340K < T_{stop} < T_g$, on observe un vieillissement : ϵ décroît sans atteindre de palier après $40h$. Cette décroissance est très bien décrite par une dépendance logarithmique en t . Enfin, pour $T_{stop} < 340K$, ϵ n'évolue plus dès que la température est stabilisée : à basse température, l'évolution du système est trop lente pour être perceptible par notre système de mesure.

Vérifions maintenant que ce vieillissement est présent à toutes les fréquences : on trace sur la figure 2.3(b) la décroissance de ϵ mesurée après une trempe à $T_{stop} = 365K$, pour des fréquences comprises entre 0.2 et $20Hz$. Ici encore, une approximation logarithmique en t est pertinente.

On en tire de ces mesures la loi de vieillissement suivante :

$$\epsilon(T_{stop}, f, t) = \epsilon^0(T_{stop}, f) - \epsilon^1(T_{stop}, f) \log(t/t_0) \quad (2.3)$$

où on choisit $t_0 = 1h$. ϵ^0 approxime alors la constante diélectrique pour $t = 1h$, tandis que ϵ^1 en décrit la variation pour une décade de temps. On trouve dans la littérature des approximations bien plus complexe de ce vieillissement, la plus populaire étant une exponentielle étirée ajoutée d'une constante. Ne s'appuyant sur aucune justification théorique, ces modèles à 4 paramètres libres nous semblent injustifiés quand les 2 coefficients de l'équation 2.3 permettent une description très satisfaisante.

Nous présentons la dépendance en température (mesurée à $f = 1Hz$) et en fréquence (pour $T_{stop} = 365K$) de ϵ^1 sur la figure 2.4. Sur la première courbe, on remarque que le vieillissement est plus important à proximité de la transition vitreuse : ϵ^1 est une fonction croissante de T_{stop} jusqu'à une température proche de T_g , puis tombe à zéro au dessus. En effet, ϵ relaxe alors sur sa valeur d'équilibre et une approximation logarithmique à temps long se résume à une constante. Ce changement de comportement nous permet de déterminer $T_g = 389 \pm 2K$. À basse température également ($T_{stop} < 340K$), le vieillissement disparaît : le système est figé, les phénomènes sont trop lents pour être mesurés dans un temps raisonnable. La plage de travail se situe donc entre $340K$ et $389K$.

Sur la figure 2.4(b), on remarque que le vieillissement de la constante diélectrique est d'autant plus important que la fréquence est faible : ϵ^1 est une fonction décroissante de f . En effet, la relaxation du comportement à haute fréquence est plus rapide que celui à basse fréquence, donc le vieillissement tend à disparaître pour $f \rightarrow \infty$ [15]. Afin d'observer un vieillissement aussi important que possible, nous avons donc intérêt à travailler avec f petit.

En conclusion de cette étude préliminaire, nous nous fixons donc la plage de travail suivante :

$$\begin{aligned} \text{Température : } & 340K < T < T_g = 389K \\ \text{Fréquence : } & f = 0.1Hz \end{aligned}$$

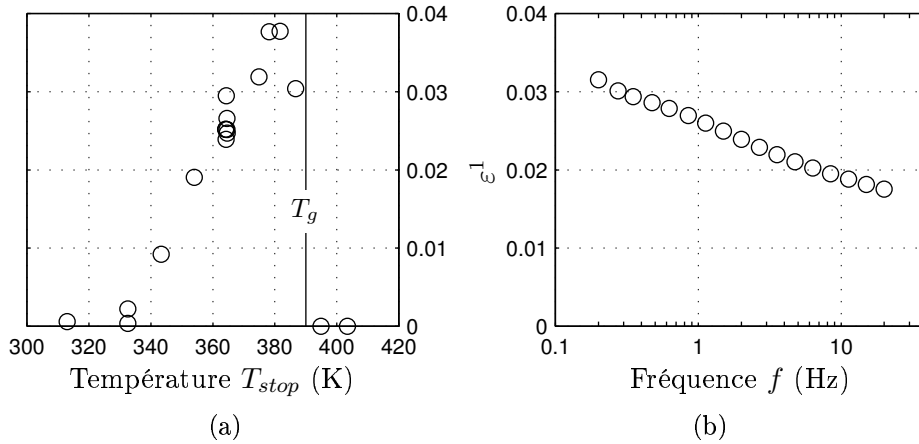


FIG. 2.4 – **Dépendance du vieillissement en T_{stop} et f .** Le coefficient ε^{-1} de l'approximation logarithmique (éq. 2.3) est reporté en fonction de T_{stop} pour $f = 1\text{Hz}$ (a), et de f pour $T_{stop} = 365\text{K}$ (b). Le vieillissement est plus important à basse fréquence et pour une température proche de $T_g = 389\text{K}$. Il disparaît au dessus de la transition vitreuse (équilibre thermodynamique) et lorsque $T_{stop} < 340\text{K}$ (dynamique très lente).

2.2 Expériences sur l'effet mémoire dans le PMMA

Nous souhaitons dans cette partie mettre en évidence une analogie de comportement forte entre notre verre polymérique et les systèmes modèles que sont les verres de spins. Pour cela, on adapte un protocole expérimental appliqué à ces derniers pour l'étude de l'effet rajeunissement-mémoire [39], décrit brièvement dans les paragraphes 1.3.1. Nous montrons ici que cet effet est également présent dans le PMMA, bien qu'il soit plus difficile à observer. Notons qu'un effet mémoire dit de Kovacs a été mis en évidence dans les années 60 sur le volume spécifiques des polymères [46]. Cet effet de relance du vieillissement quand on remonte la température possède un analogue dans les verres de spin, mais l'existence d'effets de rajeunissement quand on baisse la température, dans lesquels une mémoire est cependant préservée, n'a jamais été testée directement dans les polymères. Nos résultats permettent d'effectuer cette comparaison assez simplement.

Il s'agit d'appliquer un cycle refroidissement-réchauffement plus ou moins complexe à notre échantillon, et d'observer le comportement de la constante diélectrique. Nous débutons par l'étude d'un cycle simple qui définira la courbe de référence. En complexifiant légèrement l'histoire thermique, nous mettons ensuite en évidence l'effet rajeunissement-mémoire dans le plexiglas. Nous présentons enfin quelques expériences avancées sur cet effet.

2.2.1 Courbe de référence

Comme précédemment, notre mesure débute par une réinitialisation de l'histoire de l'échantillon en le maintenant à $T_{max} = 405\text{K}$ pendant quelques heures. Nous le refroidissons ensuite lentement jusqu'à $T_{min} = 310\text{K}$ à vitesse constante, puis le réchauffons à nouveau jusqu'à T_{max} , à la même vitesse $|T'| = |\frac{\partial T}{\partial t}|$. La dépendance en température de la constante diélectrique pendant ce cycle définit la courbe de référence $\varepsilon_r(T)$.

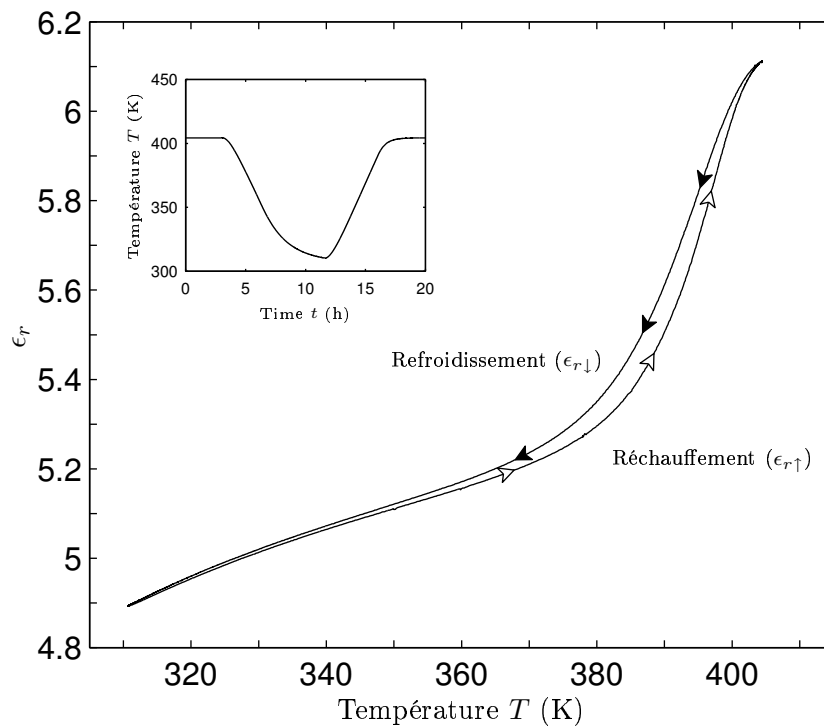


FIG. 2.5 – **Courbe de référence** $\epsilon_r(T)$. On applique à l'échantillon l'histoire thermique reportée dans l'encart : refroidissement de $T_{max} = 405K$ à $T_{min} = 310K$ à la vitesse constante de $T' = -20K/h$, puis retour à T_{max} à $T' = +20K/h$. L'évolution de la constante diélectrique à $f = 0.1Hz$ en fonction de la température pendant ce cycle définit la courbe de référence $\epsilon_r(T)$.

Nous traçons sur la figure 2.5 un exemple de courbe de référence mesurée à $f = 0.1Hz$ pour $T' = 20K/h$. On observe un hystérésis entre la descente et la montée dans l'intervalle $350K < T < 405K$. Cet hystérésis dépend de la vitesse de variation de la température, T' . En effet, traçons sur la figure 2.6 la différence entre la courbe de réchauffement $\epsilon_{r\uparrow}(T)$ et la courbe de refroidissement $\epsilon_{r\downarrow}(T)$. Plus T' est grand, plus l'hystérésis est important.

Remarquons que l'écart maximum est obtenu pour une température T_h de quelques degrés supérieure à T_g , proche de $393K$. En réalité, T_h dépend elle aussi de T' : elle s'éloigne de T_g lorsque T' augmente. Cet effet semble contradictoire avec la définition de la température de transition vitreuse : lorsque $T > T_g$, le système est censé être à l'équilibre thermodynamique, donc dans un état indépendant de son histoire. Or on trouve ici deux mesures distinctes de ϵ selon que l'on refroidit ou que l'on réchauffe notre échantillon.

Ce paradoxe se résout en fait aisément en remarquant que le temps d'équilibration du système au dessus de T_g reste long, même s'il est fini. Par exemple, à $T = 395K$, l'échantillon met près de $5h$ pour s'équilibrer (voir figure 2.3). Ainsi, même pour la variation de température la plus lente de notre étude, $T' = 5K/h$, il faut attendre $400K$ avant d'avoir l'égalité entre montée et descente.

L'existence d'un hystérésis important dans la courbe de référence est une différence notable avec les verres de spins. En effet, s'il existe dans ces systèmes, il est plutôt

négligeable [39]. Pour contourner ce problème dans la comparaison des résultats, nous utilisons l'astuce suivante : les mesures sont classées en deux catégories, une pour le refroidissement (indice \downarrow) et une pour le réchauffement (indice \uparrow). Les courbes ne sont alors comparées qu'à l'intérieur d'un même ensemble.

Avant de décrire l'effet rajeunissement-mémoire du PMMA, résumons les propriétés de la courbe de référence :

- La courbe de référence $\epsilon_r(T)$ présente un hystérésis dépendant de $|T'|$: il est d'autant plus important que $|T'|$ est élevé.
- Cet hystérésis est maximum pour une température T_h supérieure de quelques degrés à T_g .
- T_h est d'autant plus proche de T_g que $|T'|$ est faible.

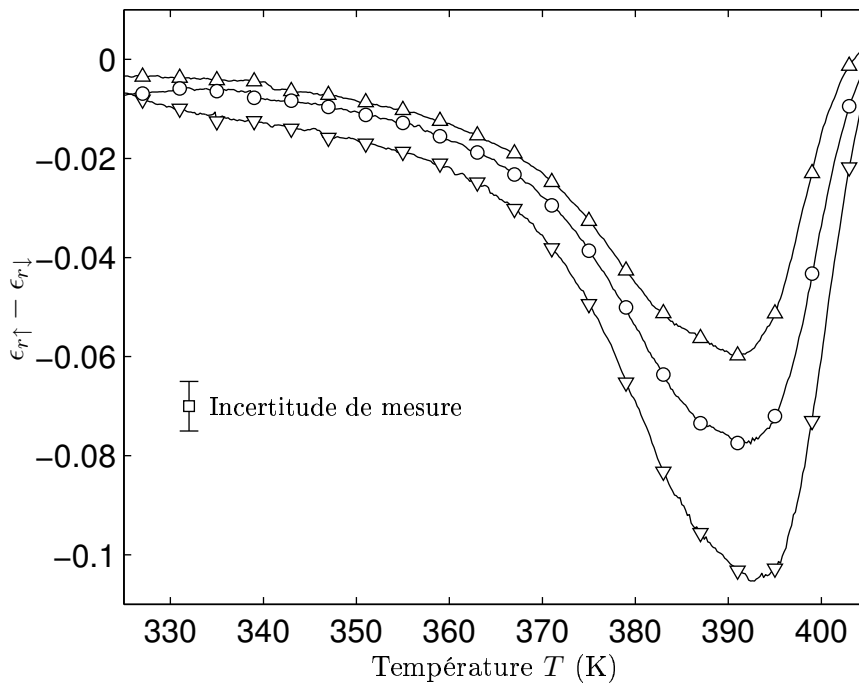


FIG. 2.6 – **Hystérésis de la courbe de référence.** Différence entre les courbes de réchauffement et de refroidissement ($\epsilon_{r\uparrow} - \epsilon_{r\downarrow}$) pour trois vitesses différentes : $T' = 5K/h$ (Δ), $10K/h$ (\circ) et $20K/h$ (∇). L'hystérésis augmente avec T' . L'incertitude sur cette différence est déterminée par la reproductibilité des mesures, elle vaut ± 0.005 .

2.2.2 Effet de rajeunissement et effet mémoire

Changeons maintenant la procédure de refroidissement du système : on ajoute pendant la descente une pause de 10h à la température constante T_{stop} . L'histoire thermique de l'échantillon devient donc : refroidissement de T_{max} à T_{stop} , pause de 10h, refroidissement jusqu'à T_{min} , puis réchauffement jusqu'à T_{max} . Chaque phase de variation de T se fait avec la même vitesse $|T'|$. Le tracé de la constante diélectrique en fonction de la température définit cette fois la courbe de mémoire $\epsilon_m(T)$.

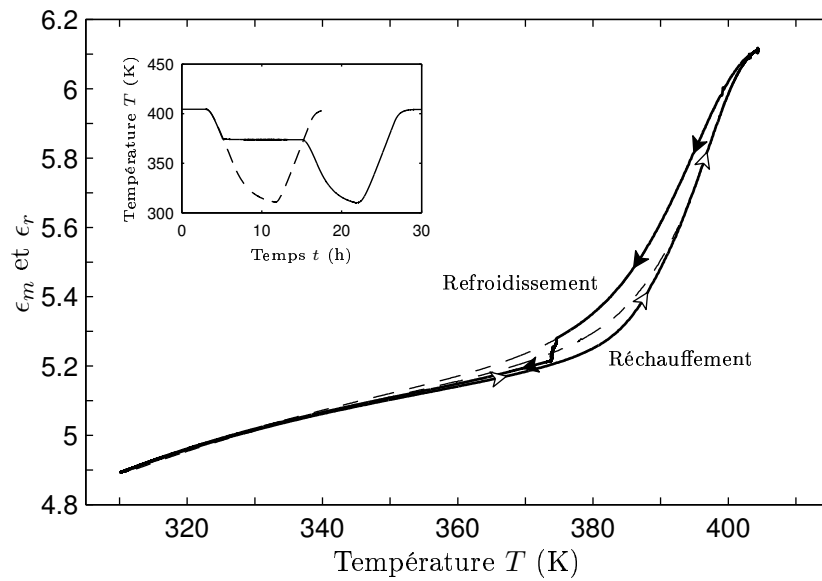


FIG. 2.7 – **Courbe de mémoire** $\epsilon_m(T)$. On ajoute à l'histoire thermique de la courbe de référence de la figure 2.5 une pause de 10h à la température $T_{stop} = 374K$ pendant le refroidissement (voir encart). L'évolution de la constante diélectrique à $f = 0.1Hz$ en fonction de la température pendant ce nouveau cycle définit la courbe de mémoire $\epsilon_m(T)$ (—). Elle s'écarte de la courbe de référence (- - -) à la descente (vieillesse) mais aussi à la montée (mémoire).

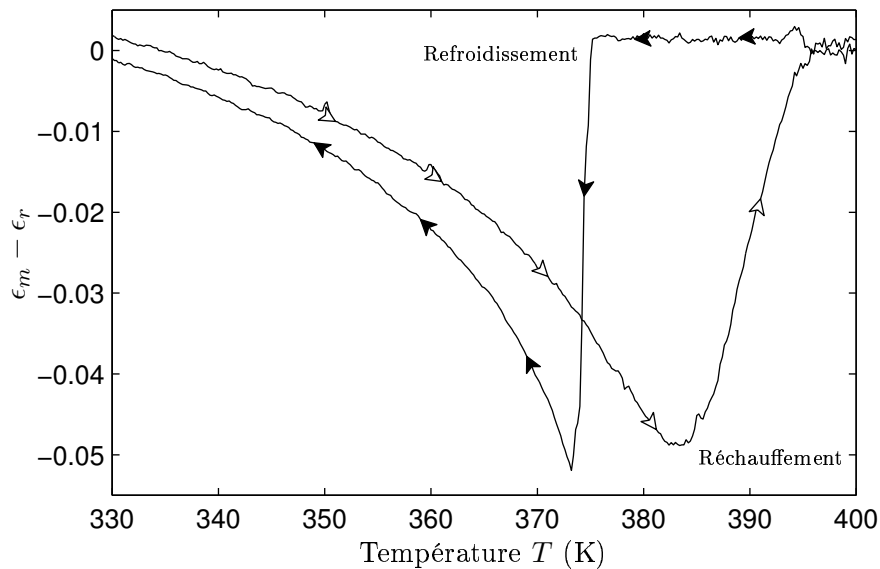


FIG. 2.8 – **Différence entre les courbes de mémoire et de référence.** On reporte la soustraction des 2 courbes de la figure 2.7 : les flèches pleines correspondent au refroidissement ($\epsilon_{m\downarrow} - \epsilon_{r\downarrow}$), les flèches évidées au réchauffement ($\epsilon_{m\uparrow} - \epsilon_{r\uparrow}$). Ces courbes mettent en évidence les effets rajeunissement et mémoire dans le PMMA.

Examinons sur la figure 2.7 cette courbe de mémoire, obtenue pour $f = 0.1Hz$, $T' = 20K/h$ et $T_{stop} = 374K$. ϵ_m s'écarte de la courbe de référence pour $T = T_{stop}$ à la descente : ce segment vertical correspond au vieillissement mis en évidence dans le paragraphe 2.1.2. Lorsque le refroidissement est rétabli, ϵ_m rejoint ϵ_r à plus basse température, pour $T < 340K$: le vieillissement à T_{stop} est sans influence sur la mesure à basse température.

Lors du réchauffement pourtant, le système montre qu'il a gardé la mémoire d'un événement autour de T_{stop} : pour $350K < T < 395K$, ϵ_m se place légèrement en dessous de ϵ_r . Afin de souligner cet effet, traçons dans la figure 2.8 la différence entre ϵ_m et ϵ_r , pour la phase de refroidissement ($\epsilon_{m\downarrow} - \epsilon_{r\downarrow}$) et de réchauffement ($\epsilon_{m\uparrow} - \epsilon_{r\uparrow}$).

La différence entre les 2 procédures apparaît maintenant assez clairement, et peut se résumer en trois étapes :

1. Enregistrement de la mémoire : en maintenant la température constante à T_{stop} , on observe une décroissance de ϵ_m . C'est le *vieillissement*.
2. Stockage de la mémoire : lorsque la température diminue, on efface les traces du vieillissement à T_{stop} , et ϵ_m rejoint la courbe de référence. Cet effet est semblable au *rajeunissement* des verres de spins.
3. Lecture de la mémoire : le réchauffement de l'échantillon met en évidence un écart avec la courbe de référence, d'amplitude égale à celle du vieillissement. Cette différence est maximale une dizaine de degrés au dessus de T_{stop} . Ce décalage en température mis à part, cette observation s'apparente bien à l'effet *mémoire* des verres de spins.

Sur la figure 2.9, on peut vérifier que les caractéristiques de cet effet mémoire se retrouvent à toutes les températures où le vieillissement est observable en un temps raisonnable : concordance des amplitudes entre enregistrement et lecture mais décalage du maximum de quelques degrés. L'importance de l'écart $\epsilon_m - \epsilon_r$ est par contre très dépendant de T_{stop} , ainsi que nous l'avons vu pour le vieillissement dans les paragraphes 2.1.2. Il n'est plus détectable en dessous de $340K$.

Cet effet mémoire semble permanent, dans le sens où le temps d'attente à basse température est sans influence sur la courbe de réchauffement. Nous avons par exemple réalisé des expériences où le système est maintenu à T_{min} pendant plus de $24h$ avant la lecture de la mémoire, sans noter la moindre altération de l'effet.

A contrario, la vitesse de variation de température $|T'|$ influence les résultats. On reporte sur la figure 2.10 trois expériences réalisées pour $T_{stop} = 374K$ et $f = 0.1Hz$, mais pour trois valeurs différentes de $|T'|$: 5, 10 et $20K/h$. Dans ces 3 mesures, on vérifie à nouveau l'égalité entre l'amplitude de l'enregistrement et celle de la lecture. On remarque que cette amplitude est une fonction croissante de $|T'|$: plus la température change rapidement et plus l'effet mémoire est important, mais aussi plus son maximum est déplacé vers les hautes températures. En réalité, l'état final après le vieillissement est relativement indépendant de la température, et c'est parce que l'état initial est plus fortement hors d'équilibre que la relaxation est plus importante lorsque T' est grand.

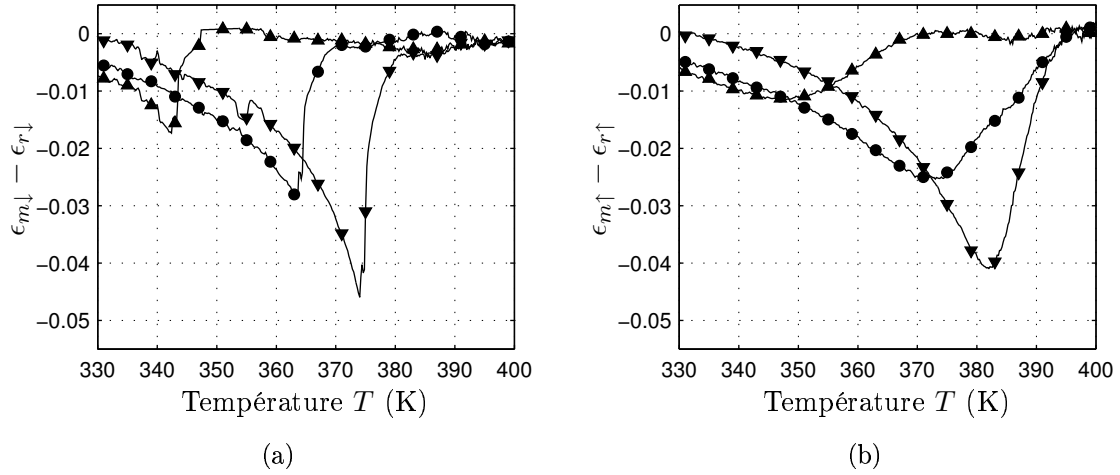


FIG. 2.9 – **Effet mémoire : dépendance en T_{stop}** . Différence $\epsilon_m - \epsilon_r$ mesurée à $f = 0.1Hz$ et $|T'| = 10K/h$ pour 3 refroidissements différents : $T_{stop} = 374K$ (\blacktriangledown), $364K$ (\bullet) et $344K$ (\blacktriangle). (a) Enregistrement de la mémoire (refroidissement) : $\epsilon_{m\downarrow} - \epsilon_{r\downarrow}$. (b) Lecture de la mémoire (réchauffement) : $\epsilon_{m\uparrow} - \epsilon_{r\uparrow}$. L'amplitude de l'effet mémoire est proportionnelle au vieillissement, même si son maximum est décalé de quelques degrés vers les hautes températures.

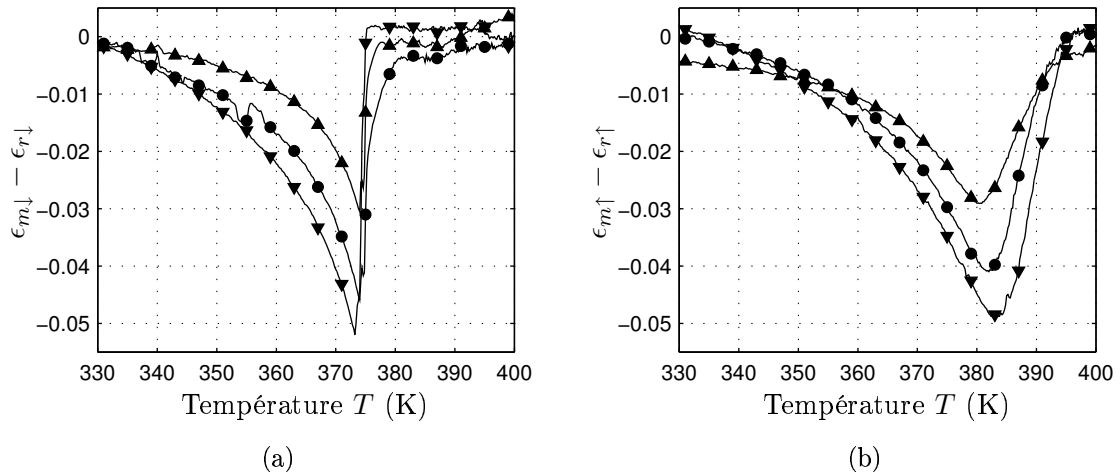


FIG. 2.10 – **Effet mémoire : dépendance en T'** . Différence $\epsilon_m - \epsilon_r$ mesurée à $f = 0.1Hz$ et $T_{stop} = 374K$ pour 3 vitesses de refroidissement différentes : $|T'| = 20K/h$ (\blacktriangledown), $10K/h$ (\bullet) et $5K/h$ (\blacktriangle). (a) Enregistrement de la mémoire (refroidissement) : $\epsilon_{m\downarrow} - \epsilon_{r\downarrow}$. (b) Lecture de la mémoire (réchauffement) : $\epsilon_{m\uparrow} - \epsilon_{r\uparrow}$. L'amplitude de l'effet mémoire et son décalage vers les hautes températures sont d'autant plus importants que $|T'|$ est grand.

Résumons les propriétés de l'effet mémoire du PMMA :

- Une pause à T_{stop} pendant la descente déclenche un *vieillissement* de la constante diélectrique.
- Lorsque le refroidissement est rétabli, ϵ rejoint la courbe de référence. On observe en quelque sorte un *rajeunissement* du système.
- En réchauffant l'échantillon, on observe une différence entre ϵ_m et ϵ_r pour des températures proches de T_{stop} . Le système a gardé en *mémoire* son histoire thermique.
- L'amplitude de cette effet mémoire est égale à l'amplitude du vieillissement. Elle est donc fortement dépendante de T_{stop} et s'annule en dessous de $340K$. Elle est également une fonction croissante de T' .
- Son maximum se situe à une température T_m décalée quelques degrés au dessus de T_{stop} .
- T_m est d'autant plus proche de T_{stop} que T' est faible.

2.2.3 Expériences complémentaires

Dans ces paragraphes, nous nous penchons sur des expériences plus poussées sur cet effet mémoire, pour tester jusqu'à quel point le comportement du PMMA s'apparente à celui des verres de spins. Nous nous attardons ainsi sur deux mesures complémentaires : double mémoire et effacement de l'histoire par réchauffement.

Double Mémoire du PMMA

L'un des résultats les plus spectaculaires mis en avant dans les expériences sur les verres de spins est l'observation d'un double effet mémoire [39]. Si au lieu de faire un unique arrêt à T_{stop} pendant le refroidissement, on laisse le système vieillir à deux températures T_{stop1} et T_{stop2} assez éloignées, alors on retrouve en réchauffant la signature de ces deux événements.

Dans ces expériences, l'écart entre T_{stop1} et T_{stop2} est choisi pour que le système ait un rajeunissement total entre le premier et le second vieillissement, c'est à dire que les courbes de référence et de mémoire soient superposées au dessus de T_{stop2} . Dans le cas contraire, une interférence entre les deux mémoires peut être mise en évidence [38]. Cette condition ne peut être parfaitement respectée dans notre cas : les deux courbes ne se rejoignent qu'à basse température ($T < 340K$), où le vieillissement n'est plus observable... Nous choisissons donc de tester ce double effet avec deux températures extrêmes dans notre gamme de travail, à savoir $T_{stop1} = 375K$ et $T_{stop2} = 345K$.

La figure 2.11 compare l'enregistrement obtenu avec cette double pause du refroidissement (\circ), et ceux correspondant à un arrêt unique à T_{stop1} (\times) ou T_{stop2} ($+$). Lorsque l'on arrive à T_{stop2} , le vieillissement de ϵ_m reprend et on observe une relaxation d'amplitude indépendante de l'histoire haute température. Ce comportement est caractéristique de l'effet rajeunissement : non seulement le système retrouve une même constante diélectrique pour les températures faibles, mais il a exactement les mêmes propriétés de vieillissement.

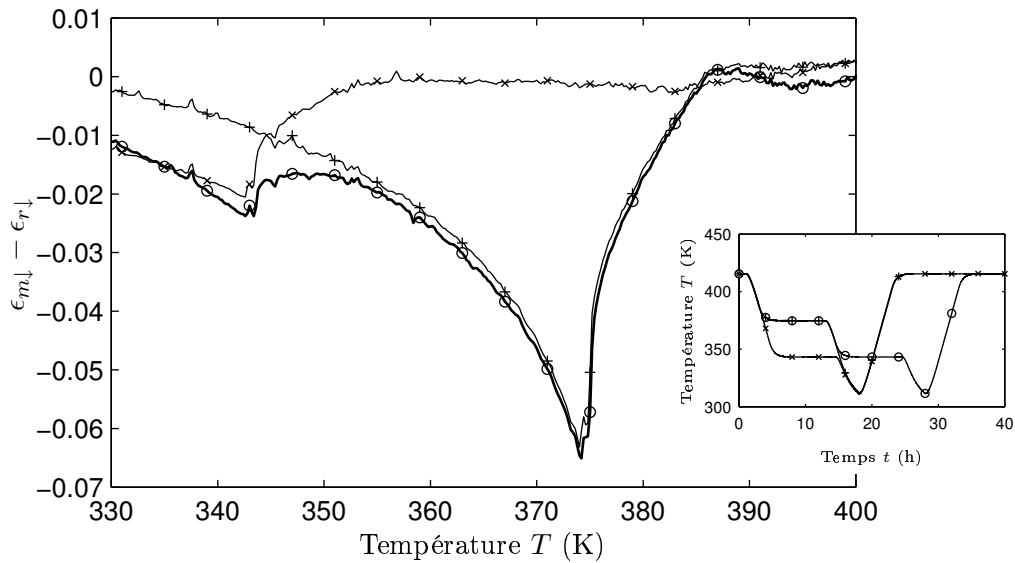


FIG. 2.11 – **Enregistrement d'une double mémoire.** $\epsilon_{m\downarrow} - \epsilon_{r\downarrow}$ à $f = 0.1Hz$ et $|T'| = 20K/h$ pour trois refroidissements différents (voir encart) : un unique arrêt de 10h à $T_{stop1} = 375K$ (-x-) et $T_{stop2} = 345K$ (-+-), deux arrêts de 10h chacun à T_{stop1} et T_{stop2} (-o-). Le vieillissement à T_{stop2} est de même amplitude, quelque soit l'histoire haute température de l'échantillon.

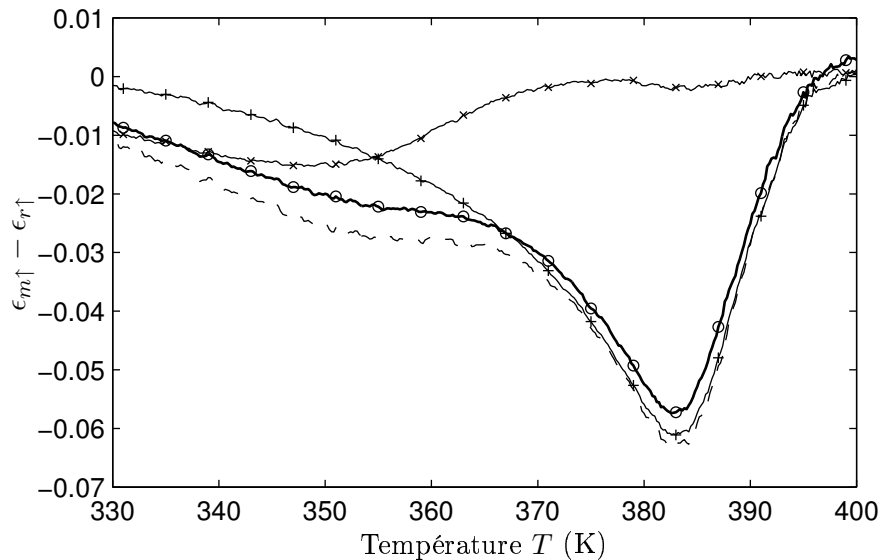


FIG. 2.12 – **Lecture d'une double mémoire.** $\epsilon_{m\uparrow} - \epsilon_{r\uparrow}$ pour les réchauffements correspondant aux enregistrements de la figure 2.11 : lecture d'un arrêt unique à $T_{stop1} = 375K$ (-x-) et $T_{stop2} = 345K$ (-+-), lecture d'une double pause à T_{stop1} et T_{stop2} (-o-). La courbe en pointillé (- - -) est la somme des deux arrêts simples, elle s'accorde très bien avec le résultat de la double pause. L'effet mémoire est donc simplement additif dans cette configuration.

