N° d'ordre : Année 2000-2003
N° attribué par la bibliothèque :

THESE
présentée
devant l'Ecole Normale Supérieure de Lyon
pour l'obtention
du DIPLÔME DE DOCTORAT

par
Lionel BUISSON

le 12 décembre 2003

Intermittence pendant le vieillissement et relation fluctuation-dissipation

JURY :	Jean-Philippe BOUCHAUD	Rapporteur
	Sergio CILIBERTO	Directeur de thèse
	Luca CIPELLETTI	Rapporteur
	Jorge KURCHAN	
	Michel PEYRARD	
	Felix RITORT	

À mes parents

Remerciements

En premier lieu, je souhaiterais remercier mon directeur de thèse Sergio Ciliberto pour sa grande disponibilité, sa créativité, sa persévérance et son enthousiasme. Ce fut une chance pour moi de de travailler avec lui.

Je remercie énormément mes compagnons de route qui ont souffert avec moi sur ses expériences : Angel Garcimartin au début de ma thèse et Artyom Petrossyan en fin de thèse. Artyom dont la rigueur expérimentale et l'immense culture scientifique resteront pour moi un exemple à suivre. Angel pour son humour et sa fantaisie.

Je remercie chaleureusement Ludovic Bellon pour sa relecture critique du manuscript.

Merci à tous les gens de l'atelier de mécanique : Djamel Bouraya, Marc Moulin, Franck Vittoz et Denis Le Tourneau, sans oublier André Gourinel. Ils ont tous participé à la réussite de cette thèse. Je dois également beaucoup à Pascal Metz qui a patiemment modifié l'électronique de pointe avec laquelle j'ai pu réaliser toutes mes mesures.

Merci à J.P.Bouchaud, L.Cipelletti, M.Peyrard, F.Ritort et J.Kurchan de m'avoir fait l'honneur d'être les membres de mon jury.

Je remercie également les secrétaires Nadine M"tsahoua et Laurence Mauduit avec une pensée particulière pour Anne Garlot. Un grand merci aussi à Bertrand Louis-Lucas et Hervé Rota.

Je remercie tous les gens du laboratoire notamment Claude Laroche, Eric Falcon, Nicolas Garnier et Loïc Vanel.

Je tiens à souhaiter beaucoup de courage à mes successeurs Frédéric Douarche, Matteo Ciccotti et Yvan Rabbiosi. Je souhaite aussi beaucoup de chance aux nombreux thésards du laboratoire : Linda, Chantal, Mathieu, Stéphane, Fanfan, Cécile, Bruno, Romain

Merci à mes amis et à ma famille qui m'ont soutenus au cours de ces trois années ; notamment Thibaut, Simon, Stéphane, Zoher et Laurent.

Table des matières

Introduction

Les verres sont des matériaux bien plus communs dans notre vie quotidienne que nous ne le pensons. Au-delà des verres minéraux, tels que ceux des bouteilles, des fenêtres et des verres à vin, il existe également des verres organiques (souvent à base de polymères) telles que les matières plastiques (sacs, CD, lentilles de contact, etc.). Devant la généralisation de l'utilisation de ces matériaux, il peut sembler assez étonnant d'apprendre que les verres ne sont pas très bien compris d'un point de vue microscopique. Par exemple, encore aujourd'hui, une question telle que "Quelle est la différence entre un liquide et un verre ?" n'a pas de réponse satisfaisante. On sait néanmoins que les verres sont tous des systèmes condensés dans des phases amorphes : à l'échelle moléculaire, il n'y a pas d'organisation apparente contrairement au cristal où les molécules ont une organisation régulière. De plus, les temps de réarrangements microscopiques sont extrêmement longs par rapport aux temps d'observation expérimentaux : la structure du matériau est en pratique figée, mais l'état est faiblement hors d'équilibre. La conséquence la plus importante de ce réarrangement extrêmement long est le vieillissement des propriétés physiques du matériau comme par exemple le module d'élasticité, la densité et la constante diélectrique ...

Une question intéressante pour le physicien est de savoir comment se caractérise cette dynamique lente de relaxation vers l'équilibre : dans le cas des verres, la thermodynamique classique ne s'applique plus. Des approches théoriques récentes proposent d'étendre le théorème fluctuation dissipation à des systèmes dynamiques faiblement hors équilibre. Ce théorème relie habituellement la relaxation d'une observable aux fluctuations thermiques via la température d'un système à l'équilibre. Son extension permettrait de définir une température effective dans des matériaux faiblement hors équilibre en train de vieillir. Cette thèse propose une détermination expérimentale de cette relation fluctuation dissipation dans quelques systèmes vitreux, et ainsi de tester la pertinence des différents modèles théoriques.

Ce mémoire est composé de cinq chapitres. Dans un premier temps, nous présentons les caractéristiques générales du passage de l'état liquide à l'état vitreux et introduisons les principaux concepts théoriques que nous souhaitons tester. Les deux chapitres suivants portent sur la mesure du rapport fluctuation dissipation dans un verre polymérique, le polycarbonate : nous présentons d'abord les difficultés techniques de cette mesure électrique, liées à la faible amplitude des fluctuations thermiques, puis nous analysons les principaux résultats de cette expérience : la relaxation des fluctuations vers l'équilibre est fortement intermittente, elle est dominée par des évènements rares et intenses. Le chapitre suivant est consacré à l'étude électrique de deux autres systèmes vitreux : un verre colloïdal et un second verre polymérique. Nous soulignons dans ce cas les analogies entre ces trois systèmes. Enfin, nous décrivons une expérience préliminaire permettant une mesure mécanique ultrasensible et une seconde détermination de la relation fluctuation dissipation sur le polycarbonate.

Chapitre 1

Etat de l'art

Dans ce chapitre, nous présentons les principales théories qui décrivent l'état vitreux et qui proposent une extension du théorème fluctuation-dissipation au cas faiblement hors équilibre, définissant ainsi une température effective. Nous présentons également les principales expériences relatives à la vérification de cette approche.

1.1 Théorie

1.1.1 Qu'est-ce qu'un verre ? Définition et propriétés

Certains matériaux (verres structuraux, verres de spins, verres colloïdaux, verres de polymères...) présentent des propriétés intriguantes en fonction de la température et du temps. En baissant la température en-dessous d'une température T_g, température de transition vitreuse, certaines observables de ces systèmes (la viscosité par exemple) changent de plusieurs ordres de grandeur (voir Fig. 1.1) et commencent à relaxer lentement vers un état d'équilibre. Par exemple, pour un verre de polymères au-dessus de T_g, le matériau se trouve dans un état liquide. A l'approche de T_g, la viscosité du liquide, comme tous les temps de relaxation de toutes les observables microscopiques, macroscopiques, diélectriques et structurales, augmentent rapidement, jusqu'à une certaine température où le liquide ne peut plus s'écouler et s'équilibrer sur des échelles de temps expérimentales. Le système apparaît effectivement comme un matériau rigide amorphe appelé verre.

Ce sont des matériaux dont la structure interne présente un fort désordre même à l'état solide. Ils sont dans un état métastable par rapport au cristal : ce sont des systèmes hors équilibre thermodynamique. Si l'on fait une mesure d'une observable après une trempe, c'est-à-dire après être passé d'une température T supérieure à T_g à une température T_f inférieure à T_g, cette observable va évoluer au cours du temps : on dit qu'elle vieillit.

Le vieillissement est thermoréversible : il suffit de réchauffer le matériau au-dessus de T_g et de le retremper à la même température pour que le même vieillissement soit observé à nouveau. Il est important de signaler que le comportement physique de ces systèmes à un instant donné dépend de toute leur histoire thermique passée. Il est donc essentiel de définir des histoires de référence. L'histoire la plus simple est la trempe thermique : une chute brutale de température en-dessous de la température de

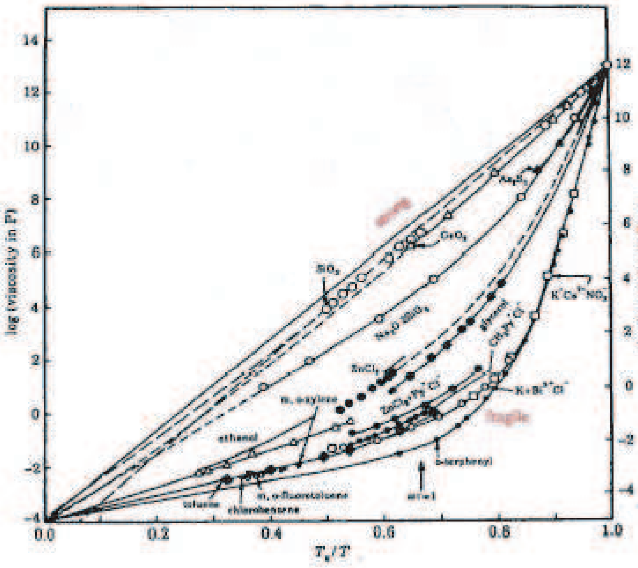


Fig. 1.1 – Logarithme de la viscosité de plusieurs exemples de verres en fonction de T_g/T. La température de gel est celle où la viscosité atteint 10^{13} Poise. (D'après la réf. [5])

transition vitreuse T_g. La température est ensuite maintenue constante pendant toute l'histoire du système.

Le vieillissement dure très longtemps et dépend de l'écart à T_g. Le temps caractéristique de réorganisation structurale est bien supérieur au temps expérimental d'observation. On note généralement t_w le temps passé dans la phase vitreuse après une trempe, l'origine des temps est donnée par $T = T_g$ lors de la trempe. t_w définit l'âge du système. La vitesse d'évolution est d'autant plus élevée que la température est haute.

Afin de suivre un tel veillissement, on peut mesurer des grandeurs macroscopiques telle que la susceptiblité diélectrique à fréquence f fixée illustrée sur les fig.1.2 et fig.1.3 : le vieillissement physique affecte le comportement de l'observable via une augmentation du temps caractéristique de la réponse du matériau. Comme on peut le voir sur la fig.1.3, ce vieillissement dépend de la fréquence de l'excitation utilisée pour mesurer la réponse. C'est-à-dire que ce temps de relaxation est très largement distribué.

Le cas des verres de polymères

Durant ma thèse, j'ai plus particulièrement étudié un type de verre : les verres de polymères. Intéressons-nous plus en détail à ces matériaux et rappelons les principales propriétés de ceux-ci [6]. Un polymère est constitué par la répétition d'un motif principal. L'ensemble de ces motifs forme une chaîne principale. En outre, la présence de groupes latéraux encombrants le long de cette chaîne joue un rôle important au niveau de la mobilité des segments de macromolécules. A l'état liquide ($T > T_g$), la mobilité translationnelle de la chaîne est rapide et essentiellement limitée par la durée des interactions entre deux molécules. Lorsque T diminue en-dessous de T_g, l'énergie cinétique des molécules est réduite et la durée des interactions entre les particules augmente, conférant une certaine rigidité à la structure. La mobilité translationnelle prend un

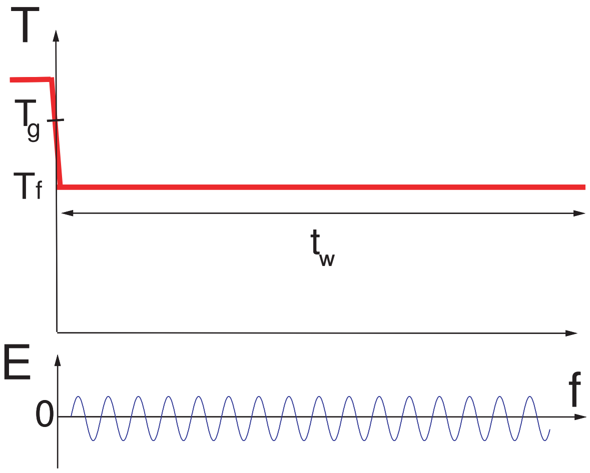


Fig. 1.2 – Exemple d'histoire thermique typique. La température du système est d'abord maintenue au-dessus de T_g, puis on passe brutalement en-dessous de T_g. L'origine des temps est prise lorsque la température du bain thermique vaut T_g : t_w=0s pour T=T_g. C'est à cet instant que l'on commence à exciter le système avec un champ oscillant à une certaine fréquence $E(f)$, par exemple pour les mesures de susceptibilité diélectrique, $\varepsilon"(f, t_w)$.

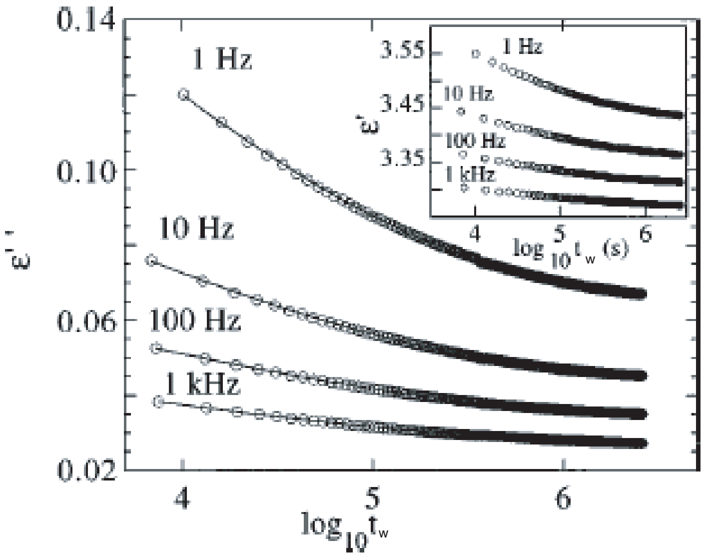


Fig. 1.3 – Exemple de mesures diélectriques effectuées sur du glycérol ($T_g = 190K$ et $T_f = 177.6K$). $\varepsilon"$ et ε' sont représentées en fonction du log de t_w. (tiré de [8])

caractére coopératif, impliquant un grand nombre de molécules en interaction, associé au figeage de la structure sur l'échelle de temps d'observation donnée (chute de 3 à 4 décades du module élastique G') : cette première relaxation est notée α et caractérise l'effet dissipatif maximum. On peut facilement comprendre que la fréquence de la relaxation α va dépendre de la température, alors que T_g, qui sépare l'état liquide à l'équilibre de l'état vitreux hors équilibre, dépend du taux de refroidissement $\frac{dT}{dt}$.

Si l'on baisse encore la température, d'autres relaxations vont apparaître : relaxations β, γ... La relaxation β va correspondre aux couplages entre les mouvements de la chaîne principale et les mouvements des groupes latéraux : la macromolécule est d'autant plus flexible que la relaxation β se produit à basse température.

Les processus relaxationnels α, β sont thermiquement activés : l'augmentation de la température permet de les observer en des temps plus courts ou à des fréquences plus élevées.

Il existe un grand nombre de théories, de modèles ou simplement de formules empiriques qui tentent de reproduire la phénoménologie des verres. Les deux ingrédients principaux à prendre en compte dans une description théorique sont que [7] :

- le paramètre de contrôle de l'augmentation de la viscosité est la température.
- il y a des processus thermiquement activés lors de la formation d'un verre.

Les verres de spins

Les principaux modèles microscopiques développés pour expliquer la dynamique vitreuse sont basés sur les verres de spins, une classe de systèmes magnétiques désordonnés et frustrés. La structure vitreuse apparaît dans l'orientation gelée aléatoirement des spins du matériau en-dessous d'une certaine température : l'état est hors équilibre. Typiquement, une petite quantité d'impuretés magnétiques est substituée aléatoirement dans la matrice d'un hôte métallique non magnétique ; par exemple, les premiers verres de spins canoniques découverts ont été $Cu : Mn$ et $Ag : Mn$ [2]. Après une trempe, les mesures de susceptibilité magnétique hors-phase $\chi^{"}$ en fonction de la pulsation d'excitation ω présentent du vieillissement. La fig.1.4 est un exemple d'une telle dépendance temporelle : on observe une décroissance lente de $\chi^{"}$ en fonction de t_w pour $T < T_g$. La mesure a été réalisée sur un verre de spins isolant $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$. On peut observer que la partie non stationnaire obéit à une loi d'échelle en ωt_w : plus la pulsation est basse, plus le temps pendant lequel on va pouvoir observer une relaxation de la susceptibilité est grand.

1.1.2 Analogie entre verres de spins et verres structuraux

Il est possible d'effectuer une analogie entre verres de spins et verres structuraux [9], [10]. Tout d'abord ces matériaux vieillissent en-dessous d'une certaine température. Ensuite, il existe des effets spectaculaires communs tels que le rajeunissement et la mémoire (pour les exemples voir [3] [4] et les références internes), mis en évidence par des procédures expérimentales basées sur des cycles temporels de refroidissement, de réchauffement et d'attentes : les matériaux vieillissants présentent un rajeunissement pour n'importe quelle perturbation négative en température, et pendant le réchauffement ils se souviennent des arrêts à température fixe pourtant réalisés pendant le refroidissement. Considérons par exemple, les résultats de l'expérience réalisée par V. Dupuis (Fig.1.5), sur un verre de spins de $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$. Le cycle en température appliqué à l'échantillon est présenté dans l'encadré. L'échantillon est refroidi de 25K

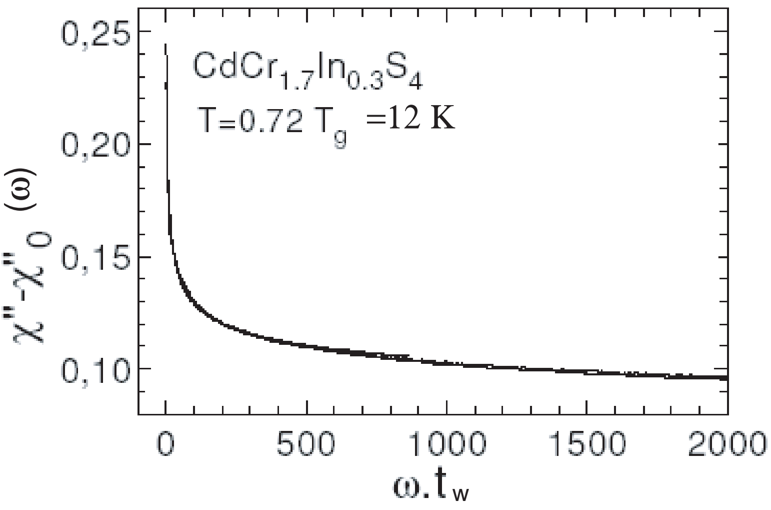


Fig. 1.4 – Relaxation de la partie en contre phase de la susceptibilité, $\chi^{"}(\omega, t)$, à différentes pulsations ω (0.01 Hz, 0.03 Hz, 0.1 Hz, 1.0 Hz), en fonction du temps t_w après une trempe. Les courbes ont été décalées verticalement de $\chi_0^{"}(\omega)$, qui est la valeur d'équilibre de la susceptibilité (tiré de [9]).