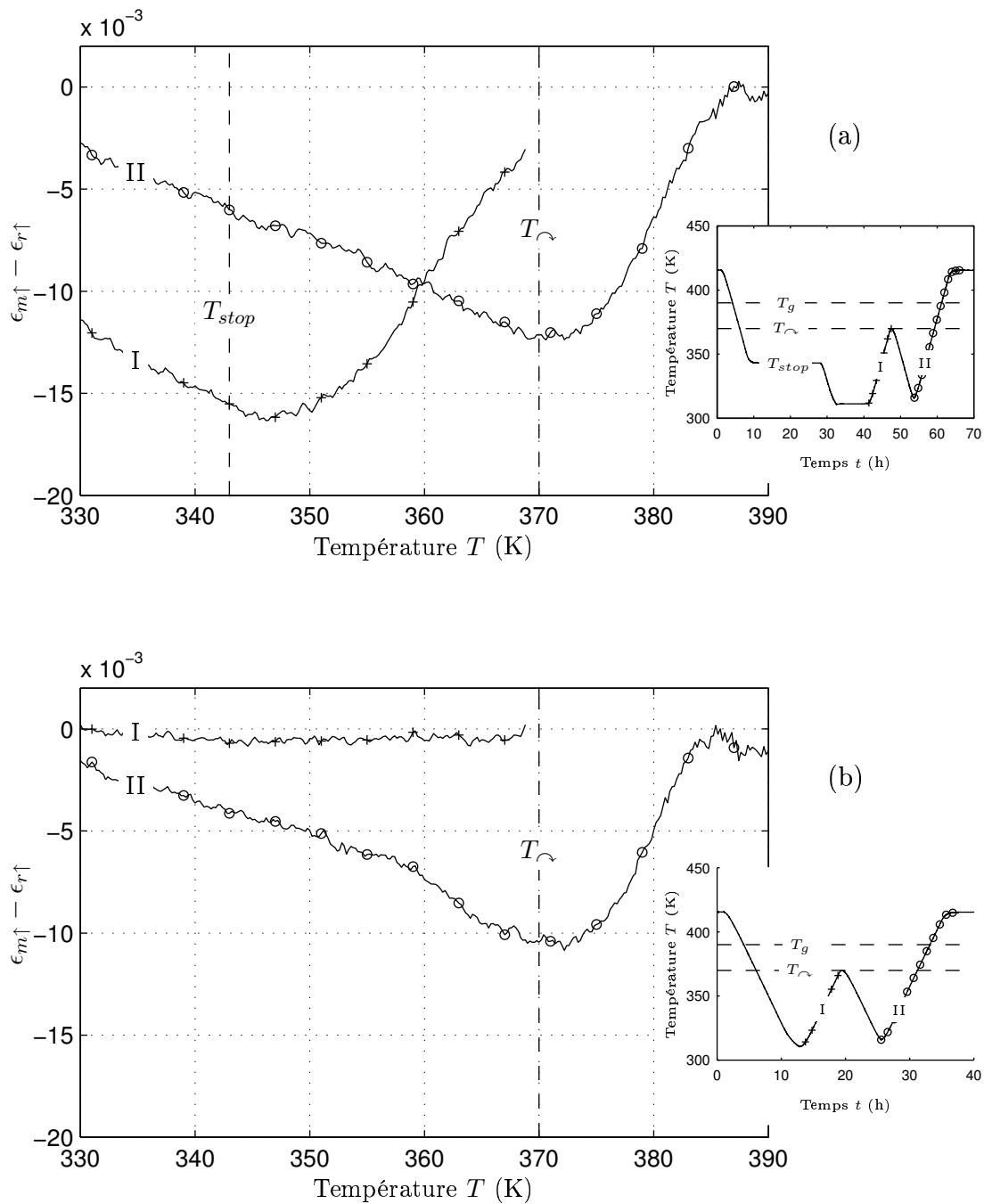


FIG. 2.13 - **Effacement d'un effet mémoire.** (a) $\epsilon_{m\uparrow} - \epsilon_{r\uparrow}$ à $f = 0.1\text{Hz}$ et $|T'| = 10\text{K/h}$ pour deux réchauffements successifs (voir encart) : on effectue une lecture classique de la mémoire d'un arrêt de 20h à $T_{stop} = 343\text{K}$ (-+-), jusqu'à la température $T_{\sim} = 370\text{K}$. On refroidit alors à nouveau l'échantillon. La seconde lecture (-o-) ne porte aucune trace de T_{stop} , mais semble être la signature du demi-tour à T_{\sim} . Cette hypothèse est confirmée en (b), où l'on teste uniquement la mémoire de l'inversion de T' : le second réchauffement donne le même résultat pour les deux mesures. L'élévation de température jusqu'à T_{\sim} réinitialise l'histoire basse température, bien que $T_{\sim} < T_g$.

Observons maintenant la courbe obtenue lors du réchauffement de cet échantillon (-o-) sur la figure 2.12. Si la mémoire de l'arrêt à T_{stop1} est évidente, celle de T_{stop2} doit être noyée dans le début de la courbe. Pour tenter de le mettre en évidence, supposons que l'effet mémoire est simplement additif lorsque les températures sont suffisamment éloignées, et sommons les lectures correspondant à une pause unique à T_{stop1} (-x-) et T_{stop2} (-+-). La courbe pointillée obtenue colle très bien aux observations.

Nous en concluons que malgré la gamme de vieillissement faible du PMMA, un double effet peut être mis en évidence. Toutefois, le recouvrement des mémoires rend ce caractère bien moins facile à observer que dans les verres de spins. Une étude plus poussée sur l'interférence des effets mémoires lorsque $T_{stop1} - T_{stop2}$ diminue [38], nous paraît trop délicate à mettre en oeuvre dans ces conditions. Aussi, nous ne pousserons pas d'avantage la recherche d'analogies dans cette direction.

Effacement de la mémoire par réchauffement

Un second effet intéressant mis en évidence dans les expériences récentes sur les verres de spins concerne l'effacement partiel de l'histoire thermique sans passer au dessus de T_g . Pour cela, la phase de réchauffement est interrompue une fois la lecture d'un effet mémoire à T_{stop} terminée, et un nouveau refroidissement est initié. La température de ce demi-tour T_{\curvearrowright} se situe au-dessous de T_g , donc on ne procède en aucun cas à une réinitialisation totale de l'histoire. K. Jonason et al. montrent dans la référence [38] qu'une telle procédure annule l'effet mémoire si T_{\curvearrowright} est suffisamment supérieure à T_{stop} : la courbe de refroidissement obtenue se replace sur la courbe de référence.

Pour obtenir ce comportement, la température du demi-tour T_{\curvearrowright} doit répondre à deux critères. Elle doit tout d'abord être inférieure à T_g . Elle doit ensuite être supérieure à la température de raccordement des courbes de mémoire et de référence. Dans l'étude du PMMA, ces contraintes imposent le choix d'un T_{stop} faible, afin d'avoir $\epsilon_m = \epsilon_r$ en dessous de T_g ... Nous fixons ainsi $T_{stop} = 343K$ et $T_{\curvearrowright} = 370K$.

Notons enfin que nous ne pouvons comparer directement les résultats d'un réchauffement et d'un refroidissement dans notre expérience, suite à l'existence de l'hystérésis. L'effet du demi tour ne sera donc décrité que dans une ultime phase de réchauffement.

La figure 2.13(a) donne le résultat des deux lectures de ϵ_m de cette procédure thermique complexe : la première correspond à une montée de T_{min} à T_{\curvearrowright} , la seconde au réchauffement final de T_{min} à T_{max} . La seconde lecture, quoique non nulle, ne ressemble en rien à la première : la mémoire de T_{stop} a été effacée. Reste à comprendre l'information contenue dans ce dernier réchauffement.

L'hypothèse la plus simple est qu'il s'agisse de la signature du demi-tour. Pour le vérifier, on réalise un cycle thermique où l'on reproduit cette double phase de lecture, sans enregistrement préalable d'une mémoire. La figure 2.13(b) montre le résultat de cette expérience : la seconde phase de réchauffement est très similaire à celle de la figure 2.13(a).

Nous concluons de ces deux mesures qu'un effet mémoire n'est lisible qu'une seule fois : même si on évite la réinitialisation de l'échantillon en maintenant sa température inférieure à T_g , une seconde lecture ne donnera que la signature du demi-tour à T_{\curvearrowright} . Une fois encore, ce résultat ressemble fortement aux observations sur les verres de spins.

2.3 Interprétation des résultats

Nous allons maintenant mettre à profit l'ensemble des mesures de la partie précédente pour essayer de comprendre un peu mieux les propriétés du vieillissement du PMMA. Après une comparaison des propriétés de l'effet mémoire entre notre système et d'autres types de verres (verres de spins, verres orientationnels), nous regardons les implications de nos mesures sur une description en terme de paysage d'énergie. Nous proposons enfin une interprétation de l'hystérésis en terme d'effet mémoire, avant de conclure le chapitre.

2.3.1 Effets mémoires : comparaisons

Si les verres de spins présentent un effet mémoire très marqué et bien caractérisé, ils n'ont pas l'exclusivité d'un tel comportement. Sa présence dans le PMMA a été démontrée dans les paragraphes précédents, et il a également été mis en évidence dans un autre type de système vitreux : les verres orientationnels de type KTN [22].

Des différences importantes existent entre ces trois expériences. La première concerne l'hystérésis de la courbe de référence : d'importance comparable au vieillissement pour notre polymère, il est plutôt négligeable dans les deux autres systèmes.

Une seconde distinction est la dépendance de l'amplitude du vieillissement avec la température : faible dans les verres de spins et les verres orientationnels, elle est importante dans le PMMA. La plage où le vieillissement est mesurable s'en trouve très réduite, et une double mémoire ne peut s'observer sans chevauchement des effets de chaque température.

Toutefois, au delà du détail de chaque expérience, les caractéristiques communes aux observations dans ces 3 systèmes vitreux sont nombreuses. On retiendra notamment :

- Lorsque le système est maintenu à température constante en dessous de T_g , il vieillit.
- En rétablissant le refroidissement, on retrouve à plus basse température un état équivalent à l'état de référence : mêmes propriétés, notamment même faculté à vieillir de nouveau.
- Lors du réchauffement, on observe un éloignement de la courbe de référence à proximité de T_{stop} . Notons que pour les trois matériaux, cet effet mémoire s'étend sur une plage de température $\Delta T \sim 0.2T_{stop}$.
- La lecture d'un effet mémoire provoque son effacement, même si la température reste toujours inférieure à la transition vitreuse.

Ces similitudes importantes nous laissent penser qu'une part non négligeable de la physique du vieillissement de ces matériaux est commune. On peut donc s'intéresser aux interprétations théoriques proposées pour les verres de spins ou les verres orientationnels, et voir si elles pourraient s'appliquer à un verre polymérique.

2.3.2 Un paysage d'énergie hiérarchique ?

Les interprétations classiques du vieillissement des verres structuraux ne permettent pas de rendre compte des résultats expérimentaux que nous venons d'exposer. Elles prédisent essentiellement un effet cumulatif du vieillissement, où le temps passé à chaque

température influence les mesures à toutes les températures. Nous nous intéressons donc aux approches théoriques développées autour des effets rajeunissement et mémoire dans les verres de spins, et notamment au modèle du paysage d'énergie hiérarchique [71, 78]. Celui-ci permet en effet de rendre compte assez fidèlement des observations, et s'adapte facilement à la description de notre polymère. Les interprétations en termes d'espace réel [40] sont plus difficilement transposables car elles s'appuient sur le caractère discret des différents spins en interaction. Quant à l'interprétation en champ moyen de L. Cugliandolo et J. Kurchan [17], elle est par construction inadaptée aux verres structuraux.

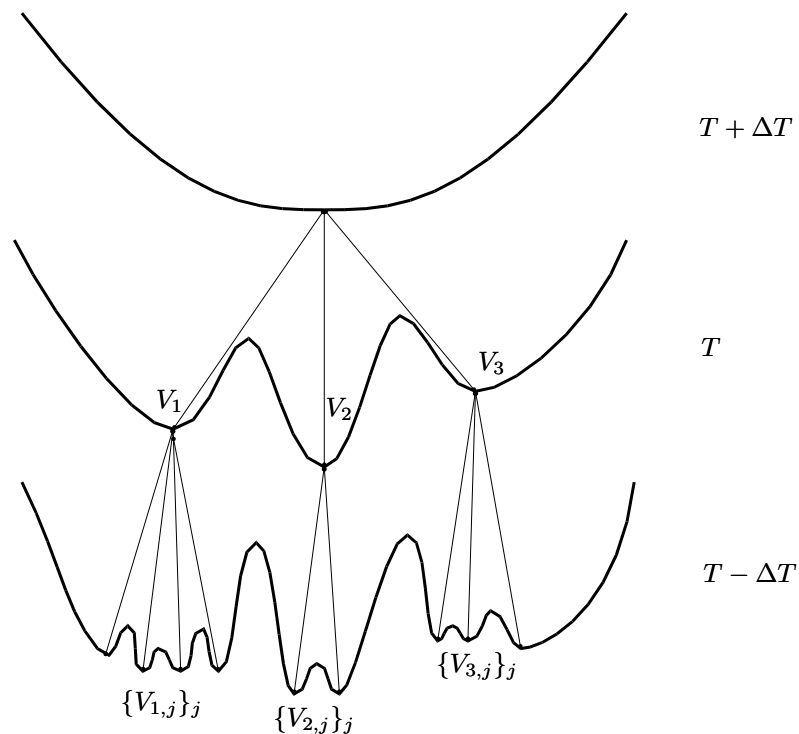


FIG. 2.14 – **Paysage d'énergie hiérarchique.** Cette vue schématise la surface d'énergie libre du système en fonction de sa position dans l'espace des phases, pour différentes températures. Lors d'un refroidissement, chaque vallée V_i se divise en un ensemble de sous vallées $\{V_{i,j}\}_j$ où le système cherche un nouvel équilibre. Lors d'un réchauffement, les nouvelles vallées se recombinent dans leur ancêtre. La ramification des minima locaux de l'énergie lorsque la température décroît forme un arbre hiérarchique.

Cette image de paysage d'énergie hiérarchique est schématisée sur la figure 2.14. On suppose qu'à une température T , l'énergie libre du système présente de nombreuses vallées $\{V_i\}_i$ séparées par des barrières d'amplitudes finies. Lorsque la température est constante, le système peut explorer cette géographie complexe à la recherche du puits le plus profond : on observe un *vieillissement*.

À une température inférieure $T - \Delta T$, chaque vallée V_i se divise à nouveau en une structure de nouvelles vallées moins profondes $\{V_{i,j}\}_j$. Les barrières d'énergie correspondantes sont plus faibles, et peuvent être franchies à $T - \Delta T$. Le système est par

contre condamné à errer dans le puits sélectionné à T , l'énergie d'agitation thermique n'étant plus suffisante pour l'en faire sortir. Le vieillissement à haute température se trouve ainsi inefficace après un refroidissement : la nouvelle géographie à explorer est décorrélée de l'ancienne, et possède statistiquement les mêmes propriétés quelque soit le puits choisit à T . Un vieillissement à T ne prédispose donc en rien le système à se trouver dans une configuration favorable à $T - \Delta T$. On observe un *rajeunissement* à basse température.

Enfin, lors d'un réchauffement, le processus de division est supposé réversible, c'est à dire que toutes les sous vallées $\{V_{i,j}\}_j$ se recombinent en leur ancêtre V_i . Le système retrouve ainsi un état énergétiquement favorable, et un effet *mémoire* est observé. Notons de plus que toute information sur un vieillissement à température plus faible disparaît dans ce processus. Aussi le passage de $T - \Delta T$ à T a provoqué l'*effacement* de la mémoire à basse température.

Un paysage d'énergie dépendant de T'

Cette image assez simple d'un paysage d'énergie hiérarchique permet donc de rendre compte de tous les aspects communs à l'effet mémoire des systèmes vitreux. Il faut toutefois lui apporter quelques ingrédients supplémentaires pour obtenir une description satisfaisante de notre phénoménologie. La dépendance des résultats en T' notamment, montrent que ce paysage peut être une fonction à la fois de la température et de sa dérivée.

L'existence de l'hystérésis et le décalage de quelques degrés du maximum de l'effet mémoire peuvent également s'interpréter dans le cadre d'une dépendance en T' : si le signe de la variation de température entre explicitement dans la construction de l'énergie libre, alors les courbes de refroidissement et de réchauffement sont différentes. Cette hypothèse trouve un écho favorable dans des expériences récentes sur les verres orientationnels, où $\frac{\partial \epsilon}{\partial T}$ prend deux valeurs différentes après un vieillissement selon que la température croît ou décroît [23].

Il peut paraître à première vue un peu artificiel d'inclure une histoire thermique dans un calcul d'énergie libre. Pourtant, cette hypothèse se fait assez naturellement en considérant le caractère non ergodique d'un verre : la dynamique d'exploration de l'espace des phases est très lente en dessous de T_g , et seule une infime partie en est réellement accessible en un temps fini. Ainsi, la surface d'énergie *apparente* dépend fortement de l'histoire du système. Deux taux de refroidissement différents peuvent par exemple conduire en deux points éloignés de l'espace des phases, aucun vieillissement ultérieur ne permettant la connexion des zones explorées par ces deux expériences.

Hystérésis et effet mémoire

Dans le cadre théorique que nous venons d'exposer, l'hystérésis de la courbe de référence peut s'interpréter comme la signature de la dépendance en T' du paysage d'énergie. Nous proposons un deuxième point de vue ici, inspiré par la ressemblance des figures 2.6 et 2.10(b) : tout se passe comme si la courbe représentant l'hystérésis était la lecture d'un effet mémoire. La température T_{stop} associée se situerait alors autour de $385K$, c'est à dire très proche de T_g .

Cette observation s'interprète assez bien dans un modèle de paysage d'énergie hiérarchique simple (dépendant uniquement de T). En effet, lorsque le système est refroidi depuis sa phase haute température jusqu'à T_g , il est proche d'un équilibre thermodynamique et se trouve donc dans une configuration énergétique favorable. A la fin du cycle thermique, on retrouve cet état énergétiquement favorable et on obtient ainsi un effet mémoire de T_g .

Dans cette interprétation, la dépendance en T' des expériences ne serait alors liée qu'à une différence de conditions initiales dans la parcours d'un paysage d'énergie unique, c'est à dire au vieillissement cumulé dans les derniers instants avant l'arrêt du refroidissement. Le décalage de l'effet mémoire vers les plus hautes températures s'expliquerait finalement par une interférence des effets mémoires de T_{stop} et T_g .

En conclusion de ces considérations théoriques, nous pensons qu'une interprétation en terme de paysage d'énergie hiérarchique est assez consistante avec nos résultats. Nous proposons deux scénarios possibles pour rendre cette image plus proche de notre expérience : une dépendance de la surface d'énergie en l'histoire thermique ou une interprétation de l'hystérésis en terme d'effet mémoire de la transition vitreuse.

2.3.3 Effet mémoire : caractéristique universelle ?

Ce chapitre a été l'occasion d'introduire un exemple concret de vieillissement d'un verre par l'étude du comportement de la constante diélectrique du PMMA en dessous de sa transition vitreuse. Nous avons ensuite mis en évidence la présence d'un effet rajeunissement - mémoire dans ce matériau en lui appliquant un protocole expérimental inspiré des verres de spins. En partant des modèles théoriques développés pour ces expériences, une interprétation satisfaisante de nos observations a finalement été exposée.

Cette série de mesures a permis de prouver une analogie de comportement poussée entre notre verre polymérique et les systèmes modèles que sont les verres de spins. Une comparaison avec un troisième système vitreux étudié sous cette angle, un verre orientationnel, a permis de dégager des caractéristiques communes à l'effet mémoire dans ces trois systèmes. Il serait intéressant d'étendre cette comparaison à d'autres types de verres, pour tester l'universalité de ce comportement.

Quoique sans connexion directe avec les théories récentes sur la violation du TFD, ces mesures renforcent l'hypothèse qu'une description simple des systèmes vitreux est obtenue par des modèles du type verre de spin. Il paraît donc raisonnable de chercher à mesurer le rapport fluctuation dissipation dans le PMMA. Nous espérons ainsi obtenir des résultats expérimentaux permettant de confirmer ou d'infirmer la validité de cette approche.

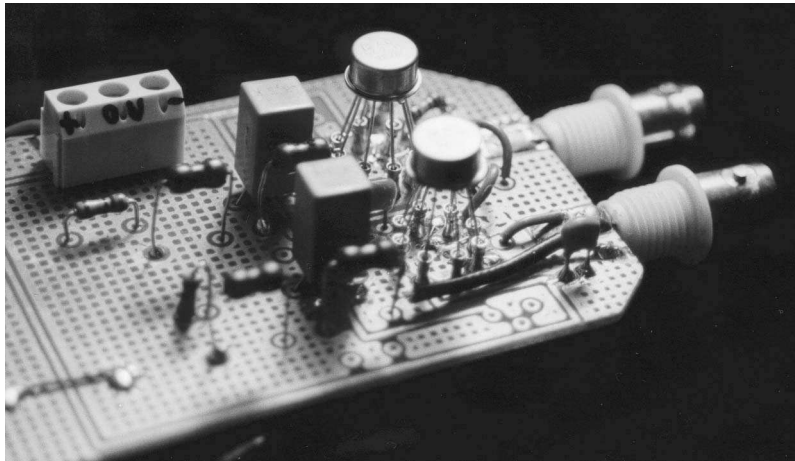


FIG. 3.1 – *Électronique de mesure d'un bruit thermique. Basé sur un amplificateur opérationnel AD549, le conditionnement du signal thermique est une étape clef de la mesure du rapport fluctuation dissipation.*

Chapitre 3

Rapport fluctuation dissipation du PMMA

Après avoir démontré l'analogie forte existant entre verres de spins et verres polymériques sur des effets fins, on se penche dans ce chapitre sur la mesure du rapport fluctuation dissipation dans le PMMA. Dans un premier temps, nous présentons notre approche expérimentale du problème, basée sur la mesure du bruit Johnson d'un condensateur contenant le plexiglas. Nous étudions ensuite en détail les incertitudes de mesure, principalement dues à l'amplification des signaux. Dans une dernière partie, nous présentons les tentatives (infructueuses jusqu'ici) de mesures d'une violation du TFD, et proposons des solutions pour franchir les obstacles expérimentaux.

3.1 Bruit Johnson d'une impédance

La mesure du rapport fluctuation dissipation d'un système peut s'effectuer sur tout couple de variables conjuguées de son Hamiltonien. Dans cette étude, on s'intéresse aux propriétés diélectriques du PMMA, on choisit ainsi naturellement le couple tension - charge ($v_Z - q$) pour la capacité décrite dans le paragraphe précédent. Si elle était à l'équilibre thermodynamique, le bruit thermique (ou bruit Johnson) de cette impédance Z serait donné par la formule de Nyquist [37, 59] :

$$S_{v_Z}(f) = 4k_B T \operatorname{Re}(Z(f)) \quad (3.1)$$

Cette expression de la densité spectrale de la tension aux bornes de Z est simplement l'écriture fréquentielle du TFD (éq. 1.8), en remarquant que l'on a ici $\tilde{\chi} = i\omega Z$.

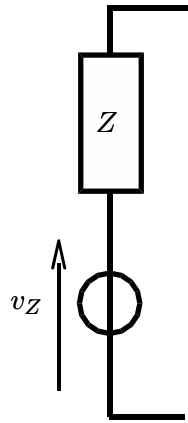


FIG. 3.2 – **Bruit Johnson d'une impédance.** Le bruit thermique ou bruit Johnson d'une impédance Z peut être modélisé par un générateur de tension aléatoire v_Z en série avec l'impédance. La densité spectrale de puissance de ce générateur est donné par la formule de Nyquist : $S_{v_Z} = 4k_B T \operatorname{Re}(Z)$.

Pour un système vieillissant, nous devons prendre en compte explicitement la dépendance en l'âge du système, et Z et S_{v_Z} deviennent fonctions de deux variables, t et f . Nous généralisons alors la formule de Nyquist en introduisant une température effective dépendant du temps et de la fréquence, $T_{eff}(t, f)$:

$$S_{v_Z}(t, f) = 4k_B T_{eff}(t, f) \operatorname{Re}(Z(t, f)) \quad (3.2)$$

La température effective ainsi définie n'est en fait qu'une expression particulière dans les variables v_Z et q de la formule proposée par Cugliandolo et al. dans la référence [21]. Les propriétés de cette température effective reprennent celles observées sur le rapport fluctuation dissipation :

- les fluctuations rapides ($\omega t \gg 1$) sont à l'équilibre thermodynamique, c'est à dire $\lim_{f \rightarrow \infty} T_{eff}(t, f) = \lim_{t \rightarrow \infty} T_{eff}(t, f) = T$.
- les fluctuations lentes ($\omega t \sim 1$) violent le TFD à l'équilibre et $\lim_{f \rightarrow 0} T_{eff}(t, f) = \lim_{t \rightarrow 0} T_{eff}(t, f) > T$.

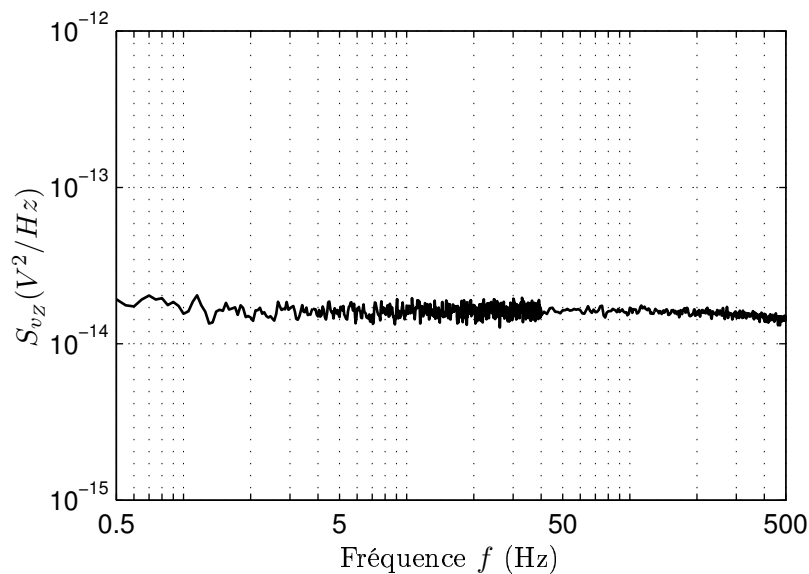


FIG. 3.3 – **Spectre du bruit Johnson d'une résistance.** Le bruit thermique d'une résistance pure, mesuré ici avec $1M\Omega$ à $T = 293K$, est un bruit blanc large bande : son spectre est plat sur toute la plage de fréquence observée, ici de $0.5Hz$ à $500Hz$. La valeur moyenne de ce plateau vaut $1.60 \cdot 10^{-14}V^2/Hz$, en très bon accord avec la formule de Nyquist qui prédit $1.63 \cdot 10^{-14}V^2/Hz$

Nous cherchons donc à mettre en évidence une violation du théorème fluctuation dissipation aux temps courts et aux fréquences faibles, en mesurant une déviation à la formule de Nyquist. Pour cela, il nous faut mesurer d'une part la réponse d'un dipôle à une charge extérieure (c'est à dire son impédance Z), et d'autre part les fluctuations de tension naturelles à ses bornes.

C'est cette seconde mesure qui est de loin la plus délicate. En effet, l'amplitude de ce signal est très faible, et risque d'être noyée dans le bruit de la chaîne de mesure si aucune précaution n'est prise. On s'intéresse donc dans la partie suivante à la modélisation du bruit d'un amplificateur, en étudiant avec précaution l'incertitude induite sur la mesure des fluctuations.

3.2 Incertitudes de mesure

La mesure des fluctuations thermiques de tension demande l'amplification de ces signaux de faible amplitude. On analyse ici la façon dont les imperfections d'un amplificateur perturbent la mesure à basse fréquence, afin de pouvoir remonter au bruit thermique de notre impédance.

Après la modélisation de la chaîne d'amplification, on propose un calcul de barres d'erreurs pour la mesure d'une température effective. La validation de cette approche par un test sur une résistance à l'équilibre thermodynamique (donc vérifiant le TFD) conclura cette partie.

3.2.1 Amplification faible bruit

La modélisation du bruit d'un amplificateur de tension fait traditionnellement apparaître deux sources indépendantes : un générateur de tension η et un générateur de courant ξ . La figure 3.4 en donne le schéma électrique équivalent. La tension à mesurer v_Z est délivrée par un générateur d'impédance de sortie Z . Compte tenu de l'impédance d'entrée Z_e de l'amplificateur, le signal disponible est réduit du facteur $Z_e/(Z + Z_e)$. A ce premier terme on ajoute le bruit en tension et le bruit en courant, converti en une tension par la charge totale connectée à l'entrée. Ainsi, le signal de sortie est la somme de trois termes :

$$v_s = G \left(\frac{Z_e}{Z + Z_e} v_Z + (Z//Z_e)\xi + \eta \right) \quad (3.3)$$

où G est le gain de l'amplificateur, et $Z//Z_e = 1/(1/Z + 1/Z_e)$ représente l'association en parallèle de Z et Z_e . Le bruit thermique de l'impédance d'entrée n'apparaît pas explicitement dans cette formule : il est inclus dans le terme de bruit en courant.

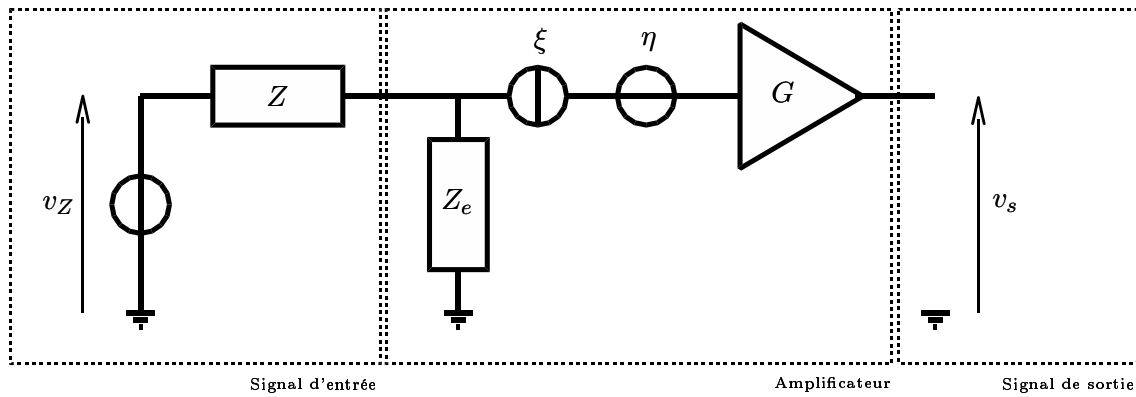


FIG. 3.4 – **Modélisation du bruit d'entrée d'un amplificateur.** Le bruit d'entrée d'un amplificateur est modélisé à l'aide de deux sources indépendantes : un générateur de courant aléatoire ξ et un générateur de tension aléatoire η . ξ est converti en une tension via la charge totale connectée à l'entrée de l'ampli (l'impédance de sortie du générateur Z et l'impédance d'entrée de l'amplificateur Z_e). La tension de sortie est ainsi la somme de trois termes : $v_s = G (Z_e/(Z + Z_e) v_Z + (Z//Z_e)\xi + \eta)$.

Ces sources aléatoires de tension η et courant ξ sont caractérisées par leurs densités spectrales de puissance (DSP), que l'on peut mesurer expérimentalement. En court-circuitant l'entrée de l'amplificateur, on obtient immédiatement son bruit en tension ($v_s = G\eta$), alors que son bruit en courant est déterminé avec l'entrée ouverte ($v_s = G(\eta + Z_e\xi)$). Sur la figure 3.5, on trace le résultat de ces mesures pour l'un des amplificateurs opérationnels faible bruit que nous utilisons : LT1007. On note pour chacune des deux courbes une divergence à basse fréquence suivie d'un plateau à haute fréquence.

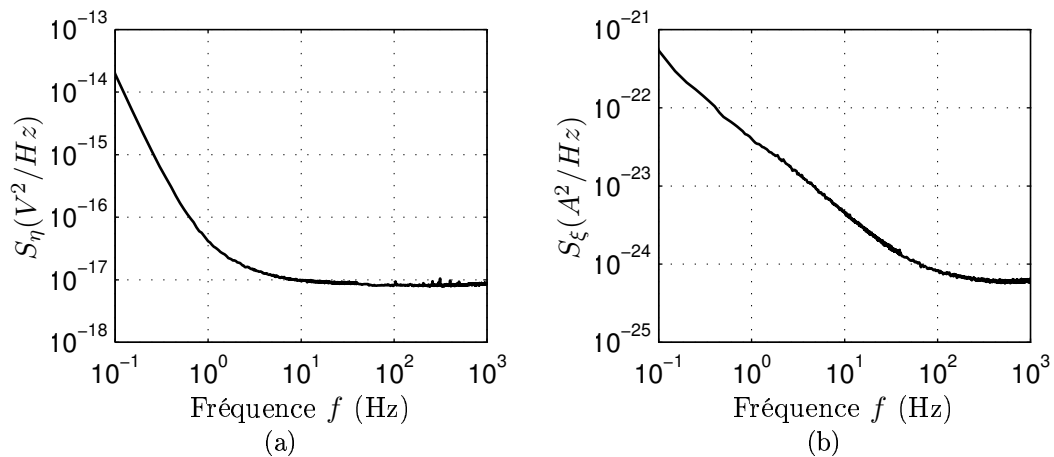


FIG. 3.5 – **Bruits d'entrée du LT1007.** Densités spectrales de puissance des bruits d'entrée de l'amplificateur opérationnel LT1007 : (a) bruit en tension et (b) bruit en courant. Ils divergent tous deux pour les basses fréquences, où la mesure de signaux faibles devient délicate.

Dans notre cas, le signal d'entrée v_Z est simplement le bruit thermique de l'impédance Z . Sa DSP s'écrit donc : $S_{v_Z} = 4k_B T_Z \text{Re}(Z)$ avec T_Z température (effective) de l'impédance. En reportant cette expression dans l'éq. 3.3, on obtient l'expression de la DSP de v_s :

$$S_{v_s} = |G|^2 \left| \frac{Z//Z_e}{Z} \right|^2 \left(4k_B T_Z \text{Re}(Z) + |Z|^2 S_\xi + \left| \frac{Z}{Z//Z_e} \right|^2 S_\eta \right) \quad (3.4)$$

Les termes croisés sont absents de cette équation par suite de l'indépendance statistique des trois sources de bruit.

Définissons le taux de bruit γ par le rapport entre le signal total rapporté à l'entrée et celui qui nous intéresse :

$$\gamma = \frac{4k_B T_Z \text{Re}(Z) + |Z|^2 S_\xi + \left| \frac{Z}{Z//Z_e} \right|^2 S_\eta}{4k_B T_Z \text{Re}(Z)} \quad (3.5)$$

Afin d'étudier le comportement de γ en fonction de Z , faisons l'hypothèse que les impédances de sortie et d'entrée sont bien accordées, c'est à dire que $Z \ll Z_e$. On vérifie alors facilement que γ est minimum lorsque l'impédance Z est réelle et vaut :

$$Z_{opt} = \sqrt{\frac{S_\eta}{S_\xi}} \quad (3.6)$$

À partir des mesures de η et ξ , telles que celles reportées fig. 3.5, on peut donc estimer l'impédance optimale en fonction de la fréquence f . On trouve par exemple pour les amplificateurs opérationnels LT1007 : $Z_{opt} = 1.4k\Omega$ à $10Hz$.

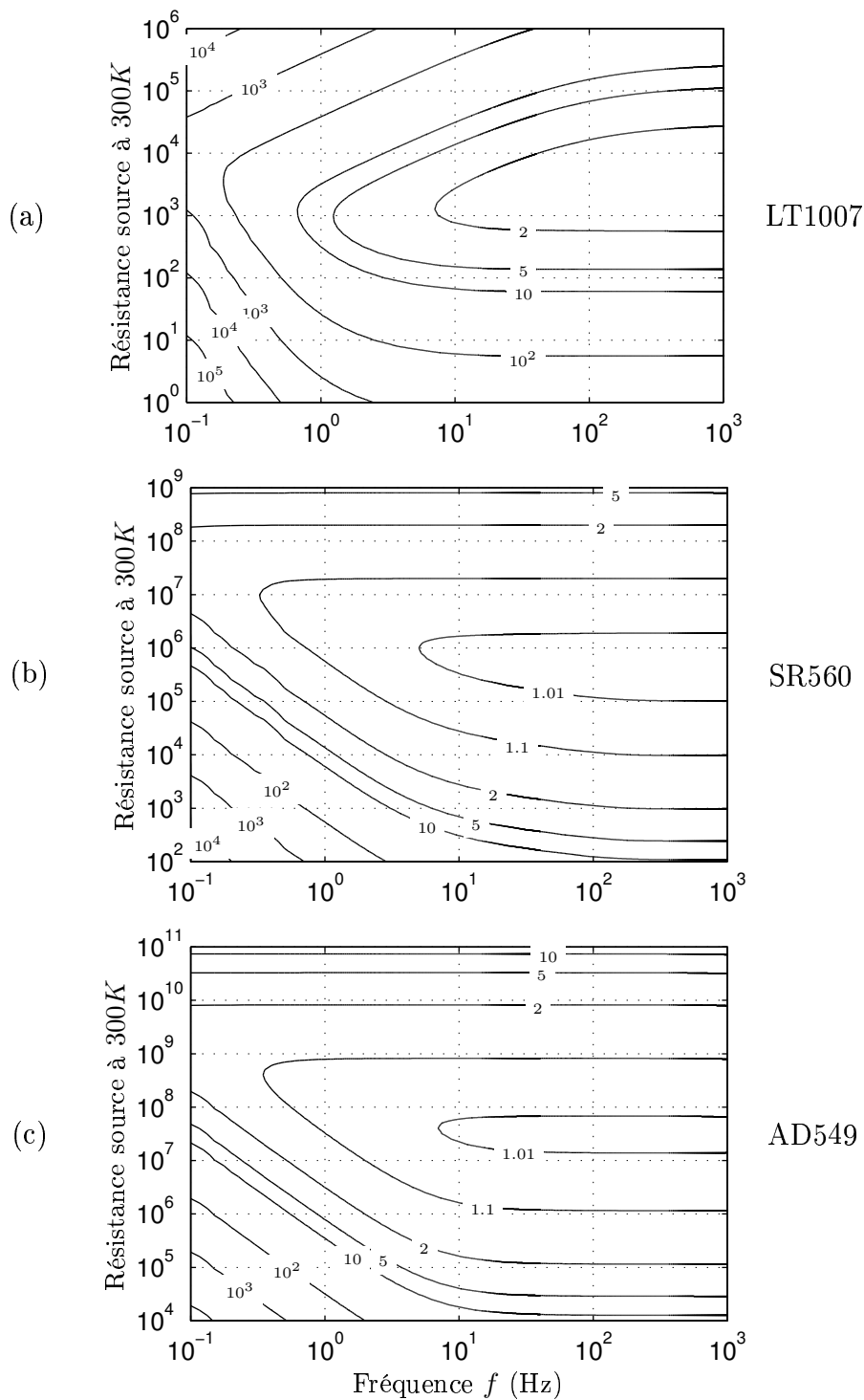


FIG. 3.6 – **Contours du taux de bruit.** On reporte dans le plan $f - |Z|$ les isovaleurs du taux de bruit γ (on suppose Z réel). Cette représentation permet de déterminer la plage d'utilisation optimale d'un amplificateur. Si on se fixe par exemple comme limite $\gamma < 2$, on obtient les zones suivantes :

- (a) Ampli. Op. LT1007 : $f > 7\text{Hz}$ et $Z_{opt} \sim 1\text{k}\Omega$.
- (b) Préamplificateur Stanford SR560 : $f > 0.1\text{Hz}$ et $Z_{opt} \sim 10\text{M}\Omega$.
- (c) Ampli. Op. AD549 : $f > 0.1\text{Hz}$ et $Z_{opt} \sim 500\text{M}\Omega$.

Le taux de bruit γ se calcule même complètement dans le cas où le dipôle Z est à l'équilibre thermodynamique ($T_Z = T$). Il est coutumier de représenter ces informations sur un tracé de contours de taux de bruit, où l'on reporte les isovaleurs de γ dans le plan $f-Z$ (pour simplifier on suppose Z réel). La figure 3.6 permet ainsi de déterminer la plage d'utilisation de quelques amplificateurs que nous utilisons. Pour le LT1007 par exemple, si on se fixe comme limite $\gamma < 2$, il faut choisir une fréquence supérieure à 7Hz et une impédance proche de $1\text{k}\Omega$. Le taux de bruit se situe alors aux environs de $\gamma = 1.8$ à 10Hz , mais s'élève à $\gamma = 6$ à 1Hz .

Cette valeur médiocre du rapport signal sur bruit donne immédiatement un aperçu des limitations d'un tel système de mesure aux basses fréquences : pour obtenir un résultat fiable, il faut retrancher les deux termes parasites, au détriment des incertitudes de mesure. En augmentant le nombre de moyennes, on peut certes réduire ces barres d'erreurs, mais comme nous nous intéressons à l'étude de phénomènes transitoires, on ne peut pas se permettre d'augmenter arbitrairement le temps de moyennage ! Dans les paragraphes qui suivent, nous étudions cette incertitude de mesure pour pouvoir estimer quelles sont nos chances d'observer une violation du TFD.

3.2.2 Incertitudes de mesure

Afin d'estimer la plage d'incertitude sur les DSP, rappelons brièvement leur méthode de mesure expérimentale : on étudie un signal aléatoire $v(t)$, échantillonné à la fréquence f_{ech} . Sa transformée de Fourier à N_{TF} points est notée $\tilde{v}(f)$. Sa DSP ou densité spectrale de puissance S_v à la fréquence f est la valeur quadratique moyenne de $|\tilde{v}(f)|$ rapportée à la largeur spectrale :

$$S_v(f) = 2 \frac{\langle |\tilde{v}(f)|^2 \rangle}{\Delta f} \quad (3.7)$$

avec $\Delta f = f_{ech}/N_{TF}$. $\langle \dots \rangle$ représente ici une moyenne temporelle : chaque période temporelle de durée $t_{TF} = N_{TF}/f_{ech}$ permet d'obtenir une estimation de \tilde{v} , et on moyenne sur ces estimations pour obtenir la DSP du signal. Plus précisément, si on note $S_{v,i} = 2|\tilde{v}_i|^2/\Delta f$, où i est l'indice des périodes temporelles, S_v est la moyenne sur i de $S_{v,i}$. Après n moyennes, l'estimation de la DSP de v s'écrit donc

$$\begin{aligned} \langle S_{v,i} \rangle_n &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_{v,i} \\ &= \frac{1}{\Delta f} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n 2|\tilde{v}_i|^2 \end{aligned}$$

Le nombre de moyenne n est relié simplement à la durée d'observation du signal t_{moy} et à la largeur spectrale Δf que l'on choisit : pendant l'intervalle de temps t_{moy} , on peut réaliser $n = t_{moy}/t_{TF}$ transformées de Fourier indépendantes, soit en notant que $\Delta f = 1/t_{TF}$,

$$n = t_{moy} \Delta f \quad (3.8)$$

$\langle S_{v,i} \rangle_n$ est donc la moyenne discrète de n variables aléatoires. L'incertitude sur la détermination de sa limite S_v est alors proportionnelle à l'écart quadratique moyen de $S_{v,i}$ et inversement proportionnelle à la racine du nombre de moyennes : si la distribution de $S_{v,i}$ est proche d'une Gaussienne, on peut écrire

$$\langle S_{v,i} \rangle_n = S_v \pm \frac{1}{\sqrt{n}} 3 \sigma_{S_v} \quad (3.9)$$

où $\sigma_{S_v} = \langle (S_{v,i} - \langle S_{v,i} \rangle)^2 \rangle^{1/2} = (\langle S_{v,i}^2 \rangle - S_v^2)^{1/2}$. Le facteur 3 dans l'incertitude permet de rendre compte de l'erreur maximale (et non moyenne) commise, et d'inclure les événements rares¹. Faisons de plus l'hypothèse que pour une fréquence f donnée, \tilde{v}_i est une variable aléatoire de moyenne nulle et de distribution Gaussienne. On montre alors facilement que $\langle |\tilde{v}_i|^4 \rangle = 3 \langle |\tilde{v}_i|^2 \rangle^2$, et donc que $\langle S_{v,i}^2 \rangle = 3S_v^2$. Soit en reportant dans l'équation 3.9 :

$$\langle S_{v,i} \rangle_n = S_v \left(1 \pm 3\sqrt{\frac{2}{n}} \right) \quad (3.10)$$

On peut maintenant appliquer le résultat de l'équation 3.10 au signal v_s auquel on accède expérimentalement. En partant de l'expression de sa DSP (éq. 3.4), on estime l'incertitude de mesure sur un bruit thermique après n moyennes :

$$\langle S_{v_s} \rangle_n = |G|^2 \left| \frac{Z//Z_e}{Z} \right|^2 \left(4k_B T_Z \text{Re}(Z) + |Z|^2 S_\xi + \left| \frac{Z}{Z//Z_e} \right|^2 S_\eta \right) \left(1 \pm 3\sqrt{\frac{2}{n}} \right)$$

En introduisant le taux de bruit γ (défini par l'éq. 3.5) dans cette dernière formule, on obtient pour l'expression de la température effective :

$$T_Z = \frac{1}{4k_B \text{Re}(Z)} \left(\left| \frac{Z}{Z//Z_e} \right|^2 \left(\frac{\langle S_{v_s} \rangle_n}{|G|^2} - S_\eta \right) - |Z|^2 S_\xi \right) \left(1 \pm 3\gamma\sqrt{\frac{2}{n}} \right) \quad (3.11)$$

T_Z est donc mesurée avec une précision $p = 3\gamma\sqrt{2/n}$. Soit en reportant la valeur de n obtenue éq. 3.8 :

$$p = 3\gamma\sqrt{\frac{2}{t_{\text{moy}}\Delta f}} \quad (3.12)$$

L'incertitude de mesure sur la détermination de la température effective T_Z est donc amplifiée d'un facteur γ par rapport à une situation idéale où le bruit de mesure serait nul. Si on cherche par exemple à mesurer T_Z avec une précision de $p = 10\%$, le temps d'acquisition nécessaire pour une largeur spectrale de 1Hz sera $t_{\text{moy}} = 18\gamma^2/p^2\Delta f = 1800\gamma^2\text{s}$. Dans un cas idéal où $\gamma = 1$, il faut déjà $1/2h$ pour mesurer T_Z . Si on considère maintenant que $\gamma = 2$, t_{moy} passe à $2h$, et même à $8h$ si on a $\gamma = 4$!

Comme on s'intéresse à des phénomènes transitoires, ce temps de moyennage peut être prohibitif et interdire toute mesure... On va donc chercher à le réduire au maximum. On ne dispose pour cela que de 2 paramètres : n et γ

¹Pour une distribution Gaussienne, 99,7% des valeurs sont comprises dans un intervalle de ± 3 écarts types autour de la valeur moyenne

Augmentation du nombre de moyennes

Une technique classique pour augmenter artificiellement le nombre de moyennes n consiste à faire se chevaucher les intervalles de temps des différentes transformées de Fourier. On arrive ainsi à gagner un facteur 2 sur n avec un recouvrement de 50%. Un recouvrement plus important, bien qu'il continue d'augmenter le nombre de moyennes dans le temps t_{moy} , n'a pourtant plus d'effet sur les barres d'erreurs : on perd l'indépendance statistique des différentes évaluations de $S_{v,i}$, et aucun gain supplémentaire n'est réalisé sur l'écart quadratique moyen...

Une autre technique pour augmenter n consiste à réaliser une véritable moyenne d'ensemble : si l'expérience est répétée n_e fois dans les mêmes conditions, alors n est au final multiplié par ce facteur n_e . Cette approche demande toutefois une grande reproductibilité des expériences, afin que les résultats à moyenner se rapportent bien aux mêmes conditions expérimentales !

En utilisant ces deux astuces, l'expression de la précision de mesure de l'équation 3.12 devient :

$$p = 3\gamma \sqrt{\frac{1}{n_e t_{moy} \Delta f}} \quad (3.13)$$

Réduction du taux de bruit

Le second paramètre sur lequel on peut jouer est le taux de bruit γ . Comme il intervient au carré dans le temps de moyennage, il est important de le réduire au maximum. Pour cela il conviendra tout d'abord de choisir pour un ampli donné une impédance proche de l'optimale Z_{opt} (éq. 3.6).

On tentera également de choisir un matériau avec une température effective élevée : on montre en effet facilement à partir de sa définition (éq. 3.5) que le taux de bruit suit la loi $\gamma(T_Z) = 1 + T_0/T_Z$ (avec T_0 indépendant de T_Z à Z fixé), et donc que γ est une fonction décroissante de T_Z .

Pour réduire plus encore notre taux de bruit, nous nous sommes également intéressés aux techniques classiques de réduction du bruit mettant en oeuvre plusieurs amplificateurs en parallèle. Si on somme les signaux sortants d'un tel dispositif, on réduit en effet l'importance relative du bruit en tension dans la mesure finale. Mieux encore, en effectuant la corrélation croisée des signaux, on élimine totalement le bruit de tension du résultat.

Malheureusement, on montre dans l'annexe B que ces techniques sont inefficaces dans la mesure d'un bruit thermique : l'augmentation du bruit en courant résultant de l'association des amplificateurs en parallèle annule exactement le gain sur le bruit en tension. La seule différence avec l'amplification simple réside dans la modification de l'impédance optimale...

On retiendra finalement l'expression 3.13 pour estimer l'incertitude statistique sur la mesure de T_{eff} . Cette source d'erreur est de loin la plus importante, nous pourrions négliger dans la suite les autres corrections, tels que bruit de numérisation, incertitudes de calibration, etc...

3.2.3 Validation expérimentale

Afin de s'assurer que cette estimation des barres d'erreurs est correcte, nous réalisons une expérience très simple : une résistance standard de 500Ω est connectée à l'entrée d'un amplificateur à base de LT1007. Aucun courant ne traversant cette impédance, elle est à l'équilibre thermodynamique à température ambiante : $T_Z = 293K$. On mesure alors la DSP du signal de sortie de l'amplificateur et on en déduit une estimation de T_Z grâce à l'équation 3.11.

La figure 3.7 donne le résultat de cette opération pour un temps de moyennage $t_{moy} = 2000s$, une largeur spectrale $\Delta f = 0.05Hz$, et une unique expérience ($n_e = 1$). L'incertitude de mesure estimée par l'équation 3.13 colle très bien aux observations expérimentales. On observe notamment la divergence des barres d'erreurs à basse fréquence où le rapport signal sur bruit devient très mauvais.

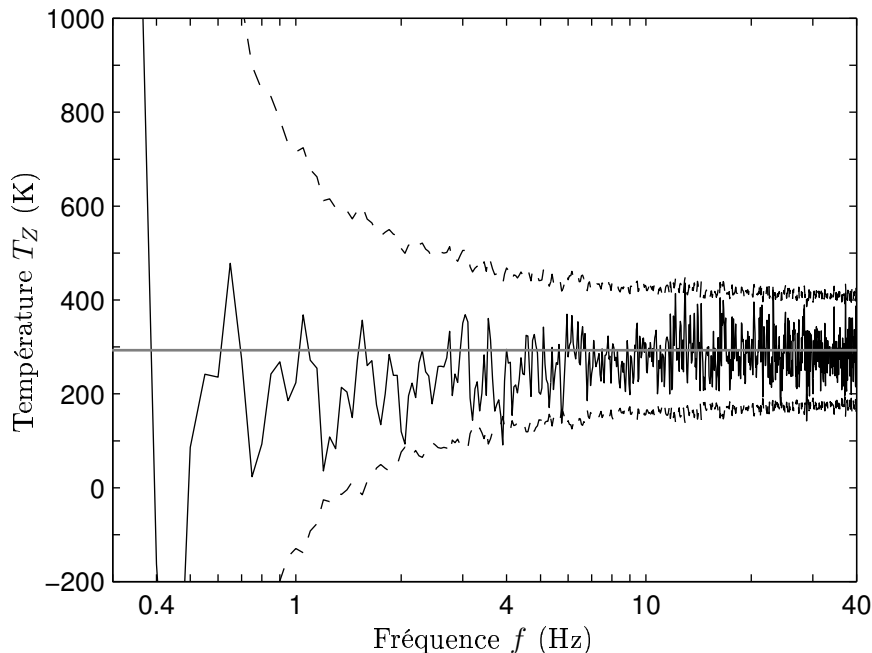


FIG. 3.7 – **Incertainces de mesure de la température.** On mesure la température ambiante ($293K$, —) à l'aide d'une résistance de 500Ω connectée à l'entrée d'un ampli à base de LT1007. La largeur spectrale est $\Delta f = 0.05Hz$ pour un moyennage pendant $t_{moy} = 2000s$. L'estimation obtenue (—) est totalement compatible avec $T_Z = 293K (1 \pm p)$ (- - -), où p est la précision calculée avec l'équation 3.13.

3.3 Mesure du bruit de polarisation dans le PMMA

Cette partie décrit la mesure du bruit thermique du PMMA. Nous présentons tout d'abord la configuration de mesure choisie, et adaptons le calcul du taux de bruit à une impédance capacitive. L'estimation des barres d'erreurs, en accord avec l'expérience, montrent qu'il reste des progrès à faire avant de pouvoir mettre en évidence une violation du TFD. Une série d'améliorations envisageables est finalement proposée.

3.3.1 Choix d'un amplificateur

Nous utilisons pour ces mesures de fluctuations de tension l'impédance décrite dans le chapitre précédent (paragraphe 2.1.1). A basse fréquence, les valeurs caractéristiques de $|Z|$ se situent autour de $10^8\Omega$. Parmi les amplificateurs étudiés sur la figure 3.6, c'est l'AD549 qui est le plus adapté à la situation, notamment grâce à une très grande impédance d'entrée ($10^{12}\Omega$ en continu) et un bruit en courant extrêmement faible ($0.2fA/\sqrt{Hz}$). Nous réalisons donc une électronique basée sur ce composant.

L'amplificateur ne peut être placé à proximité immédiate de l'échantillon de PMMA : il serait alors dans la zone de chauffage, et ses performances seraient dégradées. Il faut donc utiliser un câble de liaison pour éloigner le signal de la source chaude. Même en prenant des précautions, ce câble risque de jouer le rôle d'une antenne pour les bruits extérieurs. Ceci peut présenter un inconvénient important pour un amplificateur de tension : sa sensibilité aux bruits à l'entrée est d'autant plus grande que son impédance d'entrée Z_e l'est, alors que nous avons besoin de $|Z_e| \gg |Z| \sim 10^8\Omega$. C'est pourquoi nous choisissons d'utiliser une configuration amplificateur de courant, schématisée sur la figure 3.8. Pour ce montage, Z_e est virtuellement nulle, et diminue ainsi fortement la sensibilité aux bruits à l'entrée.

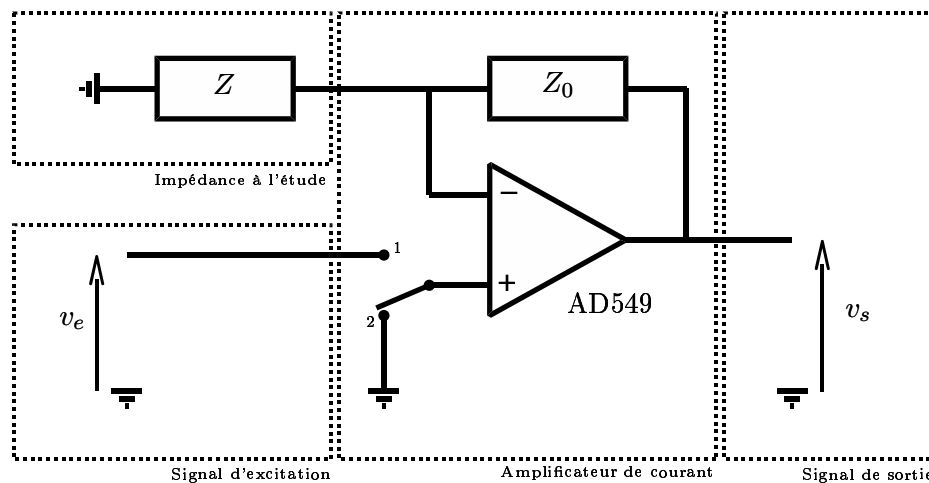


FIG. 3.8 – **Amplificateur de courant pour l'étude du PMMA.** On utilise un amplificateur opérationnel AD549 monté en configuration amplificateur de courant. La rétroaction Z_0 est une résistance de $10G\Omega$. Lorsque l'interrupteur est en position 1, on mesure via la fonction de transfert v_s/v_e la valeur de Z . Lorsque l'interrupteur est en position 2, on mesure le bruit thermique de l'impédance Z (voir le texte pour les détails).

Mesure de la réponse : on envoie un bruit blanc v_e sur l'entrée + de l'amplificateur opérationnel, et on mesure la fonction de transfert $G = \tilde{v}_s/\tilde{v}_e$ à l'aide d'un analyseur de spectre. G s'exprime simplement en fonction de Z et Z_0 :

$$G = \frac{\tilde{v}_s}{\tilde{v}_e} = 1 + \frac{Z_0}{Z} \quad (3.14)$$

La calibration du gain en courant Z_0 se fait ainsi en mesurant G pour Z connu. Ce préliminaire effectué, on peut déduire de G la valeur d'une impédance Z quelconque.

Mesure du bruit : Il faut adapter légèrement le calcul de la DSP du signal de sortie par rapport à l'équation 3.4, établie pour un amplificateur de tension. Après un rapide calcul, on obtient :

$$S_{v_s} = \frac{|Z_0|^2}{|Z|^2} \left(4k_B T_Z \operatorname{Re}(Z) + |Z|^2 S_\xi + \left| \frac{Z}{Z // Z_0} \right|^2 S_\eta \right) \quad (3.15)$$

où l'on a intégré le bruit thermique de l'impédance de rétroaction Z_0 dans le bruit en courant ξ . Cette expression de la DSP de la tension de sortie est très similaire à l'équation 3.4, à une modification du gain près. Le calcul du taux de bruit et de l'incertitude de mesure s'appliquent donc sans problème à cette configuration.

Une fois Z mesuré, il faut encore connaître S_ξ et S_η pour remonter à T_Z en inversant l'équation 3.15. Ces deux quantités se mesurent en connectant (au moins) deux résistances connues à l'entrée de l'ampli : on a alors $T_Z = T$, température de l'électronique, et donc un système de (au moins) deux équations à deux inconnues. On en déduit immédiatement les bruits d'entrée de notre amplificateur. En pratique, on choisit une première résistance faible devant Z_{opt} (le terme S_η est alors dominant) et une résistance grande devant Z_{opt} (S_ξ dominant), afin d'avoir une bonne précision sur cette calibration.

Enfin, la mesure d'une température effective s'effectue en deux étapes. Dans une première expérience, on réalise une trempe rapide de l'échantillon jusqu'à la température de travail T_{stop} , et on mesure $Z(t, f)$. Après avoir vérifié que cette mesure était reproductible, on réalise une seconde trempe et on mesure cette fois la DSP du signal de sortie. On déduit de ces deux mesures $T_Z(t, f)$.

3.3.2 Taux de bruit dans un diélectrique

La valeur de l'impédance étudiée est donnée par l'équation 2.2, soit :

$$\frac{1}{Z} = \omega C_0 (\epsilon_2 + j\epsilon_1) \quad (3.16)$$

où $\omega = 2\pi f$ est la pulsation de mesure, C_0 la capacité à vide du condensateur, ϵ_1 et ϵ_2 les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique du PMMA. La présence d'une composante capacitive dans l'impédance Z interdit l'utilisation directe de la figure 3.6 : ces contours de taux de bruit sont obtenus pour Z réel.

Calculons donc explicitement le taux de bruit γ pour un diélectrique. On suppose que l'impédance de rétroaction Z_0 de l'amplification est grande devant Z . En reportant l'expression 3.16 dans la définition de γ (éq. 3.5), on obtient :

$$\gamma = 1 + \frac{S_\xi + \omega^2 C_0^2 (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2) S_\eta}{4k_B T_{eff} \omega C_0 \epsilon_2} \quad (3.17)$$

On remarque dans cette formule que le rapport signal sur bruit est dégradé par rapport à un système purement dissipatif. Le terme capacitif (ϵ_1) ne fait qu'augmenter l'importance du bruit en tension de l'amplificateur.

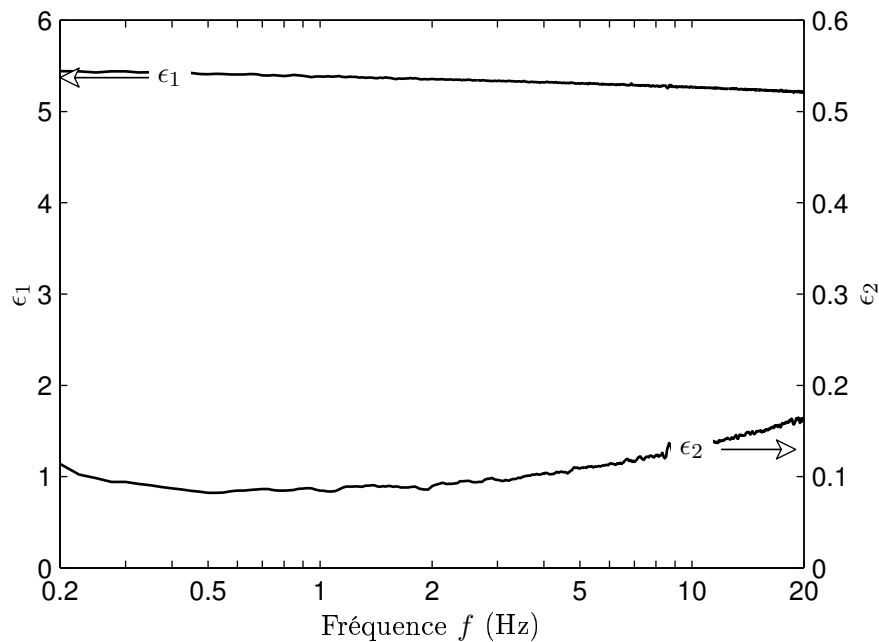


FIG. 3.9 – **Constante diélectrique complexe du PMMA.** Comportement fréquentiel de la partie réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) de la constante diélectrique du PMMA. La mesure est réalisée après une trempe rapide ($-3K/min$) jusqu'à $T_{stop} = 364K$, et un temps de vieillissement de $1h$. ϵ varie peu sur cet intervalle de fréquence, et est essentiellement réel : $\tan(\delta) = \epsilon_2/\epsilon_1 \sim 0.02$.

La figure 3.9 reporte les valeurs de ϵ_1 et ϵ_2 mesurées $1h$ après une trempe rapide à $T_{stop} = 364K$. Elle montre que dans le PMMA, l'angle de perte diélectrique est assez faible, de l'ordre de 0.02. Le bruit en tension est donc empiré d'un facteur proche de 2500 par rapport à une situation purement dissipative !

Estimons maintenant le taux de bruit de la mesure, à l'aide de l'équation 3.17. On reporte dans cette formule les caractéristiques de bruit de l'amplificateur dessiné pour l'étude du PMMA et la mesure de ϵ reportée figure 3.9. La seule inconnue pour calculer complètement γ est la valeur de la température effective. Il est raisonnable de penser qu'elle se situera dans l'intervalle $T_{stop} \leq T_{eff} \leq T_g$. On obtient alors les courbes limites de la courbe de la figure 3.10.

La valeur élevée du taux de bruit à basse fréquence laisse peu de chances à l'observation d'une violation du TFD : avec $\gamma = 4$ à $1Hz$, il faut multiplier le nombre de moyennes par 16 par rapport à une mesure "idéale", où le bruit de l'électronique serait nul. Pour fixer les ordres de grandeurs, supposons que l'on cherche à observer cette violation autour de $f = 1Hz$ à $T_{stop} = 350K$. On a alors :

- $\gamma \sim 4$
- $\Delta f \leq 1Hz$.
- $p < T_{eff}/T_{stop} - 1 \sim T_g/T_{stop} - 1 \sim 10\%$

En reportant ces valeurs dans l'équation 3.13, on obtient $n_e t_{moy} > 1.4 \cdot 10^4 s$. Si le critère pour observer la violation du TFD est $\omega t \sim 1$, le nombre d'expérience doit alors se situer alors autour de $10^5 \dots$. Notre seule chance de voir quelque chose dans ces conditions est que nous ayons largement sous-estimé la violation !

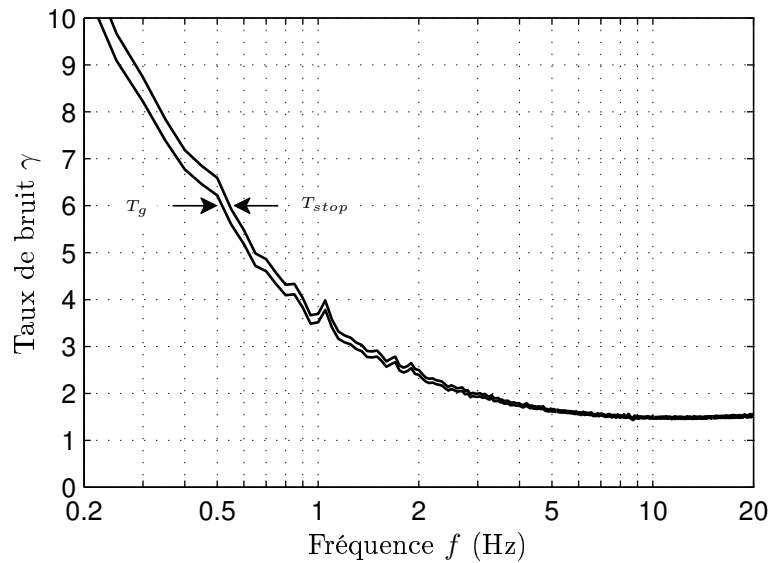


FIG. 3.10 – *Estimation du taux de bruit pour la mesure dans le PMMA.* En utilisant les caractéristiques de bruit de l’amplificateur de la figure 3.8 et la mesure de ϵ (fig. 3.9), on estime le taux de bruit en fonction de la fréquence. La courbe du bas suppose $T_{eff} = T_g$, celle du haut $T_{eff} = T_{stop} = 364K$. Les valeurs de γ sont trop élevée à basse fréquences pour espérer mettre en évidence une violation du TFD.

3.3.3 Essais de mesures

L’un des premiers handicaps de la mesure avec le PMMA est la forte valeur de l’impédance à tester : les dispositifs de mesure commerciaux ne sont pas adaptés à cette gamme de valeur, les composants sont difficile à obtenir et à caractériser. Nous avons par exemple appris à nos dépens l’importance du câblage des résistances supérieures au $G\Omega$: lorsqu’elles sont trop proche d’une ligne de masse, une capacité distribuée se crée entre leur surface et la masse du circuit, altérant la modélisation simple de l’amplification !

Second handicap majeur, le caractère essentiellement capacitif de Z réduit beaucoup le rapport signal sur bruit de la mesure. Nous vérifions ainsi les estimations de la partie précédente, par une mesure de la température effective du PMMA. Celle-ci est réalisée dans la zone de vieillissement maximal, avec $T_{stop} = 364K$. La figure 3.11 reporte le résultat pour $t_{moy} = 10^4s$ et $\Delta f = 1Hz$. L’incertitude de mesure, de l’ordre de 10%, ne permet pas de mettre en évidence une violation du TFD.

Il serait tentant, a priori, d’essayer cette mesure à plus basse température encore, pour augmenter l’importance relative de la violation. Pourtant, deux arguments s’opposent à cet idée. Primo, le temps de refroidissement du système retarde de façon conséquente le début de la mesure, introduisant une limite non négligeable sur les temps minimaux accessibles. Secundo, la violation du TFD n’est à priori visible que dans la zone de vieillissement, donc pour des températures proches de T_g .

Devant ces obstacles expérimentaux importants, nous n’avons que peu de chances d’obtenir un résultat indiscutable en augmentant simplement le nombre d’expériences.

Il nous a semblé plus sage de chercher à améliorer le système de mesure avant d'entreprendre une étude systématique. Dans les paragraphes suivants, nous décrivons avant de conclure ce chapitre les idées à explorer dans cette optique.

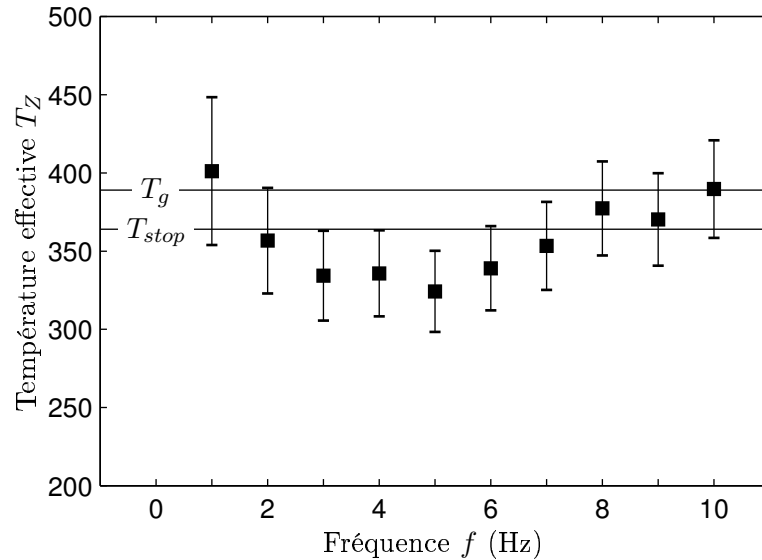


FIG. 3.11 – **Température effective du PMMA.** Cette estimation de T_Z est obtenue après près de 3h moyennage, sur une unique expérience à $T_{stop} = 364K$. L'amplitude de l'incertitude est de l'ordre de $\pm 10\%$ pour une largeur spectrale $\Delta f = 1Hz$. Aucune violation du TFD ne peut être mise en évidence sur cette mesure.

3.3.4 Améliorations à envisager

L'amélioration de l'expérience peut se faire à plusieurs niveaux : choix du matériau, géométrie de l'impédance, système de régulation de température, conception de l'amplification. Nous examinons ici les avancées possibles sur ces différentes voies.

Choix du matériau : La nature du polymère choisi détermine la plage de vieillissement du système. Nous avons jusqu'ici utilisé le PMMA, en nous basant sur les critères suivants :

- T_g supérieure à l'ambiante pour travailler en chauffant uniquement, mais suffisamment basse pour utiliser des techniques expérimentales standards.
- Rigidité mécanique pour une conception simple de l'impédance d'étude.

Il apparaît néanmoins que ce choix est limitant de part sa plage de vieillissement restreinte. Il serait intéressant de trouver un matériau vitreux offrant la possibilité de travailler plus loin de T_g , augmentant ainsi l'importance relative de la violation attendue. Le polycarbonate (PC) est un candidat potentiel intéressant, avec une gamme de travail s'étendant sur $173K < T_{stop} < T_g = 410K$ [76]. Son comportement mécanique est par contre de moins bonne qualité, et nécessite la réalisation d'une nouvelle cellule d'étude.

Géométrie de l'impédance : Les fortes valeurs de Z sont un handicap non négligeable dans la conception de l'électronique de mesure. Pour obtenir des impédances

plus faibles, il faut augmenter le rapport surface sur épaisseur de l'échantillon. Nous proposons pour cela l'utilisation de couches minces (quelques microns), et espérons ainsi descendre autour du $M\Omega$. La fabrication de tels films est en bonne voie aujourd'hui.

Ce changement de géométrie sera sans influence sur la caractère essentiellement capacitif de l'impédance. La phase de Z est en effet indépendante des caractéristiques géométriques. Une astuce pour palier à ce problème est l'association en parallèle à Z d'une inductance L , comme l'ont fait Grigera et Israeloff dans le glycérol [30]. A la résonance du circuit $L-C$ ainsi construit, Z est uniquement dissipative. La difficulté d'une telle association est la valeur L nécessaire : pour une résonance à $1Hz$, avec $C \sim 100nF$, on doit avoir $L \sim 2 \cdot 10^5 H$! Une telle valeur n'est bien entendue pas disponible de façon standard, et la conception de cette bobine doit être soigneuse si on veut éviter qu'elle soit trop résistive.

Régulation de la température : Le système de régulation de température utilisé jusqu'ici présente deux inconvénients : les refroidissement ne sont pas assez rapide, et son contrôle est entièrement manuel. Pour palier au premier grief, nous pensons réduire la taille du système à thermaliser, et injecter un gaz froid (vapeurs d'azote proches de $-170^\circ C$ par exemple) pendant la trempe. Le second problème est résolu en utilisant une boucle de contrôle PID contrôlée par ordinateur, ce qui permet l'automatisation des mesures pour une meilleure reproductibilité et une augmentation substantielle du nombre d'expériences réalisables.

Amplification : Réduire le bruit de l'amplification est un enjeu majeur des améliorations à apporter. Pour cela, nous étudions des circuits basés sur des transistors à effet de champ J-FET 2N6451, qui donnent un gain important sur le bruit en tension par rapport à l'AD549 utilisé jusqu'ici. Nous envisageons également le refroidissement cette électronique à l'azote liquide. Une diminution notable du bruit global est ainsi réalisable [3].