à 3K par pas de 2K, puis il est réchauffé jusqu'à 25 K. A chaque pas, l'échantillon est maintenu à température constante pendant 2000s. La susceptibilité magnétique est mesurée à 0.1Hz pendant tout le cycle. Sur la fig. 1.5, la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique est représentée par des losanges lors du refroidissement et par des points lors du réchauffement. A chaque pause lors du refroidissement, le saut en température s'accompagne d'un saut, puis d'une forte diminution de $\chi^{"}$: c'est le rajeunissement suivi du vieillissement. Lors du réchauffement progressif de l'échantillon, la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique présente des minima exactement à la température où le système a vieilli pendant le refroidissement : c'est l'effet mémoire.

Une expérience similaire a été réalisée en mesurant la constante diélectrique complexe sur un échantillon de PMMA. La procédure expérimentale est la suivante. Une courbe de référence (en pointillée sur la fig.1.6(a)) est établie en refroidissant lentement ($20K/h$) l'échantillon depuis $T = 415K > T_g = 388K$ jusqu'à 313K puis en réchauffant à la même vitesse jusqu'à 415K. Puis, la même expérience de refroidissement-réchauffement est répétée, mais cette fois-ci avec un arrêt à une température intermédiaire $T_{stop} = 374K$ pendant 10h pour laisser vieillir l'échantillon : la constante diélectrique relaxe lentement vers le bas pendant ces 10 heures (courbe en trait plein sur la fig.1.6(a)). Lorsque le refroidissement est repris après cette étape de vieillissement, la constante diélectrique rejoint la courbe de refroidissement de référence : c'est un léger effet de rajeunissement. Lors du réchauffement, on mesure un écart systématique à la courbe de référence au voisinage de T_{stop}. Cet écart montre que l'échantillon a gardé une certaine mémoire du vieillissement effectué à T_{stop}. Dans le cas du PMMA contrairement aux verres de spins, l'écart n'est pas rigoureusement à T_{stop} comme on

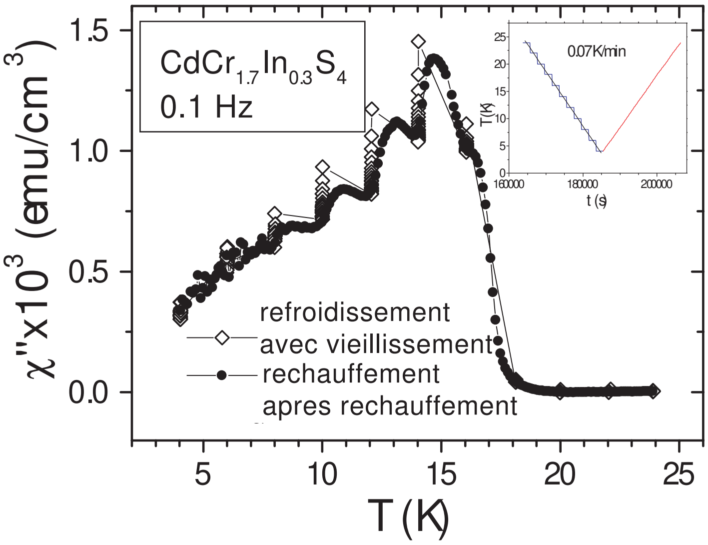


FIG. 1.5 – **Mémoire et rajeunissement dans les verres de spins.** Mémoires multiples sur la susceptibilité magnétique mesurée à 0.1 Hz dans un verre de spins. L'échantillon a été refroidi avec des arrêts successifs (l'histoire thermique est reportée dans l'encart) et réchauffé à une vitesse constante. A chaque arrêt pendant le refroidissement l'échantillon vieillit. Pendant le rechauffement, l'échantillon se souvient de tous ces évènements (tiré de [4]).

peut le voir sur la fig.1.6(b).

Cet exemple montre des similitudes de comportement entre verre de spins et verre de polymères. Néanmoins, il reste de nombreuses différences. Par exemple la température de transition vitreuse dans le cas des verres de spins est une vraie température de transition thermodynamique. Alors que dans le cas des verres structuraux, elle reste très mal définie : c'est la température pour laquelle il y a une augmentation importante de la viscosité du matériau, de l'ordre de 10 ordres de grandeur. Mais cette transition dépend fortement du taux de refroidissement : plus le liquide est refroidi rapidement plus il se gèle à une température élevée. Il vaut donc mieux parler d'une région de transition vitreuse. Une autre différence importante est que les interactions aléatoires entre moments magnétiques sont gelées du fait que leur position est fixe, contrairement aux verres structuraux où les interactions entre atomes évoluent au cours du temps pendant le vieillissement du fait des réorientations moléculaires.

Les procédures expérimentales ayant permis de réaliser une analogie entre verres de spins et verre de polymères ont été très utiles pour fixer un certain nombre de contraintes pour les modèles phénoménologiques. Mais ces procédures sont surtout basées sur l'étude de la réponse du système à une perturbation extérieure. Il est important, d'un point de vue expérimental et théorique, d'étudier non seulement la réponse du système mais aussi ses fluctuations thermiques. L'analyse des fluctuations thermiques est aussi reliée à un autre aspect important de la dynamique de vieillissement : la définition d'une température. De récentes théories [17] basées sur la description des verres de spins par une approche en champ moyen proposent d'étendre le concept de tempéra-

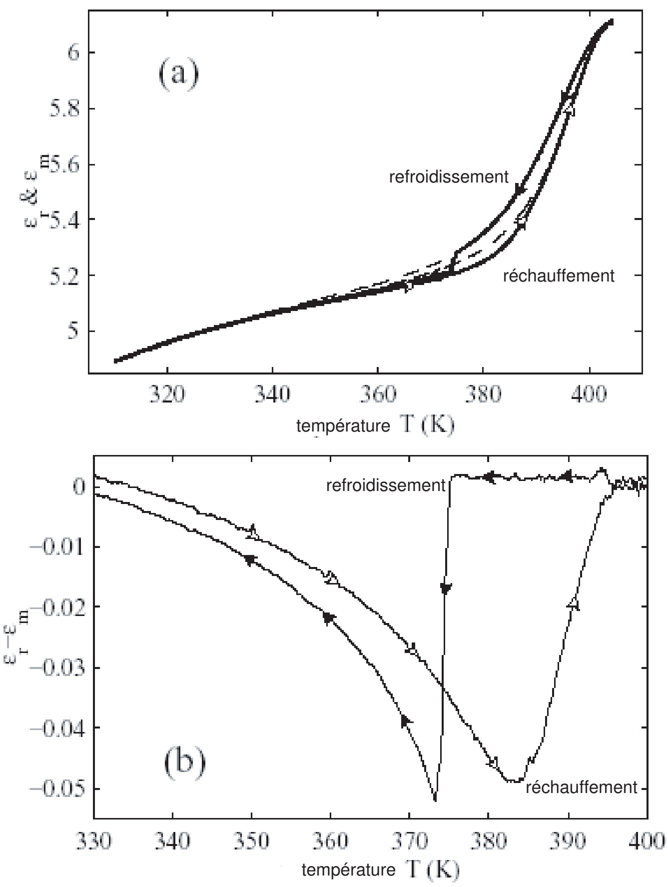


Fig. 1.6 – **Mémoire et rajeunissement sur la contante diélectrique complexe du PMMA.**(a) Evolution de la constante diélectrique à f=0.1Hz en fonction de la température pendant un cycle refroidissement-réchauffement. La courbe pointillée est la courbe de référence. On peut voir sur la courbe en trait plein 10h de vieillissement à $T_{stop} = 374K$ pendant le refroidissement. Lors du réchauffement, la courbe s'écarte de la courbe de référence (effet mémoire) (tiré de [3]). (b)Différence entre les courbes de mémoire et de référence.

ture en utilisant la Relation Fluctuation Dissipation (RFD) qui est une généralisation du Théorème Fluctuation Dissipation (TFD).

1.1.3 Le Théorème Fluctuation-Dissipation

Le Théorème Fluctuation-Dissipation (TFD) est un théorème à l'équilibre thermodynamique qui relie les propriétés dynamiques d'un système (fonctions réponses) à ses propriétés d'équilibre (fluctuations spontanées). Autrement dit, pour un système de taille infinie couplé à un champ extérieur, l'énergie absorbée est finalement transformée en chaleur : elle est dissipée de manière irréversible au sein du système. En régime linéaire, la dissipation d'énergie est directement reliée à la susceptibilité généralisée.

Considérons la fonction d'autocorrélation pour une observable générique m d'un système définie par :

$$C(t, t_w) =< m(t)m(t_w) > - < m(t) >< m(t_w) > \tag{1.1}$$

où $< .. >$ représente une moyenne d'ensemble.

La fonction de réponse impulsionnelle associée peut être définie par :

$$R(t, t_w) = \frac{\delta < m(t) >}{\delta < h(t_w) >}|_{h=0} \tag{1.2}$$

et donne la réponse linéaire de $m(t)$ à une petite impulsion de son champ conjugué h au temps t_w. Une façon équivalente de caractériser la réponse linéaire se fait via la fonction de réponse intégrée :

$$\chi(t, t_w) = \int_{t_w}^{t} dt' R(t, t') \tag{1.3}$$

qui caractérise comment m répond à un petit échellon $h(t){=}h\Theta(t - t_w)$ (Θ est la fonction de Heaviside définie par $\Theta(t - t_w) = 0$ pour $t \leq t_w$ et $\Theta(t - t_w) = 1$ pour $t > t_w$). A l'équilibre thermodynamique, en utilisant l'invariance par translation dans le temps $C(t, t_w) = C(t - t_w)$, de même pour R et χ et le TFD s'écrit :

$$-\frac{\partial \chi(t - t_w)}{\partial t_w} = R(t, t_w) = \frac{1}{k_B T} \frac{\partial C(t - t_w)}{\partial t_w} \tag{1.4}$$

où T est la température thermodynamique et k_B la constante de Boltzman. Un diagramme paramétrique de χ en fonction de C donnerait ainsi une ligne droite de pente $-1/T$.

Dans le domaine spectral, le TFD devient :

$$S_m(f) = \frac{2k_B T}{\pi \ f} Im(\tilde{\chi}(f)) \tag{1.5}$$

où S_m est la densité spectrale de puissance de $m(t)$ et $\tilde{\chi}$ la transformée de Fourier de la réponse impulsionnelle.

Il existe de nombreuses applications de ce théorème. Par exemple, la relation de Nyquist [90] est une première relation fluctuation dissipation pour le couple tension V-charge q. Il relie les fluctuations de tension $S_V(\omega)$ aux bornes d'une résistance R à la partie dissipative de cette impédance, c'est-à-dire R. Dans ce cas le TFD s'écrit : $S_V = 4k_B TR$

La principale question est de savoir comment ce théorème peut être étendu pour les systèmes faiblement hors équilibre tels que les verres qui vieillissent avec le temps t_w : comment le système relaxe-t-il vers l'équilibre ?

1.1.4 Relation Fluctuation-Dissipation hors équilibre en champ moyen.

La généralisation de la Relation Fluctuation-Dissipation pour les verres vient de la communauté des verres de spins. Des modèles microscopiques de verres de spins ont vu le jour il y a environ trente ans maintenant. En 1975, le modèle de Edwards et Anderson fut introduit [14]. Il est constitué de spins vectoriels sur réseau avec pour Hamiltonien :

$$H = -\sum_{<ij>} J_{ij} s_i . s_j \tag{1.6}$$

avec $\sum_{<ij>}$ la somme sur les plus proches voisins, les couplages J_{ij} sont des variables aléatoires gelées de distribution gaussienne et les s_i des spins d'Ising ± 1. A cause du caractère aléatoire des J_{ij}, la densité d'aimentation totale $\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} m_i$ est nulle à basse température (avec $m_i =< s_i >$ aimantation locale par site i, N nombre de spins, $<.>$ représente la valeur moyenne sur un ensemble de réalisations). Ils proprosèrent le paramètre d'ordre suivant :

$$q_{EA} \equiv lim_{t\to\infty} lim_{t_w\to\infty} C(t, t_w) = lim_{t\to\infty} lim_{t_w\to\infty} \overline{< s_i(0)s_i(t) >} \tag{1.7}$$

avec $\overline{...}$ la moyenne sur le désordre. Les travaux de Sherrington et Kikpatrick [15] donnèrent une version champ moyen de ce modèle, l'Hamiltonien de départ étant tel que tous les spins interagissent avec l'ensemble des autres spins du système : la somme est étendue à toutes les paires de spins dans le sytème (modèle SK).

Derrida [16] en 1980 considère un système avec des interactions à p-spins (p>2) (modèle p-spins) :

$$H = -\sum_{1\leq i_1 < i_2 ... < i_p \leq N} J_{i_1 i_2 ... i_p} s_{i_1} . s_{i_2} ... s_{i_p} \tag{1.8}$$

La dynamique de ce type de système de spins relié à un bain thermique à une température T est donnée par une équation de Langevin :

$$\frac{ds_i(t)}{dt} = -\frac{\partial H[\mathbf{s}]}{\partial s_i(t)} + \eta_i(t) \tag{1.9}$$

où η_i est un bruit gaussien, de moyenne nulle et de variance $2k_B T$. Dans ce cas, on s'intéresse à la fonction d'auto-corrélation à deux temps :

$$C(t, t_w) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \overline{< s_i(t)s_i(t_w) >} \tag{1.10}$$

et à la fonction de réponse, qui traduit l'influence sur le système au temps t d'une modification survenue au temps t_w :

$$R(t, t_w) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \frac{\partial \overline{s_i(t)}}{\partial h_i(t_w)} \tag{1.11}$$

où la barre représente une moyenne sur les différentes réalisations du désordre et $< . >$ une moyenne sur celles du bruit thermique.

L'approximation du champ moyen est la seule façon de résoudre les équations, on perd ainsi la spatialité : chaque spin devient équivalent et n'interagit qu'avec le champ moyen. Les équations restent vraies sur toute la gamme de températures. Il apparaît une température de transition dynamique T_c lorsque l'on refroidit le système. Il existe alors un nombre exponentiel d'états métastables gelés : le paysage énergétique devient très compliqué. De nombreux états d'équilibre sont organisés en amas puis en amas d'amas, etc. formant une structure hiérarchique. A T_c, le système est piégé dans un des minima métastables de l'énergie libre. En-dessous de T_c, il y a une dynamique vieillisante avec une séparation d'échelles de temps entre les relaxations rapides (par analogie relaxation 'β'), i.e. stationnaires, et les relaxations lentes (par analogie relaxation 'α') qui dépendent de l'âge du système. Ceci suggère une évolution dynamique dans l'espace des phases avec une superposition de deux processus : intravallée (rapide) et intervallée (lent). La valeur de la corrélation sur le plateau séparant les deux régimes est le paramètre d'Edwards-Anderson q_{EA}, défini par l'éq.1.7.

En 1993, Cugliandolo et Kurchan [17] résolurent la dynamique hors équilibre du système à p-spins dans sa version sphérique pour la phase basse température à la limite thermodynamique en prenant en compte le temps initial de trempe. Le système n'atteint alors jamais l'équilibre quelque soit t_w : la dynamique est non-stationnaire (pas d'invariance par translation dans le temps) et le TFD est violé. Il est donc nécessaire de modifier le TFD avec une Relation Fluctuation-Dissipation (RFD) reliant les réponses linéaires, $R(t, t_w)$, aux corrélations des fluctuations spontanées, $C(t, t_w)$. L'équation 1.4 n'est plus satisfaite dans le régime vieillissant. Il faut la remplacer par :

$$R_{aging}(t, t_w) = \frac{X(t, t_w)}{k_B T} \frac{\partial C_{aging}(t, t_w)}{\partial t_w}, t > t_w \tag{1.12}$$

A l'équilibre, en utilisant l'invariance par translation dans le temps, les dérivées $\frac{\partial}{\partial t_w}$ dans le TFD (éq. 1.4) peuvent être remplacées par $\frac{\partial}{\partial t}$. Il est donc possible d'argumenter pour qu'un remplacement similaire dans l'éq. 1.12 donne une définition différente de $X(t, t_w)$. Pour des valeurs de $X(t, t_w)$ différentes de l'unité, le TFD est violé. Dans les verres, cela peut persister même dans la limite des temps longs, indiquant un comportement fortement hors équilibre même si les quantités à 1 temps, telles que l'énergie moyenne ou l'entropie du système, ont déjà relaxé sur des valeurs stationnaires.

Remarquablement, dans les systèmes en champ moyen, il a été montré que pour les temps longs la RFD prend une forme spéciale : en prenant $t_w \to \infty$ et $t \to \infty$, $X(t, t_w) \to X(C)$ devient une fonction non trivale du seul argument C [23]. Graphiquement, la RFD hors équilibre limite est obtenue en traçant la réponse intégrée χ en fonction de la corrélation C, avec t utilisé comme paramètre et t_w fixé, comme sur la figure 1.7 : les deux courbes du bas représentent $\chi(C)$ pour deux t_w différents avec de bas en haut $t_{w_1} < t_{w_2}$. On peut définir une *température effective* [17], T_{eff}, donnée par l'inverse de la pente de cette courbe. Ce résultat n'est qu'un résultat asymptotique. On voit que les deux courbes, t_{w_1} et t_{w_2}, tendent vers ce graphe limite. Pour les modes rapides tels que $C > q_{EA}$, T_{eff} sera déjà équilibrée à la température du bain thermique T. Pour les modes lents collectifs α tels que $C < q_{EA}$, T_{eff} sera supérieure à T. Quand le système est à l'équilibre avec son environnement, la courbe paramétrique $\chi(C)$ approche une ligne droite de pente $-1/k_B T$ (FDT), c'est la partie droite du graphe. Par contre pour les systèmes loin de l'équilibre avec une faible production d'entropie, $\chi(C)$ tend vers une courbe asymptotique différente d'une simple droite. Comme illustré sur la figure 1.7, il existe trois pentes distinctes de cette courbe asymptotique suivant le modèle en champ-moyen considéré :

- 0 pour la croissance de domaines (modèle p-spins sphérique, avec p=2)[20].
- $-1/(k_B T*)$ avec $T*$ constante et $T* > T$ (modèle p-spins avec p$\geq$3)[17].