Ces différentes améliorations de l'expérience de mesure du rapport fluctuation dissipation dans un polymère sont aujourd'hui assez avancées, même si aucun résultat n'est encore disponible. Nous pensons pouvoir commencer d'ici peu de nouvelles mesures.

3.3.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons introduit notre démarche expérimentale dans la recherche d'une violation du TFD, basée sur la mesure du bruit thermique d'une impédance. Après la modélisation du bruit de l'amplification et le calcul des barres d'erreur, nous avons analysé le résultat des mesures préliminaires dans le PMMA. Les statistiques sur les fluctuations se sont avérées trop bruitées pour confirmer (ou infirmer) cette prédiction théorique. Afin de surmonter les obstacles expérimentaux, une série d'améliorations à finalement été proposée.

Si cette mesure se solde pour l'instant par un échec, elle ne remet pas en cause l'approche du problème. Au contraire, nous disposons maintenant d'une méthodologie bien adaptée à la mesure du rapport fluctuation dissipation, par l'étude des propriétés électriques d'un matériau. Pour observer une déviation au TFD, il faut soit diminuer le bruit de l'acquisition, soit augmenter l'amplitude de la violation. . .



FIG. 4.1 – *Préparation de la Laponite.* La Laponite se présente sous la forme d'une poudre blanche que l'on mélange avec de l'eau distillée à l'aide d'un agitateur magnétique. Son aspect laiteux (à gauche) disparaît après quelques minutes, et la solution forme après filtrage un gel transparent : le bêcher renversé sur la droite de la photo contient une préparation de concentration massique 3%, âgé d'une journée.

Chapitre 4

Propriétés électriques d'un verre colloïdal : la Laponite

On s'intéresse dans ce chapitre à un verre colloïdal. Contrairement à un verre classique, il est formé par l'addition d'un composant (la Laponite) en faible concentration dans un solvant (de l'eau), et forme un verre à température ambiante. Ce procédé ne permet pas de définir T_g : la transition vitreuse n'est pas associée à une trempe thermique. Une étude ultérieure par réchauffement se heurte à la modification de la composition du système par évaporation du solvant et ne permet pas de donner une estimation de T_g . De part l'amplitude importante des interactions microscopiques dans le matériau, on peut espérer avoir une température effective assez grande, et donc observer une violation importante du TFD.

Après une présentation des solutions de Laponite à faible concentration et de leurs propriétés électriques, nous mettons en évidence une forte violation du TFD pendant la phase initiale de formation de ce verre colloïdal. Une interprétation sommaire de cette observation est finalement proposée.

4.1 Laponite : préparation et propriétés

4.1.1 Vitrification de la Laponite

La Laponite¹ RD est un argile minéral synthétique. Derrière une formule chimique rébarbative, $\text{Na}^+_{0.7}[\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.4}\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{0.7-}$, on trouve des disques de taille mésoscopique : 25nm de diamètre pour 1nm d'épaisseur [53], comme le schématise la figure 4.2. Ces particules se dispersent rapidement dans l'eau pour former des gels transparents, même pour de très faibles fractions massiques. Concrètement, en mélangeant 3% seulement de cette poudre blanche dans de l'eau pure, la solution passe d'un aspect liquide à un aspect solide en quelques heures (voir figure 4.1).

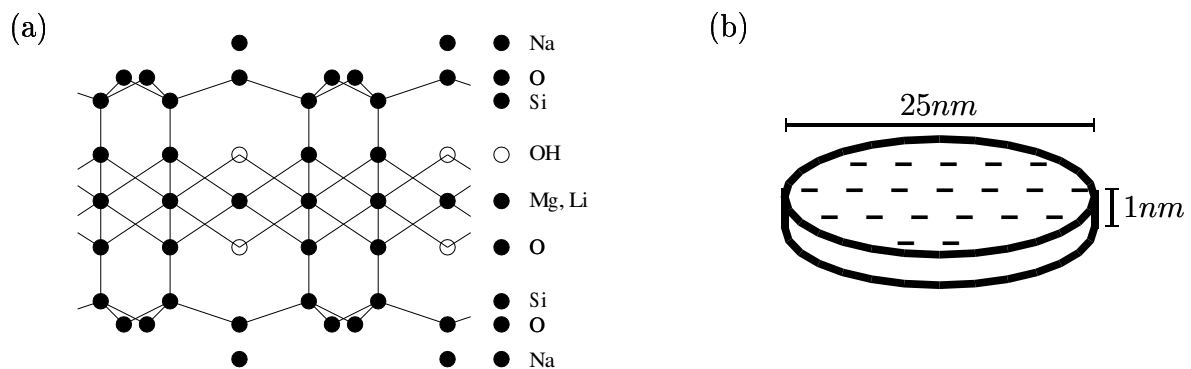


FIG. 4.2 – **Particule de Laponite RD.** (a) Formulation chimique. Lors de la dissolution dans de l'eau, la solvatation des ions Na^+ attachés en surface provoque l'apparition d'une charge surfacique négative uniforme. (b) Les particules ont la forme de disques mésoscopiques. Leur taille est déduite de mesures de diffusion des rayons X aux petits angles [53].

Les propriétés intrigantes de ce matériau, ainsi que ses multiples applications dans l'industrie, ont motivé de nombreuses études à son sujet. C'est son comportement vitreux qui a attiré notre attention. Dans leurs expériences de diffusion dynamique de la lumière, M. Kroon et al. [48] ont par exemple montré que la Laponite continuait à évoluer plusieurs centaines d'heures après sa préparation, tout comme un verre classique vieillit bien après sa transition vitreuse. Ils ont également mis en évidence un comportement de la fonction d'autocorrélation d'intensité avec 2 temps caractéristiques séparés par un plateau dépendant de l'âge du système, d'aspect très semblable aux fonctions d'autocorrélation des verres de spins. D. Bonn et al. [11] ont montré récemment que la fonction de structure d'une solution peu concentrée était en réalité caractéristique d'un verre et non d'un gel.

Nous sommes ainsi en présence d'un verre colloïdal, dont la température de transition vitreuse reste indéterminée. En effet, ce matériau n'est pas obtenu par refroidissement d'une phase à l'équilibre à haute température, mais simplement par le mélange de deux constituants à température constante. On peut donc difficilement noter un changement de comportement d'une observable au passage de T_g lors du refroidissement...

¹Laponite est une marque déposée de Laporte Absorbents, P.O. Box 2, Cheshire, UK

Naïvement, on pourrait penser qu'il suffit de réchauffer le mélange pour retrouver une phase liquide à plus haute température, et mesurer alors T_g . Mais si on réalise une telle expérience, on s'aperçoit rapidement que le solvant s'évapore, et que le matériau devient ainsi d'autant moins liquide que la concentration en Laponite augmente ! T_g n'est donc pas accessible expérimentalement, et on doit se représenter ce processus de vitrification comme le résultat d'une compression (augmentation de concentration [55]) plutôt que comme celui d'une trempe thermique.

Ce matériau se présente ainsi comme un bon candidat à l'étude des violations du TFD. C'est tout d'abord un verre modèle dont on peut ajuster le taux de vieillissement en jouant sur la concentration en Laponite. L'absence de détermination expérimentale directe de sa température de transition vitreuse plaide ensuite en faveur d'une valeur élevée de T_g : le matériau se décompose avant l'obtention d'une phase à l'équilibre. Son mode de préparation à température ambiante présente enfin des avantages expérimentaux indéniables : non seulement sa manipulation est plus simple, mais on s'affranchit également du dispositif de chauffage et de l'éloignement du système de mesure de la source chaude.

Mode de préparation

Détaillons maintenant la méthode de préparation des solutions de Laponite. Ce matériau est commercialisé sous la forme d'une poudre blanche. Nous la mélangeons à de l'eau distillée dans des fractions massiques comprise entre 2 et 3%, à l'aide d'un agitateur magnétique. D'aspect initialement laiteux, le mélange devient assez transparent en quelques minutes (voir figure 4.1). L'agitation est maintenue pendant 15 à 30 minutes, afin de bien homogénéiser la solution. L'étape finale avant le remplissage de la cellule de mesure est le passage par un filtre de pore $1\ \mu\text{m}$. Grâce au fort taux de cisaillement imposé lors du filtrage, on détruit toute structure ou agrégation pré-existante, et on obtient un état initial relativement reproductible [11]. Cette étape constitue le temps zéro de l'âge de notre verre. Sa durée donne donc l'ordre de grandeur de l'incertitude sur le temps dans nos expériences : 1 minute.

Lors de la dissolution de la Laponite dans l'eau, le pH de la solution passe de 7 (eau pure) à 10. Des études sur la stabilité chimique de ce composé ont montré qu'un pH inférieur à 9 initiait une décomposition des particules d'argile [77]. Nous devons donc nous préoccuper de l'atmosphère en contact avec notre préparation : la dissolution du CO_2 naturellement présent dans l'air dans une solution aqueuse peut en effet abaisser son pH , et donc modifier les propriétés de vieillissement de notre matériau [56]. Nous travaillons donc dans une boîte à gant sous atmosphère neutre d'azote N_2 pour préparer la solution de Laponite et remplir la cellule d'essai. Celle-ci est ensuite scellée avant tout contact avec l'air ambiant, afin de garantir l'absence de réaction chimique avec l'environnement. Une mesure de pH au démontage de la cellule vient finalement confirmer qu'aucune modification n'est intervenue pendant la durée de l'expérience.

4.1.2 Comportement électrique de la Laponite

Lors de la dissolution des particules de Laponite dans l'eau, la solvatation des ions liés à la surface (essentiellement Na^+) provoque l'apparition d'une distribution uniforme de charge sur les faces de chaque disque (voir illustration figure 4.2). Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe précédent, le pH de nos préparations s'établit par ailleurs à 10. On se trouve donc en présence de nombreux ions en solution, avec au moins 3 espèces différentes : les macroions des disques d'argile, et des ions de plus petite taille comme Na^+ et OH^- . Les interactions fortes entre toutes ces particules chargées en solution sont à l'origine de la vitrification du matériau, mais aucune description analytique simple n'a pu en être donnée jusqu'ici [50]. Ces forces sont en effet régies par les équations aux dérivées partielles non linéaires de Poisson-Boltzmann, dont la résolution exacte se cantonne à quelques situations géométriques simples. On retiendra néanmoins que nous sommes en présence d'une solution ionique concentrée, dans laquelle les phénomènes d'écrantage (ou de couches de Debye) sont importants [45].

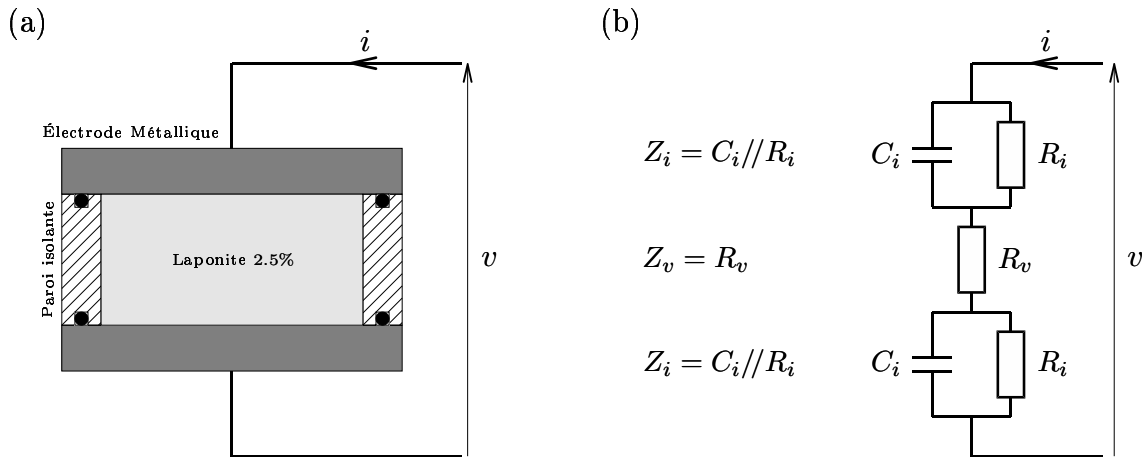


FIG. 4.3 – *Cellule d'étude du comportement électrique de la Laponite.* (a) Une solution de Laponite concentrée à 2.5% est utilisée comme liquide conducteur entre les deux électrodes de la cellule. Celles-ci ont une surface de $s = 16 \text{ cm}^2$, pour un écartement de $e = 2 \text{ cm}$. (b) Schéma électrique équivalent de la cellule : $Z = 2Z_i + Z_v$. La formation de couches de Debye sur les électrodes donne à l'interface un comportement essentiellement capacitif, modélisé par $Z_i = C_i // R_i$. Le volume est quant à lui purement résistif, il est représenté par $Z_v = R_v$.

Pour tester les propriétés électriques de la Laponite, nous injectons une solution à 2.5% entre les deux électrodes de la cellule schématisée figure 4.3. Nous mesurons l'impédance complexe Z du dipôle ainsi formé. Z est à la fois une fonction de la fréquence f et de l'âge de la préparation t . Nous étudions dans un premier temps son comportement fréquentiel, pour un temps de vieillissement assez long : $t = 24 \text{ h}$. Les variations temporelles sont alors très lentes et les propriétés de Z restent constantes pendant la durée de la mesure. Une fois la dépendance en fréquence analysée, nous nous intéresserons à l'effet de t sur l'impédance.

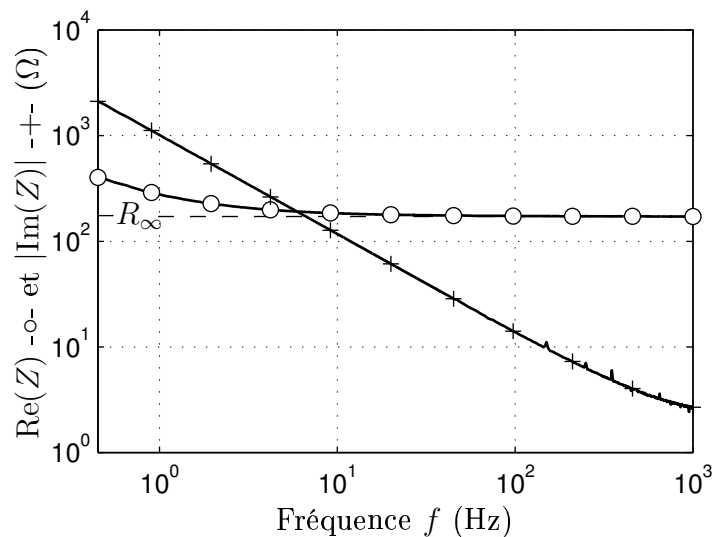


FIG. 4.4 – **Impédance d'une cellule de Laponite.** Partie réelle (\circ) et partie imaginaire ($+$) de l'impédance de la figure 4.3 en fonction de la fréquence, après un vieillissement de 24 h. $\text{Im}(Z)$ est en réalité négative, et c'est sa valeur absolue qui est tracée ici. Pour les fréquences élevée, Z tend vers une résistance pure $R_\infty = 172 \Omega$. A basse fréquence, on note le rôle prépondérant de la capacité d'interface C_i : Z est essentiellement imaginaire et sa loi de décroissance est proche de f^{-1} .

Modélisation de l'impédance Z

Nous reportons sur la figure 4.4 la partie réelle et imaginaire de Z en fonction de la fréquence f après un temps de vieillissement de 24h. L'une des premières observations que l'on puisse faire sur ces courbes concerne le caractère essentiellement dissipatif de Z à haute fréquence : sa partie réelle $\text{Re}(Z)$ décroît vers une limite non nulle R_∞ , quand sa partie imaginaire $\text{Im}(Z)$ tend vers zéro. La mesure du rapport fluctuation dissipation n'en sera que facilitée.

Décomposons l'impédance en la somme de 3 contributions : deux impédances d'interface Z_i et une impédance de volume Z_v (voir figure 4.3). Nous avons ainsi $Z = 2Z_i + Z_v$. En volume, les ions sont relativement libres et répondent instantanément au champ électrique extérieur. Ils s'agit donc essentiellement d'un mécanisme de conduction classique, et l'impédance de volume doit se résumer à une résistance R_v . Notons que cette résistance est nécessairement indépendante de la fréquence : si on impose en effet $\text{Im}(Z_v) = 0$, les relations de Kramers-Kronig [31] imposent $\partial_f \text{Re}(Z_v) = 0$.

En surface au contraire, les ions sont très contraints. A proximité immédiate des électrodes, ils sentent en effet l'influence de leur charge image et restent comme piégés sur cette surface. En se restreignant à de petites tensions, nous écartons de plus la possibilité d'une électrolyse, ainsi les ions ne peuvent pas échanger d'électrons avec les armatures métalliques. Il y a donc formation d'une couche de Debye non conductrice à la surface des électrodes [45], dont l'impédance sera proche d'une capacité notée C_i .

Cette description est compatible avec la mesure de l'impédance totale Z de la figure 4.4 : à haute fréquence, l'influence de Z_i disparaît ($Z_i \sim 1/j\omega C_i \rightarrow 0$) et on ne mesure plus que la résistance de volume $R_v = R_\infty$, indépendante de f . Au contraire

à basse fréquence, on vérifie que $\text{Im}(Z) = \text{Im}(Z_i)$ décroît en $1/f$, reproduisant ainsi la dépendance fréquentielle d'une capacité. Plus quantitativement, on reporte sur la figure 4.5 le comportement de l'admittance d'interface défini par

$$Y_i = \frac{1}{Z_i} = \frac{1}{Z - R_\infty} \quad (4.1)$$

On se limite sur cette figure aux fréquences inférieures à 500 Hz , l'incertitude de mesure sur Y_i devenant trop grande au-delà. Cette admittance se modélise assez bien à l'aide d'une capacité $C_i \simeq 100 - 150 \mu\text{F}$ dont les pertes se situent autour de $\tan(\delta_i) = 0.1$.

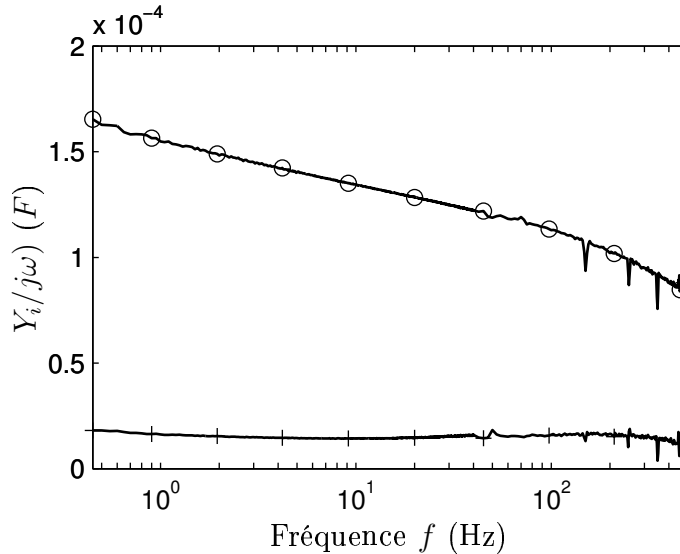


FIG. 4.5 – **Capacité d'interface** C_i . En traçant $Y_i/j\omega$, on accède directement à la capacité d'interface C_i : $Y_i/j\omega = C_i + 1/R_i j\omega$. La partie réelle de la courbe (\circ) permet ainsi d'estimer $C_i \sim 100 - 150 \mu\text{F}$, alors que la partie imaginaire ($+$) permet de remonter à son angle de perte : $\tan(\delta_i) = 1/R_i C_i \omega \sim 0.1$.

Afin de se convaincre totalement du bien fondé de cette description, nous utilisons une technique de sonde en volume qui permet de s'affranchir des effets d'interface, inspirée de la méthode potentiostatique utilisée en électrochimie [45]. Elle s'apparente à une mesure de résistance à 4 fils, à savoir que l'intensité et la tension ne sont pas mesurées sur les mêmes paires d'électrodes. La figure 4.6 donne une vision schématique de la nouvelle cellule d'essai : un fil conducteur de faible diamètre est tendu à proximité de chaque armature métallique, parallèlement à celles-ci. Un courant $i(\omega)$ est imposé entre les électrodes, et la tension $v(\omega)$ est mesurée entre les deux fils. Chaque fil se trouve ainsi dans un plan équipotentiel dans le volume du matériau. Il permet donc de sonder le potentiel dans la solution, en s'affranchissant des couches de Debye créées par la polarisation des électrodes planes.

La figure 4.7 reporte la valeur de l'impédance $Z_p = v/i$ ainsi mesurée. Elle démontre clairement le caractère purement résistif de la Laponite : non seulement la partie imaginaire de Z_p est nulle, mais sa partie réelle est parfaitement plate sur plus de 3 décades en fréquence. On notera aussi l'excellent accord entre la valeur de la résistivité en volume obtenue par cette technique, $\rho_p = 13.77 \Omega.m$, et celle estimée avec la limite haute fréquence de la première mesure, $\rho_v(f \rightarrow \infty) = 13.73 \Omega.m$.

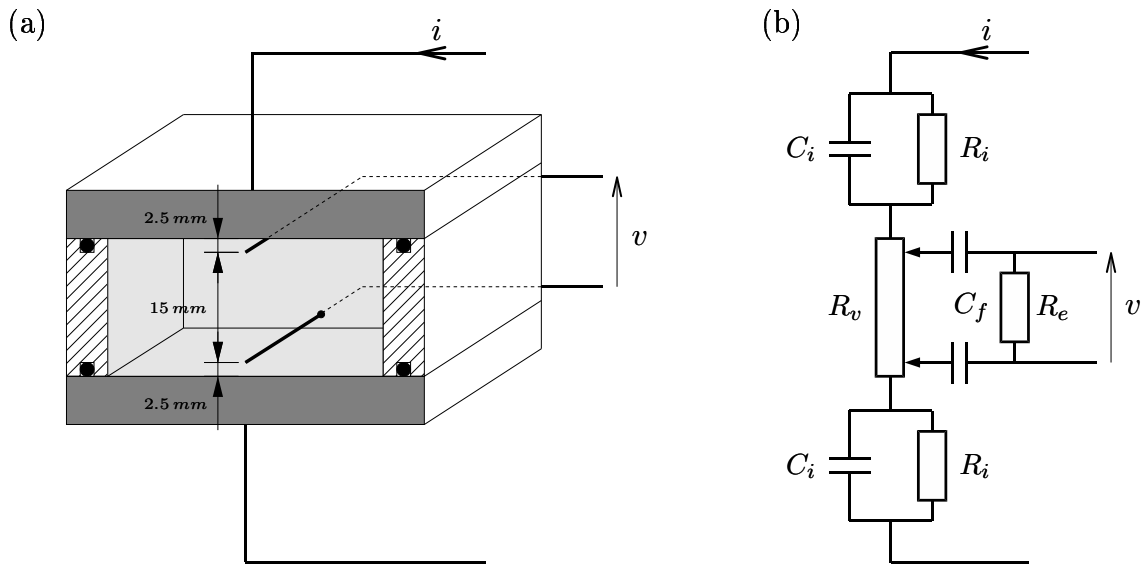


FIG. 4.6 – **Mesure du potentiel dans le volume.** (a) On modifie la cellule de la figure 4.3 en ajoutant deux fils conducteurs parallèles aux électrodes dans le volume de la solution. Si on impose toujours le courant i sur les électrodes, la tension v est maintenant mesurée sur les fils ainsi positionnés. (b) Schéma électrique équivalent de la mesure. Le rapport $Z_p = v/i$ correspond à une fraction de l'impédance de volume lorsque la fréquence est assez élevée (voir le texte pour les explications). Le coefficient géométrique liant Z_p et Z_v est dans cette configuration $Z_p/Z_v = 15\text{mm}/20\text{mm} = 0.75$.

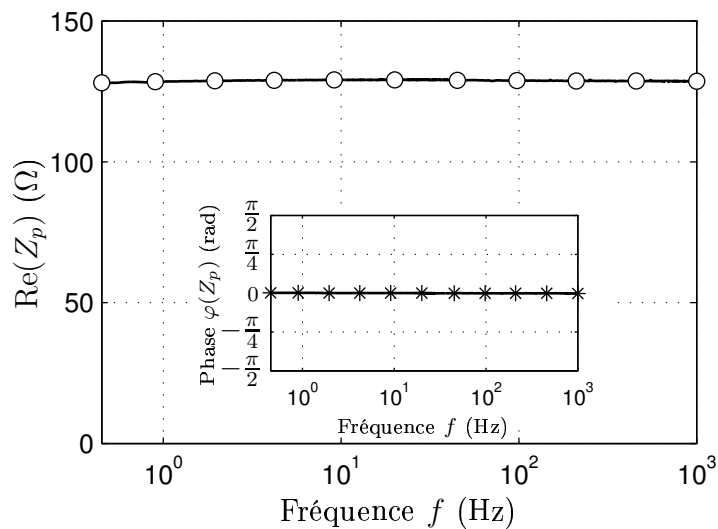


FIG. 4.7 – **Impédance partielle de volume Z_p .** Mesurée à l'aide des électrodes en volume, Z_p est uniquement résistive : sa phase vaut zéro sur tout l'intervalle de fréquence (voir encadré). On obtient $Z_p = 129\ \Omega$, en très bon accord avec la résistance déduite de R_∞ : on mesure $Z_p/R_\infty = 0.75$, soit exactement le facteur géométrique entre l'impédance partielle Z_p et l'impédance de volume totale Z_v .

Il reste néanmoins un point à éclaircir pour obtenir une vision totalement satisfaisante de ces résultats : pourquoi des couches de Debye ne se forment-elles pas à la surface des fils en volume, perturbant par là même notre technique de mesure ? La réponse se cache derrière la forte valeur de la résistance d'entrée R_e du voltmètre. Schématisons en effet les connections électriques comme indiqué sur la figure 4.6. La capacité de Debye des fils C_f se retrouve en série avec R_e , et forme donc un filtre passe haut de la tension en volume. Reste à évaluer la fréquence de coupure $f_c = 1/\pi C_f R_e$ de ce filtre.

Les mesures ont été réalisées à l'aide du préampli Stanford SR560, dont l'impédance d'entrée vaut $R_e = 200 M\Omega$. La capacité de Debye par unité de surface peut être évaluée à l'aide de la figure 4.5 à $c_i = 0.1 F.m^{-2}$, soit pour des fils de diamètre $0.5 mm$ et longueur $2 cm$, $C_f \simeq 3 \mu F$. On calcule alors immédiatement $f_c = 0.4 mHz$, ce qui est bien en dessous de notre gamme d'observation. L'effet des capacités de Debye des fils sur la technique de sonde en volume est donc totalement négligeable dans notre cas, et l'ensemble de ces mesures reste très cohérent.

Pour résumer, notre impédance est la somme de la contribution des interfaces Z_i , essentiellement capacitive, et de la contribution du volume Z_v , purement résistive. Z_v est une constante, elle est déterminée par la limite haute fréquence de Z : $Z_v = Z(f \rightarrow \infty) = R_\infty$. Z_i est au contraire obtenue quand $f \rightarrow 0$, et se calcule grâce à l'équation 4.1. Pour une solution de Laponite à 2.5%, on mesure ainsi une résistivité $\rho_v \simeq 14 \Omega.m$, et une capacité surfacique $c_i \simeq 0.1 F.m^{-2}$.

Notons toutefois que cette impédance d'interface est très dépendante des conditions expérimentales : la nature chimique du métal ou l'état de surface influent de façon importante sur c_i . Les mesures que nous avons présentées jusqu'ici ont été réalisées avec des électrodes lisses en acier inoxydable. Si on sable ces électrodes pour en augmenter la surface réelle en leur donnant un aspect rugueux, on multiplie c_i par 5 ! Au contraire, on divise c_i par 2 en déposant sur l'innox une fine couche d'or.

Les valeurs de la résistivité en volume constituent quand à elle une propriété intrinsèque de la solution de Laponite, elles sont indépendantes du choix des électrodes. Par exemple, l'utilisation d'une surface en or, pour neutraliser toute réaction chimique à la surface, ne change rien aux mesures de Z_v réalisées avec de l'innox. Nous nous focalisons donc par la suite uniquement sur le comportement de la résistivité, et tacherons de rendre l'influence de Z_i négligeable dans nos résultats.

Comportement temporel de la résistivité ρ_v

La décomposition de l'impédance en une composante capacitive d'interface et une composante résistive de volume que nous venons de décrire pour $t \sim 24h$ est en réalité valable dès le début de l'expérience. On s'intéresse donc maintenant à l'évolution temporelle de la résistivité en volume ρ_v , obtenue par la limite haute fréquence de Z .

La figure 4.8 reporte le résultat de quelques expériences de vieillissement de solutions de Laponite à 2.5% en masse. On observe une décroissance non triviale de la résistivité, d'amplitude relativement faible : de l'ordre de 10% en 24 h. La partie initiale des courbes s'approche assez bien par une décroissance exponentielle vers un palier, avec un temps caractéristique d'une dizaine d'heures, puis le vieillissement semble s'accélérer à nouveau.

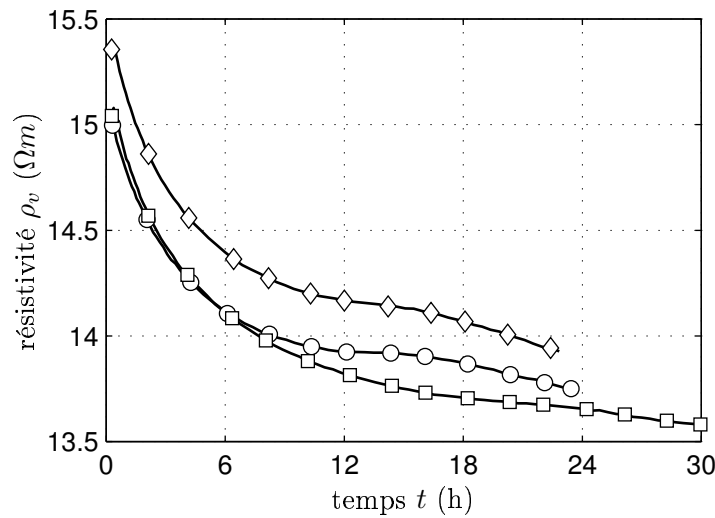


FIG. 4.8 – **Comportement temporelle de la résistivité.** ρ_v est reporté en fonction du temps pour 3 expériences distinctes. On observe une décroissance non triviale, de l'ordre de 10% sur une journée. La reproductibilité médiocre de la mesure est attribué à la sensibilité aux conditions initiales.

On remarque néanmoins une reproductibilité médiocre de la mesure d'un échantillon sur l'autre, avec des variations non négligeables dans le comportement temporel. Nous interprétons cette dispersion des résultats par la sensibilité à l'état initial de la préparation, que nous ne maîtrisons que partiellement. Nous ne chercherons donc pas à modéliser précisément ce vieillissement, et retiendrons l'allure générale des courbes : la résistivité décroît lentement au court du temps, sa variation relative se limitant à 10% environ sur une journée. Nous réservons notre interprétation de ce phénomène pour la partie suivante (paragraphe 4.2.3)

4.2 Température effective de la Laponite

La partie précédente nous a permis de situer le cadre de l'étude : préparation de la Laponite, comportement électrique et propriétés de vieillissement. Nous nous penchons maintenant sur le coeur de notre étude : la température effective. Pour cela, nous précisons tout d'abord la configuration expérimentale retenue, puis présentons le résultat de la mesure. Les derniers paragraphes proposent pour conclure quelques interprétations possibles des données.

4.2.1 Dispositif expérimental

Maintenant que nous connaissons le comportement électrique de la Laponite, nous allons chercher à optimiser la géométrie de la cellule d'étude pour respecter deux critères :

1. L'impédance Z doit être proche de l'optimale Z_{opt} pour l'amplification choisie.
2. Sa valeur doit être dominée par la contribution du volume Z_v .

La Laponite ayant une conductivité élevée, une amplification adaptée aux faibles résistances semble la plus appropriée. Nous utilisons ainsi une électronique associant deux amplificateurs opérationnels LT1007 en parallèle pour avoir une impédance optimale faible. On évalue alors $Z_{opt} \sim 300 \Omega$. Le premier critère d'optimisation de la géométrie fixe ainsi le rapport surface sur épaisseur s/e de la cellule :

$$\frac{s}{e} = \frac{\rho_v}{Z_v} \sim \frac{\rho_v}{Z_{opt}} \sim 5 \cdot 10^{-2} m \quad (4.2)$$

Le premier critère impose quant à lui $|Z_i| \ll |Z_v|$. Nous avons vu précédemment que cette condition est réalisée à haute fréquence, où l'impédance d'interface est équivalente à un court circuit. Elle sera par contre toujours mise en défaut pour $f \rightarrow 0$. Notre étude devra donc se limiter aux fréquences supérieures à la coupure du filtre $R_v, C_i/2$, c'est à dire :

$$f \gg f_c = \frac{1}{\pi C_i R_v} \quad (4.3)$$

Le premier critère fixe $R_v = Z_{opt}$. D'autre part, C_i est proportionnel à la surface s des électrodes : $C_i = s c_i$. Étendre la plage d'observation aux basses fréquences revient donc à augmenter s . Si on se fixe comme limite inférieure $f_c = 0.5 Hz$, l'équation 4.3 se réécrit :

$$s = \frac{1}{\pi c_i Z_{opt} f_c} \sim 40 cm^2 \quad (4.4)$$

En reportant cette valeur de la surface dans l'équation 4.2, on obtient pour l'épaisseur $e = 8 cm$. Le volume de la cellule ainsi optimisée avoisine $0.3l$, ce qui pose quelques problèmes expérimentaux : préparation difficile à homogénéiser, temps de remplissage long, épuisement rapide du matériau, etc. Nous utilisons donc une astuce pour augmenter artificiellement la résistance sans altérer la valeur de la capacité d'interface : on contraint les lignes de courant dans le volume en ajoutant un obstacle isolant. La figure 4.9 illustre cette technique : une plaque percée de petits trous fait la liaison entre deux réservoirs de Laponite au contact des électrodes. Si la distance inter-trous est faible devant la distance trou-électrode, toute la surface contribue également à Z_i et aucune diminution notable de C_i n'est enregistrée. Par contre, la résistance de cette cellule est localisée dans la zone perméable de l'obstacle, dont on ajuste la géométrie pour approcher Z_{opt} .

La cellule retenue à finalement les caractéristiques suivantes :

- Électrodes : inox sablé puis plaqué or, surface $s = 40 cm^2$.
- Obstacle isolant : plexiglas² épaisseur $8 mm$, percé de trous de diamètre $6 mm$. La surface trouée représente 20% de la surface totale.
- Réservoirs de Laponite : épaisseur $11 mm$ de part et d'autre de l'obstacle et au contact des électrodes.

²Les propriétés vitreuses du plexiglas sont sans effets dans cette gamme de résistances où il est un isolant parfait.

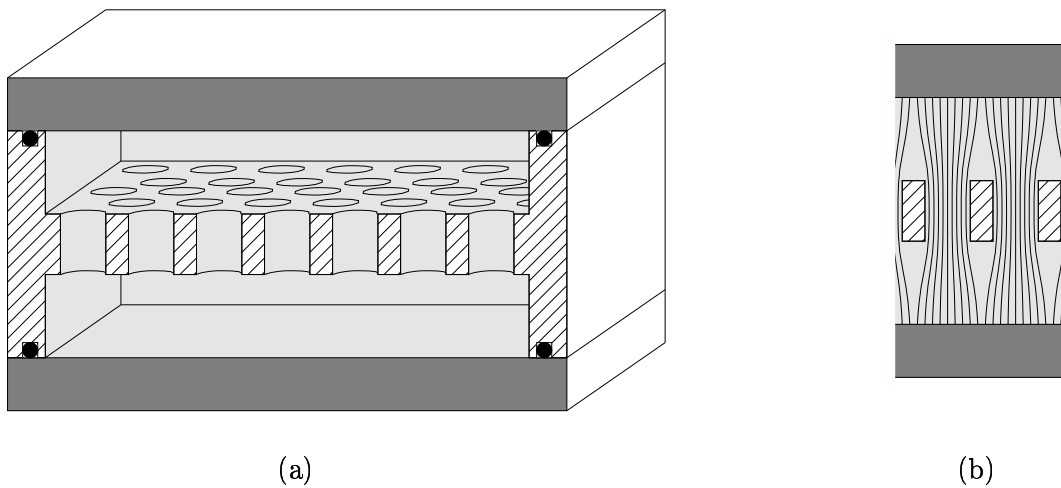


FIG. 4.9 – **Augmentation artificielle de la résistance volumique.** En ajoutant un obstacle isolant dans le volume de la cellule (a), on contraint les lignes de courants (b) et on obtient une augmentation géométrique de la résistance électrique.