– $-1/(k_B T_{eff})$ pour le modèle SK, c'est-à-dire une ligne continue[19].

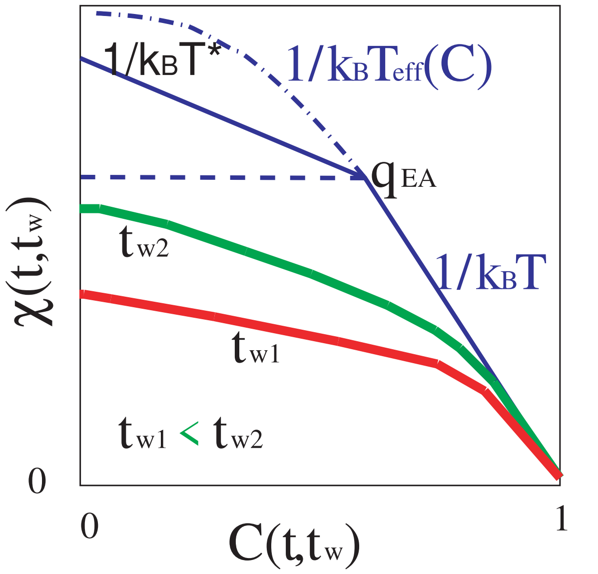


Fig. 1.7 – Réponse linéaire $\chi(t, t_w)$ en fonction de la corrélation $C(t, t_w)$ pour différents temps d'attente pour un cas hors équilibre avec une faible production d'entropie : les deux courbes du bas correspondent de bas en haut à $t_{w_1} < t_{w_2}$. La partie droite du graphe correspond au régime quasi-stationnaire. La partie gauche du diagramme correspond au régime vieillissant. C'est là qu'il y a violation du TFD. Le régime asymptotique de la violation dépend du modèle considéré avec de haut en bas : (- . -)le modèle SK (ligne continue pour la T_{eff}),(-) le modèle p-spins (une seule T_{eff}) et (- -) le modèle à croissance de domaines (T_{eff} infinie).

Les travaux de Cugliandolo, Kurchan et Peliti [18] ont montré que T_{eff} avait bien le sens d'une température thermodynamique qui décrit les échanges thermiques :

– chaque thermomètre couplé à une observable du système et accordé pour répondre à l'échelle de temps de la relaxation structurale mesure exactement la T_{eff} associée aux fluctuations et à la réponse.
– un filtre fréquentiel accordé à l'échelle de temps de la relaxation structurale couplé à une observable dans le système et à un bain thermique auxiliaire à la température $T*$ va transférer de l'énergie du plus grand au plus petit de $(T_{eff}, T*)$.
– Chaque paire d'observables du sytème donne la même T_{eff} à une échelle de temps donnée.

En champ moyen, ces résultats sont exacts. En dehors de cette approximation, $X(t, t_w)$ n'est plus une fonction seulement de la corrélation et son contenu thermodynamique n'est plus si clair. Pour savoir si le choix de l'observable dans le cadre de cette théorie est important ou non, ne faut-il pas d'abord vérifier cette propriété ? Qu'en est-il pour les modèles non champ moyen ?

1.1.5 Une approche plus phénoménologique : le modèle de pièges *(Trap model)*

Les modèles en pièges [30] [66] s'inspire de la solution des verres de spins en champ moyen et de la structure hiérarchique de leur espace des phases. La dynamique de tout le système dans le régime vieillissant est réduite au mouvement d'une particule évoluant dans un paysage énergétique compliqué dans l'espace des configurations. Ce paysage est constitué de vallées ou pièges séparés de barrières que le système peut seulement sauter par activation thermique comme on peut le voir schématiquement sur la figure 1.8. Chaque saut correspond à un nouveau réarrangement d'une région spatiallement localisée. La dynamique du système peut être vue comme un mouvement intermittent où des régions peuvent être inactive pendant un temps long jusqu'à ce qu'un saut se produise. Les processus activés sont représentés par des transitions entre différentes composantes de l'espace des phases.

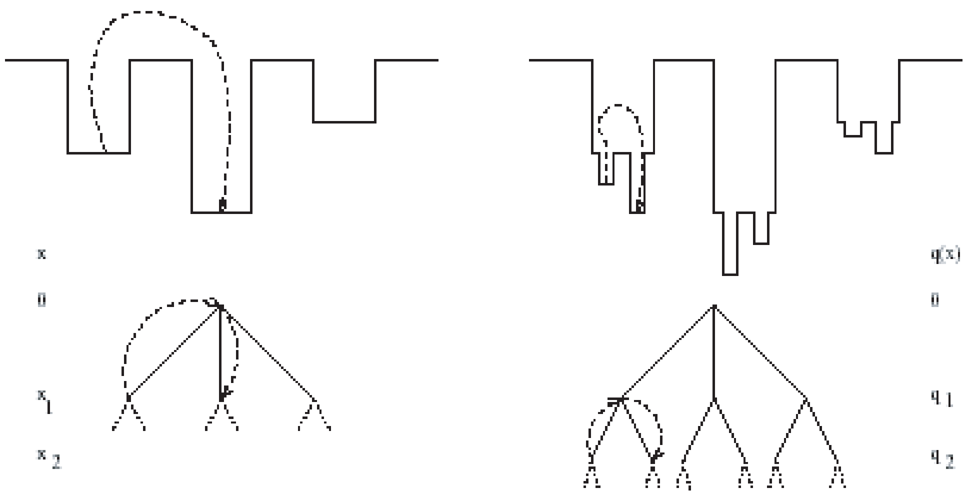


FIG. 1.8 – Paysage d'espace des phases schématique d'un arbre à 1 niveau et à plusieurs niveaux (tiré de [21]).

Le modèle est défini par un ensemble de pièges indépendants de profondeur différente caratérisée par une énergie E avec une densité $\rho(E)$. Les temps de piégeage sont donnés par une expression d'Arrhenius :

$$\tau(E) = \tau_0 exp(\frac{E}{k_B T}) \tag{1.13}$$

avec τ_0 un temps microscopique et $E > 0$.

La dynamique de passage entre un piège et un autre est une dynamique de Markov. La dynamique du système est alors décrite par une équation maîtresse pour les fonctions de probabilité $P(E,t)$ de trouver le système dans un puits d'énergie E à l'instant t :

$$\frac{\partial P(E,t)}{\partial t} = -\sum_{E'} W_{E\to E'}\rho(E)P(E,t) + \sum_{E'} W_{E'\to E}\rho(E')P(E',t). \tag{1.14}$$

Le choix des taux de transition $W_{E \to E'}$ prend en compte la hauteur des barrières et la géométrie de l'espace des phases. On peut organiser les pièges sur un arbre et $W_{E \to E'}$ ne dépend que de la distance de E et E' sur l'arbre. On peut par exemple choisir $W_{E \to E'} = 1/\tau(E)$. Ainsi $W_{E \to E'}$ ne dépend que de l'énergie de départ du piège et pas de l'énergie du piège d'arrivée (il existe d'autres modèles incluant l'énergie du piège d'arrivée [32]). Pour le modèle de Bouchaud [30], le spectre d'énergie $\rho(E)$ de l'ensemble des pièges est choisi avec une distribution exponentielle :

$$\rho(E) = \frac{1}{T_g} exp(-\frac{\mu E}{k_B T}) \tag{1.15}$$

avec $E \geq 0$ et $\mu \leq 1$ dans la phase vitreuse où $\mu = T/T_g$.

La distribution des temps de piégeage est alors donnée, dans le cas où l'on choisit $\rho(E)$ de la forme 1.15, par une distribution de Lévy :

$$\psi(\tau) = \kappa \frac{\tau_0^{\mu}}{\tau^{(1+\mu)}} \tag{1.16}$$

pour $\tau \gg \tau_0$, avec κ une constante de normalisation. La dynamique entre deux pièges est très rapide et la probabilité de trouver le système entre deux états métastables est négligeable. On a donc une dynamique intermittente puisque la plupart du temps le système reste dans le puits le plus profond. L'évolution du système se fait alors comme une marche au hasard entre ces pièges. Le caractère large de la distribution de Lévy (moyenne des temps de relaxation infinie) permet de trouver un comportement vieillissant : le système ne rejoint jamais l'équilibre et continue à explorer des régions différentes de l'espace des phases sans être piégé pour un temps infini dans des états métastables.

D'autres modèles considèrent une distribution gaussienne d'énergie [31] :

$$\rho(E) = \frac{1}{\sqrt{\pi} E_0} exp(-\frac{(E - \overline{E})^2}{E_0^2}) \tag{1.17}$$

On obtient alors pour la distribution des temps d'attente :

$$\psi(\tau) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \tau k_B T E_0} exp(-(\frac{ln(\tau/\tau_0)}{k_B T E_0})^2) \tag{1.18}$$

Et la relation fluctuation dissipation...

Récemment, ce modèle a été utilisé pour vérifier le sens de la RFD [33],[34]. En présence d'un champ extérieur h couplé à l'aimantation m de chaque puits d'énergie E, le temps de piégeage τ est modifié :

$$\tau(E, h) = \tau_0 exp(\frac{E + mh}{k_B T})) \tag{1.19}$$

La distribution d'énergie choisie est celle donnée par 1.15 (d'autres cas ont été étudiés [35]). Par contre, les distributions de probabilité $P(E, m, t)$ sont modifiées : elles dépendent aussi de la probabilité qu'un puits de profondeur E est l'aimantation m, d'où $P(E, m, t){=}P(E, t)\sigma(m|E)$ où $\sigma(m|E)$ est la probabilité qu'un puits de profondeur E ait une aimentation m. Dans le cas où cette probabilité est gaussienne, les résultats de cette étude montrent que :

- la RFD et T_{eff} dépendent de l'observable m.
- pour un choix donné d'observables, T_{eff} évolue doucement avec le temps.
- pour toutes les observables, lorsque $t_w \to \infty$, $T_{eff} \to \infty$.

1.1.6 Autres modèles phénoménologiques

Modèle du paysage énergétique

Pour rendre compte des régions de réarrangements coopératifs lors de la formation d'un verre ou d'un liquide visqueux lorsque l'on baisse la température, Sastry, Debenety et Stillinger [13] montrent comment changent les propriétés dynamiques du système dans le paysage énergétique par simulation numérique sur un mélange binaire de particules interagissant via le potentiel de Lennard-Jones. Le paysage énergétique permet de décrire qualitativement le comportement des systèmes complexes. La topologie du paysage contrôle la dynamique et l'énergie moyenne des minima visités à la température T décrit la thermodynamique.

Pour une collection de N particules, l'énergie du système est déterminée par la position exacte de toutes les particules. Le paysage énergétique est une hypersurface de dimension 3N+1, impossible à conceptualiser. On doit faire une partition de l'espace configurationnel en bassins, telle que la minimisation locale de l'énergie potentielle cartographie chaque point d'un bassin dans le même minimum. La configuration du minimum d'énergie résultant est appelée structure inhérente. Les propriétés du système à une température donnée sont dictées par l'échantillon de bassins et leur accessibilité mutuelle. La représentation en dimension 2 permet néanmoins d'illustrer les distinctions entre un cristal, un liquide et un verre. A l'équilibre à la température T, le liquide se déplace entre 2 minima dans une énergie déterminée par la température T. Quand la température est augmentée, le système passe la plupart du temps au-dessus du paysage énergétique et a accès à tous les états possibles. Le cristal parfait occupe dans ce paysage uniquement un puits très profond. Pour une température inférieure à T_g, le système se bloque car l'énergie vibrationnelle devient insuffisante pour activer le système d'un minimum local à un autre.

Et la relation fluctuation-dissipation...

Un modèle simple basé sur le paysage d'énergie a été construit. L'évolution du système se fait par un processus de diffusion à travers le paysage d'énergie potentielle décrit par un paramètre d'ordre noté γ. Le système évolue par saut thermiquement activé. γ_1 et γ_2 décrivent le maximum et le minimum du potentiel. La description de la dynamique entre les deux niveaux se réduit à l'évolution de la population n_1 qui occupe l'état 1 et de la population n_2 qui occupe l'état 2. Le processus de diffusion fait intervenir deux taux de transition. La réponse hors équilibre du système est ensuite analysée en introduisant l'observable $O(\gamma)$ qui vaut $O(\gamma_1)$ dans l'état γ_1 et $O(\gamma_2)$ dans l'état γ_2.

Dans ce cas, T_{eff} dépend de l'observable $O(\gamma_2)$ et $O(\gamma_1)$. Contrairement au modèle en champ moyen pour un modèle phénoménologique simple, T_{eff} dépend du temps t_w

et de la fréquence d'observation [40] :

$$T^O_{eff} = T\frac{1}{Ae^{-t_w/\tau} + (1 - e^{-t_w/\tau})} \tag{1.20}$$

où A dépend des taux de diffusion entre les états 1 et 2, des observables O_1 et O_2 et des populations n_1 et n_2.

La violation du TFD devient une conséquence naturelle de l'élimination des variables rapides et de l'activation thermique liée aux processus lents.

1.1.7 La théorie des modes couplés

La théorie des modes couplés [37] est une extension naturelle des équations de Langevin, avec une séparation des modes lents et des modes rapides, qui tentent de décrire les liquides surfondus. Pour résoudre les équations, il est nécessaire de faire des approximations de type champ moyen qui donnent des équations dynamiques non linéaires. De plus, elles prédisent une transition de phase à une température critique, T_c. Cette température n'a jamais été observée expérimentalement, et si elle existe elle est très proche de T_g. La théorie des modes couplés a été étendue en-dessous de T_c, dans la phase vitreuse [38], en étudiant des fonctions à trois points temporels.

1.1.8 Les premières vérifications numériques.

Les simulations numériques sont en général basées sur des algorithmes du type Monte-Carlo ou du type dynamique moléculaire qui ont deux inconvénients :
- les systèmes restent de petite taille en comparaison à des systèmes réels.
- les simulations sont faites sur des temps courts.

L'avantage est que la trempe est instantanée et que l'on peut faire aussi bien des trempes proches de T_g que des trempes loin de T_g.

Plusieurs simulations numériques ont permis d'observer les premières modifications de la RFD.

Le modèle en pièges appliqué à un polymère 1+1 dimension

Très vite après la réalisation des travaux de L.Cugliandolo et J.Kurchan sur la T_{eff}, il a été montré par simulation numérique que la relation fluctuation dissipation était modifiée par un polymère à 1+1 dimension en train de vieillir [39]. Le modèle choisi est basé sur le modèle en pièges. Le système consiste en un brin de polymère au mouvement limité par des contraintes stériques, excité à son extrémité par un champ h. H.Yoshino montre ainsi que la réponse ne vieillit pas (la trempe se situe à 0.2 T_g) car le champ d'excitation n'agit que sur l'extrémité du polymère, alors que le reste du système est indifférent à l'existence d'un champ d'excitation. Par contre, il y a une forte dépendence des corrélations avec t_w. La dynamique du polymère est gouvernée par 2 types de processus élémentaires :
- Les fluctuations rapides à l'intérieur d'un piège, ici des tubes dont le diamètre augmente avec la température. Ces tubes représentent la densité de probabilité spatiale de trouver un polymère dans une configuration particulière. Ainsi ces

tubes peuvent être interprétés comme étant les niveaux d'états thermiquement activés.
- Le saut thermiquement activé entre chaque tube. Dans cette dynamique relaxationnelle, des sauts thermiques entre états excités sont observés, comme illustrés sur la fig.1.9(a)

Dans ce système, la RFD est modifiée dans le régime vieillissant comme on peut le voir sur la fig.1.9 (b) : la réponse ne vieillit pratiquement pas contrairement aux fluctuations.

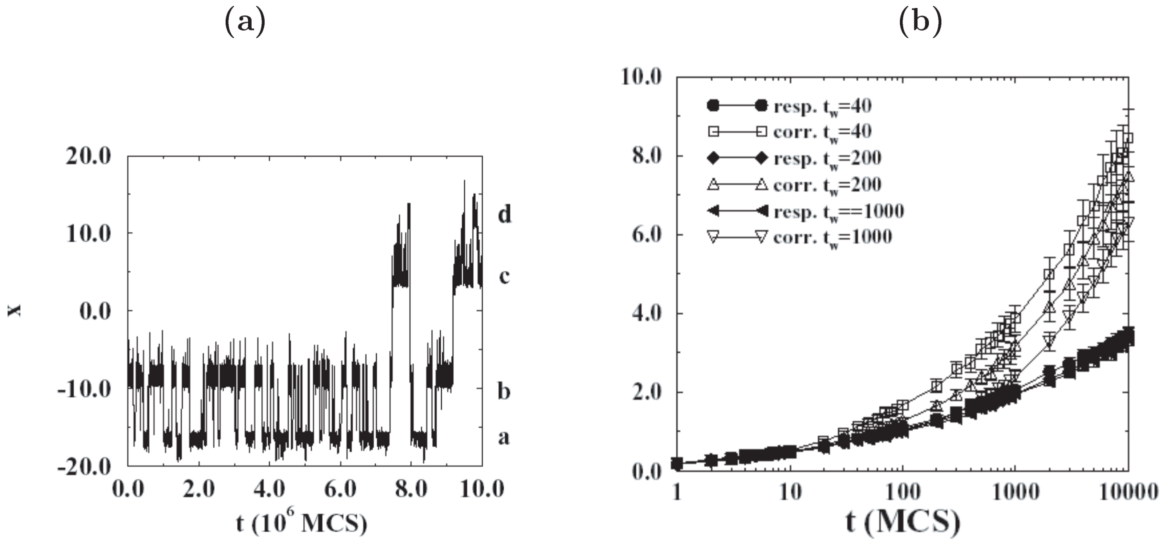


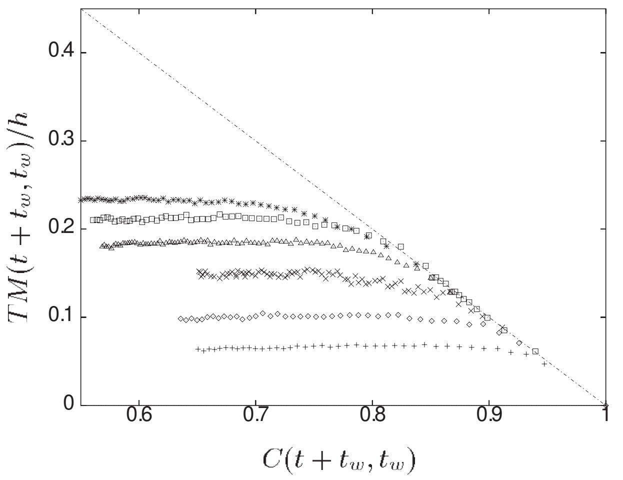
FIG. 1.9 – (a)Evolution temporelle de la position d'un brin. (b)RFD pour $T = 0.2T_g$. Les trois courbes du haut représentent $C(t_w + t, t_w + t) - C(t_w + t, t_w)$ pour différents temps d'attente, t_w=40, 200, 1000. Les trois courbes du bas représentent la réponse pour les mêmes t_w (tiré de [39]).

Le liquide de Lennard-Jones

J.L. Barrat et W. Kob [25, 26], en utilisant une simulation en dynamique moléculaire, ont déterminé une violation du TFD dans un liquide binaire de Lennard-Jones trempé à basse température, soit $T_f = 0.3T_g$ et $T_f = 0.4T_g$. L'amplitude de cette violation est assez faible : $T_{eff} \sim 1.5T_g$

La croissance de domaines

A. Barrat, dans une simulation Monte-Carlo sur plusieurs systèmes à croissance de domaines, calcule les corrélations temporelles à 2 points et les fonctions de réponses [29]. Le TFD se maintient dans le régime quasi à l'équilibre (ce sont les mouvements rapides des spins dans le coeur des domaines) et T_{eff} est infinie dans la phase vieillissante (dans le régime de détérioration ('coarsening') qui correspond à la dynamique des parois des domaines). En effet, la réponse à temps long est figée et est très faible , alors que la corrélation continue à décroître vers 0.



di

FIG. 1.10 – Susceptibilité en fonction des corrélations pour un modèle à croissance de domaines en 2 dimensions avec de haut en bas T=1.7 et t_w=200, 400, 800, 2000, T=1.3 et t_w=800, T=1 et t_w=800. La ligne droite représente le TFD. On voit qu'il est maintenu pour les temps courts, mais violé à temps longs avec une T_{eff} infinie.

1.2 Les rares expériences sur le sujet

Il existe assez peu d'expériences sur la RFD hors équilibre, contrairement aux nombres impressionnants de travaux théoriques et de simulations numériques. En effet, ce sont des expériences techniquement très difficiles puisqu'il faut mesurer du bruit thermique : on arrive très vite aux limites des techniques expérimentales. Néanmoins, quelques tours de force ont déjà été réalisés.

1.2.1 Les verres de spins

D.Hérisson durant sa thèse a mesuré la RFD dans un verre de spins étudié depuis de nombreuses années, le $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ [46]. Les variables mesurées sont les fonctions d'autocorrélation des fluctuations magnétiques et la relaxation de la susceptibilité magnétique. Sur la figure 1.11, on peut voir le tracé paramétrique de χ en fonction de C pour différentes températures. La valeur de T_{eff} obtenue est bien plus importante que la température d'annulation de l'histoire thermique qui vaut $1.2T_g$:
- pour T=0.6 T_g, $T_{eff}(C_{min})$=2.2 T_g
- pour T=0.8 T_g, $T_{eff}(C_{min})$=5 T_g
- pour T=0.9 T_g, $T_{eff}(C_{min})$=7 T_g

où T est la température de thermalisation et $T_{eff}(C_{min})$ est la température effective de plus basse corrélation.

De plus, dans les fenêtres temporelles accessibles, les diagrammes Fluctuation Dissipation (FD) de $\chi(C)$ dépendent de l'âge du système : on observe systématiquement la coexistence d'une dynamique stationnaire et de la dynamique de vieillissement. Quant à l'universalité par rapport à la température T de la courbe $\chi(C)$, elle n'est pas clairement mise en évidence, mais semble raisonnable : les mesures sont loin du régime asymptotique. On peut également remarquer sur la figure 1.11, que pour une trempe très profonde à 0.25 T_g, la T_{eff} semble être infinie. La dynamique est sans doute comparable dans ce cas à une dynamique de croissance de domaine.

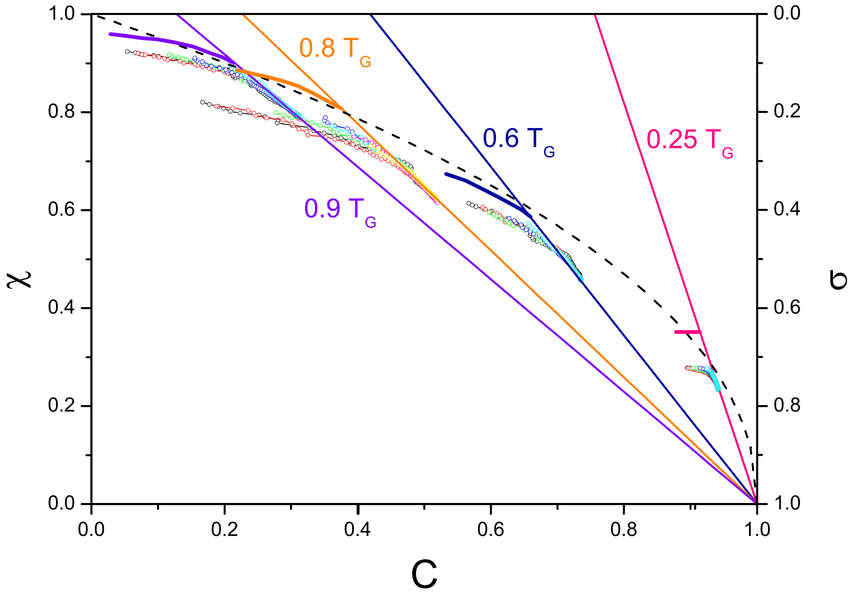


FIG. 1.11 – Tracé FD obtenu en mesurant les fonctions d'autocorrélations des fluctuations magnétiques et la relaxation de la susceptibilité magnétique dans un verre de spins isolant, $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$. Les points représentent les données expérimentales brutes pour différents t_w et à différentes températures d'arrêt. Les lignes continues représentent les courbes limites obtenues par scaling pour $t_w \to \infty$. Une unique courbe maîtresse (en pointillée) [48] semble décrire les données. (tiré de [47])

1.2.2 Un verre colloïdal : la Laponite

Durant sa thèse, L. Bellon a mesuré la violation du TFD dans un gel en cours de formation : la Laponite [41]. La T_{eff} mesurée diélectriquement est de l'ordre de $2.10^5 K$ au début de la formation du gel à 1Hz. L'origine de cette violation reste difficile à interpréter. En effet, on ne connaît pas de T_g pour ce gel pour de simples raisons techniques (si on réchauffe, l'eau s'évapore avant qu'il n'y ait eu de transition vitreuse). De plus, dans la limite des barres d'erreurs, la mesure rhéologique ne semble pas présenter de violation du TFD [41, 45]. La question reste ouverte.

1.2.3 Un verre structural : le glycérol

Récemment Israeloff et Grigera ont mesuré la violation du TFD dans un verre structural : le glycérol [43]. Cette expérience ne permet pas de répondre à certaines questions. En effet, la mesure a été réalisée à l'aide d'un circuit résonnant à la fréquence de 7.7 Hz : comment se comporte la température effective de ce verre sur une plus large bande de fréquences ? De plus, leur dispositif expérimental ne leur permettait pas d'avoir une résolution aux premières secondes après la trempe. Y a-t-il une violation plus importante lors des premiers instants de formation du verre structural ?

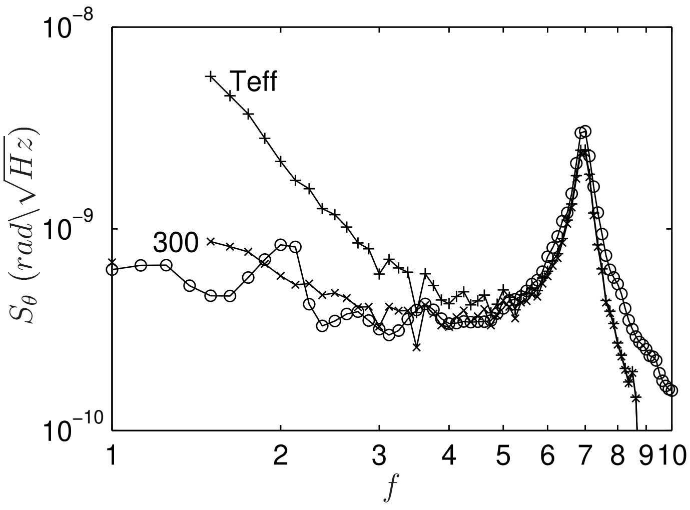


Fig. 1.12 – **Fluctuations de déformation de la Laponite** Densité spectrale de puissance S_θ en fonction de la fréquence : (o) représente les points expérimentaux, (+) représente la prédiction de S_θ avec la température effective obtenue par les mesures diélectriques et (x) représente la prédiction de S_θ pour une température effective égale à celle de thermalisation (300K).

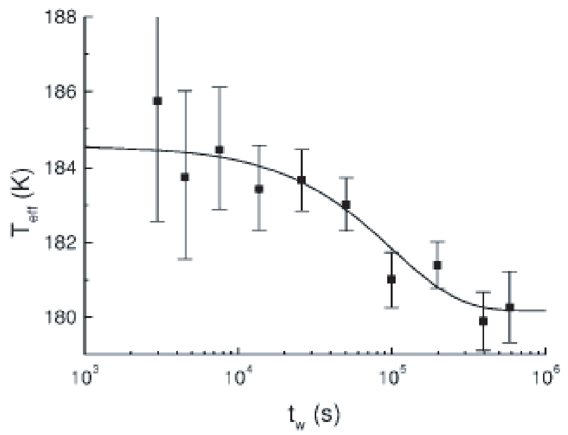


Fig. 1.13 – Evolution de la température effective en fonction de t_w dans le gycérol. Cette mesure est très limitée puisqu'elle n'est réalisée qu'à 7.7Hz et qu'à une seule température. La ligne continue représente un ajustement exponentiel.

1.2.4 Intermittence pendant le vieillissement.

D'autres expériences originales ont été réalisées sur les fluctuations d'un verre en formation.

Les premières observations directes de relaxations vitreuses intermittentes ont été réalisées par Kegel, qui étudiait les trajectoires en deux dimensions au coeur d'un liquide dense [50]. Ces mesures ont permis de mettre en évidence la présence d'hétérogénéités dynamiques. Celles-ci se manifestent par une distribution de probabilité non gaussienne des déplacements de particules. Le comportement diffusif à temps long se trouve aussi affecté.

Weeks a fait des mesures locales des coefficients de diffusion sur un verre colloïdal composé de petites billes de PMMA de quelques microns et d'un solvant [53, 54]. L'observation est faite par microscopie confocale. L'observation montre que les particules sont piégées dans des cages pendant un certain temps. Une diffusion anormale est observée : le phénomène est intermittent. On peut voir sur la fig.1.14 que le mouvement d'une particule est globalement confiné dans une cage (relaxation β)et de temps en temps s'échappe de cette cage (relaxation α). Il s'agit maintenant de faire des mesures de réponse locale pour savoir si le TFD est violé localement comme le suggèrent certains articles théoriques [57], [56].

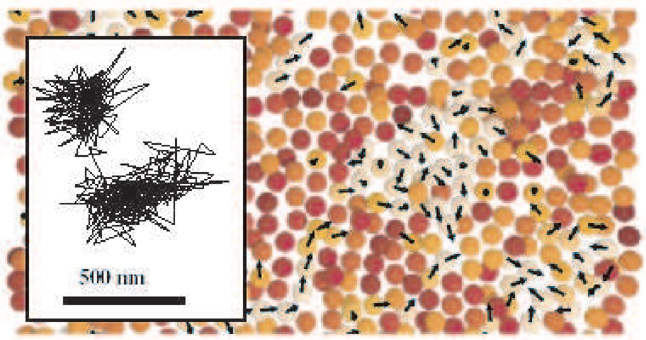


Fig. 1.14 – Coupe tridimensionnelle de l'échantillon, les flèches indiquent la direction du mouvement des particules. Les flèches ont la même longueur dans les trois directions. Ainsi les flèches courtes indiquent le direction hors du plan. Les couleurs les plus lumineuses indiquent les particules à fort déplacement. L'encart représente la trajectoire d'une particule de l'échantillon pendant 120 minutes.

L.Cipelletti a également fait une mesure globale par multispeckle et a observé des relaxations intermittentes lors de la formation d'un gel [52]. La simulation de H.Yoshino présentée précédemment semble confirmer ce type de dynamique. Les simulations de L.Berthier vont également dans cette direction [58]. Est-ce un phénomène universel au cours du vieillissement, signature de l'activation thermique ? Seules des expériences ultrasensibles de mesures de bruit thermique peuvent répondre à cette question.

1.3 Résumé de mes travaux de thèse

Dans le cadre général que nous venons d'exposer, plusieurs questions restent ouvertes. Tout d'abord, le concept de température effective peut-il également être étendu au cas des verres de polymères ?

Il est ensuite important de pouvoir approfondir l'aspect dynamique de cette température effective, qui pour l'instant d'un point de vue théorique n'est valide que comme limite pour les temps infiniment longs.

Dans le cas des verres colloïdaux, la déviation au TFD est très importante. Il serait intéressant de comprendre l'origine physique de cette violation, au delà de l'analogie formelle avec les températures effectives infinies observées dans certaines simulations numériques.

Il est également important de connaître l'amplitude de cette déviation en fonction de la température d'arrêt après une trempe en dessous de T_g. Finallement, il faudrait aussi savoir si c'est une vraie température : y a-t-il une dépendance par rapport à l'observable mesurée ?

C'est pour répondre à ces quelques questions parmi beaucoup d'autres que cette thèse a été réalisée. Le plan de ce document est le suivant : après de brefs rappels théoriques et expérimentaux, la première partie présente le principe des mesures diélectriques de réponse fréquentielle et de bruit thermique. La partie suivante est consacrée aux mesures diélectriques réalisées sur le polycarbonate et la dépendance de la température effective à la température d'arrêt. On mettra en évidence la déviation au TFD pendant le vieillissement de ce matériau, l'origine de cette déviation et l'influence de l'écart à T_g. On s'intéressera ensuite à deux études débutées par L.Bellon, sur la Laponite et le PMMA, en soulignant surtout les similitudes entre ces systèmes. Enfin la dernière partie présentera une mesure mécanique de la RFD dans le cas du polycarbonate.

Chapitre 2

Principe et technique des mesures diélectriques de la RFD

Nous présentons ici le principe de la mesure de la RFD par des mesures diélectriques sur un verre de polymère, pour étendre la classe d'universalité de la déviation à la RFD pendant le vieillissement. Si le principe de la mesure est relativement simple, la réalisation technique de cette mesure est particulièrement hardue. Ce sont ces deux points que nous allons développer dans ce chapitre.

2.1 Bruit thermique dans une capacité

Le condensateur permet d'emmagasiner une énergie électrostatique entre deux électrodes séparées par un corps diélectrique. Ses propriétés dépendent de la nature du matériau utilisé. Les diélectriques couramment utilisés sont le polycarbonate, le poly(méthyl méthacrylate) (PMMA), le polypropylène et la polystyrène. Tous sont des polymères vitreux. L'expression simple de la capacité est :

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r . S}{e} \tag{2.1}$$

où C est la valeur de la capacité globale en Farads (F), ε_0 est la permittivité électrique du vide, S la surface des électrodes en vis-à-vis, ε_r la permittivité électrique relative et e l'épaisseur du diélectrique.

Un modèle électrique simple permet de décrire une capacité réelle. Il consiste en une capacité C en parallèle à une résistance de fuite R_f et une résistance de perte R_p, le tout en série avec une résistance de connexions R_s.

R_s tient compte des pertes par effet Joule dans les connexions et les électrodes. Elle dépend de la fréquence (effet de peau), elle est négigeable à basse fréquence.

R_f, la résistance de fuite, correspond à la résistance électrique du diélectrique. Son expression est liée directement à la surface et à l'épaisseur du diélectrique : $R_f = \rho_{dielectrique} \frac{e}{S}$. Indépendante de la fréquence, elle modélise le phénomène de conduction en continue. On a $R_f \gg R_p$.

R_p représente les pertes dissipées dans le diélectrique, c'est elle que l'on mesure en pratique. On notera désormais R la résitance de perte. Elle est reliée à l'angle de perte par $tan(\delta) = \frac{1}{R_p C \omega}$. L'angle de perte dépend de la nature du diélectrique, de la fréquence et de la température, il exprime le rapport de la partie imaginaire sur la partie réelle de la permittivité électrique du diélectrique : $tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$

Le modèle retenu est celui d'une résistance R en parallèle à une capacité C, soit pour l'impédance totale $1/Z = 1/R + i\omega C$.

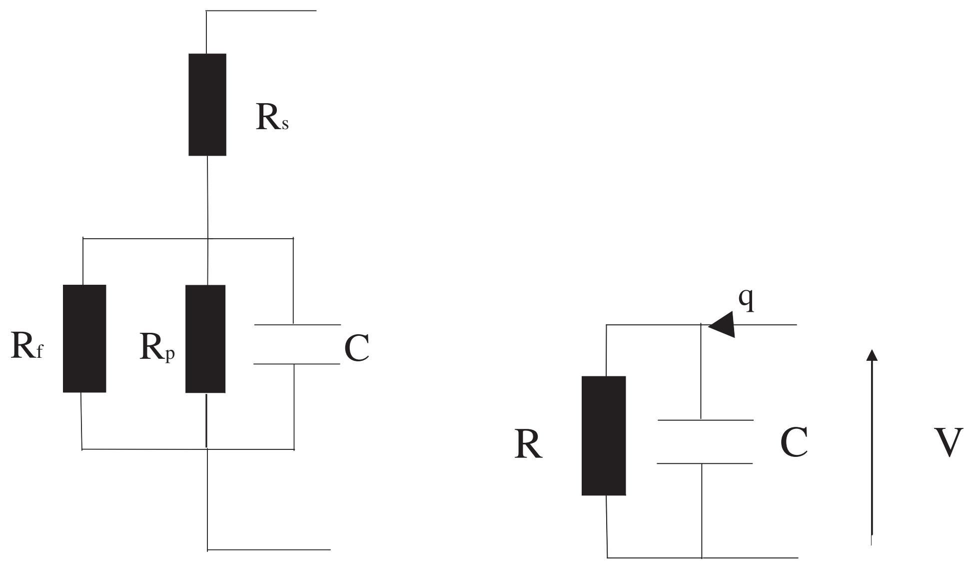


FIG. 2.1 – Circuit équivalent à une capacité : (à droite) modèle complet et (à gauche) simplification dans le cadre de notre étude.

La RFD dans les capacités.