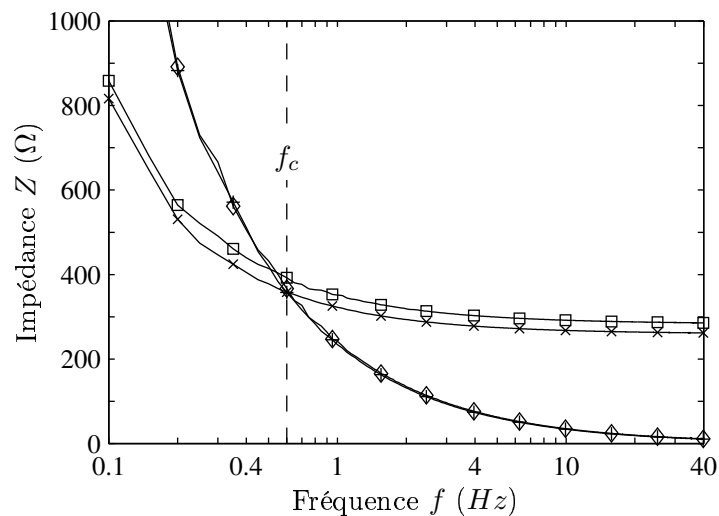


FIG. 4.10 – **Impédance de la cellule d'étude.** On reporte la dépendance fréquentielle de Z pour une solution de Laponite à 2.5% à $t = 0.3h$ (partie réelle $-\square-$ et imaginaire $-\diamond-$) et $t = 24h$ (partie réelle $-\times-$ et imaginaire $-\+-$). La fréquence de coupure des effets d'interface se situe autour de $f_c = 0.6 Hz$ dans la géométrie retenue.

Une étude fréquentielle de l'impédance Z obtenue confirme l'innocuité de l'obstacle sur le comportement de la Laponite, ainsi que son adéquation avec l'amplification : la figure 4.10 reporte Z en fonction de f pour les temps initiaux et finaux d'une expérience de vieillissement. La fréquence de coupure pour les effets d'interface se situe autour de $0.6 Hz$, et la résistance de volume s'établit autour de 280Ω .

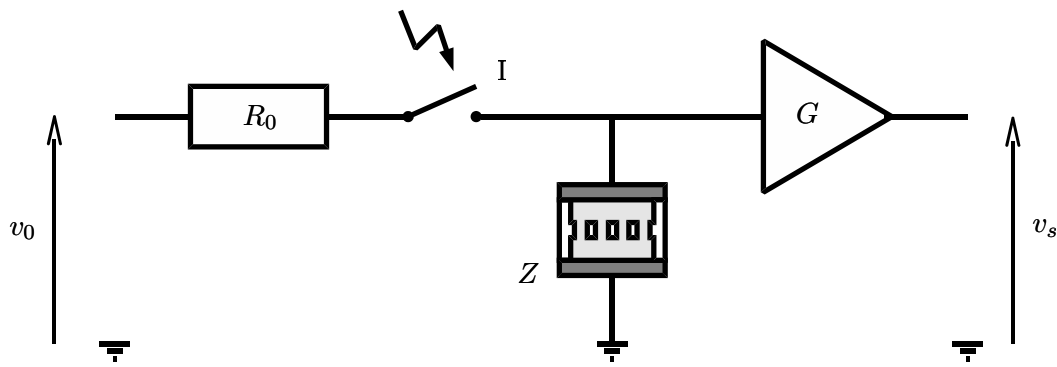


FIG. 4.11 – **Mesure alternative réponse-fluctuations.** En pilotant l'interrupteur-relais I , on mesure alternativement à l'aide d'un analyseur de spectre la valeur de l'impédance $Z(f)$ (via la fonction de transfert v_s/v_0 , interrupteur fermé), puis la DSP du bruit thermique de Z (interrupteur ouvert). Le rapport de ces deux quantités permet de remonter à la température effective de l'échantillon.

Protocole de mesure

L'un des derniers problèmes à résoudre pour mesurer le rapport fluctuation dissipation de la Laponite est la reproductibilité médiocre des expériences de vieillissement. Comme on ne peut pas réinitialiser l'histoire d'un échantillon, il faut mesurer à la fois la réponse et les fluctuations dans une unique expérience. Nous utilisons pour cela un relais qui permet de commuter alternativement la mesure entre les deux phases (voir figure 4.11) :

Réponse : le relais est fermé, v_0 est un bruit blanc, l'analyseur de spectre enregistre la fonction de transfert :

$$\frac{v_s}{v_0} = G \frac{Z}{R_0 + Z}$$

où G est le gain de l'amplificateur. On remonte ainsi à la valeur de $Z(f)$ avec une très bonne précision en quelques moyennes seulement. La plage des fréquences testées est fixée à $0 - 40 \text{ Hz}$, avec une résolution spectrale $\Delta f = 0.05 \text{ Hz}$.

Fluctuations : le relais est ouvert, l'analyseur enregistre la densité spectrale de puissance S_{v_s} de v_s . Le temps de moyennage est ajusté en fonction de l'évolution temporelle des DSP mesurées : de 3 à 4 minutes dans la phase initiale, il passe à 1 heure sur la fin de l'expérience.

On vérifie en pratique que l'évolution de $Z(f)$ est faible entre deux déterminations successives, de sorte que l'on peut utiliser indifféremment la mesure immédiatement antérieure ou immédiatement postérieure à celle d'une DSP pour analyser les données. On utilise alors directement la formule 3.11 pour remonter à la température effective de notre échantillon.

4.2.2 Violation du théorème fluctuation dissipation

La figure 4.12 reporte la DSP du bruit en tension de l'impédance Z contenant une préparation de Laponite à 2.5%, à différents instants t pendant le vieillissement. S_{vz} présente un plateau à haute fréquence, de valeur indépendante de t , mais croît fortement lorsque $f \rightarrow 0$. Cette augmentation abrupte du bruit thermique à basse fréquence s'approche assez bien par une loi de puissance f^{-a} , avec $a = 3.3 \pm 0.4$, et tend à disparaître lorsque t augmente. Après 50 h, elle n'est plus visible dans notre fenêtre d'étude. Cette décroissance temporelle peut elle aussi s'approximer par une loi de puissance, comme le suggère l'encart de la figure 4.12 : on obtient une unique courbe maîtresse en traçant les données en fonction de ωt^b , avec $b = 0.5 \pm 0.1$.

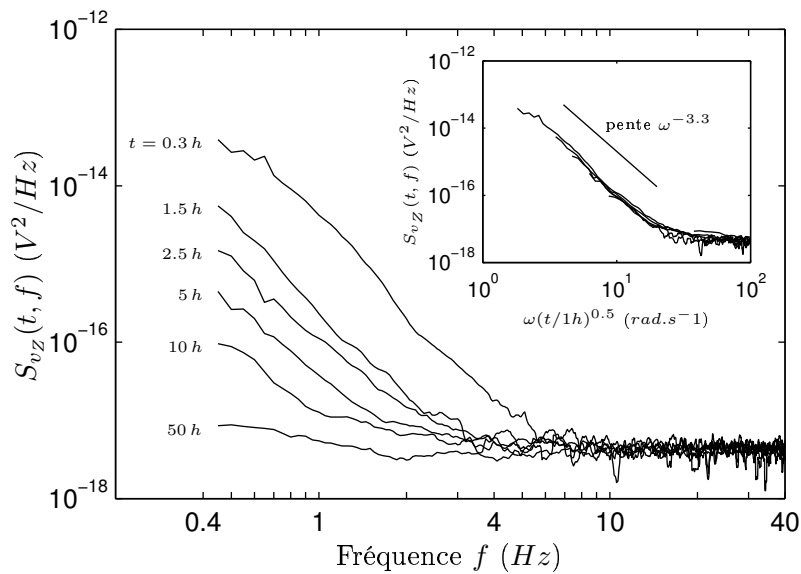


FIG. 4.12 – **Bruit thermique de la Laponite.** S_{vz} est reporté en fonction de f pour 6 temps différents, de 0.3 à 50 h. La forte croissance du bruit à basse fréquence s'approche assez bien par une loi de puissance f^{-a} avec $a = 3.3 \pm 0.4$. Cet effet est une fonction décroissante du temps, approchée par la loi d'échelle ωt^b avec $b = 0.5 \pm 0.1$, comme l'illustre l'encart.

La forte croissance de S_{vz} à basse fréquence est assez inattendue : $\text{Re}(Z)$ dépend faiblement de f , la formule de Nyquist classique prédit donc le même comportement pour le bruit thermique ! Le surplus de bruit observé ne peut s'expliquer que par une violation importante du TFD lorsque $f \rightarrow 0$. La figure 4.13 le démontre clairement : la température effective dépasse $10^5 K$ à 1 Hz pour $t = 0.3 h$, puis décroît avec le temps et la fréquence de mesure. À haute fréquence et à temps long, T_{eff} se confond avec la température ambiante : le TFD s'applique au régime rapide des fluctuations.

Notons que la violation s'étend à des fréquences bien supérieures à la fréquence de coupure f_c séparant les effets d'interface et de volume. De plus, dans les essais préliminaires effectués avec des géométries ou des électrodes de nature chimique différentes, nous avons observé le même comportement de T_{eff} , indépendamment de la valeur de f_c . Nous concluons donc que la température effective mesurée est celle du volume de la solution de Laponite.

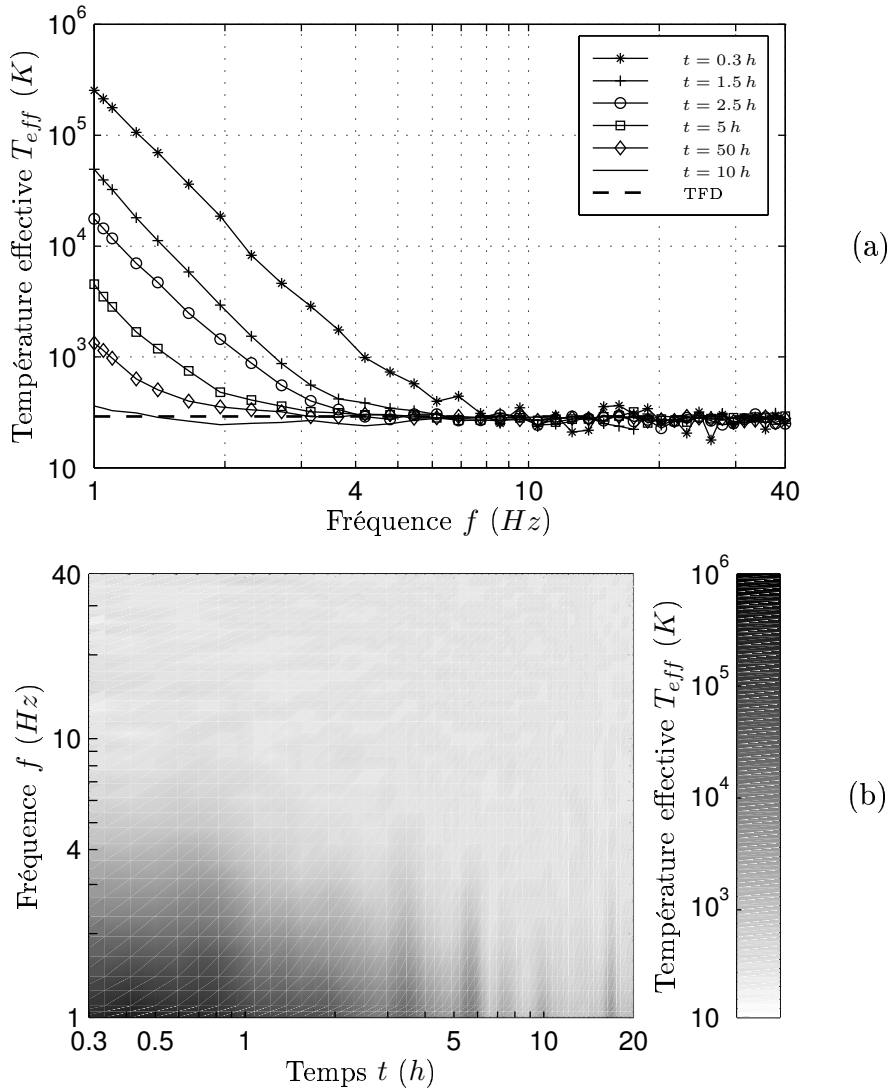


FIG. 4.13 – **Température effective de la Laponite.** (a) T_{eff} est reporté en fonction de f pour 6 temps différents, de 0.3 à 50 h. On se restreint à $f > 1$ Hz pour limiter la contribution surfacique et réduire les barres d'erreur. On obtient ainsi une incertitude statistique de 10% sur ces courbes à basse fréquence, où la violation du TFD est incontestable. (b) Représentation temps fréquence de la température effective pour la même expérience. T_{eff} , codée à l'aide d'une échelle de gris logarithmique, atteint des valeurs extrêmes quand $f, t \rightarrow 0$.

Dans un premier temps, l'amplitude inattendue de la déviation au TFD nous a paru suspecte, et nous avons pensé qu'il pouvait s'agir d'un artefact de mesure. Pour écarter cette hypothèse, nous réalisons l'expérience suivante : en respectant un protocole en tout point identique, nous remplaçons la préparation de Laponite par une solution ionique de conductivité et pH équivalent. Ce matériau est à l'équilibre thermodynamique, il doit donc vérifier le TFD et nous devons mesurer $T_{eff} = T$ dès le début de l'expérience. La figure 4.14 montre que c'est effectivement le cas : dans la limite de la

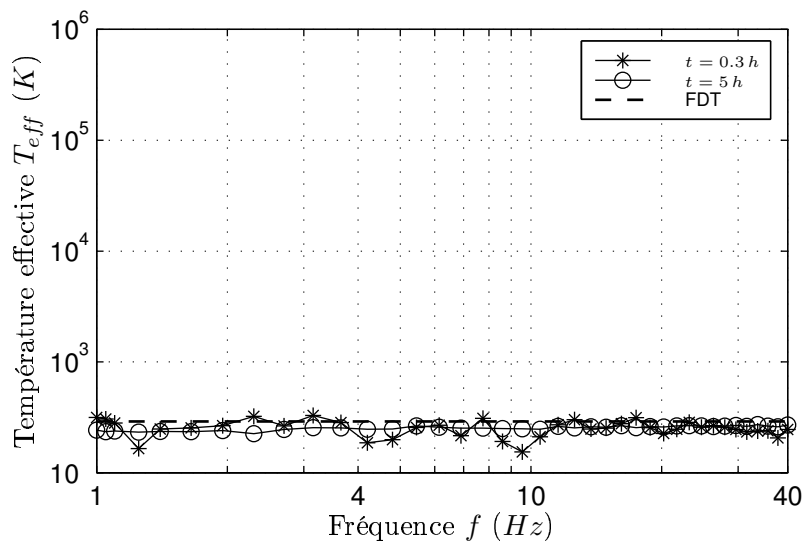


FIG. 4.14 – **Température effective d'une solution ionique à l'équilibre.** T_{eff} est reporté en fonction de f pour les temps courts ($t = 0.3 h$) et longs ($t = 5 h$) d'une expérience effectuée avec une solution de NaOH à $10^{-3} mol.l^{-1}$. Le temps $t = 0$ est défini par la fin du remplissage de la cellule. Les échelles sont les mêmes que celles de la figure 4.13(a) pour faciliter la comparaison. Le TFD est vérifié par ce matériau à l'équilibre thermodynamique : on obtient $T_{eff} = 300K$.

précision de mesure, la température effective se confond à la température ambiante.

Ainsi, la violation du TFD observée n'est pas due à un problème de notre technique expérimentale, mais correspond à une propriété intrinsèque du matériau. Elle s'étend sur des temps longs devant $1/\omega$, et son amplitude est très élevée : la température effective diverge en $f^{-3.3}$ sur notre gamme de mesure. Nous donnons quelques pistes d'interprétations théoriques de ces résultats dans les paragraphes suivants.

4.2.3 Interprétation des résultats

Pour pouvoir comparer plus facilement nos résultats avec les prédictions des théories de TFD élargies, nous devrions nous placer dans le domaine temporel. A priori, cette opération se résume à une simple transformée de Fourier de nos mesures fréquentielles. Pourtant, compte tenu de la divergence en $f^{-3.3}$ de S_{vz} lorsque $f \rightarrow 0$, une telle transformation n'est pas possible sans introduire de coupure à basse fréquence. Vu le poids de cette partie du spectre lors de l'intégration, l'arbitraire dans le choix de cette coupure nous laisse dubitatif quant aux résultats de cette méthode... De plus, ces fréquences faibles sont également celles où la contribution d'interface intervient, et l'on obtient une situation totalement incontrôlable pour l'interprétation des données. Nous nous limiterons donc à une analyse qualitative dans l'espace de Fourier, et réservons les mesures temporelles à des expériences ultérieures.

Croissance de domaine

Les valeurs extrêmes de la température effective mesurée, et même l'absence de limite supérieure apparente (pas de saturation à basse fréquence dans nos expériences), sont bien entendues assez choquantes pour un système d'apparence aussi anodine. Qu'un écoulement turbulent ou qu'une réaction chimique violente présentent une tel excès de fluctuations serait bien plus facile à concevoir que pour un verre colloïdal en formation. Néanmoins, cette divergence de T_{eff} a été prédite théoriquement [21] et vérifiée numériquement [4, 8] pour des systèmes présentant des croissances de domaine. Notre observation ne serait alors que la signature qu'un tel processus est à l'oeuvre dans la formation du verre.

L'image physique serait donc la suivante : les particules de Laponite s'organisent au niveau local en se positionnant et s'orientant par rapport aux particules voisines, en formant ainsi des domaines d'énergie moindre. La taille de ces domaines augmente alors dans le temps, en cherchant à diminuer la surface des parois qui correspondent à des zones d'interactions fortes entre les particules. La résistivité du matériau est partiellement concentrée dans ces zones, où l'inhomogénéité réduit le libre parcours moyen des ions. La décroissance de la résistance de la cellule est due à la diminution de l'aire des parois.

Ce scénario se base néanmoins sur une mesure très indirecte de cette croissance de domaine, et sa validation nécessiterait des observations plus proches des phénomènes supposés. Des expériences de diffusion de la lumière, par exemple, permettraient éventuellement de mettre en évidence une taille caractéristique de domaines de densités différentes augmentant au cours du temps. Les différents groupes travaillant sur ce sujet proposent des résultats assez contradictoires, certains observant une structure fractale dépendante du temps de mesure, limitée ou non à faible vecteur de diffusion q [47, 53, 56, 67, 66], d'autres observant au contraire une organisation aléatoire (facteur de structure plat), tendant à s'homogénéiser en vieillissant [11, 43, 57]. Quand à l'orientation des particules, elle présenterait un ordre nématique (particules parallèles) à courte distance [54], et même de façon transitoire à plus grande distance sous certaines conditions de préparation [47, 54]. Cette disparité dans les résultats (et leurs interprétations) est attribuée à la sensibilité à la méthode de préparation, notamment à l'étape de filtrage. Devant une telle dispersion, il est assez délicat d'utiliser ces mesures pour démontrer l'existence ou l'absence d'un phénomène de croissance de domaines, même si c'est le scénario proposé par certains auteurs de ces études. Il semble néanmoins que si de tels domaines de densité existent, leur taille caractéristique se situe dans la limite de détection des techniques de diffusion de la lumière, autour de un à quelques microns [67, 66]. Notons pour finir que nous ne disposons à l'heure actuelle que de très peu d'informations sur l'orientation des particules, et qu'une croissance de domaines orientationnels est elle aussi tout à fait envisageable [54].

Dissolution d'agrégats

Si l'image précédente permet de proposer un cadre cohérent d'interprétation des résultats, nous proposons une deuxième approche indépendante, elle aussi en bon accord avec les observations. Elle se base sur les conclusions de Nicolai et Cocard [57]

concernant la dissolution de la Laponite : si la plupart des particules se dispersent rapidement sous forme individuelle, certaines restent agrégées en petits paquets et sont plus longues à passer en solution. Même si un filtrage permet de s'affranchir des agrégats les plus importants (peu nombreux), un nombre non négligeable d'oligomères est présent dans la préparation initiale. Ces groupes de 2, 3 à quelques particules ne se dispersent qu'assez lentement ensuite, en une dizaine d'heures.

Dans cette approche, la croissance de la conductivité du matériau dans le temps s'expliquerait donc par l'augmentation du nombre de porteurs de charge, c'est à dire des ions Na^+ libérés lors de la solvatation des agrégats. Quant à la température effective, elle serait liée à l'énergie libérée lors de la séparation des disques de Laponite. Un ordre de grandeur de cette quantité peut être obtenu à l'aide des résultats de Leote de Carvalho et al. [50], qui donnent une estimation de la force d'interaction entre deux particules face à face en fonction de leur distance. On obtient pour l'énergie de séparation $E \sim 1000k_B T$ pour $T = 300 K$, soit une température équivalente de $10^5 - 10^6 K$. Cette ordre de grandeur est tout à fait compatible avec les mesures de T_{eff} que nous obtenons.

Nous disposons ainsi de deux images physiques assez différentes pour interpréter nos résultats, et nous ne pouvons pas à l'heure actuelle discriminer l'une ou l'autre de ces approches. Des études complémentaires pourraient permettre ce choix. Par exemple, l'amplitude de la violation doit saturer dans la seconde approche, puisque l'énergie de séparation des particules est finie. Au contraire, une croissance de domaine laisse la voie libre à des violations encore plus importantes à basse fréquence. L'extension des mesures à $f < 1 Hz$ permettrait donc d'obtenir des informations cruciales pour l'interprétation théorique des observations.

4.2.4 Perspectives

Pour trancher entre les différentes interprétations proposées ou comparer la violation du TFD avec les théories de champ moyen dans l'espace temporel, nous devons à nouveau nous pencher sur les améliorations à apporter à cette expérience. Le but est de disposer d'un signal aussi peu bruité que possible pour une impédance dont la contribution d'interface est à très basse fréquence.

Dans cette optique, nous nous proposons de changer de gamme de résistance, pour nous placer sur un autre amplificateur. En effet, l'observation des contours du taux de bruit de la figure 3.6 montre que l'on peut améliorer nettement notre rapport signal sur bruit à basse fréquence en optimisant Z autour de quelques $M\Omega$ et en utilisant le préamplificateur SR560. L'augmentation de l'impédance est réalisée en poussant plus loin la contrainte géométrique des lignes de courant : si la partie résistive est par exemple formée par un tube de diamètre $1 mm$ pour une longueur de $50 mm$, on obtient $R_v \sim 1 M\Omega$. La surface à utiliser se trouve drastiquement réduite par ce choix de R_v , puisque avec seulement $s = 1 cm^2$, on repousse la fréquence de coupure des effets d'interface à $f_c \sim 10^{-2} Hz$. Qui plus est, la faible taille des électrodes autorise l'utilisation de platine massif, afin d'assurer une neutralité chimique encore plus poussée (cette option est totalement hors de prix dans la configuration précédente). La figure 4.15 présente une réalisation possible de cette nouvelle cellule. Les résultats préliminaires sont très encourageants, avec notamment $f_c \sim 3 mHz$.

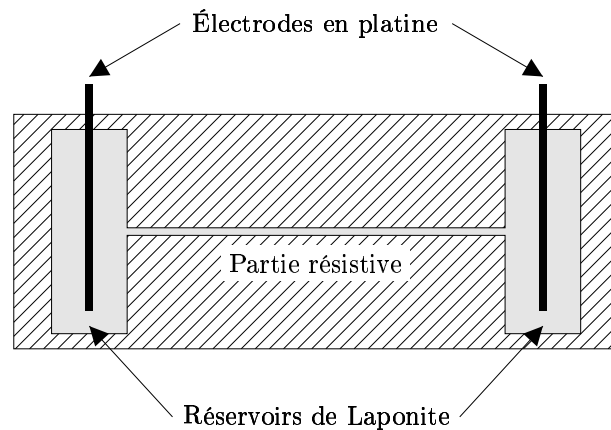


FIG. 4.15 – *Cellule de Laponite de forte impédance.* En confinant l'essentiel de la partie résistive de la cellule dans un petit tube, on obtient une forte valeur pour l'impédance. La taille des électrodes peut alors être diminuée, tout en conservant la coupure des effets d'interface à très basse fréquence. Cette géométrie permet ainsi l'utilisation d'électrodes en platine.

Cette nouvelle cellule ouvre la voie à une étude de la violation à plus basse fréquence, voire même dans le domaine temporel : le rapport signal sur bruit est suffisamment bon pour observer directement le signal, et la correction due à l'électronique est secondaire en première approximation. Nous serons donc bientôt en mesure de discriminer entre les interprétations théoriques que nous avons proposées, et d'exprimer les fonctions corrélations et réponse dans l'espace temporel.

Nous pensons également modifier le protocole expérimental en supprimant l'étape de mesure de la réponse. En effet, nous avons montré dans notre étude son caractère trivial qui se résume à une résistance indépendante de la fréquence lorsque $f \gg f_c$. Nous avons également observé que le TFD était toujours vérifié à haute fréquence. La valeur de Z se déduit donc simplement de la limite haute fréquence des fluctuations de tension, et une détermination indépendante n'est pas utile. En mesurant en continu le bruit thermique de l'impédance, on obtient toutes les informations nécessaires à l'étude du rapport fluctuation dissipation, et on évite la perte d'information due à la mesure périodique de la réponse. De plus, on réduit à zéro le risque de perturber le système dans son vieillissement naturel.

A plus long terme, nous envisageons également deux études supplémentaires sur cette violation du TFD. La première concerne l'influence de la concentration de la préparation : sur quelle gamme de concentration la violation est-elle observable ? comment ses caractéristiques (amplitude, durée) sont-elle modifiées ? La seconde étude portera sur l'effet d'un cisaillement sur le rapport fluctuation dissipation. En effet, des extensions des théories de champ moyens aux systèmes forcés montrent un comportement intéressant de la température effective, notamment son caractère stationnaire [9, 7, 6]. La Laponite semble être un système idéal pour tester ces idées.

Pour conclure ce chapitre, résumons en quelques lignes la situation : nous avons mis en évidence une large violation du théorème fluctuation dissipation pendant la formation d'un verre colloïdal de Laponite. L'amplitude inattendue de cette violation peut s'interpréter comme la signature d'une croissance de domaine ou par la dispersion lente d'agrégats de particules. Des améliorations à l'expérience sont proposées pour affiner notre compréhension de la vitrification de ce matériau.

On aimerait néanmoins pouvoir étayer ce résultat par une mesure complémentaire, s'appuyant sur d'autres propriétés du matériau. Il est en effet possible que cette température effective ne soit que la signature d'un comportement électrique exotique. Par contre, si une seconde détermination donne le même résultat, on sera en mesure d'affirmer que T_{eff} est une propriété intrinsèque de la Laponite, et qu'il s'agit d'une observable thermodynamique pertinente pour l'étude du vieillissement.

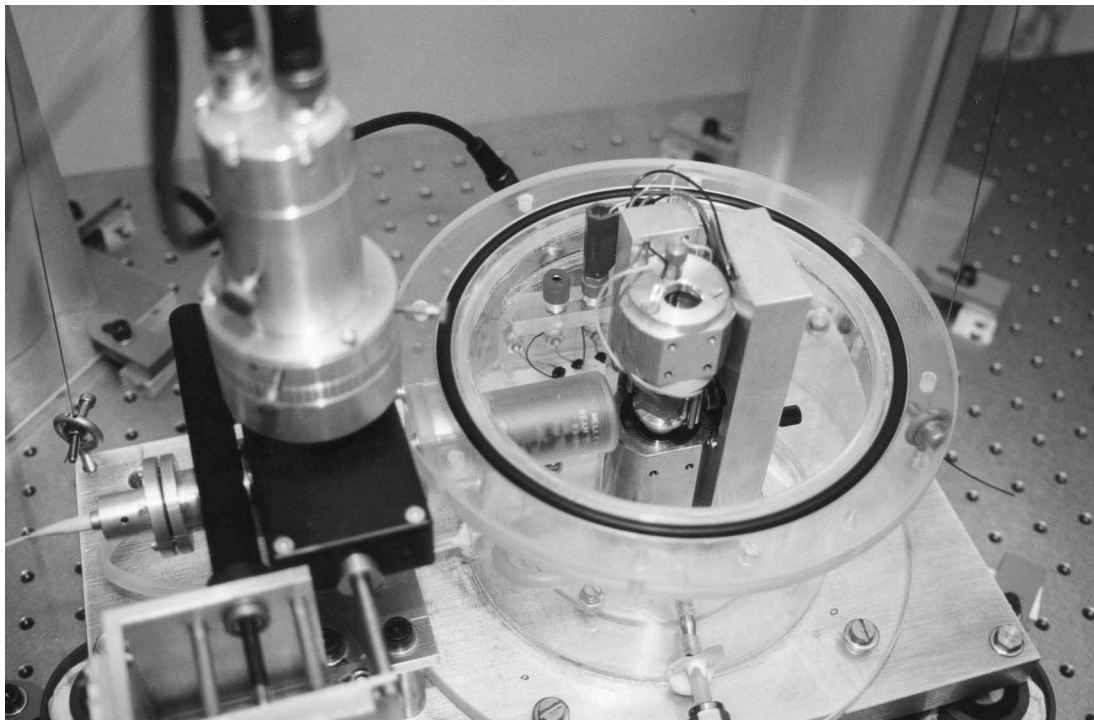


FIG. 5.1 – *Vue d'ensemble du dispositif rhéologique. Pour mesurer les fluctuations de déformation de la Laponite, nous avons construit un rhéomètre ultra-sensible, basé sur un interféromètre différentiel.*

Chapitre 5

Propriétés rhéologiques de la Laponite

Nous présentons dans ce chapitre les résultats préliminaires d'une étude du rapport fluctuation dissipation sur les propriétés rhéologiques de la Laponite. La réponse de ce produit à un cisaillement montre en effet un vieillissement sur plusieurs ordres de grandeur lors de la vitrification. Cette variable naturelle d'observation du vieillissement d'un gel doit permettre de remonter à la température effective de la Laponite si l'on est capable de mesurer les fluctuations thermiques associées.

Nous présentons dans une première partie un rhéomètre dessiné pour répondre à ces exigences. Une validation de la méthode expérimentale est décrite dans la deuxième partie, avant les premiers essais de mesure du rapport fluctuation dissipation rhéologique de la Laponite.

5.1 Un rhéomètre sensible à $k_B T$

5.1.1 Enjeux de l'expérience

Pour mesurer les propriétés rhéologiques d'un matériau, on applique à celui-ci une contrainte de cisaillement et on mesure la déformation associée (ou le contraire). Le rapport entre ces deux quantités donne accès à la viscosité pour un fluide Newtonien, à l'élasticité pour un solide de Hooke, et à la réponse viscoélastique dans un cadre plus général.

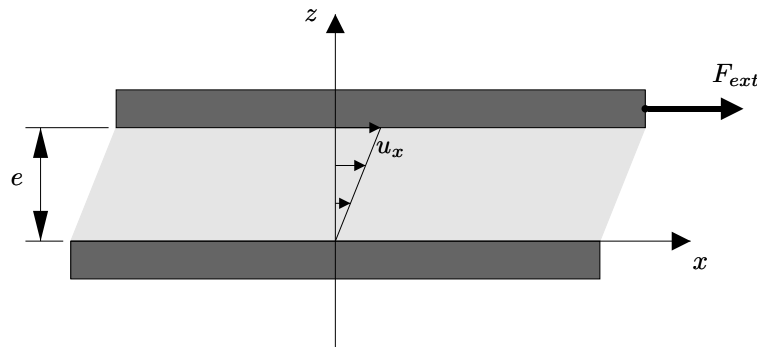


FIG. 5.2 – **Rhéomètre plan.** Le matériau étudié, confiné entre deux plans, est soumis à un cisaillement. Le rapport entre la contrainte appliquée et la déformation définit son module viscoélastique.

La figure 5.2 donne une vue schématique du principe de la mesure : le matériau étudié est confiné entre deux plans parallèles infiniment rigides distants de e . Les conditions limites à la surface sont sans glissement. On note $u_x(z)$ le champ de déplacement dans ce matériau, et on suppose la déformation homogène : $u_{xz} = \partial_z u_x(z) = u_x(e)/e$. $\sigma_{xz} = F_{ext}/s$ mesure la contrainte de cisaillement (force externe par unité de surface). Le module viscoélastique est alors défini par :

$$G = \frac{\sigma_{xz}}{u_{xz}} \quad (5.1)$$

On s'intéresse ici à la réponse linéaire du système, et cette définition est écrite dans l'espace de Fourier : pour chaque fréquence, le module viscoélastique est le rapport entre le cisaillement et la déformation mesurés à f . G est donc un nombre complexe, sa partie réelle G_1 représentant le module élastique, et sa partie imaginaire G_2 le module visqueux. Pour un liquide Newtonien de viscosité η par exemple, on montre facilement que $G = jG_2 = j\eta\omega$, alors que pour un solide de Hooke de Module de Young E et module de Poisson σ , on obtient $G = G_1 = E/(1 + \sigma)$.

Si on applique un cisaillement au matériau, on mesure sa réponse via la déformation. Le TFD nous apprend donc qu'en l'absence de cisaillement, on doit observer des fluctuations de déformation. Pour quantifier cette approche, écrivons la relation fondamentale de la dynamique au plan mobile du rhéomètre, de masse m et position

$x = u_x(e)$:

$$\begin{aligned} m\ddot{x} &= F_{ext} + F_{matériau} \\ -m\omega^2 x &= F_{ext} - sG\frac{x}{e} \\ \frac{x}{F_{ext}} &= \frac{1}{sG_1/e - m\omega^2 + jsG_2/e} \end{aligned}$$

On obtient ainsi la réponse $\tilde{\chi}_{xF_{ext}} = x/F_{ext}$ du déplacement à une force extérieure. Le TFD appliqué à l'observable x s'écrit :

$$\begin{aligned} S_x &= \frac{4k_B T}{\omega} \text{Im} \left(\frac{x}{F_{ext}} \right) \\ &= \frac{4k_B T}{\omega} \text{Im} \left(\frac{1}{sG_1/e - m\omega^2 + jsG_2/e} \right) \\ &= \frac{4k_B T}{\omega} \frac{e}{s} \frac{G_2}{(G_1 - \frac{me}{s}\omega^2)^2 + G_2^2} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Ainsi, dès que le module de viscoélasticité n'est pas strictement réel, on doit pouvoir observer des fluctuations de position pour la partie mobile du rhéomètre.

Calculons un ordre de grandeur de ces fluctuations pour voir quelles sont les chances de les observer. Initialement, une préparation de Laponite a un caractère essentiellement visqueux, avec $G_1 \ll G_2 \sim 10^{-2} Pa$ [12]. On se place dans le cas idéal où $m = 0$, et on prend des caractéristiques géométriques raisonnables : $e = 1 mm$ et $s = 1 cm^2$. On obtient alors à $1 Hz$ pour $T = 300 K$: $S_x \sim 10^{-18} m^2/Hz$. Un tel déplacement, quoique extrêmement faible, est a priori détectable à l'aide d'un dispositif optique. Nous décrivons dans les paragraphes suivants un interféromètre développé dans ce but, puis la réalisation expérimentale du rhéomètre.

5.1.2 Interféromètre haute précision

Pour mesurer des déplacements minimes avec une bonne résolution, nous avons réalisé un interféromètre différentiel, inspiré de la technique de Nomarsky [58]. La figure 5.3 reproduit le schéma optique de ce montage. On trouvera en annexe C les références des composants utilisés, ainsi que les plans de la réalisation expérimentale.

Principe

Le faisceau lumineux provient d'un laser He-Ne de faible puissance ($1.5 mW$), dont la longueur d'onde est stabilisée à $\lambda = 633 nm \pm 10^{-15} m$. On interpose entre sa sortie et le reste du montage un isolateur de Faraday. Celui-ci interdit la propagation de la lumière dans le sens du retour et permet d'éviter toute déstabilisation du laser par une réflexion parasite dans sa cavité optique. On entre alors dans une fibre optique mono-mode, qui permet d'amener le faisceau de façon souple jusqu'au montage expérimental.

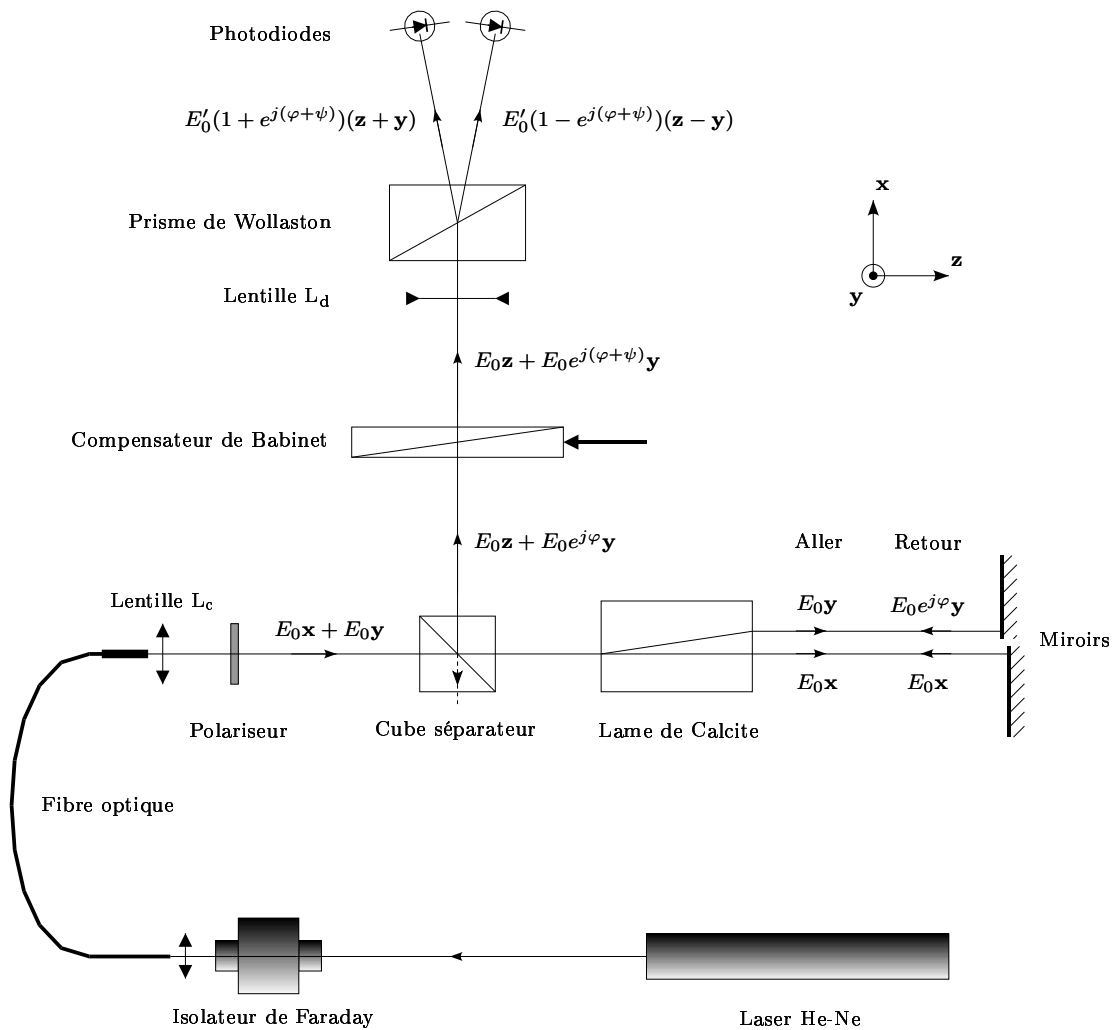


FIG. 5.3 – **Interféromètre différentiel**. Ce schéma optique détaille le fonctionnement de l'interféromètre différentiel que nous avons réalisé. Le faisceau laser stabilisé en fréquence, issu d'une fibre optique mono-mode, est initialement polarisé suivant $x + y$. Une lame de calcite sépare les deux polarisations x et y , qui se déphasent d'un angle φ avant d'être recombinées. L'analyse de ce faisceau est effectuée à l'aide d'un prisme de Wollaston orienté à 45° par rapport à la calcite : l'intensité lumineuse des deux rayons obtenus est une fonction sinusoïdale de φ . Le compensateur de Babinet permet d'ajouter une phase ψ connue à ce signal. Les lentilles sont au nombre de deux : une convergente L_c qui permet de focaliser les faisceaux sur les miroirs, et une divergente L_d qui agrandit les anneaux de diffraction de façon à obtenir une intensité lumineuse uniforme sur la surface des photodiodes. L'avantage principal de cette méthode est sa faible sensibilité aux bruits externes : les faisceaux de mesure ne sont séparés que sur une très courte distance, et toute fluctuation d'indice ou de trajet optique sur le reste du parcours est sans effet sur le signal de sortie des photodiodes.

Le faisceau émergent du noyau de la fibre à un diamètre de quelques microns, il est donc fortement divergent mais spatialement très propre. Il entre immédiatement dans une lentille convergente, qui permet d'assurer une focalisation adéquate. Un polariseur vient ensuite fixer une polarisation rectiligne suivant $\mathbf{x} + \mathbf{y}$. Le champ lumineux s'écrit alors $\mathbf{E} = E_0\mathbf{x} + E_0\mathbf{y}$. Après le passage dans un séparateur de faisceau, la partie utile de la lumière arrive sur une lame de calcite dont les directions principales sont \mathbf{x} et \mathbf{y} . En sortie de cet élément, on obtient deux faisceaux parallèles de polarisations orthogonales et séparés de $4mm$ qui vont se réfléchir sur deux miroirs indépendants. Leurs chemins optiques étant différents, il apparaît ainsi un déphasage φ entre ces deux rayons avant que la lame de calcite ne les recombine. Au retour, le champ lumineux peut s'écrire $\mathbf{E} = E_0\mathbf{x} + E_0e^{j\varphi}\mathbf{y}$. Notons qu'aucune interférence n'est encore visible puisque le déphasage intervient sur des polarisations orthogonales.

Le faisceau est maintenant redirigé dans la ligne d'analyse, où il traverse tout d'abord un compensateur de Babinet, d'axes principaux \mathbf{z} et \mathbf{y} . Cet élément ajoute un déphasage supplémentaire ajustable ψ entre les deux polarisations, de sorte que le champ lumineux à sa sortie s'écrit $E = E_0\mathbf{z} + E_0e^{j(\varphi+\psi)}\mathbf{y}$. Le faisceau est finalement séparé en deux par un prisme de Wollaston, orienté à 45° par rapport à la lame de calcite. Les deux rayons obtenus sont polarisés suivant $\mathbf{x} + \mathbf{y}$ et $\mathbf{x} - \mathbf{y}$, et les intensités lumineuses mesurées par les deux photodiodes s'écrivent :

$$\begin{aligned} I_+ &= I_0(1 + \cos(\varphi + \psi)) \\ I_- &= I_0(1 - \cos(\varphi + \psi)) \end{aligned}$$

Avec une électronique de conditionnement adaptée, on peut alors mesurer le contraste entre les deux signaux issus des photodiodes :

$$C = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} = \cos(\varphi + \psi) \quad (5.3)$$

On s'affranchit ainsi des fluctuations d'intensité lumineuse du laser. Cette fonction s'inverse facilement pour obtenir le déphasage φ entre les deux faisceaux de mesure, et donc leur différence de chemin optique $\delta L = \lambda\varphi/2\pi$. Si de plus l'amplitude de variation de φ est faible, on peut ajuster ψ à l'aide du compensateur de Babinet pour avoir $C \sim 0$. La sensibilité et la linéarité sont alors maximales et l'équation 5.3 se réécrit :

$$C = \sin(\varphi) \simeq \varphi = \frac{2\pi}{\lambda}\delta L \quad (5.4)$$

La mesure de C donne donc immédiatement accès à la différence de position entre les deux miroirs.

En pratique, le signal disponible est une tension $v_c = v_d + v_0C$, où l'amplitude v_0 et le décalage v_d sont déterminés par les caractéristiques de l'électronique de conditionnement et la qualité des réglages optiques. La figure 5.4 reporte une mesure de v_c effectuée en variant ψ sur une période et en maintenant φ constant. Cette courbe s'approxime très bien à l'aide d'une sinusoïde, avec $v_d = 25mV$ et $v_0 = 6.5V$. Cette étape de calibration effectuée, on peut suivre les variations du contraste en inversant la relation précédente :

$$C = \frac{v_c - v_d}{v_0} \quad (5.5)$$

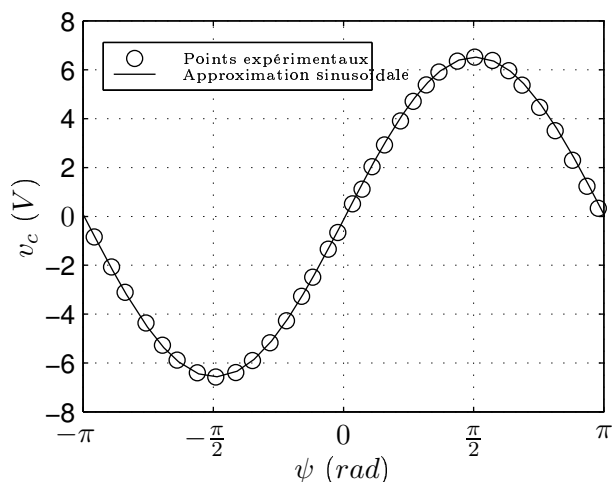


FIG. 5.4 – **Calibration du contraste.** Le signal disponible v_c est une fonction affine du contraste C , il varie donc sinusoidalement avec le déphasage. Cette figure montre l'excellente approximation obtenue par cette loi.

Si la précision de mesure de v_c est de l'ordre de quelques μV , on estime à l'aide de l'équation linéarisée 5.4 la résolution sur δL à $10^{-13} m$. Cet ordre de grandeur montre que l'on dispose ici d'un outil de mesure extrêmement puissant, qui devrait permettre de visualiser des déplacements dus aux fluctuations thermiques.

Réalisation expérimentale

La figure 5.5 présente une photographie de cet instrument de mesure. Nous avons réalisé un montage compact de l'interféromètre, qui permet une grande facilité d'emploi : une fois les nombreux réglages effectués (alignement et positionnement angulaire des différents éléments, focalisation des lentilles), le dispositif peut être déplacé d'une expérience à l'autre avec un minimum de modifications. La lumière est par exemple apportée par une fibre optique, il n'est donc pas nécessaire de réaligner le laser. De même, la position angulaire des différents éléments polarisants est fixée une fois pour toute, il n'est pas utile de l'optimiser à chaque nouvelle expérience. On remarquera l'utilisation d'un petit moteur pour contrôler à distance le réglage du compensateur de Babinet. On évite ainsi une intervention manuelle sur le montage pendant les mesures, afin de minimiser les perturbations.

Pour estimer le bruit de fond de cet instrument, on réalise les deux expériences suivantes : tout d'abord, on enlève la lame de calcite. Les deux polarisations effectuent strictement le même trajet optique, leur déphasage doit donc être nul. Le signal de sortie reflète alors le bruit de l'électronique de conditionnement. On envoie ensuite les deux faisceaux sur un unique miroir. La différence de chemin optique est alors constante et imposée par la lame de calcite (les fluctuations d'indice de l'air sont négligeables sur le trajet calcite-miroir), et le signal enregistré correspond à un bruit de phase du laser. La figure 5.6 reporte le résultat de ces deux mesures, obtenues à l'aide d'un analyseur de spectre dans la gamme $0 - 100 Hz$. Les performances sont proches des prévisions théoriques : le bruit de fond se situe aux alentours de 10^{-13} à $10^{-12} m/\sqrt{Hz}$.

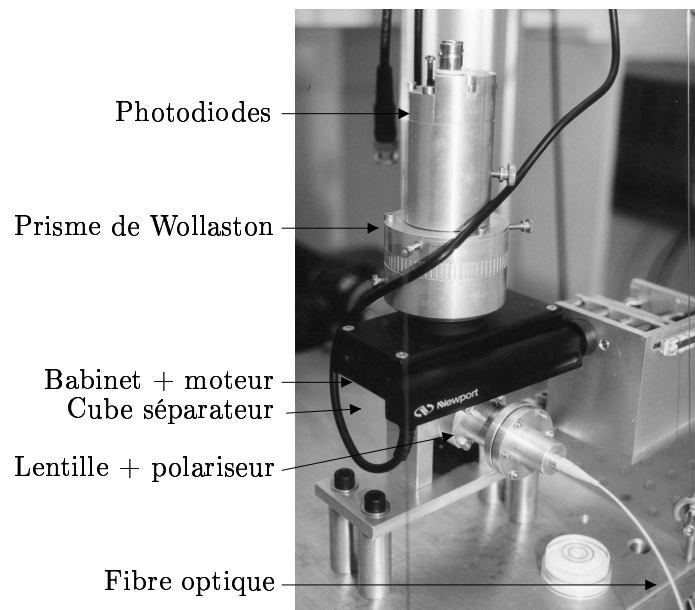


FIG. 5.5 – **Interféromètre différentiel.** Cette photographie du montage expérimental illustre la compacité du dispositif. Les différents composants optiques (masqués par la structure) sont indiqués par des flèches. Leur alignement et orientation sont ajustables via les nombreux points de réglages. Le compensateur de Babinet est motorisé pour un contrôle distant de sa position.

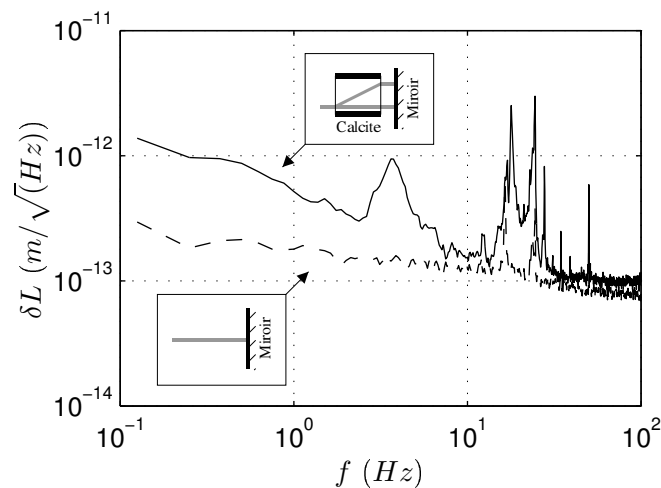


FIG. 5.6 – **Bruit de fond de l'interféromètre.** En l'absence de la lame de calcite (courbe du bas, - - -), les deux faisceaux effectuent exactement le même trajet optique. Le bruit de fond mesuré est essentiellement dû à l'électronique de conditionnement. Il est extrêmement faible sur notre gamme de mesure (0 à 100 Hz), et correspond à $\delta L \sim 10^{-13} \text{ m}/\sqrt{\text{Hz}}$. Avec la lame de calcite et un seul miroir (courbe du haut, —), la différence de chemin optique est fixe (de l'ordre du mm). Le bruit de fond enregistré est donc attribué au bruit de phase du laser. On observe une dégradation de performances pour les basses fréquences, sans dépasser toutefois $10^{-12} \text{ m}/\sqrt{\text{Hz}}$. Les différents pics visibles sur ces spectres correspondent à des vibrations mécaniques du montage.

Devant une telle précision, on est en droit de se demander si une approche classique est bien justifiée quand les déplacements mesurables sont très inférieurs à la taille d'un atome. Ce serait oublier que le faisceau a une extension latérale importante (de l'ordre de $10^{-4} m$), et que cette mesure représente donc la position moyenne d'une surface composée de quelques 10^{12} atomes. Une approche quantique ne se justifie donc absolument pas dans cette étude.

Nous disposons ainsi d'un outil de mesure puissant pour mesurer des déplacements faibles. Reste à réaliser un rhéomètre utilisant ce système de détection, dans l'optique de mesurer des fluctuations thermiques de déformation.

5.1.3 Rhéologie thermique

En pratique, on utilise rarement la configuration de la figure 5.2 pour faire des mesures rhéologiques : les effets de bords sont mal maîtrisés et la déformation est limitée par le déplacement maximal des surfaces. Une géométrie circulaire lui est préférée, par exemple celle présentée dans la figure 5.7. Dans ce dispositif de type Couette cylindrique, la déformation est liée à la rotation du cylindre central (rotor) par rapport au cylindre externe, elle n'est donc virtuellement pas bornée. Les effets de bords se limitent aux extrémités du rotor, et sont en général d'influence négligeable.

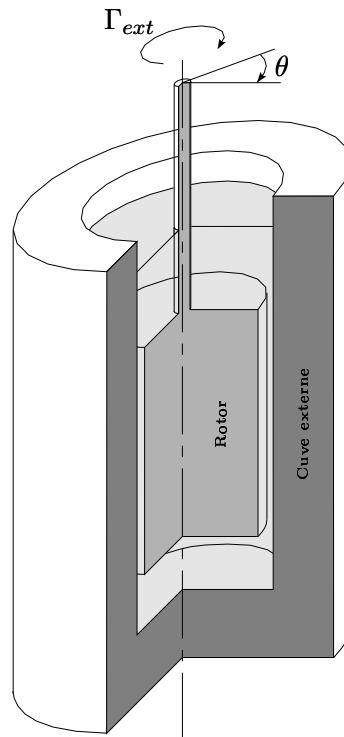


FIG. 5.7 – **Rhéomètre en géométrie cylindrique.** Le matériau étudié est confiné entre deux cylindres concentriques, la cuve externe et le rotor. Sous l'action d'un couple Γ_{ext} , la position angulaire θ du rotor change. Le rapport de ces deux quantités permet de mesurer le module viscoélastique du matériau.

Dans cette géométrie, le cisaillement du matériau est assuré par l'application d'un couple Γ_{ext} au rotor dont la position angulaire θ est proportionnelle à la déformation. Dans l'hypothèse où l'écartement des cylindres e est faible devant le rayon r du rotor, on peut utiliser une approximation plane pour les contraintes viscoélastiques. En utilisant directement l'équation 5.1, on obtient donc :

$$G = \frac{e}{2\pi r^3 h} \frac{\Gamma_{ext}}{\theta} = \frac{1}{V} \frac{\Gamma_{ext}}{\theta} \quad (5.6)$$

où h est la hauteur du rotor. Cette équation permet de remonter à la valeur du module viscoélastique à partir des mesures de Γ_{ext} et θ : à un facteur géométrique $V = 2\pi r^3 h/e$ près, G n'est que le rapport de ces deux quantités.

Détection des rotations

Afin d'utiliser notre dispositif de détection optique, nous devons transformer une rotation en une différence de chemin optique. Cette opération est effectuée astucieusement en interposant un cube en verre solidaire du rotor sur le trajet des deux faisceaux, comme indiqué sur la figure 5.8(a). On utilise alors un unique miroir pour renvoyer les rayons lumineux dans le dispositif d'analyse. La figure 5.8(b) reporte la dépendance en θ de la différence de chemin optique δL . On observe l'excellente linéarité de cette méthode dans la gamme angulaire accessible, de -15° à $+15^\circ$.

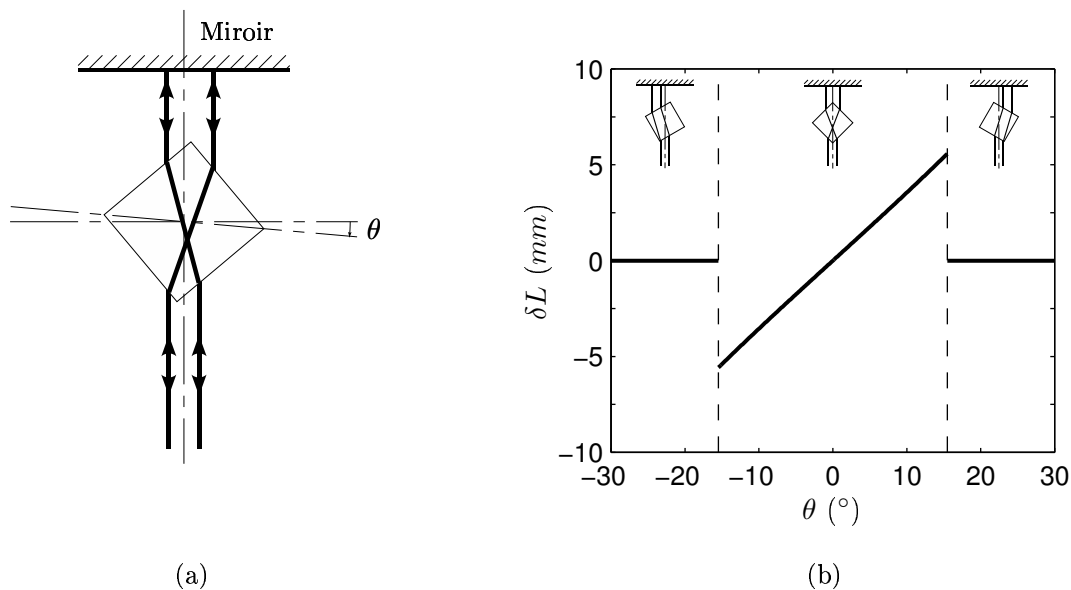


FIG. 5.8 – **Mesure d'une rotation.** (a) En plaçant un cube en verre sur le trajet des deux faisceaux de mesures, on modifie leur trajet optique. La différence de marche δL est fonction de l'angle formé entre le prisme et l'axe optique. (b) On reporte $\delta L(\theta)$, calculé à l'aide des relations d'optique géométrique pour un cube d'arête 15mm et d'indice $n = 1.5$. Le comportement de cette fonction est quasiment linéaire pour $|\theta| < 15^\circ$: on a alors $\delta L = L_0\theta$ avec $L_0 = 20 \text{ mm/rad}$.

La relation entre θ et δL s'écrit :

$$\delta L = L_0 \theta \quad (5.7)$$

avec $L_0 = 20 \text{ mm/rad}$ pour un cube d'indice $n = 1.5$ et d'arête 15 mm . Compte tenu des performances de l'interféromètre différentiel, la résolution angulaire de cette méthode mesure est de l'ordre de $10^{-11} \text{ rad}/\sqrt{\text{Hz}}$.

Cette technique de déflexion des faisceaux présente plusieurs avantages expérimentaux par rapport à un miroir mobile. Elle est tout d'abord assez tolérante sur le positionnement du cube, car dès que les rayons lumineux sont de part et d'autre d'une arête, la relation 5.7 est valable. La mesure est de plus totalement insensible à une translation du cube (selon les trois directions) ou à une rotation suivant l'axe optique. La dépendance de δL en la seconde rotation horizontale possible (perpendiculaire à l'axe des faisceaux) est quant à elle un effet du second ordre. Pour finir, les mouvements du rotor n'entraînent aucune déviation du faisceau au retour, l'alignement est ainsi toujours très bien respecté. δL traduit donc avec une excellente précision les variations de θ .

Fluctuations thermiques

Les fluctuations thermiques associées à une configuration circulaire sont cette fois des fluctuations de position angulaire en l'absence de couple extérieur. Pour filtrer le moins possible ces mouvements, le rotor doit être léger et sa fixation au montage très souple. Nous avons opté pour un positionnement à l'aide d'un fil très fin (voir figure 5.10), qui permet un centrage dans la cuve tout en appliquant un couple de rappel faible. Les dimensions sont ensuite choisies pour limiter le moment d'inertie J du rotor. Dans notre réalisation expérimentale, J est dominé par la contribution du prisme en verre solidaire du rotor, il est donc proche du minimum réalisable.

Écrivons maintenant une équation d'évolution pour la position angulaire θ du rotor. Les forces appliquées sont au nombre de trois : un couple extérieur Γ_{ext} , le couple de rappel du à la fixation du rotor $-\kappa\theta$, et le couple exercé par le matériau $-GV\theta$. On obtient donc :

$$-J\omega^2\theta = \Gamma_{ext} - \kappa\theta - GV\theta$$

soit pour la fonction réponse $\chi_{\theta\Gamma_{ext}}$:

$$\chi_{\theta\Gamma_{ext}} = \frac{\theta}{\Gamma_{ext}} = \frac{1}{\kappa + VG_1 - J\omega^2 + jVG_2} \quad (5.8)$$

Cette équation est celle d'un oscillateur harmonique amorti, dont la pulsation propre est $\omega'_0 = \sqrt{(\kappa + VG_1)/J}$. Notons que pour la pulsation à vide du rhéomètre, $\omega_0 = \sqrt{\kappa/J}$, on obtient la relation très simple :

$$\chi_{\theta\Gamma_{ext}}(\omega_0) = 1/GV \quad (5.9)$$

En appliquant le TFD à cette fonction réponse, on obtient une estimation de la densité spectrale de puissance des fluctuations thermiques de θ :

$$S_\theta^{\text{TFD}} = \frac{4k_B T}{\omega} \text{Im}(\chi_{\theta\Gamma_{ext}}) \quad (5.10)$$

Pour être observable, ce bruit angulaire doit être d'amplitude supérieure à la limite de détection de notre appareillage. Si on se place à ω_0 par exemple, on voit que S_θ^{TFD} est une fonction décroissante de V , on aura donc intérêt à choisir V aussi petit que possible pour satisfaire ce critère.

À ces fluctuations naturelles de la position angulaire du rotor viennent s'ajouter celle induites par l'environnement : les vibrations mécaniques du montage engendrent un couple aléatoire Γ_η , perturbant nos mesures. Celui-ci est donc la source de fluctuations de θ régies par la réponse à une perturbation extérieure $\chi_{\theta\Gamma_{ext}}$, c'est à dire :

$$S_\theta^\eta = |\chi_{\theta\Gamma_{ext}}|^2 S_{\Gamma_\eta} \quad (5.11)$$

Au total, S_θ est la somme de ces deux contributions :

$$S_\theta = S_\theta^{\text{TFD}} + S_\theta^\eta = \gamma S_\theta^{\text{TFD}}$$

où γ est le taux de bruit mécanique de cette mesure.

Calculons γ à l'aide des équations 5.10 et 5.11 :

$$\begin{aligned} \gamma &= 1 + |\chi_{\theta\Gamma_{ext}}|^2 S_{\Gamma_\eta} \frac{\omega}{4k_B T \text{Im}(\chi_{\theta\Gamma_{ext}})} \\ &= 1 + \frac{\omega}{4k_B T \text{Im}(\chi_{\theta\Gamma_{ext}}^{-1})} S_{\Gamma_\eta} \\ &= 1 + \frac{1}{V} \frac{\omega S_{\Gamma_\eta}}{4k_B T G_2} \end{aligned} \quad (5.12)$$

Cette dernière expression montre que la sensibilité aux vibrations mécaniques du montage décroît lorsque le facteur géométrique V augmente, on a donc intérêt à le choisir aussi grand que possible.

On obtient finalement des conditions antagonistes pour le choix de V : il doit être petit pour augmenter le signal disponible, mais grand pour minimiser l'influence de l'environnement. Notre géométrie est donc un compromis entre ces deux exigences. Les caractéristiques retenues sont :

$$\begin{aligned} r &= 6 \text{ mm} \\ h &= 30 \text{ mm} \\ e &= 1 \text{ mm} \end{aligned}$$

La dernière caractéristique ajustable de notre montage est le couple de rappel du système de fixation. Elle est fixée de façon à obtenir une fréquence propre à vide du rhéomètre autour de 7 Hz (le choix de cette valeur est justifié dans les paragraphes 5.1.4).

Couple électrostatique

Nous disposons d'une méthode de mesure de la position angulaire du rotor, il nous faut maintenant une technique pour lui appliquer un couple. Fixons les ordres de grandeurs des forces nécessaires pour orienter notre choix. L'amplitude de la rotation doit rester faible pour utiliser l'interféromètre dans sa partie linéaire, c'est à dire $\theta = \delta L/L_0 \ll \lambda/2\pi L_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ rad}$. D'après l'équation 5.9, la réponse $\chi_{\theta\Gamma_{ext}}$ est quant elle de l'ordre de $1/GV \sim 10^6 \text{ rad} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, en prenant $G \sim 0.1 \text{ Pa}$. On estime

donc l'ordre de grandeur du couple maximal à $\theta/\chi_{\theta\Gamma_{ext}} \sim 10^{-12} N.m$. Pour respecter la linéarité du système de mesure des rotations, les forces mises en jeu doivent donc être extrêmement faibles.

La technique de forçage que nous proposons fait appel à l'interaction électrostatique des armatures d'un condensateur chargé. Plaçons nous dans une situation simple d'un condensateur plan pour fixer les idées. Sous l'action d'une différence de potentiel v , celui-ci acquiert une charge $+q$ proportionnelle à v . Ces charges subissent l'action du champ électrique E présent entre les deux électrodes, il en résulte une pression électrostatique $p = \epsilon_0 E^2/2$ agissant sur les surfaces. Pour un champ $E = 10 V.m^{-1}$ et une surface de $10 mm^2$, la force attractive résultante vaut $10^{-14} N$, ce qui est un ordre de grandeur convenable pour notre expérience.

La figure 5.9 schématise la mise en oeuvre de cette technique pour l'application d'un couple sur le rhéomètre. Deux cylindres métalliques (notés A_1, A_2) solidaires du rotor sont placés en correspondance de deux autres (notés B_1, B_2), fixés sur la cuve externe. Chaque paire de cylindres ($A_1 - B_1$ et $A_2 - B_2$) forme un condensateur. L'application d'une tension $v = v_B - v_A$ à leurs bornes crée un champ électrostatique \mathbf{E}_i ($i = 1, 2$), il en résulte une force attractive \mathbf{F}_i . En respectant la symétrie suivant l'axe de rotation, la force totale est nulle, et on obtient uniquement un couple Γ_{ext} agissant sur le rotor. Celui-ci tend à aligner tous les cylindres dans un même plan.

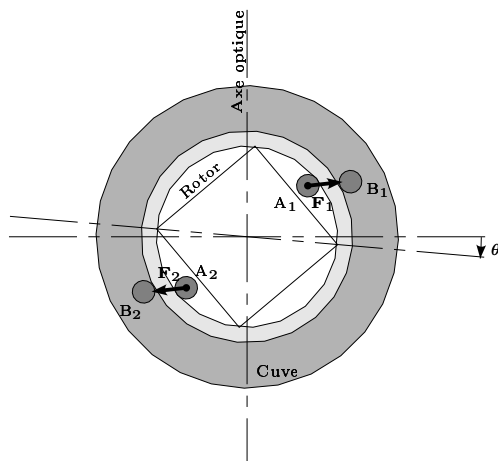


FIG. 5.9 – **Application d'un couple électrostatique.** Ce schéma présente une vue de dessus du rhéomètre. Deux cylindres conducteurs, A_1 et A_2 , sont fixés au rotor, à proximité de 2 autres, B_1 et B_2 , solidaires de la cuve. En appliquant une tension $v = v_B - v_A$ entre les cylindres mobiles A et fixes B, on obtient un couple de faible amplitude agissant sur le rotor.

La valeur exacte du couple électrostatique Γ_{ext} est une fonction compliquée de la géométrie, de la position angulaire exacte du rotor, etc. Il est donc assez peu probable qu'un calcul permette de remonter à la valeur du forçage. On connaît par contre la dépendance en v (tension d'excitation) de Γ_{ext} , qui est toujours quadratique. Pour simplifier les mesures, une première astuce consiste à ajouter un décalage important sur l'excitation : si $v = v_D + \delta v$ avec $\delta v \ll v_D$, alors nous pourrions linéariser les équations en δv . Le terme en v_D^2 correspond à un couple constant qui ne fera que

déplacer la position d'équilibre du rotor. Finalement, le couple s'écrit sous la forme :

$$\Gamma_{ext} \propto \delta v \quad (5.13)$$

Calibration inertielle

Nous cherchons à mesurer la fonction réponse $\chi_{\theta\Gamma_{ext}}$, il nous faut donc une mesure simultanée de la position angulaire du rotor θ et du couple appliqué Γ_{ext} . θ est obtenu à l'aide du signal de sortie de l'interféromètre différentiel : pour les faibles déplacements, $v_c \propto \theta$. Γ_{ext} est quant à lui linéaire en la tension d'excitation δv (équation 5.13). $\chi_{\theta\Gamma_{ext}}$ est donc simplement proportionnelle à la fonction de transfert $v_c/\delta v$:

$$\chi_{\theta\Gamma_{ext}} = \frac{\theta}{\Gamma_{ext}} \propto \frac{v_c}{\delta v} \quad (5.14)$$

Pour estimer la constante de proportionnalité de cette dernière formule, nous utilisons maintenant la dépendance en fréquence particulière de $\chi_{\theta\Gamma_{ext}}$ (équation 5.8) :

$$\operatorname{Re}\left(\frac{1}{\chi_{\theta\Gamma_{ext}}}\right) = \kappa + VG_1 - J\omega^2 \quad (5.15)$$

Dans l'hypothèse raisonnable que G_1 est une fonction faiblement dépendante de la fréquence, on obtient donc l'équation d'une parabole en ω , donc le coefficient du terme quadratique est le moment d'inertie J du rotor. Connaissant parfaitement la géométrie de cet élément mécanique, on peut calculer J avec une grande précision. Il ne reste donc plus qu'à faire une approximation quadratique de $\operatorname{Re}(\delta v/v_c)$ pour connaître le coefficient de proportionnalité de l'équation 5.14, et donc la valeur calibrée de $\chi_{\theta\Gamma_{ext}}$.

Réalisation expérimentale

Résumons en quelques lignes notre approche rhéologique du théorème fluctuation dissipation. Le matériau étudié est injecté dans un rhéomètre de type couette cylindrique. On effectue alors deux types de mesures :

Fluctuations : la position angulaire du rotor est mesurée à l'aide d'un interféromètre différentiel : un prisme solidaire du rotor transforme une rotation en une différence de chemin optique entre les deux faisceaux de mesures. La précision de cet outil est de l'ordre de $10^{-11} \text{ rad}/\sqrt{Hz}$ à basse fréquence. On accède ainsi aux spectres des fluctuations de θ .

Réponse : En utilisant l'attraction des armatures d'un condensateur chargé, on produit un couple de très faible amplitude agissant sur le rotor, de l'ordre de 10^{-12} N.m . Moyennant quelques précautions adéquates, la fonction de transfert entre la tension d'excitation et le signal de sortie de l'interféromètre est directement proportionnelle à la réponse du rotor à un couple externe, $\chi_{\theta\Gamma_{ext}}$. A haute fréquence, cette fonction est dominée par le terme inertiel qui est connu. On obtient ainsi une calibration absolue de la réponse.

Une fois ces deux mesures effectuées, on peut alors tester la validité du TFD pour le matériau choisi : on possède une détermination indépendante de la réponse et des fluctuations thermiques. Avant de présenter quelques résultats obtenus par cette technique, nous décrivons dans les paragraphes suivants l'environnement de la mesure. L'isolation des vibrations ambiantes est en effet déterminante pour une mesure qui prétend résoudre des déplacements de l'ordre du picomètre.