Une approche possible pour mesurer la RFD est de choisir le couple de variables conjuguées tension-charge $(V - q)$ pour une impédance. Le TFD est alors ramené au bruit de Nyquist (pour la théorie [90]) ou Johnson (pour les résultats expérimentaux [91]), résultats antérieurs historiquement à l'expression générale du TFD. La formule de Nyquist traduit qualitativement le fait que les charges ne sont pas réparties de façon isotrope et constante dans une impédance à l'équilibre. En effet, les électrons s'agitent aléatoirement au cours du temps du fait de la température, ce qui entraîne l'apparition de charges électriques très faibles variables aux bornes de la résitance. Pour un milieu diélectrique polymérique, notre cas d'étude, la réponse à un champ électrique est liée à des mouvements de charges et de dipôles. Ces mouvements sont généralement corrélés à des degrés de liberté des chaînes macromoléculaires, il n'est donc pas étonnant que les phénomènes de relaxation diélectrique puissent avoir la même origine que les phénomènes de relaxation mécanique. De façon générale, les changements de comportement diélectriques sont reliés à l'activation thermique de certains mouvements moléculaires qui permet de franchir la barrière énergétique séparant deux configarations.

A l'équilibre thermodynamique à la température T, le TFD relie la densité spectrale de fluctuation de tension aux bornes d'une impédance Z à la réponse $\chi_{Vq}(f)$ de V à une perturbation de sa variable conjuguée q à la fréquence f :

$$S_Z(f) = \frac{2k_B\ T}{\pi f} Im\left[\chi_{Vq}(f)\right] \tag{2.2}$$

où $S_Z(f)$ est la densité spectrale de puissance des fluctuations de V.

Pour le modèle étudié, en remarquant que $\chi_{Vq} = i2\pi f Z$, le spectre de bruit de notre impédance est :

$$S_Z(f) = \frac{4\ k_B\ T\ R(f)}{1 + (2\pi\ f\ R(f)\ C(f))^2} \tag{2.3}$$

Lorsque le système n'est pas à l'équilibre, le TFD, c'est-à-dire l'équation 2.2, n'est plus valable : il faut prendre en compte la dépendance en l'âge du système t_w. La généralisation de la RFD en introduisant une température effective qui dépend du temps t_w et de la fréquence f devient :

$$T_{eff}(f, t_w) = \frac{S_Z(f, t_w)(1 + (2\pi\ f\ R(f, t_w)\ C(f, t_w))^2)}{4k_B R(f, t_w)} \tag{2.4}$$

Il est clair que si l'éq.2.4 est satisfaite $T_{eff} = T$, sinon T_{eff} devient une fonction décroissante du temps t_w et de la fréquence f. Le sens physique de l'éq.2.4 est qu'il y a une échelle de temps (par exemple t_w) qui autorise à séparer les échelles des processus lents et des rapides. En d'autres termes, les modes fréquentiels lents, tel que $ft_w < 1$, relaxent vers l'équilibre de façon beaucoup plus lente que les modes à fréquence rapide qui relaxent rapidement vers la température du bain thermique. Il va donc falloir mesurer S_Z et la réponse fréquentielle $R(f, t_w)$ et $C(f, t_w)$ en fonction de la fréquence et du temps d'attente t_w pour pouvoir en déduire $T_{eff}(f, t_w)$.

2.2 Quelques astuces pour mesurer la réponse fréquentielle.

Les polymères vitreux sont de très bons isolants. La résistance en parallèle à la capacité est donc très élevée. Cela représente une première difficulté technique. En effet, les appareils commerciaux ne nous permettent pas de mesurer directement cette résistance. Il est nécessaire de faire une adaptation d'impédance. Deux types de mesures sont envisagés : les mesures large bande et les mesures mono ou bi-fréquentielles plus précises.

Mesure mono-fréquentielle

Le premier type de mesure mono-fréquentielle a été fait en utilisant un analyseur diélectrique Novocontrol. Mais ce type d'instrument manque de souplesse. Par conséquent, nous avons utilisé une détection synchrone SR830 pour réaliser nos mesures sur la bande de fréquence [0.01Hz-100Hz].

L'avantage de cet appareil de mesure est d'avoir directement la partie en phase au champ excitateur oscillant et la partie en contre-phase. Ce type d'appareil fonctionne bien à basse fréquence. Mais pour les mesures à plus haute fréquence (entre 20Hz et 100Hz), l'utilisation d'une seule détection synchrone et de son amplificateur de courant intégré est limitée. La fig. 2.2 schématise les sources d'erreurs : on est sensé mesurer le courant i qui circule dans Z. En réalité, on mesure i_v qui circule dans Z_i. La résistance d'entrée de l'amplificateur de courant Z_e n'est pas infinie, il y a donc un courant i_e qui circule dans Z_e. Il existe donc une tension en entrée V_e de l'amplificateur qui n'est pas nulle. De plus, l'amplification n'est pas infinie : $V_0 = -A_m V_e$. On a : $\frac{V_e - V_0}{Z_i} = \frac{V_a - V_e}{Z}$. L'astuce consiste à mesurer cette tension V_e en utilisant une seconde détection synchrone. On établit facilement l'expression :

$$Z = \frac{V_a - V_e}{i_v + \frac{V_e}{Z_i}}. \tag{2.5}$$

où V_a représente la tension d'excitation émise par la première détection synchrone qui mesure i_v, Z_i est donnée par les références du constructeur, et V_e est mesurée à l'aide de la seconde détection synchrone utilisée en amplificateur de tension. La configuration

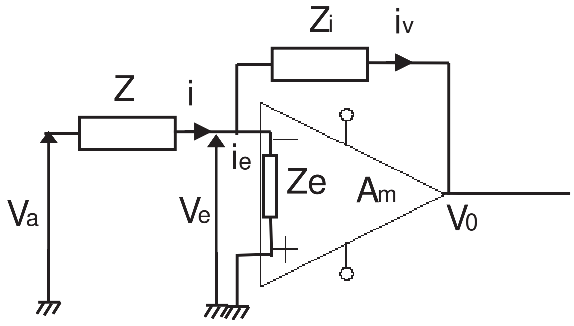


FIG. 2.2 – Principe de l'erreur de mesure avec un amplificateur de courant.

utilisée est représentée par la fig. 2.3. La première détection synchrone fonctionne en amplificateur de courant comme sur la fig. 2.2 et fournit la tension d'excitation $V_a ei\omega t$. La seconde détection est synchronisée avec la première par signal TTL, afin de partager une référence interne unique. Configuré en amplificateur de tension, il mesure V_e.

Pour les mesures à basse fréquence comme il n'y pas ce problème d'erreurs de mesure, on utilise le montage représenté sur la fig.2.4 qui permet de réaliser simultanément une mesure de réponse fréquentielle à 2 fréquences différentes. Deux détections synchrones servent de sources à deux fréquences différentes ω_1 et ω_2 et deux amplitudes différentes V_1 et V_2. Ces deux sources ne sont pas directement envoyées sur la capacité. On utilise d'abord deux suiveurs puis un sommateur, afin d'envoyer le signal $V_1 e^{i\omega_2 t} + V_2 e^{i\omega_2 t}$ sur la capacité. On utilise un amplificateur de courant pour amplifier le signal en sortie de la capacité : en utilisant une résistance de contre-réaction de forte valeur, on réalise une conversion courant tension qui permet de mesurer des courants faibles. En effet, en entrée de l'amplificateur de courant, il y a un circuit opérationnel AD549 (qui a une très haute impédance d'entrée). On a donc à la sortie de cet amplificateur un signal de "*haut*" niveau que l'on envoie sur chaque détection synchrone, où une seconde amplification peut être effectuée. Ainsi on réalise une mesure synchrone très précise à deux fréquences différentes.

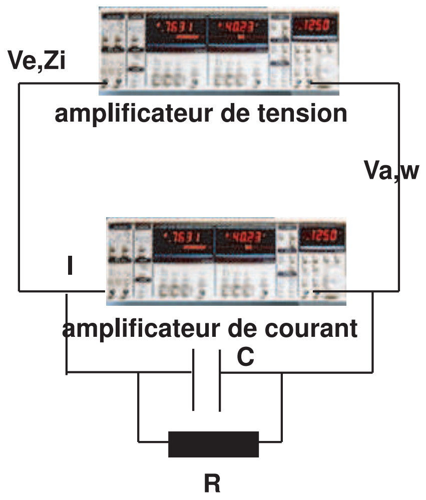


Fig. 2.3 – Principe de la mesure de réponse fréquentielle à haute fréquence à deux détections synchrones : un est utilisé en amplificateur de courant, l'autre en amplificateur de tension pour corriger l'erreur de mesure.

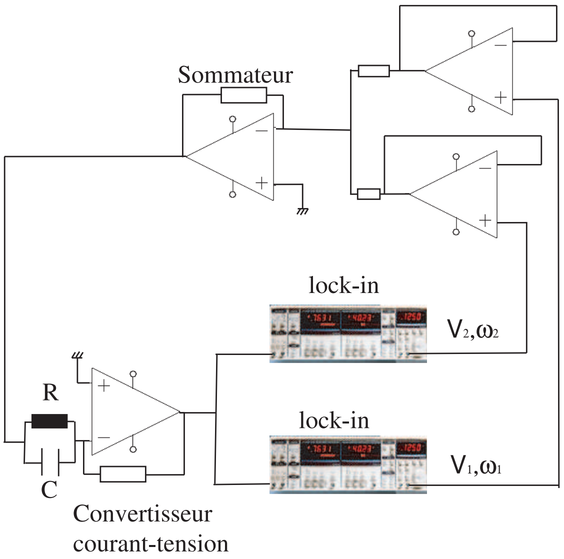


Fig. 2.4 – Principe de la mesure de réponse bi-fréquentielle à deux lock-in.

Mesure de réponse fréquentielle large bande

Dans la pratique, on s'intéresse à la réponse fréquentielle sur une large gamme fréquentielle, typiquement [0.01Hz-100Hz], puisque c'est dans cette gamme de fréquence que l'on s'attend à observer du vieillissement. Pour minimiser le nombre d'expériences, il a donc fallu trouver une méthode pour mesurer la réponse fréquentielle sur toute cette gamme. Pour cela, nous avons d'abord effectué nos mesures à l'aide d'un analyseur de spectre HP 3562A qui permet de travailler directement dans l'espace de Fourier. Malheureusement, nous nous sommes heurtés à un problème simple d'adaptation d'impédance en raison de la faible valeur de l'impédance d'entrée ($1M\Omega$) de l'analyseur de spectre. Ce problème est contourné en utilisant le schéma de principe de la fig. 2.4, où on remplace simplement les deux détections synchrones et le sommateur par l'analyseur de spectre. La tension d'excitation V_a est alors un bruit blanc somme de signaux à toutes les fréquences dans l'intervalle étudié. La mesure est moins précise qu'avec un lock-in.

Interfaçage

L'ensemble des appareils d'électronique (les deux lock-in, les alimentations de puissance, le multimètre, le contrôleur de température, l'analyseur de spectre...) est piloté par IEEE sur un ordinateur par des programmes écrits en C pour une plus grande souplesse d'acquisition que Labview.

2.3 Mesures des fluctuations.

Les mesures de bruit thermique représentent la plus grosse difficulté technique. En effet, l'amplitude de ce signal est très faible. Il a d'abord fallu se protéger des diverses sources de bruit électromagnétique externe. Il a ensuite fallu construire un amplificateur suffisamment performant et concevoir une capacité stable avec suffisamment de pertes.

2.3.1 L'électronique de mesure

De façon très générale, lors de la conception et du choix de l'amplificateur, on se heurte à deux problèmes majeurs : celui du bruit en courant ξ et celui du bruit en tension η de l'amplificateur. Il faut réduire au maximum ces deux sources indépendantes. Le schéma 2.6 représente les principales sources de bruit en entrée d'un amplificateur de tension, le but étant d'amplifier la tension aux bornes de l'impédance Z noté V_Z et dont la densité spectrale de puissance est notée $S_Z(f,t_w)$.

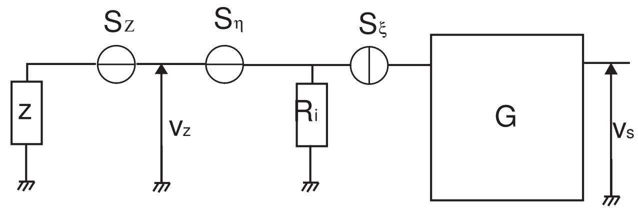


FIG. 2.5 – Modélisation des différentes sources de bruit en entrée d'un amplificateur.

On en déduit que V_s vaut :

$$V_s = G(\frac{R_i}{R_i + Z} V_Z + \frac{Z R_i}{R_i + Z} \xi + \eta) \tag{2.6}$$

où G est le gain de l'amplificateur, R_i la résistance de polarisation de l'amplificateur.

Le spectre de bruit de notre impédance $S_Z(f, t_w)$ est :

$$S_Z(f, t_w) = \frac{4\ k_B\ T_{eff}(f, t_w)\ R}{1 + (2\pi\ f\ R\ C)^2} \tag{2.7}$$

où T_{eff} est la température effective de l'échantillon.

Il est facile de montrer que le spectre mesuré à l'entrée de l'amplificateur est :

$$\begin{aligned} S_V(f, t_w) &= \frac{4\ k_B\ R\ R_i\ \ (\ T_{eff}(f, t_w)\ R_i +\ T_{R_i}\ R)}{(R + R_i)^2 + (2\pi\ f\ R\ R_i\ C)^2} + \\ &+ \frac{S_\xi(f)\ R\ R_i}{(R + R_i)^2 + (2\pi\ f\ R\ R_i\ C)^2} + S_\eta(f) \end{aligned} \tag{2.8}$$

où T_{R_i} est la température de R_i qui est la résistance de polarisation de l'amplificateur utilisé.

On peut facilement mesurer R_i et sa température T_R. Une fois que l'on a déterminé S_η, S_ξ, R et C, la seule inconnue de l'éq.2.8 est T_{eff}.

2.3.2 Obtention des corrélations

D'un point de vue expérimental, les corrélations sont obtenues à partir des mesures des spectres de bruit $S_Z(f, t_w)$ qui sont en général plus compliquées que les mesures de réponse. L'équivalent des quantités à deux temps est donné en faisant la transformée de Fourier de $S_Z(f, t_w)$ qui n'est plus seulement fonction de la fréquence f mais aussi du temps d'attente t_w. L'avantage de travailler dans l'espace fréquentiel est de pouvoir assez facilement éliminer la contribution du bruit de l'amplification.

2.3.3 Détails techniques de la réalisation

Amplification

Trois configurations d'amplification ont été essayées :
- Amplificateur de courant.
- Amplificateur différentiel entrée flottante.
- Amplificateur différentiel une des bornes à la masse.

Le lecteur averti pourra consulter en annexe A les schémas électroniques réalisés par P.Metz.

La configuration amplificateur de courant est la moins sensible au bruit électromagnétique externe en raison de la faible valeur de la résistance d'entrée Z_e. Malheureusement, sa performance est un ordre de grandeur moindre que la version de l'amplificateur de tension.

A priori, la meilleure configuration serait un amplificateur différentiel avec une entrée flottante, comme c'est le cas des amplificateurs commerciaux du type Stanford

SR560 dont nous avons réutilisé le principe (voir annexe A.3). Néanmoins la complexité du circuit élève le bruit en tension. Pour finir, la meilleure configuration est l'amplificateur de tension décrit en annexe A.1, avec la masse de la source d'alimentation des amplificateurs connectée à la terre.

Le préamplificateur est constitué de deux JFET 2N6453 apairés. La polarisation est faite à l'aide d'une résistance de très haute impédance (1 GΩ, 4 GΩ ou 5 GΩ). L'avantage de cette résistance est d'être comparable à la résistance que l'on souhaite mesurer.

Batteries d'alimentation et câbles

Au début, nous utilisions les batteries d'un préamplificateur faible bruit Stanford SR560. La connection se faisait par fiches bananes, ce qui était susceptible de rajouter du bruit électrique. Il a donc fallu construire nos propres alimentations. La solution retenue (voir en annexe A.2) après de multiples essais a été de prendre une seule batterie.Des capacités de découplage électrolytiques de fortes valeurs permettent de filtrer les impulsions rapides. Le tout est bien sûr fixé au chassis contenant le préamplificateur, tous les fils d'alimentation étant soudés ; le contact est meilleur que par fiches bananes.

De plus, les câbles standards BNC n'ont pas pu être utilisés car il ne résiste en général qu'à 110°C. Or certains échantillons étudiés ont dû être chauffés à plus de 170°C. Il a donc fallu utiliser des câbles spéciaux hautes températures.

Pour finir, tous les câbles ont été fixés. Avant que ceci ne soit fait, le signal était parasité par un bruit induit par la torsion des câbles. L'explication est simple : la capacité d'un câble coaxial est une fonction de sa géométrie donc les vibrations mécaniques modifient la capacité du câble avec le temps. Une amélioration peut néanmoins encore être apportée en n'utilisant qu'un seul câble blindé à 2 âmes tressées qui résiste à haute température.

Carte d'acquisition

Pour éviter le bruit de numérisation, nous avons choisi une carte performante : la NI4472 de résolution 24 bits, contrairement aux cartes plus classiques 16 bits. La transmission de données vers l'ordinateur se fait par fibre optique. On évite ainsi les boucles de masse et une pollution électromagnétique via l'ordinateur d'acquisition. L'interfaçage de la carte NI4472 s'est d'abord fait à l'aide d'un programme en C, puis de Labview.

2.3.4 Perturbations environnementales

Le site

Le site de l'Ecole Normale de Lyon à Gerland est un environnement particulièrement bruyant, à part l'été où l'activité humaine est réduite. Les premières séries de mesures ont été réalisées l'été, certains problèmes étaient donc assez limités. Malheureusement, à la rentrée (septembre 2002), des travaux ont commencé pour un an. Le système de climatisation et de chauffage font également résonner tout le bâtiment. En conséquence, la configuration de masse choisie lors de la première série de mesures est devenue obsolète, les mesures de bruit devenaient sensibles aux vibrations de la cage de Faraday posée directement sur le sol.

Le principal problème est que le réseau électrique de l'école est inadapté. EDF fournit le 20000 volts, ensuite tout est redistribué. Tout le réseau est donc interconnecté : la résidence des élèves avec le laboratoire de physique par exemple. L'hiver, le chauffage se fait par résistance chauffante dans les chambres de la résidence. On peut nettement voir un élargissement du pic de 50 Hz dans les spectres de bruit. Il suffit qu'il y ait sur le réseau à un quelconque endroit (dans un autre laboratoire par exemple) un bruit parasite pour qu'il se répercute sur la terre sans que l'on puisse en connaître l'origine. L'idéal serait d'avoir une terre complètement indépendante du reste du site.