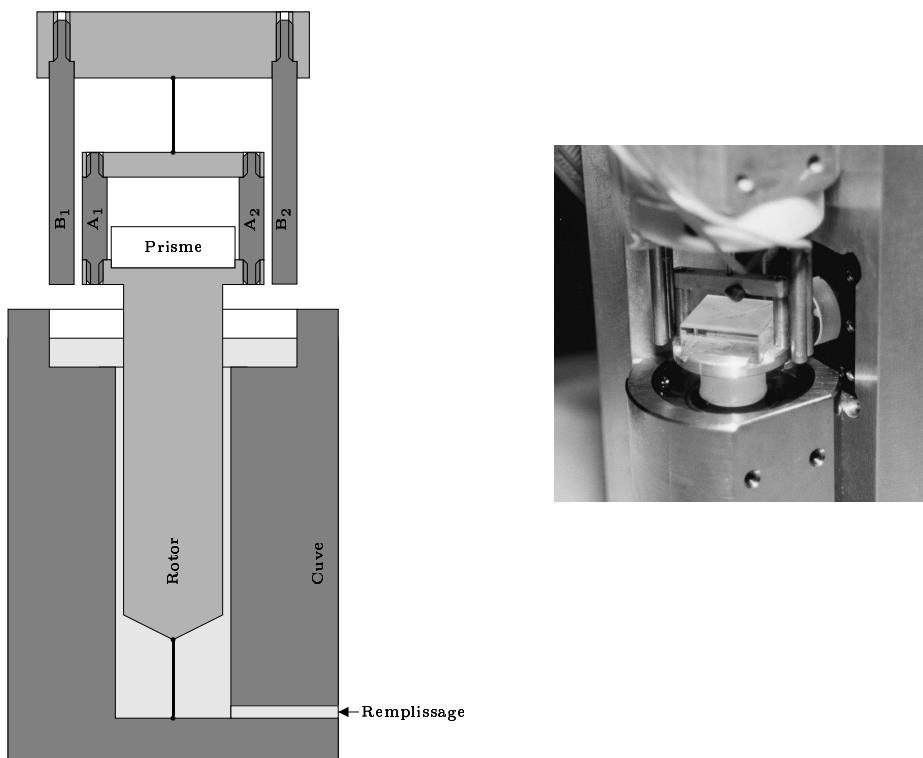


FIG. 5.10 – **Réalisation du rhéomètre.** Ce schéma résume les deux techniques clés de notre montage expérimental. Un prisme en verre permet de mesurer la position angulaire du rotor. Les condensateurs $A_1 - B_1$ et $A_2 - B_2$ servent à appliquer un couple électrostatique. A droite, une photographie de la réalisation expérimentale.

5.1.4 Environnement

Afin de réduire l'incidence de l'environnement sur nos mesures, une grande attention doit être portée à l'isolation des vibrations externes. Celles-ci ont principalement deux formes : acoustiques, transmises par les ondes sonores, et mécaniques, transmise par le support de l'expérience.

Les vibrations acoustiques sont d'influence faible dans notre gamme de fréquences. De plus, l'expérience est réalisée dans une pièce fermée, isolée avec de la laine de verre des salles avoisinantes. Aucun appareil bruyant n'est placé dans cette pièce (pas de ventilateur notamment). Pour finir, le rhéomètre est placé dans une boîte en plexiglas étanche, qui joue un triple rôle : isolation acoustique, thermique et contrôle de l'atmosphère en contact avec le matériau étudié. Ces conditions sont peu propices à une perturbation du montage par une onde sonore.

Les vibrations mécaniques sont en fait la principale source d'ennui. Pour les limiter au maximum, on dispose d'un triple étage d'isolation (voir figure 5.11). Le premier assure le découplage des vibrations du bâtiment : un trou a été creusé en dessous des fondations de l'immeuble, puis rempli de sable sur lequel repose une petite dalle en ciment. Le second étage est composé d'une table posée sur des amortisseurs pneumatiques. Ce système d'isolation classique dans les montages optiques assure un filtrage

des vibrations supérieures à 1 Hz verticalement, et 2 Hz horizontalement. Ces fréquences de résonances de la table sont malheureusement assez ennuyeuses pour nos mesures, que l'on cherche à pousser à basse fréquence.

Nous sommes ainsi en train de développer un troisième étage d'isolation. Il consiste actuellement en un pendule résonnant à plus basse fréquence encore, sur lequel est placé l'expérience. Avec une longueur disponible de 1.5 m , on obtient théoriquement un filtrage dès 0.6 Hz . Ce système est encore en cours d'optimisation : si les pics à 1 et 2 Hz dus à la table sont atténués, on observe une dégradation des performances au dessus de 15 Hz . Les résonances mécaniques de la suspension sont à la source de ce problème, et nous cherchons à les repousser à plus haute fréquence. D'autres systèmes d'isolation sont également envisagés, mais nous ne détaillerons pas plus cette étude technologique balbutiante.

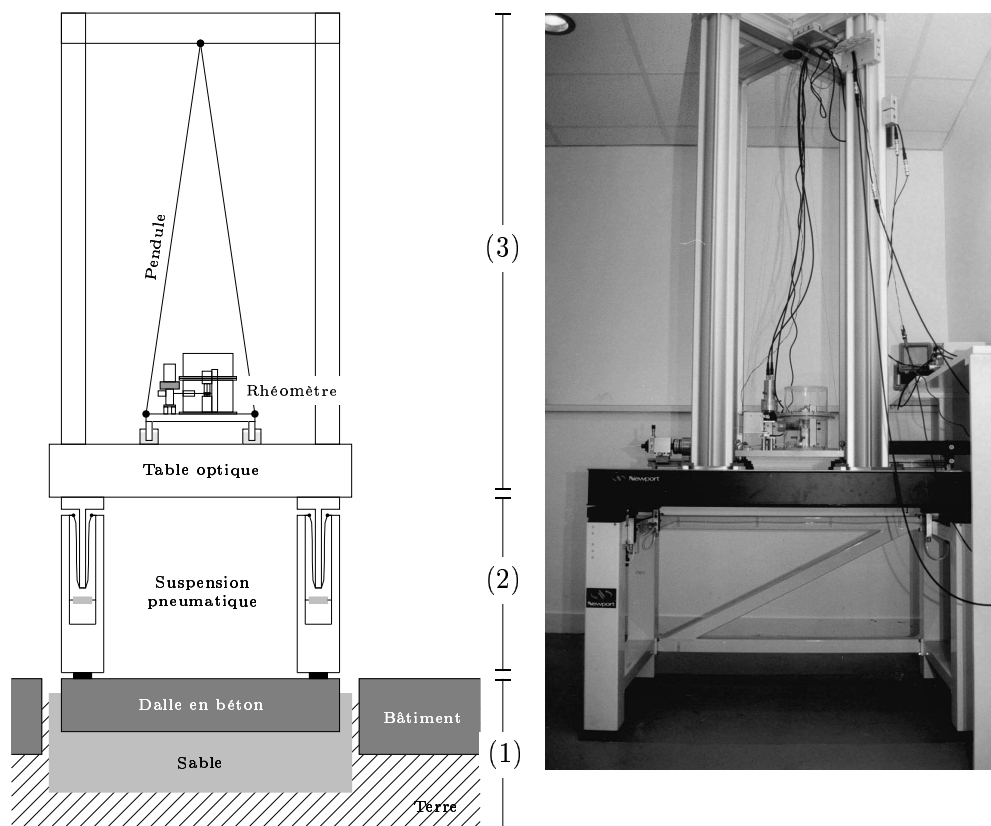


FIG. 5.11 – **Isolation des vibrations.** L'isolation des vibrations mécaniques est assurée par un triple système d'amortissement. (1) Au sol, une dalle en béton découplée des fondations du bâtiment. (2) Une table optique posée sur des amortisseurs pneumatiques. (3) Un pendule amorti pour parfaire l'isolation horizontale.

Couple de l'environnement

Ainsi que nous l'avons mentionné, l'influence de l'environnement sur nos mesures peut être modélisé par un couple aléatoire Γ_η , source de fluctuations de position angulaire du rotor (équation 5.11). En l'absence de dissipation dans le système, c'est même

l'unique source de fluctuations de θ : on a alors $S_\theta^{\text{TFD}} = 0$. Si on mesure par exemple S_θ pour le rhéomètre à vide (dissipation minimale), on obtient une bonne estimation du bruit du à l'environnement.

En pratique, cette détermination de S_{Γ_η} doit être réalisée à chaque nouvelle expérience : contrairement à un bruit électronique, ces vibrations aléatoires ne sont pas reproductibles d'un jour sur l'autre, et même d'une heure sur l'autre : activité humaine (travaux, métro, circulation routière), conditions météorologiques (vent) ou encore activité sismique sont des sources fortement aléatoires sur ces échelles de temps. En réalité, pour une précision maximale, cette estimation du bruit de fond devrait même être poursuivie en continue pendant toute la durée des mesures, à l'aide d'un second interféromètre ! Pour palier à ce problème, les expériences critiques sont réalisées pendant des périodes calmes (week-end, nuit).

L'estimation de S_{Γ_η} est réalisée en deux étapes : mesure de la réponse à vide, puis des fluctuations θ . A l'aide de l'équation 5.11, on détermine alors le couple équivalent de l'environnement. La figure 5.12 reporte de résultat d'une telle mesure. On y distingue la résonance horizontale de la table de travail autour de 2 Hz , ou celles à plus haute fréquence dues au mauvais comportement mécanique de la suspension pendulaire. La plage la plus calme se situe entre 5 et 15 Hz , c'est donc là que nous cherchons à travailler.

Cette contrainte se traduit dans le choix du système de fixation du rotor de notre montage : l'élasticité de cette liaison détermine la fréquence de résonance du rhéomètre, où la sensibilité à la dissipation (et donc au TFD) est maximale. On ajuste ainsi les caractéristiques mécaniques des fils de positionnement du rotor pour avoir une résonance autour de 7 Hz .

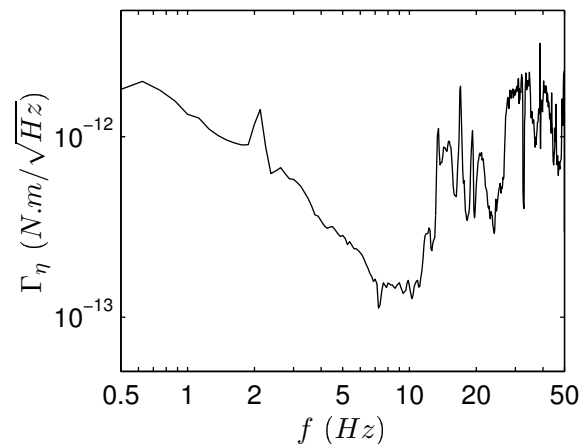


FIG. 5.12 – **Couple équivalent de l'environnement.** On distingue deux zones dans ce tracé du couple du bruit de fond Γ_η en fonction de f . A basse fréquence, les vibrations de l'environnement sont amorties par le système pendulaire (décroissance en f^{-1}), même si on distingue la résonance horizontale de l'amortissement pneumatique. A haute fréquence, la dégradation des performances est attribuée au mauvais comportement mécanique de la suspension pendulaire. Notre plage de travail est fixée entre ces deux zones, entre 5 et 15 Hz .

5.2 Validation du montage expérimental

Dans un premier temps, nous nous proposons de valider notre dispositif expérimental en le testant sur un matériau bien caractérisé. Sa viscosité est choisie pour correspondre à celle d'une préparation de Laponite âgée de quelques heures, soit de l'ordre de $\eta = 1 Pa.s$. Nous présentons tout d'abord l'étude de la réponse du matériau dans notre rhéomètre, avant de mesurer son rapport fluctuation dissipation.

5.2.1 Viscosité d'une huile de silicone

Nous utilisons une huile silicone Rhodorsil 47 V 2000, de densité proche de 1, et de viscosité $\eta = 2 Pa.s$ à température ambiante. A basse fréquence, son module viscoélastique essentiellement imaginaire et dépend linéairement de la fréquence :

$$G = j\eta\omega$$

En reportant cette expression dans l'équation 5.8, on obtient immédiatement :

$$\frac{1}{\chi_{\theta\Gamma_{ext}}} = \kappa - J\omega^2 + jV\eta\omega \quad (5.16)$$

La partie imaginaire de l'inverse de la réponse est donc une fonction linéaire de la fréquence, dont la pente donne accès à la viscosité. La partie réelle ne donne aucune information sur le fluide, elle dépend uniquement des caractéristiques du rhéomètre.

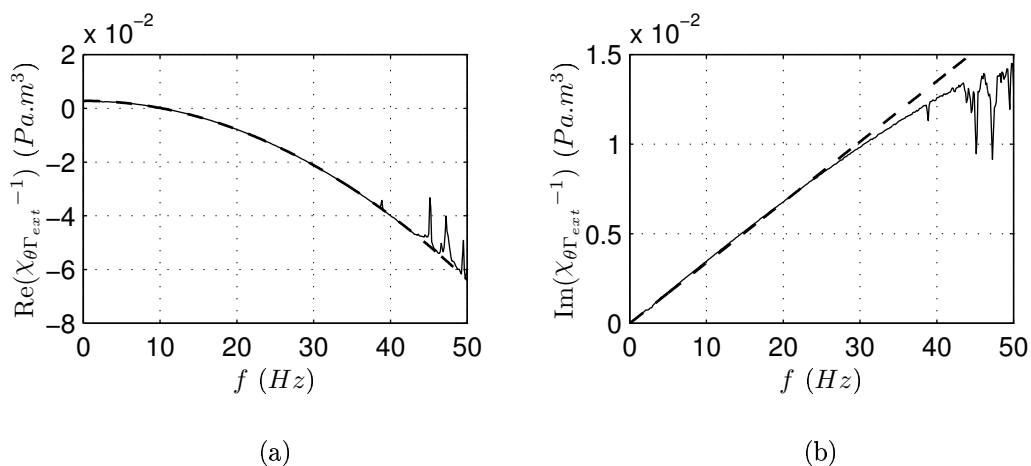


FIG. 5.13 – **Réponse d'une huile visqueuse.** On reporte en fonction de la fréquence l'inverse de la fonction réponse (—) et son approximation par l'équation 5.16 (- -). (a) Partie réelle : l'approximation quadratique est de très bonne qualité, elle permet la calibration inertielle de la réponse. (b) Partie imaginaire : la croissance linéaire à basse fréquence est caractéristique d'un fluide visqueux, et permet de mesurer $\eta = 2.2 Pa.s \pm 10\%$. La déviation à haute fréquence traduit le comportement viscoélastique de l'huile de silicone [73].

La figure 5.13 reporte la mesure de $\chi_{\theta\Gamma_{ext}}^{-1}$ en fonction de la fréquence. Les courbes ont déjà été calibrées avec la méthode inertielle présentée dans la partie précédente. Pour la partie réelle, on observe l'excellente qualité de l'approximation quadratique en f . La partie imaginaire est quant à elle très bien décrite par une croissance linéaire dans la partie basse fréquence, pour $f < 25 Hz$. Au delà, l'approximation linéaire cesse d'être valable, car le comportement viscoélastique de l'huile de silicone devient perceptible [73]. De plus, la mesure se fait alors dans la limite de la précision de notre méthode de mesure, avec un bruit de fond comparable à l'excitation.

Ces mesures sont donc qualitativement en très bon accord avec l'équation 5.16. Sur le plan quantitatif, on peut déduire de la pente de la partie imaginaire la viscosité du fluide. On obtient $\eta = 2.2 Pa.s$, ce qui est assez proche de la valeur réelle. La source d'erreur principale dans cette détermination est en fait le facteur géométrique V : l'alignement du rotor dans la cuve est réalisé au mieux à $0.1 mm$ près, ce qui fait une marge d'erreur de 10% sur l'épaisseur du fluide cisailée, et donc sur V ... Un montage mieux ajusté permettrait donc d'augmenter significativement la précision de cette méthode de mesure.

Notons néanmoins que la méconnaissance du facteur géométrique V ne réduit en rien notre précision de mesure du TFD. En effet, la mesure nous donne directement accès à la fonction réponse $\chi_{\theta\Gamma_{ext}}$, donc la comparaison avec S_θ par la formule 5.10 ne fait intervenir aucun facteur géométrique supplémentaire. Celui-ci n'est nécessaire que pour estimer la valeur calibrée du module viscoélastique G .

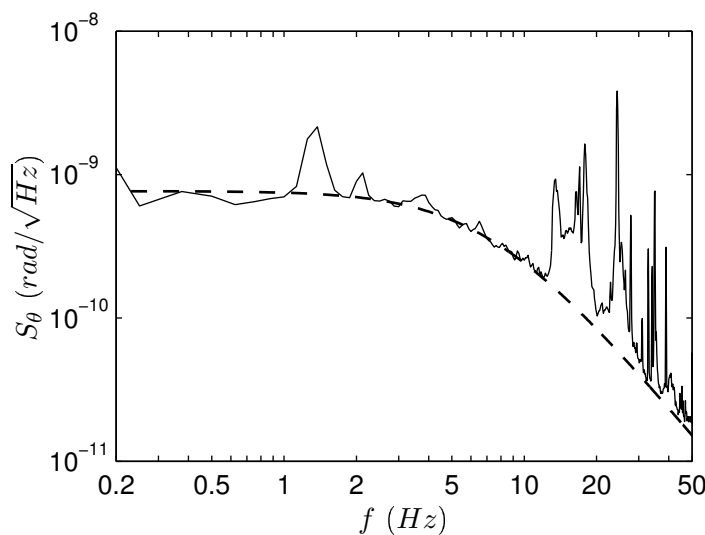


FIG. 5.14 – **Bruit thermique d'une huile visqueuse.** La mesure des fluctuations naturelles de θ (—) est en bon accord avec la prédiction du TFD (- -) entre 5 et 15 Hz. En dehors de cette plage de fréquences, le bruit de fond due aux vibrations de l'environnement domine la mesure.

5.2.2 TFD et rhéologie

Étudions maintenant le résultat d'une mesure de fluctuations de position angulaire du rotor, en l'absence de forçage électrostatique. La figure 5.14 compare la prédiction du théorème fluctuation dissipation, en trait pointillé, avec la mesure, en ligne continue. Lorsque les vibrations dues à l'environnements sont assez faibles, on obtient un très bon accord : entre 5 et 15 Hz , les deux courbes coïncident. À plus basse fréquence, on observe les résonances de la suspension pneumatique, et à plus haute fréquence, celle de la suspension pendulaire.

Ces mesures montrent que nous disposons d'un système de mesure très performant dans l'absolu, mais limité par le bruit de l'environnement. Des améliorations doivent donc être réalisées dans le domaine de l'isolation des vibrations, notamment à basse fréquence où nous souhaitons faire nos mesures. Des études dans cette direction sont en cours.

5.3 Rhéologie de la Laponite : résultats préliminaires

Après avoir vérifié le bon fonctionnement de notre appareillage, nous nous penchons à nouveau dans cette dernière partie sur le rapport fluctuation dissipation de la Laponite. Nous présentons quelques résultats préliminaires obtenus sur la réponse et les fluctuations rhéologiques.

5.3.1 Vieillessement du module viscoélastique

Notre premier essai a été réalisé avec une préparation de concentration 2.5%, pour se placer dans des conditions similaires à la mesure des propriétés électriques. Malheureusement, le matériau ainsi obtenu est trop fluide dans les instants initiaux pour notre montage : la réponse $\chi_{\theta\Gamma_{ext}}$ se distingue difficilement de la réponse à vide du rhéomètre, et l'incertitude dans la mesure de G proscrit toute analyse sérieuse. De plus, nous avons noté lors de cette expérience l'apparition d'un nouveau problème : en cherchant à augmenter le forçage pour améliorer le rapport signal bruit, on obtient au contraire un système très instable et une réponse très bruitée.

L'explication de ce phénomène se trouve dans la composition de l'atmosphère autour du rhéomètre. Lors des essais avec l'huile de silicone, il s'agissait d'une atmosphère d'azote très sèche, permettant l'application de champs électrostatiques intenses. Des tensions de quelques centaines de volts ont ainsi pu être employés sans aucun soucis. Au contraire, lors de l'étude de la Laponite, l'atmosphère se trouve saturée en humidité, et ces fortes différences de potentiel peuvent déclencher une ionisation du gaz, donc une conduction et une force très différente de celle escomptée !

Pour remédier à ce problème, nous utilisons l'astuce suivante : une fine couche d'huile peu visqueuse peut être déposée sur la surface libre de la solution de Laponite, empêchant son contact avec l'atmosphère et son évaporation. On peut ainsi utiliser un gaz sec autour du rhéomètre, et minimiser ce risque "d'étincelles".

C'est dans ces conditions qu'a été réalisée une expérience sur une préparation moins fluide, obtenue avec une fraction massique de 3% de Laponite. Le module viscoélastique

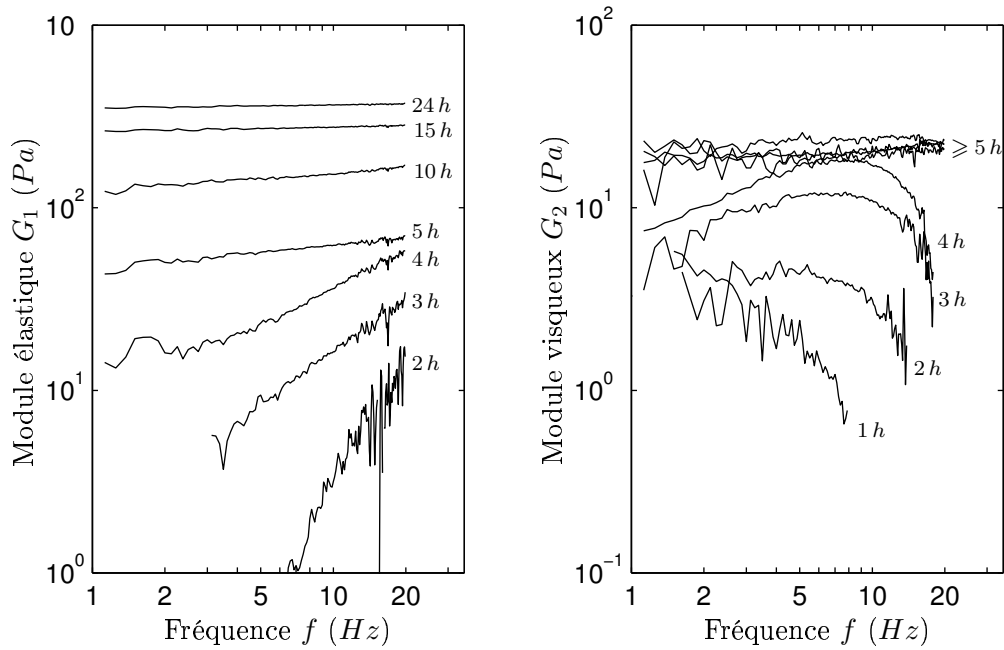


FIG. 5.15 – **Vieillessement du module viscoélastique de la Laponite.** La dépendance fréquentielle de G est reportée pour différents temps de vieillissement : de bas en haut $t = 1 h$ (G_1 indétectable), $2 h$, $3 h$, $4 h$, $5 h$, $10 h$, $15 h$ et $24 h$. Les courbes ont été tronquées à leur partie la moins bruitée. Initialement dissipatif ($G_2 \gg G_1$), le système évolue lentement vers un état solide ($G_1 \gg G_2$) au cours de la vitrification d'une préparation à 3%.

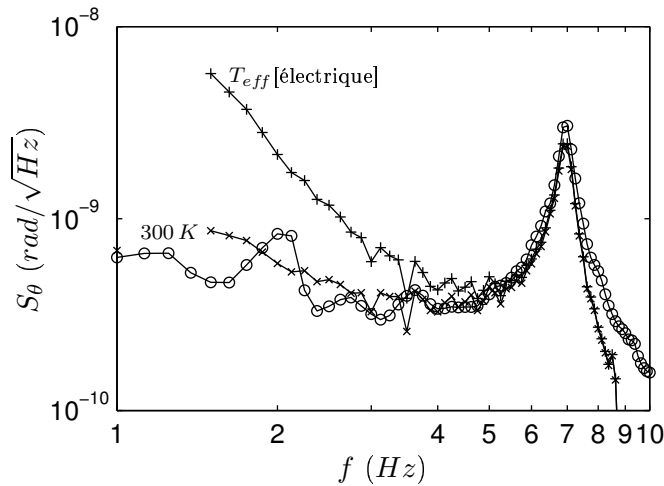


FIG. 5.16 – **Bruit thermique initial de la Laponite.** La mesure des fluctuations naturelles de θ (-o-) est en bon accord avec la prédiction du TFD (-x-) en dessous de $10 Hz$. Au delà, l'influence du bruit de fond ou des vibrations de l'environnement devient prédominante. Ces mesures correspondent à une moyenne sur la première heure de l'expérience. En comparaison, la prédiction obtenue à l'aide de la température effective mesurée par la méthode électrique (-+-) est très mauvaise à basse fréquence.

du matériau est cette fois mesurable dès les instants initiaux sans modification du système expérimental. La figure 5.15 reporte le résultat de cette mesure de vieillissement, déjà observé dans des expériences de rhéologie standard [12]. On observe au cours du temps une augmentation de G , sur sa partie réelle et imaginaire. Initialement dissipatif ($G_2 \gg G_1$), le système devient de plus en plus solide en vieillissant, avec $G_1 \gg G_2$. Ce phénomène est la signature rhéologique du processus de vitrification.

5.3.2 Fluctuations de déformation

Au cours de la même expérience, nous mesurons alternativement la réponse du système, $\chi_{\theta\Gamma_{ext}}$, puis les fluctuations de déformation du matériau en l'absence d'excitation électrostatique, via S_θ . Nous reportons sur la figure 5.16 la densité spectrale d'énergie moyenne ainsi obtenue au cours de la première heure de mesure. Elle reproduit la réponse du système, avec un maximum à la fréquence de résonance du rhéomètre.

La comparaison avec la prédiction du théorème fluctuation dissipation, calculé pour $T = 300 K$ avec les données de la figure 5.15 et l'équation 5.10, est assez bonne. Au contraire, en utilisant la température effective mesurée après une heure de vieillissement par la méthode électrique, on surestime beaucoup les fluctuations de θ . Nous en concluons que s'il existe une violation du TFD dans cette mesure rhéologique, elle est d'amplitude bien moindre que celle observée dans la mesure électrique.

5.3.3 Perspectives

Ce résultat préliminaire est bien entendu à prendre avec précaution, puisqu'il s'agit d'une expérience unique et somme toute assez bruitée. De plus, elle n'est pas effectuée strictement sur le même matériau que la mesure électrique, puisqu'avec une concentration de 2.5%, l'échantillon est trop fluide pour notre rhéomètre. De nouvelles mesures sont donc nécessaires avant d'affirmer le désaccord des deux déterminations de T_{eff} . Pourtant, ce résultat est a priori assez troublant et soulève de nombreuses questions sur la validité de l'approche TFD élargit dans la Laponite : comportement exotique ou transposable à d'autres systèmes ? Une seule ou plusieurs températures effectives ? Autant les mesures du vieillissement des fonctions de structures réalisées en diffusion de la lumière [48] et l'observation d'une violation du TFD par ses propriétés électriques vont dans le sens des théories de champ moyen des verres de spins, autant ce dernier résultat semble en contradiction avec ces scénarios.

La réponse à ces interrogations passe une fois encore par de nouvelles expériences. Dans un avenir proche, l'étude électrique d'une solution plus concentrée est programmée, afin de comparer des résultats sur un produit unique. Mais de nombreux progrès sont également attendus dans la mesure rhéologique : meilleure isolation des vibrations de l'environnement, optimisation de la géométrie pour tester des matériaux plus fluides, réalisation d'un capteur optique complexe (au sens mathématique, pour un accès à φ et non à $\sin(\varphi)$) pour une plus grande résolution, etc.

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse présente quelques expériences nouvelles sur le vieillissement de matériaux vitreux. Le but est d'effectuer d'une comparaison directe des résultats avec ceux obtenus dans les verres de spins, tant au niveau expérimental qu'au niveau théorique. L'étude porte sur deux systèmes assez différents, un verre polymérique et un verre colloïdal.

Le PMMA présente une transition vitreuse classique autour de 110°C , et le phénomène de vieillissement est perceptible sur des temps raisonnables jusqu'à 60°C . En appliquant une histoire thermique plus ou moins complexe à l'échantillon, nous avons mis en évidence un effet rajeunissement-mémoire sur la mesure de la constante diélectrique. Cette étude, inspirée de résultats expérimentaux sur les verres de spins, souligne le comportement suivant : après un vieillissement dans la phase vitreuse, le système peut être rajeuni par un refroidissement qui semble effacer partiellement l'influence du temps passé à haute température. Pourtant, un réchauffement ultérieur permet de retrouver l'état de vieillissement initial, c'est l'effet mémoire. La description de ce phénomène en terme de paysage d'énergie hiérarchique offre un cadre d'interprétation satisfaisant. Cette étude, par analogie avec d'autres systèmes, suggère un caractère assez universel de ce comportement dans les verres.

Nous avons ensuite cherché à mesurer la température effective de ce matériau, à l'aide d'une étude du rapport fluctuation dissipation de ses propriétés électriques. Les nombreux obstacles expérimentaux qui sont apparus ne permettent pas de replacer les résultats dans le cadre des théories de champ moyen des systèmes vitreux : l'incertitude de mesure est trop importante pour discriminer la validité de cette approche. Un ensemble de solutions techniques a été proposé pour améliorer cette mesure, et des travaux actuels sont poursuivis dans cette direction.

Pour faciliter notre travail expérimental, nous avons ensuite choisi d'étudier une verre colloïdal : la Laponite. La simplicité de sa manipulation et l'amplitude des interactions microscopiques laissaient présager d'une détermination plus aisée de la température effective. En effet, une étude de son comportement électrique a permis de mettre en évidence une violation importante du théorème fluctuation dissipation dans le domaine des basses fréquences pour des systèmes jeunes. L'amplitude inattendue de cette violation peut être rapprochée d'observations similaires dans des simulations numériques de croissance de domaines. Pourtant, on ne peut écarter l'idée qu'il s'agissent uniquement d'un comportement exotique des propriétés électriques de la Laponite.

La dernière étude présentée se penche sur cette question en proposant une seconde détermination indépendante de la température effective, à l'aide des propriétés rhéologiques de ce matériau. Basée sur un rhéomètre original permettant de mesurer les fluctuations thermiques de déformation d'un matériau, elle n'en est qu'au stade préli-

minaire. Pourtant, les premiers résultats semblent en contradiction avec ceux obtenus par les mesures électriques : la violation du théorème fluctuation dissipation est, si elle existe, d'amplitude bien moindre.

Ces résultats contradictoires posent nombre de questions sur une approche théorique en terme de théorème fluctuation dissipation élargi : la Laponite est-elle un verre exotique ou son comportement est-il transposable à d'autres systèmes ? La température effective d'un système est-elle unique ou dépend-elle des propriétés mesurées ? Si plusieurs température coexistent, quelles sont leurs relations ? De telles températures prolongent-elles le concept thermodynamique ?

Ces quelques questions, auxquelles s'ajoutent les nombreuses autres posées tout au long de ce document, montrent que des progrès considérables restent à faire dans la compréhension et la caractérisation des verres. Loin d'être un aboutissement, ce travail ne constitue à notre avis qu'une introduction à toute une recherche expérimentale passionnante sur l'étude du rapport fluctuation dissipation. De nombreuses pistes sont envisagées pour un futur proche, avec l'extension de l'étude à d'autres matériaux et d'autres techniques de mesures. Les quelques possibilités évoquées dans cette thèse ne constituent qu'un petit aperçu des vastes territoires à explorer. . .

Annexe A

Expression du TFD dans l'espace de Fourier

Dans cette annexe, nous établissons le lien entre les expressions temporelle (éq. 1.6) et fréquentielle (éq. 1.8) du théorème fluctuation dissipation.

On considère un système à l'équilibre, et on part de l'expression du théorème de Wiener-Khinchin [31] liant la densité spectrale d'énergie $S_O(f)$ du signal $O(t)$ et sa fonction d'autocorrélation $\mathcal{C}(\tau)$:

$$S_O(f) = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{C}(\tau) e^{j\omega\tau} d\tau$$

Le facteur 2 de cette équation s'explique par le choix de ne considérer que des fréquences positives : on doit additionner la densité d'énergie des modes f et $-f$. On transforme maintenant cette équation, en utilisant notamment que $\mathcal{C}(\tau)$ est une fonction réelle paire :

$$\begin{aligned} S_O(f) &= -\frac{2}{j\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} \partial_\tau \mathcal{C}(\tau) e^{j\omega\tau} d\tau \\ &= \frac{2j}{\omega} \left[\int_{-\infty}^0 \partial_\tau \mathcal{C}(\tau) e^{j\omega\tau} d\tau + \int_0^{+\infty} \partial_\tau \mathcal{C}(\tau) e^{j\omega\tau} d\tau \right] \\ &= \frac{2j}{\omega} \left[- \left(\int_{-\infty}^0 \partial_\tau \mathcal{C}(-\tau) e^{-j\omega\tau} d\tau \right)^* + \int_0^{+\infty} \partial_\tau \mathcal{C}(\tau) e^{j\omega\tau} d\tau \right] \\ &= \frac{2j}{\omega} \left[- \left(\int_0^{+\infty} \partial_\tau \mathcal{C}(\tau) e^{j\omega\tau} d\tau \right)^* + \int_0^{+\infty} \partial_\tau \mathcal{C}(\tau) e^{j\omega\tau} d\tau \right] \\ &= \frac{2j}{\omega} 2j \operatorname{Im} \left(\int_0^{+\infty} \partial_\tau \mathcal{C}(\tau) e^{j\omega\tau} d\tau \right) \\ &= -\frac{4}{\omega} \operatorname{Im} \left(\int_0^{+\infty} \partial_\tau \mathcal{C}(\tau) e^{j\omega\tau} d\tau \right) \end{aligned}$$

Soit en introduisant la valeur de $\partial_\tau \mathcal{C}(\tau)$ donné par le théorème fluctuation dissipation

dans le domaine temporel (éq. 1.6)

$$\begin{aligned} S_O(f) &= \frac{4}{\omega} \operatorname{Im} \left(\int_0^{+\infty} k_B T \chi(\tau) e^{j\omega\tau} d\tau \right) \\ &= \frac{4k_B T}{\omega} \operatorname{Im} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \chi(\tau) e^{j\omega\tau} d\tau \right) \\ &= \frac{4k_B T}{\omega} \operatorname{Im} (\tilde{\chi}(f)) \end{aligned}$$

Cette dernière équation est précisément l'expression fréquentielle du TFD de l'équation 1.8.

Annexe B

Techniques classiques de réduction du bruit en électronique

On s'intéresse dans cette annexe à deux techniques classiques de réduction du bruit en électronique : le signal à mesurer entre dans deux amplificateurs de même caractéristiques mis en parallèle. On effectue ensuite la somme ou la corrélation croisée des deux signaux de sortie pour réduire le bruit dû à l'amplification. Si ces techniques présentent un intérêt dans une mesure classique, nous montrons également qu'elles sont inefficaces dans le cas particulier d'une mesure de bruit thermiques.

B.1 Technique de somme

Nous reprenons dans cette annexe les notations de la partie 3.2.1. Comme schématisé sur la figure B.1, nous connectons maintenant notre signal d'entrée v_Z à deux amplificateurs en parallèle. On suppose leurs caractéristiques identiques : même gain $G_1 = G_2 = G$, même impédance d'entrée $Z_{e1} = Z_{e2} = Z_e$, même DSP de bruit d'entrée $S_{\xi_1} = S_{\xi_2} = S_\xi$ et $S_{\eta_1} = S_{\eta_2} = S_\eta$. Les 2 signaux de sortie sont donnés par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} v_{s1} &= G \left(\frac{Z_e/2}{Z + Z_e/2} v_Z + (Z // (Z_e/2)) (\xi_1 + \xi_2) + \eta_1 \right) \\ v_{s2} &= G \left(\frac{Z_e/2}{Z + Z_e/2} v_Z + (Z // (Z_e/2)) (\xi_1 + \xi_2) + \eta_2 \right) \end{aligned}$$

Les bruits en tension des 2 amplificateurs sont en effet indépendants, mais leurs bruits en courant s'ajoutent. De plus, l'impédance d'entrée de l'ensemble est divisée par deux. Pour simplifier les calculs, notons v_c la partie commune à ces deux tensions de sortie :

$$v_{s\alpha} = G(v_c + \eta_\alpha) \quad (\text{B.1})$$

où $\alpha = 1, 2$. La DSP de v_c se calcule facilement :

$$\begin{aligned} S_{v_c} &= \left| \frac{Z // (Z_e/2)}{Z} \right|^2 (4k_B T_Z \text{Re}(Z) + |Z|^2 (S_{\xi_1} + S_{\xi_2})) \\ &= \left| \frac{Z // (Z_e/2)}{Z} \right|^2 (4k_B T_Z \text{Re}(Z) + 2|Z|^2 S_\xi) \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

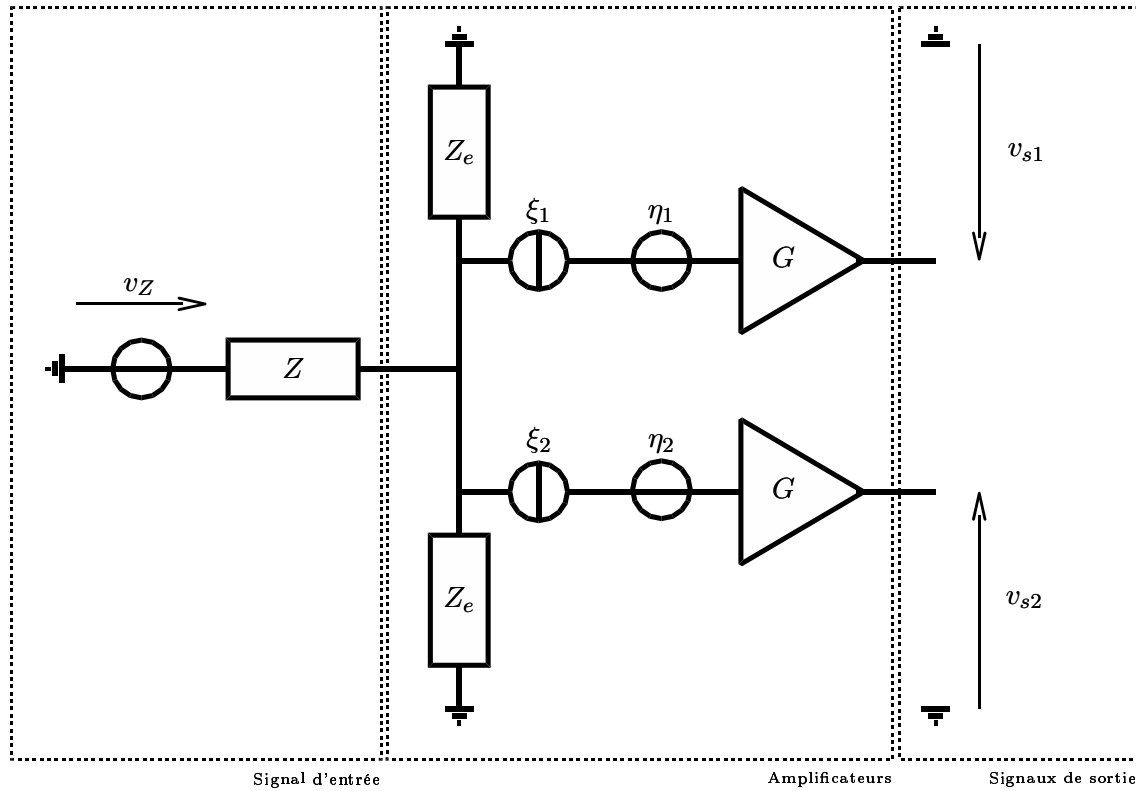


FIG. B.1 – *Modélisation des bruits de 2 amplificateurs en parallèle.* Si la sortie de chaque amplificateur ne fait apparaître que son propre bruit en tension, les bruits en intensité s'ajoutent et sont commun aux deux signaux (cf. équation B.1)

Supposons maintenant que l'on ajoute les deux signaux avant d'en calculer la DSP :

$$\begin{aligned}
 S_{1+2} &= S_{v_{s1}+v_{s2}} \\
 &= |G|^2(4S_{v_c} + S_{\eta_1} + S_{\eta_2}) \\
 &= 4|G|^2(S_{v_c} + \frac{1}{2}S_{\eta}) \quad (\text{B.3})
 \end{aligned}$$

On a donc divisé l'importance relative du bruit en tension par deux. Cette technique de sommation de deux amplis en parallèle est une technique classique de réduction du bruit.

Reportons néanmoins l'expression complète de S_{v_c} (éq. B.2) dans l'équation B.3, on obtient :

$$S_{1+2} = 4|G|^2 \left| \frac{Z // (Z_e/2)}{Z} \right|^2 \left(4k_B T_Z \text{Re}(Z) + 2|Z|^2 S_{\xi} + \frac{1}{2} \left| \frac{Z}{Z // (Z_e/2)} \right|^2 S_{\eta} \right) \quad (\text{B.4})$$

En comparaison à l'équation 3.4, cette dernière montre clairement que le terme de bruit en tension a été divisé par deux grâce à cette technique de somme. Le prix à payer pour cette réduction de η apparaît malheureusement tout aussi clairement : le bruit en courant ξ a été multiplié par deux ! Cet inconvénient inattendu n'est pas présent dans

une mesure classique de tension où le signal à mesurer v_Z est d'amplitude supérieure au bruit thermique de Z : ξ est alors souvent négligeable...

Le bilan de cette technique est finalement assez neutre : on déplace simplement l'impédance optimale de mesure de nos amplificateurs en sommant leurs sorties. L'expression du taux de bruit de ce nouveau signal l'illustre sans ambiguïté : on démontre facilement que $\gamma_{1+2}(Z) = \gamma(2Z)$. On obtiendra donc exactement le même rapport signal sur bruit avec un seul ampli en choisissant une impédance deux fois plus grande.

B.2 Corrélation croisée

Une autre technique de réduction du bruit à partir de 2 amplificateurs en parallèle consiste à effectuer une corrélation croisée de ces signaux. En partant des expressions B.1 des tensions de sortie, on obtient en effet rapidement la densité spectrale croisée (DSC) de v_{s1} et v_{s2} :

$$\begin{aligned} S_{1*2} &= \frac{1}{\Delta f} \langle \tilde{v}_{s1} \tilde{v}_{s2}^* \rangle \\ &= |G|^2 S_{v_c} \\ &= |G|^2 \left| \frac{Z // (Z_c/2)}{Z} \right|^2 (4k_B T_Z \text{Re}(Z) + 2|Z|^2 S_\xi) \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Le terme de bruit en tension disparaît donc entièrement de l'expression finale ! Pour obtenir ce résultat, nous utilisons l'indépendance statistique des différentes sources de bruit : η_1 et η_2 n'apparaissant que sous forme de termes croisés dans l'expression de $\tilde{v}_{s1} \tilde{v}_{s2}^*$, ils se moyennent à zéro. Le rapport signal sur bruit semble donc nettement amélioré par cette technique même si le bruit en courant est multiplié par deux.

Néanmoins, l'étude des barres d'erreurs statistiques que nous avons menée dans la partie 3.2.1 ne peut pas s'appliquer directement à S_{1*2} : il s'agit ici d'une densité spectrale croisée (DSC) et non d'une densité spectrale de puissance (DSP). Nous devons donc recommencer ce calcul dans le cadre d'une corrélation croisée [16].

Notons $S_{1*2,i} = \tilde{v}_{s1,i} \tilde{v}_{s2,i}^* / \Delta f$ la DSC calculée sur l'échantillon temporel i . L'estimation S_{1*2} après n moyennes s'écrit alors :

$$\langle S_{1*2,i} \rangle_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_{1*2,i}$$

$\langle S_{1*2,i} \rangle_n$ est ainsi la moyenne discrète de n variables aléatoires, et l'incertitude sur la détermination de sa limite S_{1*2} s'écrit comme précédemment :

$$\langle S_{1*2,i} \rangle_n = S_{1*2} \pm \frac{1}{\sqrt{n}} 3 \sigma_{S_{1*2}} \quad (\text{B.6})$$

où $\sigma_{S_{1*2}} = (\langle |S_{1*2,i}|^2 \rangle - |S_{1*2}|^2)^{1/2}$. Nous devons donc calculer la valeur quadratique moyenne de $S_{1*2,i}$ pour déterminer les barres d'erreurs.

En partant de l'équation B.1 pour v_{s1} et v_{s2} , on obtient $S_{1*2,i} = |G|^2(\tilde{v}_{c,i} + \tilde{v}_{\eta_1,i})(\tilde{v}_{c,i}^* + \tilde{v}_{\eta_2,i}^*)/\Delta f$, soit pour l'expression de la valeur quadratique moyenne :

$$\begin{aligned} \langle |S_{1*2,i}|^2 \rangle &= \frac{1}{\Delta f} \langle |G|^4 |(\tilde{v}_c + \tilde{\eta}_1)(\tilde{v}_c^* + \tilde{\eta}_2^*)|^2 \rangle \\ &= \frac{1}{\Delta f} |G|^4 \langle |\tilde{v}_c|^2 + \tilde{\eta}_1 \tilde{v}_c^* + \tilde{v}_c \tilde{\eta}_2^* + \tilde{\eta}_1 \tilde{\eta}_2^*|^2 \rangle \\ &= \frac{1}{\Delta f} |G|^4 \langle |\tilde{v}_c|^4 + |\tilde{\eta}_1 \tilde{v}_c^*|^2 + |\tilde{v}_c \tilde{\eta}_2^*|^2 + |\tilde{\eta}_1 \tilde{\eta}_2^*|^2 + \dots \rangle \\ &= |G|^4 \left(\frac{1}{\Delta f} \langle |\tilde{v}_c|^4 \rangle + S_{\eta_1} S_{v_c} + S_{v_c} S_{\eta_2} + S_{\eta_1} S_{\eta_2} + \dots \right) \end{aligned}$$

Les pointillés représentent dans cette dernière formulation les termes d'ordres impairs dont la moyenne est nulle.

Nous faisons l'hypothèse que $|\tilde{v}_c|$ est une variable aléatoire de moyenne nulle et de distribution gaussienne. On a alors $\langle |\tilde{v}_c|^4 \rangle = 3 \langle |\tilde{v}_c|^2 \rangle^2$, et l'écart quadratique moyen de $S_{1*2,i}$ s'écrit :

$$\sigma_{S_{1*2}} = |G|^4 (2S_{v_c}^2 + S_{v_c} (S_{\eta_1} + S_{\eta_2}) + S_{\eta_1} S_{\eta_2})$$

En utilisant l'égalité des DSP des bruits des deux amplis et l'équation B.5 reliant S_{1*2} à S_{v_c} , l'équation B.6 s'exprime finalement :

$$\langle S_{1*2,i} \rangle_n = |G|^2 \left(S_{v_c} \pm 3 \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{2S_{v_c}^2 + 2S_{v_c} S_{\eta} + S_{\eta}^2} \right) \quad (\text{B.7})$$

Le terme de bruit en tension, même s'il disparaît de la valeur moyenne d'une DSC, reste présent dans la barre d'erreur.

Comparons maintenant cette incertitude de mesure avec celle obtenue par la technique de somme. D'après l'expression de S_{1+2} (éq. B.3) et celle des barres d'erreurs sur une DSP (éq. 3.10), on a :

$$\begin{aligned} \langle S_{1+2,i} \rangle_n &= S_{1+2} (1 \pm 3 \sqrt{\frac{2}{n}}) \\ &= 4|G|^2 (S_{v_c} + \frac{1}{2} S_{\eta}) (1 \pm 3 \sqrt{\frac{2}{n}}) \\ &= 4|G|^2 \left(S_{v_c} + \frac{1}{2} S_{\eta} \pm 3 \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{2S_{v_c}^2 + 2S_{v_c} S_{\eta} + \frac{1}{2} S_{\eta}^2} \right) \quad (\text{B.8}) \end{aligned}$$

La comparaison entre les équations B.7 et B.8 est immédiate : l'incertitude statistique la plus faible est obtenue en sommant les signaux plutôt qu'en effectuant une corrélation croisée. La technique de somme ne permettant pas d'améliorer le rapport signal sur bruit de notre mesure, celle de corrélation croisée ne fera pas mieux...

En résumé, on peut donc affirmer que les techniques classiques de réductions du bruit associant plusieurs amplificateurs en parallèle sont inefficaces dans la mesure d'un bruit thermique.

Annexe C

Interféromètre différentiel

Liste des composants optiques :

- **Laser** : Melles Griot 05STP903. Laser He-Ne stabilisé en fréquence à 1MHz.
- **Isolateur de Faraday** : ConOptics 711/720s. Rotateur de Faraday associé à deux polariseurs de Glan, assurant une transmission à l'aller de 97%, et au retour de 1%, réglé sur pour 633 nm.
- **Fibre optique** : OZ Optics. Fibre optique monomode à maintien de polarisation à 633 nm.
- **Lentille L_c** : Nacet. Objectif de microscope x10.
- **Polariseur** : Melles Griot 03FPG019. Polaroid.
- **Cube séparateur** : Melles Griot 03BSL043.
- **Lame de Calcite** : Melles Griot 03PPD012. En sortie de ce composant, le faisceau extraordinaire est distant de 4 mm du faisceau ordinaire.
- **Compensateur de Babinet** : optique de précision J. Fichou. Déphasage de 1.5λ à 633 nm pour 25 mm de course. Motorisé à l'aide de l'actuateur linéaire CMA-25-CC de Newport.
- **Lentille L_d** : Newport KPC040. Lentille plan-concave en BK7, focale 50 mm.
- **Prisme de Wollaston** : Melles Griot 03PPW003. En sortie de cette élément, les deux polarisations sont séparées et divergent d'un angle de 18° à 633 nm.
- **Photodiodes** : Silicon Sensor SS0-PD-5-6-TO5. Surface active 5 mm², sensibilité 0.5 A/W, faible bruit ($1.5 \cdot 10^{-14} W/\sqrt{Hz}$).

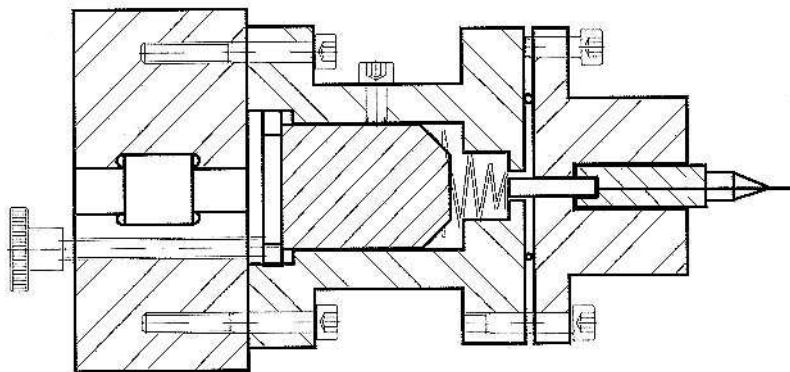


FIG. C.1 – *Dispositif de mise au point.*

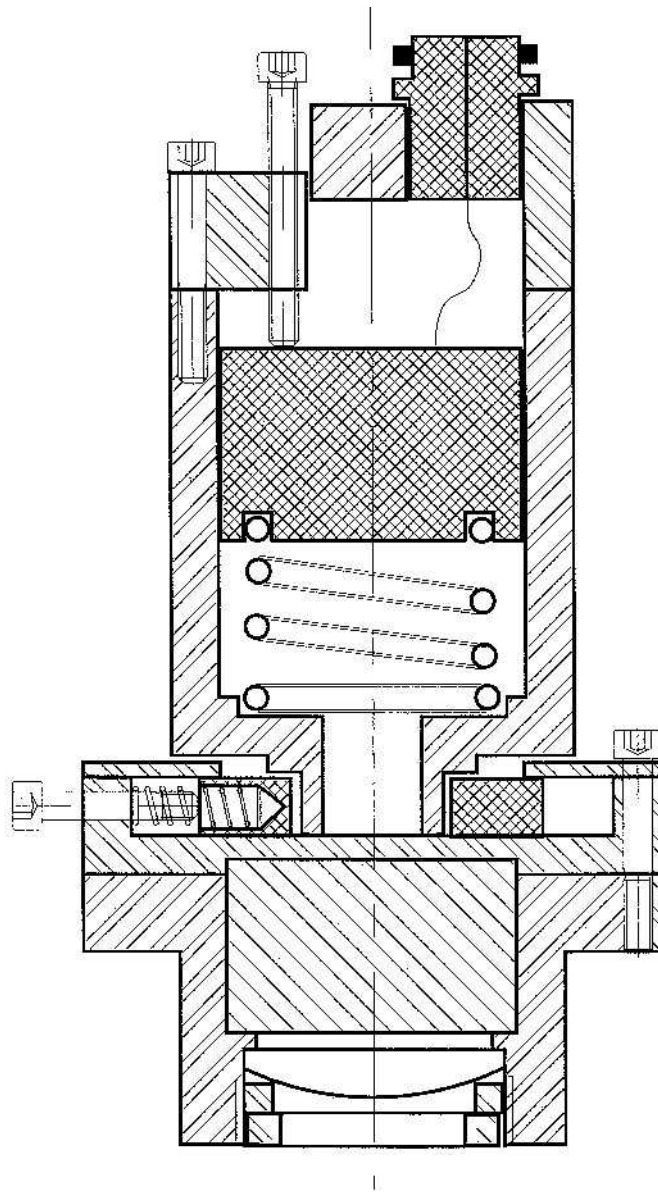


FIG. C.2 – *Dispositif de d'analyse du faisceau.*

Bibliographie

- [1] L. Angelani, G. Parisi, G. Ruocco, and G. Vilianni, *Connected network of minima as a model glass : long time dynamic*, Physical Review Letters **81** (1998), 4648–4651.
- [2] A. Angell, *Liquid landscape*, Nature **393** (1998), 521–524.
- [3] F. Ayela, J. L. Bret, and J. Chaussy, *Noise measurements on silicon J-FETs at low temperature using a very high Q superconducting resonator*, Review of Scientific Instruments **62** (1991), 2816–2821.
- [4] A. Barrat, *Monte Carlo simulations of the violation of the fluctuation-dissipation theorem in domain growth processes*, Physical Review E **57** (1998), 3629–3632.
- [5] J.-L. Barrat and W. Kob, *Fluctuation-dissipation ratio in an aging Lennard-Jones glass*, Europhysics Letters **46** (1999), 637–642.
- [6] L. Berthier, *Dynamique forcée des systèmes vitreux : des verres de spins aux fluides complexes*, Ph.D. thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2001.
- [7] L. Berthier and J.-L. Barrat, *Fluctuation-dissipation relation in a sheared fluid*, Physical Review E **63** (2001), 012503.
- [8] L. Berthier, J.-L. Barrat, and J. Kurchan, *Response function of coarsening systems*, European Physical Journal B **11** (1999), 635–641.
- [9] ———, *A two-time-scale, two-temperature scenario for nonlinear rheology*, Physical Review E **61** (2000), 5464–5472.
- [10] K. K. Bhattacharya, K. Broderix, R. Kree, and A. Zippeluis, *Energy landscape and overlap distribution of binary Lennard-Jones glasses*, Europhysics Letters **47** (1999), 449–455.
- [11] D. Bonn, H. Kellay, H. Tanaka, G. Wegdam, and J. Meunier, *Laponite : what is the difference between a gel and a glass*, Langmuir **15** (1999), 7534–7536.
- [12] D. Bonn, H. Tanaka, G. Wegdam, H. Kellay, and J. Meunier, *Aging of a colloidal “Wigner” glass*, Europhysics Letters **45** (1998), 52–57.
- [13] J. P. Bouchaud, *Aging in glassy systems : new experiments, simple models, and open questions*, Soft and fragile matter : nonequilibrium dynamics, metastability and flow (M. E. Cates and M. R. Evans, eds.), IOP Publishing, 2000, preprint cond-mat/9910387 sur xxx.lanl.gov, pp. 285–304.
- [14] J.-P. Bouchaud, L. F. Cugliandolo, J. Kurchan, and M. Mezard, *Mode-coupling approximations, glass theory and disordered systems*, Physica A **226** (1996), 243–273.

- [15] ———, *Out of equilibrium dynamics in spin-glasses and other glassy systems*, Spin-glasses and random fields (A. P. Young, ed.), World Scientific, 1997, preprint cond-mat/9702070 sur xxx.lanl.gov.
- [16] J. Briaire and L.K.J. Vandamme, *Uncertainty in Gaussian noise generalized for cross-correlation spectra*, Journal of Applied Physics **84** (1998), 4370–4374.
- [17] L. Cugliandolo and J. Kurchan, *Mean-field theory of temperature cycling experiments in spin glasses*, European Physical Journal B **60** (1999), 922–930.
- [18] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan, *Analytical solution of the off-equilibrium dynamics of a long-range spin-glass model*, Physical Review Letters **71** (1993), 173–176.
- [19] ———, *On the out of equilibrium relaxation of the Sherrington-Kirkpatrick model*, Journal of Physics A, Mathematical and General **27** (1994), 5749–5772.
- [20] ———, *Weak ergodicity breaking in mean-field spin glass models*, Philosophical Magazine B **71** (1995), 501–514.
- [21] L. F. Cugliandolo, J. Kurchan, and L. Peliti, *Energy flow, partial equilibration, and effective temperature in systems with slow dynamics*, Physical Review E **55** (1997), 3898–3914.
- [22] P. Doussineau, T. de Lacerda-Arôso, and A. Levelut, *Aging and memory effects in a disordered crystal*, Europhysics Letters **46** (1999), 401–406.
- [23] P. Doussineau and A. Levelut, *Aging, return to disorder and derivability breaking in potassium niobo-tantalate crystals*, Europhysics Letter **52** (2000), 448–453.
- [24] M. D. Ediger, A. Angell, and S. R. Nagel, *Supercooled liquids and glasses*, Journal of Physical Chemistry **100** (1996), 13200–13212.
- [25] A. Einstein, *Investigations on the theory of the Brownian movements*, Dover, 1956, réédition d'une collection d'articles sur le mouvement Brownien.
- [26] A. Faivre, *Étude des phénomènes de relaxation associés à la transition vitreuse*, Ph.D. thesis, Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon, 1998.
- [27] S. Franz and M. Mézard, *Off-equilibrium glassy dynamics : a simple case*, Europhysics Letters **26** (1994), 209–214.
- [28] ———, *On mean-field glassy dynamics out of equilibrium*, Physica A **210** (1994), 48–72.
- [29] M. Fuchs, W. Götze, S. Hildebrand, and A. Latz, *A theory for the β -relaxation process near the liquid to glass cross-over*, Journal of Physics, Condensed matter **4** (1992), 7709–7744.
- [30] N. S. Grigera and N. E. Israeloff, *Observation of fluctuation-dissipation-theorem violations in a structural glass*, Physical Review Letters **83** (1999), 5038–5041.
- [31] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*, Dover, New-York, 1984.
- [32] W. Götze, *Aspects of structural glass transition*, Liquids, freezing and glass transition (J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin, eds.), North Holland, 1991.
- [33] ———, *Recent tests of the mode-coupling theory for glassy dynamics*, Journal of Physics, Condensed matter **11** (1999).

- [34] W. Götze and L. Sjögren, *Relaxation processes in supercooled liquids*, Reports on Progress in Physics **55** (1992), 241–376.
- [35] J. Hammann, E. Vincent, V. Dupuis, M. Alba, M. Ocio, and J.-P. Bouchaud, *Comparative review of aging properties in spin glasses and other disordered materials*, Frontiers in magnetism, Oct. 1999, preprint cond-mat/9911269 sur xxx.lanl.gov.
- [36] D. Herisson, *Étude des fluctuations magnétiques dans les verres de spin*, thèse en préparation au Service de Physique de l'Etat Condensé - CEA Saclay.
- [37] J.B. Johnson, *Thermal agitation of electricity in conductors*, Physical Review **32** (1928), 97–109.
- [38] K. Jonason, P. Nordblad, É. Vincent, J. Hammann, and J.-P. Bouchaud, *Memory interference effects in spin glasses*, European Physical Journal B **13** (2000), 99–105.
- [39] K. Jonason, É. Vincent, J. Hammann, J.-P. Bouchaud, and P. Nordblad, *Memory and chaos effects in spins glasses*, Physical Review Letters **81** (1998), 3243–3246.
- [40] T. Jonsson, K. Jonason, P. Jönsson, and P. Nordblad, *Nonequilibrium dynamics in a three-dimensional spin glass*, Physical Review B **59** (1999), 8770–8777.
- [41] T. R. Kirkpatrick and D. Thirumalai, *p-spins interaction spin glass models : connections with the structural glass problem*, Physical Review B **36** (1987), 5388.
- [42] T. R. Kirkpatrick and P. G. Wolynes, *Connections between some kinetic and equilibrium theories of the glass transition*, Physical Review A **35** (1987), 3072.
- [43] A. Knaebel, M. Bellour, J.-P. Munch, V. Viasnoff, F. Lequeux, and J. L. Harden, *Aging behavior of Laponite clay particle suspensions*, Europhysics Letters **52** (2000), 73–79.
- [44] Y. Koike, N. Tanio, and Y. Ohtsuka, *Light scattering and heterogeneities in low-loss poly(methyl methacrylate) glasses*, Macromolecules **22** (1989), 1367.
- [45] J. Koryta, J. Dvořák, and L. Kavan, *Principles of electrochemistry*, second ed., Wiley, 1993.
- [46] A. Kovacs, *La contraction isotherme du volume des polymères amorphes*, J. Polym. Sci. **30** (1958), 131–147.
- [47] M. Kroon and W. L. Vos and G. H. Wegdam, *Structure and formation of a gel of colloidal disks*, Physical Review E **57** (1998), 1962–1970.
- [48] M. Kroon, G. H. Wegdam, and R. Sprik, *Dynamic light scattering studies on the sol-gel transition of a suspension of anisotropic colloidal particles*, Physical Review E **54** (1996), 6541–6550.
- [49] R. di Leonardo, L. Angelani, G. Parisi, and G. Ruocco, *Off-equilibrium effective temperature in monoatomic Lennard-Jones glass*, Physical Review Letters **84** (2000), 6054–6057.
- [50] R. J. F. Leote de Carvalho, E. Trizac, and J.-P. Hansen, *Nonlinear Poisson-Boltzmann theory of a Wigner-Seitz model for swollen clays*, Physical Review E **61** (2000), 1634–1647.
- [51] N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams, *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, Dover, New-York, 1991.

- [52] A. Mermet, N. V. Surovtsev, E. Duval, J.-F. Jal, J. Dupuy-Philon, and A. J. Dianoux, *Inelastic neutron and Raman scattering of poly(methyl methacrylate) : nanostructure of polymer glasses*, *Europhysics Letters* **34** (1996), 277–282.
- [53] M. Morvan, D. Espinat, J. Lambard, and Th. Zemb, *Ultrasmall- and small-angle X-ray scattering of smectite clay suspensions*, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* **82** (1994), 193–203.
- [54] A. Mourchid, A. Delville, J. Lambard, E. Lécolier, and P. Levitz, *Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles : equilibrium properties, structure, and rheology of Laponite suspensions*, *Langmuir* **11** (1995), 1942–1950.
- [55] A. Mourchid, A. Delville, and P. Levitz, *Sol-gel transition of colloidal suspensions of anisotropic particles of Laponite*, *Faraday Discussions* **101** (1995), 275–285.
- [56] A. Mourchid and P. Levitz, *Long-term gelation of Laponite aqueous dispersions*, *Physical Review E* **57** (1998), 4887–4890.
- [57] T. Nicolai and S. Cocard, *Light scattering study of the dispersion of Laponite*, *Langmuir* **16** (2000), 8189–8193.
- [58] G. Nomarski, *Microinterféromètre différentiel à ondes polarisées*, *Journal de Physique. Radium* **16** (1955), 9S–13S.
- [59] H. Nyquist, *Thermal agitation of electric charge in conductors*, *Physical Review* **32** (1928), 110–113.
- [60] M. Ocio, H. Bouchiat, and P. Monod, *Observation of $1/f$ magnetic fluctuations in a spin glass*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **54–57** (1986), 11–16.
- [61] G. Parisi, *The physics of the glass transition*, preprint cond-mat/0001335 sur xxx.lanl.gov.
- [62] ———, *Off-equilibrium fluctuation-dissipation relation in fragile glasses*, *Physical Review Letters* **79** (1997), 3660–3663.
- [63] G. Parisi, F. Ricci-Tersenghi, and J. J. Ruiz-Lorenzo, *Generalized off-equilibrium fluctuation-dissipation relation in random Ising systems*, *European Physical Journal B* **11** (1999), 317–325.
- [64] J. Perez, *Physique et mécanique des polymères amorphes*, Lavoisier, Paris, 1992.
- [65] A. Pierre, D. R. Uhlmann, and F. N. Molea, *Small angle X-ray scattering study of glassy GeO_2* , *Journal of Applied Crystallography* **5** (1972), 216–221.
- [66] F. Pignon, A. Magnin, J.-M. Piau, B. Cabane, P. Lindner, and O. Diat, *Yield stress thixotropic clay suspension : investigations of structure by light, neutron, and X-ray scattering*, *Physical Review E* **56** (1997), 3281–3289.
- [67] F. Pignon, J.-M. Piau, and A. Magnin, *Structure and pertinent length scale of a discotic clay gel*, *Physical Review Letters* **76** (1996), 4857–4860.
- [68] J. Rathje and W. Ruland, *Density fluctuations in amorphous and semicrystalline polymers*, *Colloid and Polymer Science* **254** (1976), 358–370.
- [69] P. Refregier, M. Ocio, and H. Bouchiat, *Equilibrium magnetic fluctuations in spin glasses : temperature dependence and deviations from $1/f$ behaviour*, *Europhysics Letters* **3** (1987), 503–510.

- [70] Ph. Refregier, M. Ocio, J. Hamman, and É. Vincent, *Nonstationary spin glass dynamics from susceptibility and noise measurements*, Journal of Applied Physics **63** (1988), 4343–4345.
- [71] Ph. Refregier, É. Vincent, J. Hamman, and M. Ocio, *Ageing phenomena in a spin-glass : effect of temperature changes below T_g* , Journal de Physique (Paris) **48** (1987), 1533–1539.
- [72] W. Reim, R. H. Koch, A. P. Malozemoff, and M. B. Ketchen, *Magnetic equilibrium noise in spin glasses : $\text{Eu}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{S}$* , Physical Review Letters **57** (1986), 905–908.
- [73] *Documentation technique huile Rhodorsil 47V2000*.
- [74] S. Sastry, P. G. Debenedetti, and F. H. Stillinger, *Signatures of distinct dynamical regimes in the energy of a glass-forming liquid*, Nature **393** (1998), 554–557.
- [75] M. Sellitto, *Fluctuation-dissipation ratio in lattice-gas models with kinetic constraints*, European Physical Journal B **4** (1998), 135–138.
- [76] L. C. E. Struik, *Physical aging in amorphous polymers and other materials*, Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [77] D.W. Thompson and J.T. Butterworth, *The nature of Laponite and its aqueous dispersions*, Journal of Colloid Interface Science **151** (1992), 236–243.
- [78] É. Vincent, J.-P. Bouchaud, J. Hammann, and F. Lefloch, *Contrasting effects of field and temperature variations on ageing in spin glasses*, Philosophical Magazine B **71** (1995), 489–500.
- [79] J. H. Wendorff and E. W. Fischer, *Thermal density fluctuations in amorphous polymers as revealed by small angle X-ray diffraction*, Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere **251** (1973), 876–883.
- [80] W. Wiegand and W. Ruland, *Density fluctuations and the state of order of amorphous polymers*, Progress in Colloid and Polymer Science **66** (1979), 355–366.
- [81] J. Zarzycki, *Les verres : natures, propriétés, applications*, État désordonné et état vitreux de la matière. 32^e cours de perfectionnement. Association Vaudoise des Chercheurs en Physique (A. Châtelain, U. T. Höchli, and S. Rod, eds.), 1990.

Résumé

Ce travail propose une étude expérimentale au niveau fondamental du *vieillissement des matériaux vitreux*, en vue de valider les approches théoriques récentes sur le sujet. Dans un premier chapitre, nous introduisons ces nouveaux concepts : basés sur l'analogie verre de spin - verre structuraux, ils définissent la température effective T_{eff} de ces systèmes faiblement mais durablement hors d'équilibre. Cette observable se mesure via le rapport fluctuation dissipation d'un tel système.

Le second chapitre est consacré à l'étude de l'effet rajeunissement-mémoire dans un polymère, le poly(méthyl méthacrylate) (PMMA). En s'inspirant d'expériences sur les verres de spins, nous démontrons une analogie de comportement forte sur des effets fins entre ces systèmes très différents. Une interprétation théorique en terme de paysage d'énergie hiérarchique permet de rendre compte de ces propriétés communes. Cette similitude fait du PMMA un bon candidat pour une étude du rapport fluctuation dissipation, introduite dans un troisième chapitre. Notre approche du problème, basée sur la mesure des propriétés électriques, est soigneusement analysée pour déterminer précisément les barres d'erreurs. Nous démontrons ainsi la nécessité d'améliorer le rapport signal sur bruit de notre expérience avant de tirer des conclusions.

Dans les deux derniers chapitres, nous étudions un verre colloïdal : la Laponite. La mesure de T_{eff} à l'aide des propriétés électriques de ce système, en suivant le protocole du troisième chapitre, met cette fois en évidence une nette violation du théorème fluctuation dissipation, en accord avec les théories récentes sur le vieillissement. Pour tester le caractère intrinsèque de cette température effective, nous en proposons finalement une seconde détermination à l'aide des propriétés rhéologiques du matériau. Un rhéomètre ultra-sensible est ainsi conçu, et les résultats préliminaires de cette expérience sont présentés.

Mots-clefs : vieillissement, verre, effet rajeunissement-mémoire, théorème fluctuation dissipation, systèmes hors d'équilibre, PMMA, Laponite.

Abstract

This thesis presents an experimental study of aging in glassy material, aiming at testing recent theoretical approaches of the subject. In a first chapter, we introduce these new concepts : based on the analogy between spin glasses and structural glasses, they define the effective temperature T_{eff} of these weakly out of equilibrium systems. This new observable is measured with the fluctuation-dissipation ratio of such a system.

The second chapter is dedicated to the study of the rejuvenation-memory effect in a polymer (poly(methyl methacrylate) or PMMA). Based on experiments on spin glasses, this work proves a strong analogy on fine effects in the behavior of these 2 different systems. Their common properties are theoretically described in the frame of a hierarchical energy landscape. This analogy makes PMMA a good candidate for a study of the fluctuation dissipation ratio, introduced in a third chapter. Our approach, based on the measurement of electric properties, is carefully analyzed to accurately estimate error bars. We demonstrate this way that we must improve our signal to noise ratio before drawing any conclusion.

In the last two chapters, we study a colloidal glass : Laponite. The measurement of T_{eff} , using experimental protocol of chapter 3, proves this time a clear violation of the fluctuation dissipation theorem, in agreement with recent theories on aging. To check the intrinsic character of this property, we eventually propose a second determination via a rheologic study of this material. An ultra-sensitive rheometer is set up, and preliminary results are presented.

Keywords : aging, glass, rejuvenation-memory effect, fluctuation dissipation theorem, out of equilibrium systems, PMMA, Laponite.