L'isolation acoustique

L'isolation mécanique s'est faite en collant de la mousse absorbante autour de la cage de Faraday, le facteur d'atténuation sur de la tôle en fer du blindage extérieur étant de -25dBA.

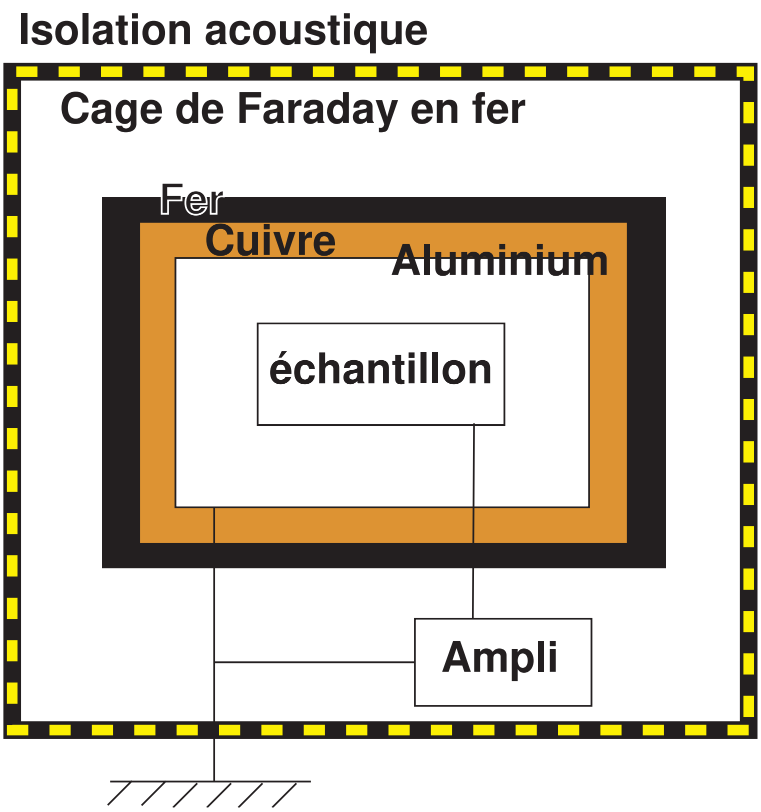


Fig. 2.6 – Dispositif de protection aux différents bruits environnementaux : acoustique, électrique et magnétique.

Les cages de Faraday

Une première cage de Faraday est constituée de tôle en fer de $2mm$ et protège les amplificateurs, les batteries et l'échantillon. Une deuxième cage de Faraday en tôle de fer de $2mm$ protège uniquement l'échantillon des champs magnétiques à basse fréquence, une troisième en cuivre de $2mm$ protège des hautes fréquences et une quatrième en aluminium ($2mm$) sur laquelle sont collées des résitances chauffantes protège l'échantillon.

Les filtres

Le reste des parasites est filtré par deux filtres passifs d'ordre 1, placés à la sortie du préamplificateur : un filtre passe haut à 0.03Hz et un filtre passe bas à 10kHz. Le filtre passe-haut sert également à couper l'offset de l'amplificateur.

Le choix de la terre.

Pour éviter les couplages résistifs ou boucles de masse, il faut choisir un unique point de masse. S'il y a deux points de masse qui ne sont pas exactement au même potentiel, on mesurera une tension parasite due au courant parasite qui passe à travers une résistance finie.

2.3.5 Performance du système de mesure

Le bruit en tension se mesure en court-circuitant l'entrée de l'amplificateur. Il n'est que de $5nV/\sqrt{Hz}$ au-dessus de 2Hz comme on peut le voir sur la fig.2.7 (a). Il a été amélioré d'un ordre de grandeur. Le bruit en tension des amplificateurs représente la principale limite expérimentale puisque le bruit en tension d'un transistor est intrinsèque : le nombre de porteurs de charges qui franchissent une jonction fluctue autour d'une valeur moyenne, le nombre de recombinaisons entre trous et électrons également. En général, le bruit en tension diminue en augmentant f et se stabilise sur un plateau. C'est également ce que l'on mesure pour notre amplificateur.

Le bruit en courant est plus délicat à mesurer. Il se fait à l'aide de capacité parfaitement calibrée en entrée de l'amplificateur. Il est d'environ $1fA/\sqrt{Hz}$ au-dessus de 2 Hz (voir fig. 2.7 (b)). Il a été amélioré de 3 ordres de grandeur par rapport au LT1007 utilisé lors de la thèse de L.Bellon. Le bruit en courant croît à fréquence élevée à cause de la capacité parasite qui couple entrée et sortie des JFET : c'est la remontée que l'on voit au-dessus de 1Hz. Cette remontée est également surestimée car pour faire la mesure, on soustrait des quantités très proches. Mais cet effet est négligeable dans notre cas aux fréquences élevées. A ces fréquences, c'est le bruit en tension qui domine.

On peut réduire encore les sources de bruit en refroidissant les JFET du préamplificateur et la résistance de polarisation, mais la mise en oeuvre de cette technique est délicate.

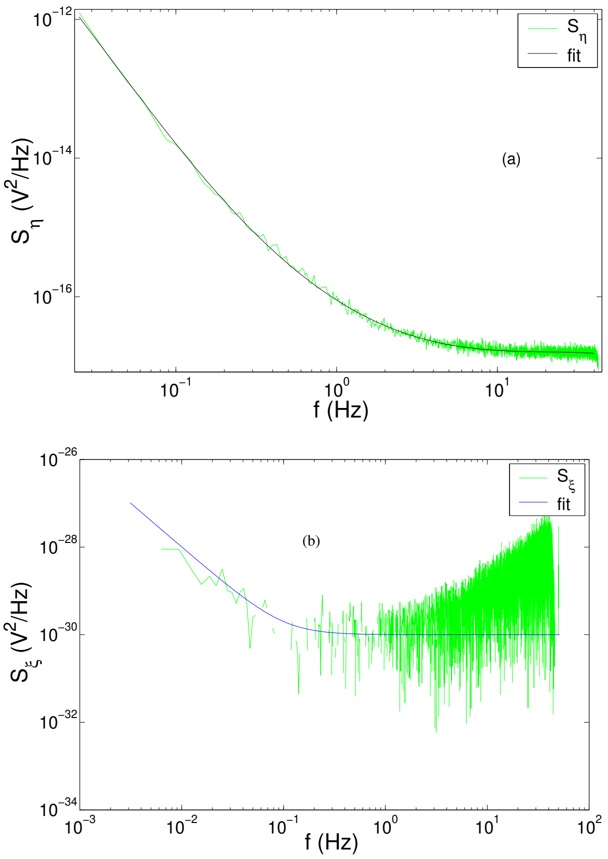


Fig. 2.7 – Densité spectrale de puissance des bruits d'entrée de l'amplificateur différentiel basé sur un JFET 2N6453 en entrée. On a superposé en noir un ajustement polynomial d'ordre 4 :(a)bruit en tension et (b)bruit en courant.

2.3.6 Optimisation du rapport signal sur bruit

Définition

Le rapport signal sur bruit γ de notre expérience est donné par le rapport entre le signal total sur le signal de bruit en entrée qui limite la mesure. On peut calculer à partir de l'éq.2.8 que γ vaut :

$$\gamma = \frac{1}{(\frac{R+R_i}{R_i})^2 + (2\pi f RC)^2} \frac{4k_B T_{eff} R}{\frac{4k_B T_R R_i}{(\frac{R+R_i}{R})^2+(2\pi f R_i C)^2} + S_\eta + S_\xi(\frac{RR_i}{R+R_i})^2 \frac{1}{1+(2\pi f \frac{RR_i}{R+R_i} C)^2}} + 1 \quad (2.9)$$

On remarque à partir de l'éq.2.9 que γ va dépendre de nombreux paramètres. Il va d'abord falloir que le bruit en tension et le bruit en courant soient les plus petits possibles. A haute fréquence, le bruit en tension va être le facteur limitant. A basse fréquence, c'est le bruit en courant qui va dominer.

Le rapport signal sur bruit va également dépendre de l'impédance étudiée. Le principal handicap est dû au caractère capacitif de notre échantillon : ceci réduit beaucoup le rapport signal sur bruit. Il faut également adapter la résistance de perte à la résistance d'entrée de l'amplificateur afin d'avoir si possible $R \ll R_i$, sans pour autant que le bruit thermique de R_i ne devienne trop important. Au final, il s'agit de baisser au maximum la résistance en parallèle à la capacité. Pour se faire, plusieurs configurations ont été envisagées. On peut jouer sur deux effets : le choix du matériau diélectrique qui permet de modifier la constante RC dans γ et la géométrie du condensateur d'augmenter C.

Choix du matériau

Le choix du matériau se fait sur trois points : il faut qu'il y ait suffisamment de pertes pour pouvoir espérer mesurer la réponse fréquentielle d'abord puis le bruit thermique de polarisation ensuite. Le deuxième point est d'avoir une grande plage en température de vieillissement pour pouvoir faire une étude sur plusieurs températures d'arrêt. Enfin il faut que T_g ne soit ni trop grande pour pouvoir chauffer sans trop de difficulté technique l'échantillon, ni trop proche de la température ambiante pour faciliter le contrôle en température.

Le premier matériau testé a été le PMMA (polymétyl méthacrylate, soit du Plexiglass). Sa température de transition vitreuse se situe autour de 110°C, et il présente un vieillissement dans une plage étroite de température : [70°C-110°C]. Les films de PMMA fourni par Goodfellow ont une épaisseur de $6\mu m$. Des miroirs en cuivre (Melles-Griot) ont servi d'électrodes. Le bon contact entre le PMMA et les miroirs a été assuré à l'aide d'une colle conductrice.

On a finalement retenu le polycarbonate qui présente une très grande plage de vieillissement : de -60°C à 146°C [1]. L'une des difficultés techniques avec le polycarbonate est qu'il flue énormément au-dessus de T_g, et toutes les couches minces ($6\mu m$) utilisées ont crevé. On a donc opté pour des feuilles plus épaisses de $125\mu m$ Bayer que l'on a recuit à 200°C pendant une semaine. Les plaques ainsi obtenues ne présentent plus d'orientation moléculaire, et sont stables mécaniquement.

Choix de la géométrie

La résistance dépend du rapport épaisseur sur surface de la capacité. On peut donc jouer sur deux paramètres : soit augmenter la surface soit diminuer l'épaisseur.

En collaboration avec le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de l'Université Claude Bernard, nous avons effectué des dépôts de couches minces pour diminuer l'épaisseur. Nous avons procédé par déposition sur des cylindres de cuivre sablés, l'épaisseur de la couche dépendant de la vitesse de remontée du cylindre trempé dans un mélange de chloroforme et de PMMA ou de polycarbonate. Malheureusement, aucune couche mince n'a résisté au choc thermique des trempes.

Nous nous sommes donc orientés vers une augmentation de la surface et nous avons fabriqué un condensateur bobiné à l'aide de films minces. Comme on peut le voir sur la figure 2.8, il est nécessaire d'avoir quatre bobines : deux de diélectriques et deux métalliques (feuille d'aluminium). On effectue alors un bobinage simultané des armatures autour d'un tube par lequel circule l'air froid ou l'air chaud pour la régulation thermique. Il faut particulièrement soigner la réalisation pour éviter graisse et poussière sous peine de manque d'accrochage des connexions. Une version plane de ce condensateur multicouches a également été utilisée dans certaines expériences.

Les films minces utilisés sont fabriqués par Goodfellow, mais les conditions de fabrication présentent un inconvénient majeur : le diélectrique ne vieillit pas ! En effet,

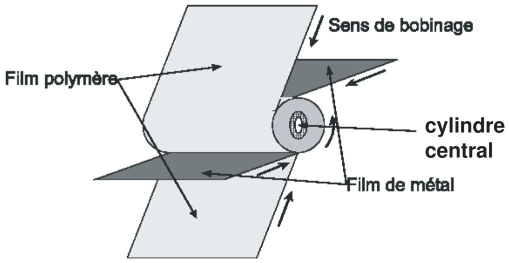


Fig. 2.8 – Bobinage d'un condensateur film.

la fabrication d'un film se fait en trois étapes, en commençant par un chauffage de la matière première à une température inférieure à sa température de fusion, de manière à obtenir un matériau maléable. Celui-ci est extrudé à travers une filière pour lui donner la forme d'un film. Puis le film est étiré transversalement et longitudinalement afin d'orienter le polymère. Cette dernière étape limite fortement le viellissement même après un recuit au-dessus de T_g car les polymères restent orientés.

2.4 Le contrôle en température

La régulation thermique se fait en deux étapes : un écran externe et une circulation d'air (Fig.2.9). On obtient ainsi un meilleur contrôle en température.

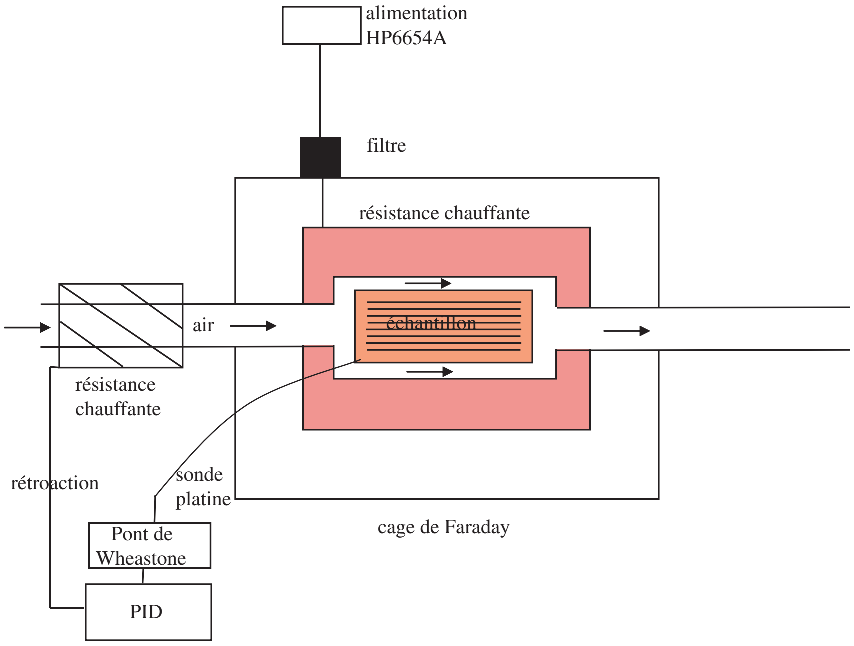


Fig. 2.9 – Schéma expérimental du contrôle en température.

Sur l'écran externe sont collées des résistances chauffantes auxquelles on impose une puissance fixe continue. Leur alimentation continue (Alimentation continue HP

6654A) est filtrée en entrée de la cage de Faraday : si l'on faisait varier la puissance dissipée dans ces résistances en faisant varier le courant qui y circule, on induirait un champ magnétique qui perturberait nos mesures de bruit thermique par couplage inductif. Pour stabiliser la température de l'échantillon, on contourne cette perturbation inductive en éloignant l'élément chauffant et en utilisant une circulation d'air. Celui-ci est chauffé à l'extérieur de la cage de Faraday par une résistance chauffante qui est pilotée par un contrôleur de température basé sur un PID (proportionnel, intégrateur, dérivateur).

A l'origine nous utilisions un ordinateur muni d'une carte MK2(Instec), couplé à une sonde platine RTD 1000 et une alimentation continue HP6654A. Malheureusement, la mesure de la température perturbait nos mesures de bruit thermique à cause de la masse analogique de la carte. Nous avons finalement opté pour un pont de Wheastone AVS-47 et un contrôleur de température PID TS-530A une solution commercialisée par Picowatt. Cette combinaison ne perturbe pas nos mesures. En effet, l'amplitude d'excitation du pont de mesure n'est que de $30\mu V$ à 30Hz et la sonde de température est placée suffisamment loin de l'échantillon pour ne pas rayonner. La précision de la régulation en température est de $39mK$.

Les trempes rapides sont effectuées en refroidissant l'air injecté dans la capacité à l'aide de vapeur d'azote ; on peut ainsi atteindre des vitesses de trempe de $50K/min$. Il est important de signaler que deux effets contradictoires s'opposent : vitesse de trempe et bon contrôle en température. Plus la vitesse de trempe est rapide plus il va être difficile de limiter l'"overshoot" par rapport à la température de consigne. Pour limiter cet "overshoot", il est nécessaire d'avoir des trempes lentes avec un gain faible, une intégration élevée et une dérivée faible.

2.5 Perspectives

Ecran

En raison de la mise en place d'un nouveau système de communication par internet sans fil, une nouvelle cage de Faraday va être construite. Elle sera de plus grande dimension. On pourra y placer plus de matériels (alimentation, batterie, etc.). Elle sera plus rigide que l'armoire en tôle utilisée pour l'instant : il sera plus difficile d'exciter ses modes propres. Elle sera munie d'une porte blindée pour toutes les entrées et sorties de câbles avec des filtres adaptés.

Isolation mécanique

Tout bruit mécanique externe excite les modes propres de la cage de Faraday et les câbles fixés à l'intérieur. Pour atténuer encore les effets piézoélectriques, il suffirait de placer tout le dispositif expérimental sur une table optique.

Régulation thermique

En rapprochant la résistance qui chauffe l'air de la capacité étudiée, on réduirait le temps de réponse de la régulation. Il est également possible d'améliorer ce dispositif expérimental en réduisant la taille de l'échantillon, et on réaliserait des contrôles en température encore plus précis et plus rapides. On pourrait ainsi avoir accés aux toutes premières secondes de vieillissement : là où le matériau vieillit le plus et où la violation doit être la plus importante.

Electronique

Il est possible de réduire le bruit en courant en refroidissant sous azote les JFET et la résistance de polarisation puisque l'on peut voir, à partir de l'éq.2.8, que la température T_{R_i} de la résistance de polarisation augmente le bruit mesuré. Néanmoins, cette mise en oeuvre n'est pas aisée et pour les mesures décrites ici, elle n'est pas forcément justifiée.

Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre les difficultés techniques de la mesure de la RFD. Nous avons également proposé des améliorations techniques possibles. Régler ces difficultés techniques a été mon plus gros travail pendant cette thèse.

Chapitre 3

Mesures diélectriques de la RFD : le polycarbonate

3.1 Matériau et propriétés

Le polycarbonate [59] est un polymère formé d'une très longue macromolécule linéaire constituée de molécules liées par des liaisons covalentes. Dans un polymère, une interaction répulsive de coeur empêche deux molécules de venir au contact : c'est l'interaction de volume exclu qui interdit à la chaîne de se recouper. On représente cette macromolécule comme une très longue chaîne flexible qui prend une configuration de pelote embrouillée en solution. Le volume qu'il occupe est donc plutôt déterminé par le rayon de cette pelote que par sa longueur.

Le polycarbonate est obtenu par la polycondensation du bisphénol A et du phosgène. (voir figure 3.1). Il a l'avantage de vieillir sur une très large gamme de température de $213K$ jusqu'à sa température de transition vitreuse T_g, égale à $419K$ [1]. Ce matériau est complètement amorphe [60]. Les feuilles utilisées sont des Makrofol DE 1-1

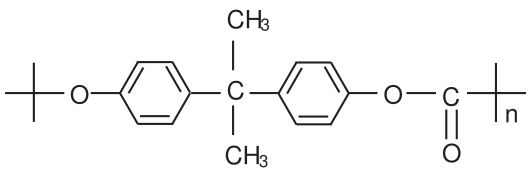


FIG. 3.1 – Formule chimique du polycarbonate.

C fournies par Bayer. Le poids moléculaire M_w du matériau est de $47700g/mol$, sa densité de $1.2g/cm^3$. La littérature est très riche sur ce matériau car il est utilisé dans de nombreux domaines industriels, notamment pour la fabrication de CD, de lentilles de contact, pour les boîtiers d'appareil photographique. Jusqu'ici, personne ne s'était intéressé au bruit thermique généré par ce matériau après une trempe.

3.1.1 Préparation de l'échantillon

Le polycarbonate est utilisé comme le diélectrique d'une capacité. On a choisi pour cette expérience de mettre en parallèle 14 capacités en forme de disque. Chaque capacité est constituée de deux électrodes en aluminium de $12\mu m$ d'épaisseur et par un disque de polycarbonate de $12cm$ de diamètre et de $125\mu m$ d'épaisseur. Les 14 capacités sont sandwichées ensemble et placées entre deux plaques d'aluminium qui contiennent la circulation de l'air pour réguler la température de l'échantillon à quelques pourcents près. La capacité obtenue est proche de $20nF$. Ce montage mécanique est très stable et donne des résulats très reproductibles (mieux que 1%) même après de nombreuses trempes. Des trempes rapides d'environ $50K/min$ sont obtenues en injectant des vapeurs d'azote dans le circuit d'air à l'intérieur des plaques d'aluminium.

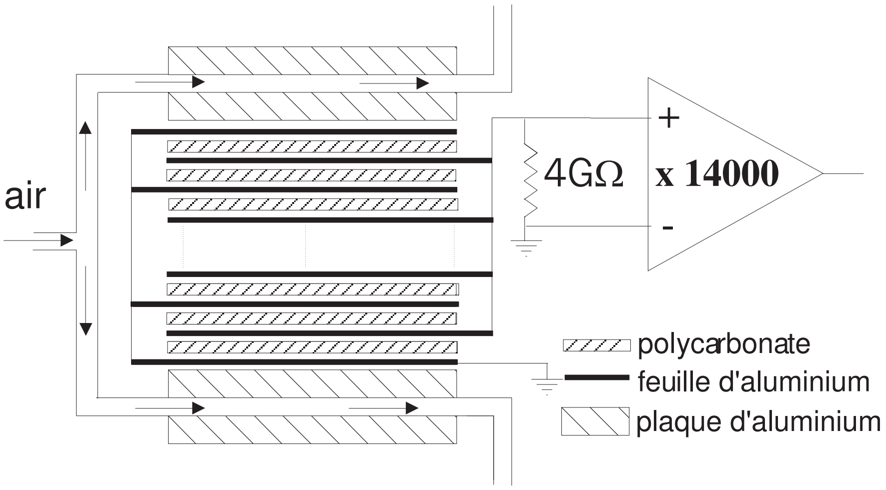


FIG. 3.2 – Montage expérimental.

3.1.2 Hystérésis et choix des températures d'arrêt.

Lorsque l'on applique un cycle refroidissement-réchauffement à un verre polymérique, sa réponse fréquentielle présente un cycle d'hystérésis. C'est la première expérience que nous avons réalisée pour pouvoir déterminer T_g, T_α, T_β et les températures de travail T_f.

Comme on peut le voir sur la figure 3.3, notre mesure débute par une réinitialisation de l'histoire de l'échantillon à $T_{max} = 453K$ pendant quelques heures. Nous refroidissons l'échantillon lentement jusqu'à T_{min}, puis le réchauffons jusqu'à T_{max} à une vitesse constante $|\frac{\partial T}{\partial t}| = 14K/h$. Sur cette figure et la suivante, nous représentons une mesure de la capacité C et de la résistance R aux bornes de notre échantillon effectuée à $1Hz$. On observe un hystérésis entre le refroidissement et le réchauffement dont l'amplitude est maximale à T_g. Ceci montre que le vieillissement s'est accumulé sur l'ensemble de la gamme de températures pendant le refroidissement. Plus $|\frac{\partial T}{\partial t}|$ est petit, plus l'hystérésis est faible : refroidir plus lentement permet de s'approcher plus près de l'équilibre.

Nous avons représenté la température de transition vitreuse $T_g = 419K$ et la température de transition α à $1Hz$ qui vaut $T_{\alpha\ aller} = 424K$ et $T_{\alpha\ retour} = 429K$. Nous avons également représenté par des cercles les températures d'arrêt T_f auxquelles les mesures du rapport fluctuation dissipation ont été réalisées : 0.79 T_g, 0.93 T_g, 0.98 T_g. On explore ainsi toute la gamme de vieillissement utile : en-dessous de 0.79 T_g il n'y a plus d'hystérésis et le vieillissement est très faible, il y a donc fort peu de chance de pouvoir observer une violation du TFD. Aussi, nous ne pourrons pas nous placer loin de T_g comme c'est le cas pour les simulations numériques, notre système expérimental ne nous permet pas pour l'instant de travailler à basse température.

Quant à la transistion β à $1Hz$, elle est repoussée à très basse température : $T_\beta = 161K$ [61].

Il est important de signaler que pour une bonne réinitialisation de l'histoire thermique de l'échantillon, il ne suffit pas que de passer T_g, il est nécessaire de passer T_α pour toutes les fréquences (sachant que T_α augmente avec la fréquence). C'est pour cela que nous avons fixé T_{max} 35 K au-dessus de T_g : à cette température, le polymère est en phase liquide, la résistance et la capacité de l'échantillon ne présentent plus aucune relaxation.

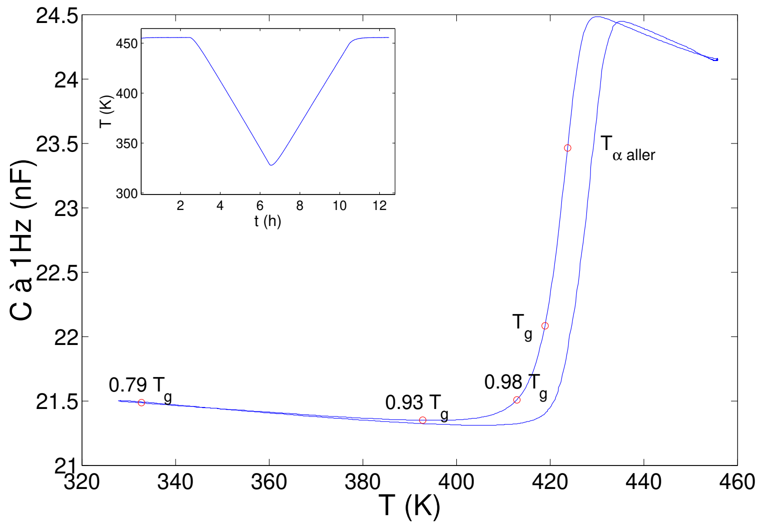


Fig. 3.3 – Courbe d'hystérésis de la capacité de notre échantillon mesurée à 1Hz. L'insertion représente un cycle typique de $T_{max} = 453K$ à $T_{min} = 328K$.

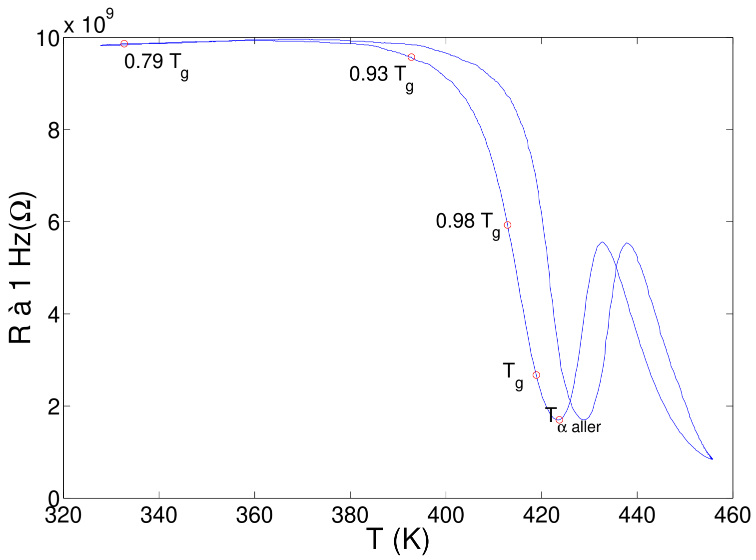


FIG. 3.4 – Courbe d'hystérésis de la résistance aux bornes de notre échantillon mesurée à 1 Hz.

3.1.3 Rapport signal sur bruit dans le polycarbonate.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, le rapport signal sur bruit dépend de l'impédance étudiée. Une fois le matériau fixé, on ne peut plus jouer sur l'angle de perte du condensateur : il est indépendant de la géométrie (voir éq.2.9). On peut par contre adapter l'impédance aux caractéristiques de l'amplificateur utilisé.

Notons tout d'abord qu'à géométrie fixée, la capacité et la résistance diélectrique des polymères vitreux évoluent avec la température : la résistance baisse d'un ordre de grandeur lorsque l'on s'approche de la transition vitreuse alors que la capacité n'augmente que de 15%. Pour un échantillon donné, le rapport signal sur bruit augmente avec la température d'arrêt comme illustré par la figure 3.5.

De même, lorsque le matériau vieillit, son impédance évolue au cours du temps et donc le rapport signal sur bruit aussi. On peut le voir sur la figure 3.6 qui représente le rapport signal sur bruit en fonction de la fréquence pour un échantillon de $20nF$ dont la résistance vieillit de 56% en 3 heures à $1Hz$ pour $T_f = 0.98T_g$.

Etudions finalement l'influence de la géométrie en faisant varier la valeur moyenne de C. Sur la figure 3.7, nous avons tracé le rapport signal sur bruit pour les 3 températures d'arrêt choisies pour des capacités de $4nF$ à $40nF$. De cette étude, on déduit que le meilleur rapport signal sur bruit sur la bande de fréquence [1Hz-10Hz] est obtenu avec C entre $10nF$ et $20nF$.

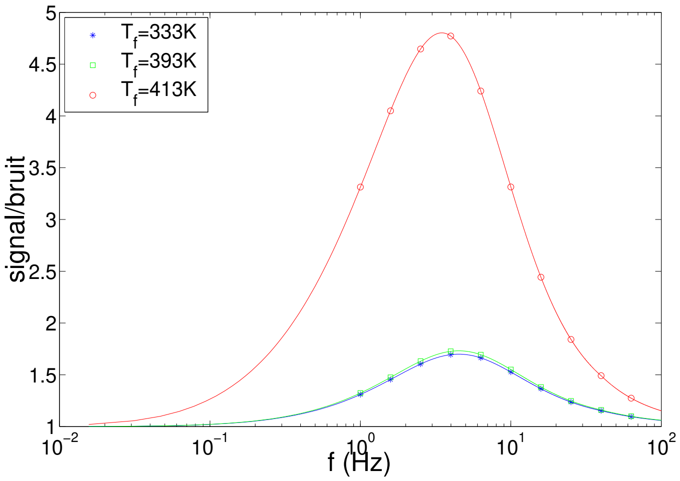


Fig. 3.5 – Evolution du rapport signal sur bruit en fonction de la fréquence pour différentes températures de travail ($T_f = 333K$, $T_f = 393K$, $T_f = 413K$) pour une capacité de $20nF$ à base de polycarbonate. On se place dans l'hypothèse la plus défavorable où $T_{eff} = T_f$

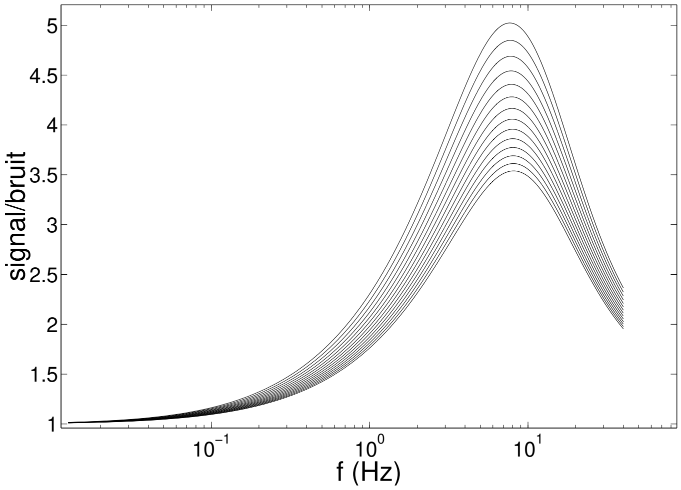


Fig. 3.6 – Evolution du rapport signal sur bruit en fonction de la fréquence pendant 3 heures de vieillissement à $413K$ d'une capacité de polycarbonate de $20nF$. t_w augmente du haut vers le bas. On se place dans l'hypothèse la plus défavorable où $T_{eff} = T_g$.

3.2 Rapport fluctuation-dissipation à $T_f = 333K$ $(0.79T_g)$

3.2.1 Vieillissement de la constante diélectrique du polycarbonate à 333K.

A chaque expérience, l'échantillon est chauffé à $T_{max} = 453K$ pendant 4 heures pour réinitialiser son histoire thermique. Puis il est trempé de $453K$ à $T_f = 333K$ en 2 minutes environ. L'origine des temps t_w est prise à l'instant où la température de la

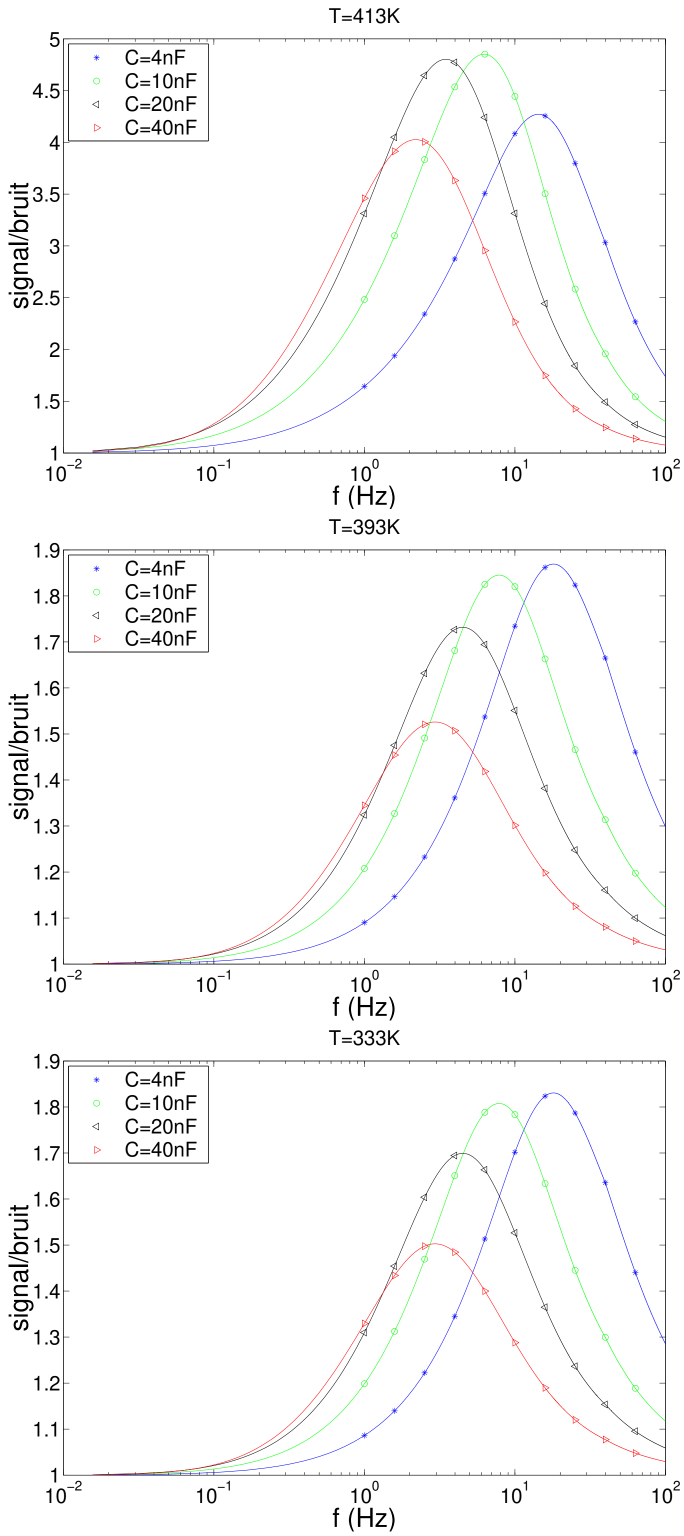


Fig. 3.7 – Evolution du rapport signal sur bruit pour différentes températures et différentes valeurs de capacité en fonction de la fréquence.

capacité vaut $T = T_g = 419K$. La valeur exacte de T_g dépend bien sûr de la vitesse de trempe, cependant un ajustement de T_g de quelques degrés va décaler l'axe du temps d'au plus $30s$ sans affecter nos résultats. La transition α à cette température est repoussée à très basse fréquence, elle n'a sans doute jamais été mesurée. Si on extrapole les données de la ref.[88] concernant le polycarbonate, on trouve que la transition α a lieu à 10^{-6}Hz !!

Les fig. 3.8 (a) et (b) représentent les valeurs de R et de C en fonction de f à T_{max} et à T_f pour $t_w \geq 200s$. On voit que lorsque l'on baisse la température R augmente et C décroît. A T_f le vieillissement est faible et lent comme on peut le voir sur la fig. 3.9. Donc pour $t_w > 200s$ l'impédance peut être considérée constante par rapport au temps d'attente, sans affecter nos résultats. Des données tracées sur la fig. 3.8 (a) et (b), on trouve que $R = 10^{10}(1 \pm 0.05)\ f^{-1.05\pm0.01}\ \Omega$ et $C = (21.5 \pm 0.05)nF$. Les pertes du matériau sont donc constantes sur cette gamme fréquentielle. Sur la fig. 3.8 (a), on a aussi tracé la résistance totale à l'entrée de l'amplificateur, c'est-à-dire l'association en parallèle de Z et de R_i. A T_f l'impédance d'entrée de l'amplificateur est négligeable pour $f > 10Hz$, mais il faut la prendre en compte pour les fréquences plus basses.

3.2.2 Température effective

La fig. 2.4 représente l'évolution du spectre de bruit à l'entrée de l'amplificateur, $S_V(f, t_w)$, après une trempe. Chaque spectre est obtenu en moyennant sur une fenêtre temporelle démarrant à t_w et augmentant avec t_w pour réduire les erreurs pour les grands t_w. Puis, les résultats de 7 trempes ont été moyennés. Pour le temps d'attente le plus long ($t_w = 1$ jour), le théorème fluctuation-dissipation, estimé en reportant $T_{eff} = T_f$ dans l'équation 2.8, est satisfait. Par contre, le TFD est fortement violé pour les temps courts sur toute la gamme de fréquence. Ensuite les hautes fréquences relaxent sur le TFD, alors qu'il y a une persistance à plus basse fréquence. L'amplitude de la violation peut être estimée à partir du meilleur ajustement de $T_{eff}(f, t_w)$ dans l'équation 2.8 où tous les autres paramètres sont connus. Pour $t_w = 1$ jour, on trouve $T_{eff} \simeq 333K$ (indépendamment de la fréquence), à l'intérieur des barres d'erreurs. Pour t_w petit T_{eff} présente deux régimes : $T_{eff} \simeq T_f$ pour $f > f_o(t_w)$, et $T_{eff}(f, t_w) \propto f^{-A(t_w)}$, pour $f < f_o(t_w)$, avec $A(t_w) \simeq 1$. On approxime donc T_{eff} par :

$$T_{eff}(f, t_w) = T_f\ [\ 1\ +\ (\frac{f}{f_o(t_w)})^{-A(t_w)}\ ] \tag{3.1}$$

où $A(t_w)$ et $f_o(t_w)$ sont les deux paramètres d'ajustement. On trouve pour toutes les séries de données que $1 < A(t_w) < 1.2$. De plus pour $t_w \geq 250s$, il suffit de garder $A(t_w) = 1.2$ pour ajuster les données à l'intérieur des barres d'erreurs. Pour $t_w < 250s$, on peut fixer $A(t_w) = 1$. Donc le seul paramètre libre de l'éq. 2.4 est $f_o(t_w)$.

Les lignes continues de la fig. 3.10 sont les meilleurs ajustements de S_V trouvés en insérant l'éq. 3.1 dans l'éq. 2.8.

Juste après la trempe, $T_{eff}(f, t_w)$ est beaucoup plus grand que T_f dans tout l'intervalle de fréquence. A haute fréquence, la température effective décroît rapidement vers T_f, alors qu'à basse fréquence on mesure $T_{eff} \simeq 10^5K$. De plus, ce régime évolue moins vite que les hautes fréquences et l'évolution de $T_{eff}(f, t_w)$ est très lente (On peut

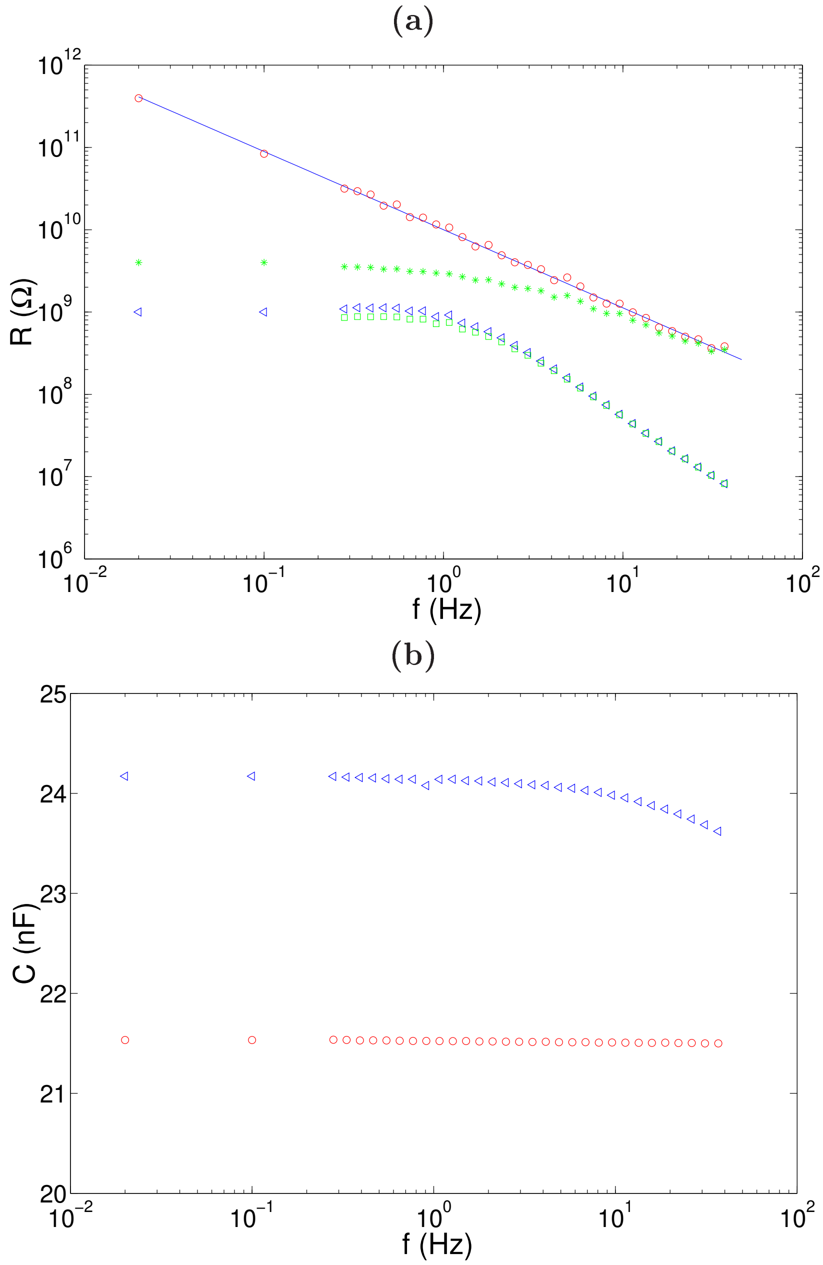


FIG. 3.8 – (a) Résistance électrique du polycarbonate R en fonction de la fréquence mesurée à $T_i = 453K$ ($\triangleleft$) et à $T_f = 333k$ ($\circ$). L'effet de la résistance d'entrée $R_i = 4G\Omega$ est aussi illustré en traçant R en parallèle à R_i à $T = 453K$ ($\square$) et à $T = 333K$ ($*$). b) Capacité du polycarbonate en fonction de la fréquence mesurée à $T_i = 433K$ ($\triangleleft$) et à $T_f = 333K$ ($\circ$).

superposer T_{eff} sur une courbe maîtresse en les traçant en fonction de $f/f_o(t_w)$, ce qui est évident d'après l'éq. 3.1).

La fonction $f_o(t_w)$ est une fonction décroissante de t_w, mais ce n'est pas une dépendance simple comme on peut le voir dans l'encart de la fig. 3.10 (b). La ligne continue n'est pas un ajustement mais représente $f_o(t_w) \propto 1/t_w$ qui semble une approximation raisonnable pour ces données. Un meilleur ajustement serait : $f_o(t_w) \propto 1/{t_w}^{0.8}$. Pour

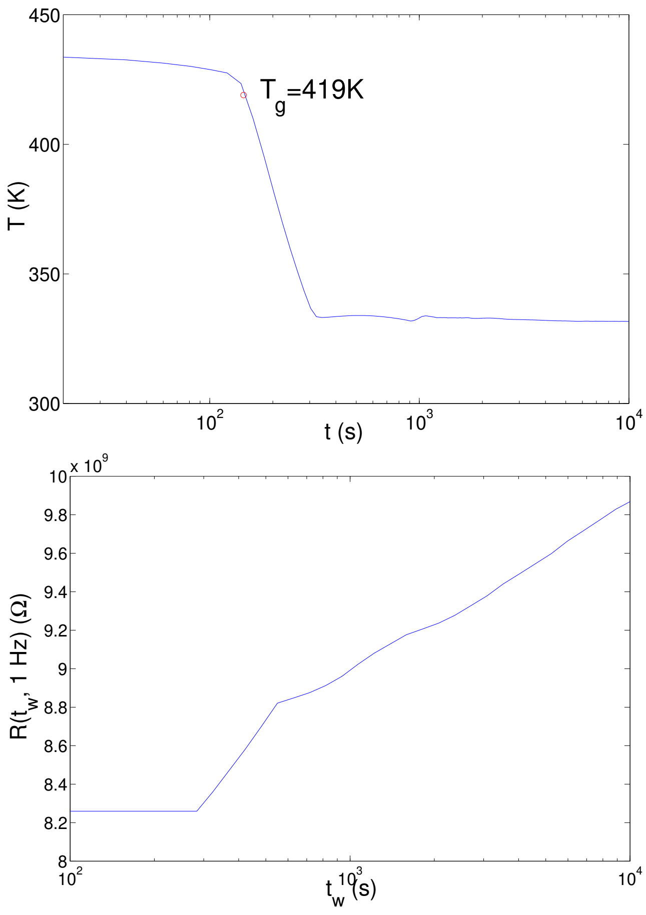


Fig. 3.9 – (a) Trempe typique de $T_i = 453K$ à $T_f = 333K$, l'origine des t_w est prise pour $T = T_g$, (b) Vieillissement typique de la résistance en fonction de t_w mesurée à 1 Hz à $T_f = 333K$: pendant la première heure, elle ne vieillit que de 13%.

$t_w > 10^4 s$, on trouve que $f_o < 1Hz$. Ainsi, on ne peut plus suivre l'évolution de T_{eff} car la contribution du bruit expérimental devient trop importante sur S_V, comme illustré sur la fig. 3.10 (b) avec l'augmentation des barres d'erreurs pour $t_w = 1$ jour et $f < 0.1Hz$.

3.2.3 Les fonctions de corrélation

Pour comparer avec les prédictions théoriques [21] [22], on passe dans l'espace temporel et on trace la réponse intégrée $R(t, t_w)$ en fonction de la corrélation $C(t, t_w)$. $C(t, t_w)$ est obtenu en insérant $T_{eff}(f, t_w)$ dans l'éq. 2.7 et en faisant la transformée de Fourier de cette équation. $R(t, t_w)$ peut être calculé en faisant la transformée de Fourier de $Re[Z(f, t_w)]$. La RFD prend alors la forme[22] :

$$-C(t, t_w) + C(t_w, t_w) = k_B \; T_{eff}(t, t_w) \; R(t, t_w) \tag{3.2}$$

Dans l'encart de la fig.3.11, pour $t_w > 300s$ la forme de la décroissance de $C(t, t_w)$ reste essentiellement la même. En effet, les données pour différents t_w peuvent être

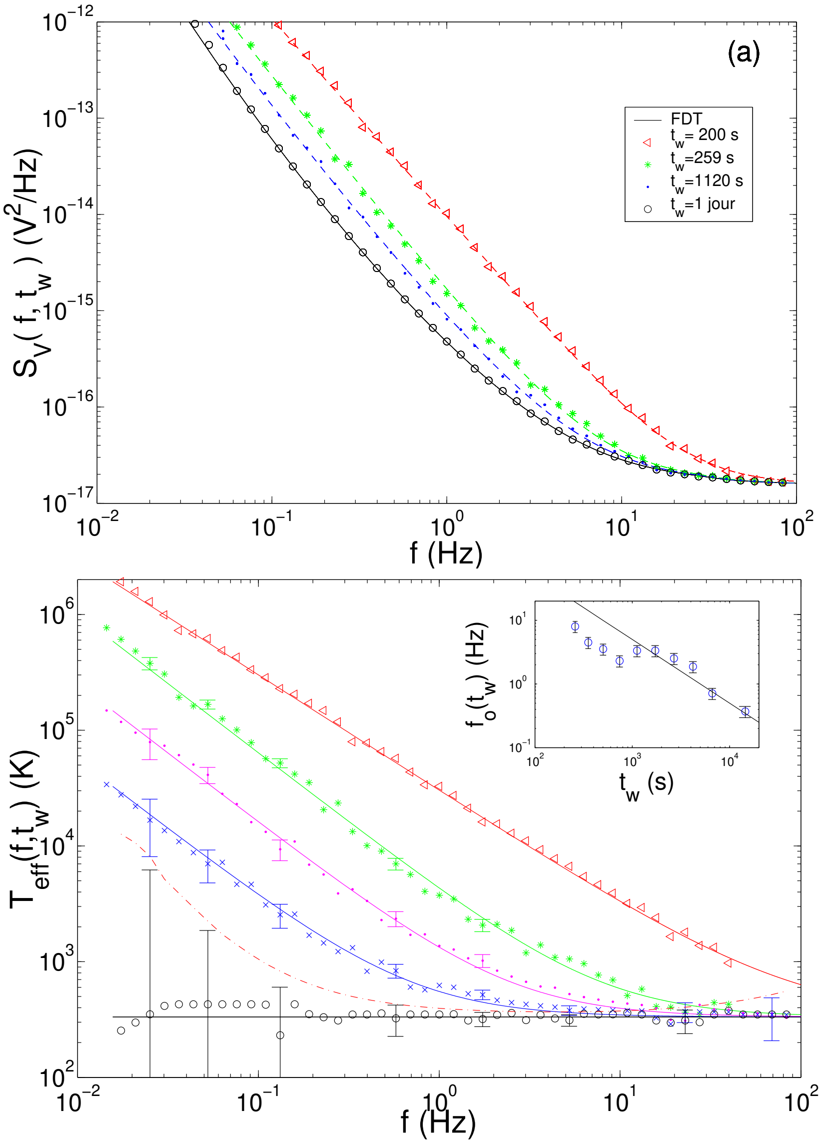


Fig. 3.10 – (a) Densité spectrale de puissance du bruit $S_V(f, t_w)$ mesurée à $T_f = 333K$ et pour différents t_w. Les spectres sont la moyenne sur sept trempes. La ligne continue est la prédiction du TFD. Les lignes pointillées sont les ajustements obtenus en utilisant les éq. 2.8 et 3.1 (voir le texte pour les détails). (b) Température effective vs fréquence à $T_f = 333K$ pour différents temps de vieillissement : $(\triangleleft)$ $tw = 200\ s$, $(*)$ $tw = 260s$, $\bullet$ $tw = 2580s$, $(\times)$ $t_w = 6542s$, $(\circ)$ $t_w = 1\ jour$. Les lignes continues sont les ajustements obtenus en utilisant l'éq.3.1. La ligne horizontale continue est la prédiction du TFD . La ligne pointillée correspond à la limite où la violation du TFD peut être détectée. Dans l'encart, la fréquence $f_o(t_w)$, définie dans l'eq. 2.4, est tracée en fonction de t_w. La ligne continue n'est pas l'ajustement, mais correspond à $f_o(t_w) \propto 1/t_w$.

superposées sur une même courbe maîtresse en traçant $C(t, t_w)$ en fonction de $(t - t_w)/t_o(t_w)$, où $t_o(t_w)$ est une fonction croissante de t_w : on a approximativement $t_o(t_w) \propto {t_w}^{0.8}$ pour $t_w > 500s$. Pour mieux comprendre ce vieillissement, on a tracé sur la fig. 3.11, $R(t, t_w)$ en fonction de $(-C(t, t_w) + C(t_w, t_w))/k_B$ pour différents t_w. La pente de ce graphe donne $1/T_{eff}$. Les symboles correspondent aux données alors que les lignes pointillées sont obtenues en insérant le meilleur ajustement de T_{eff} de l'éq. 3.1 dans l'éq. 2.7. Il semble que les données pour les petits $C(t, t_w)$ convergent asymptotiquement vers une ligne droite horizontale, ce qui signifierait que le système a une T_{eff} distribuée entre T_f et l'infini.

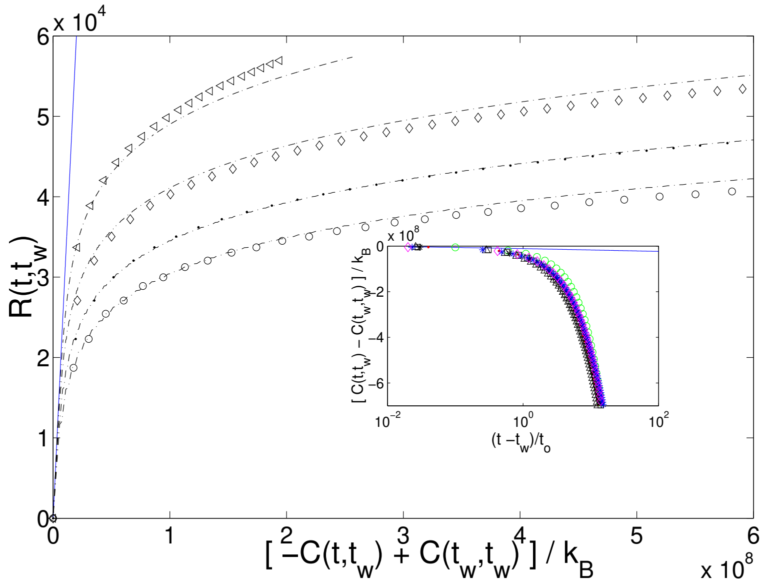


Fig. 3.11 – **Diagramme FD à $T_f = 0.79T_g$.** Tracé de la réponse intégrée $R(t, t_w)$ en fonction de $-C(t, t_w) + C(t_w, t_w)$ pour différents t_w. Les symboles correspondent aux données suivantes : ($\circ$) $tw = 256s$, ($\bullet$) $t_w = 353s$, ($\Diamond$) $t_w = 4200s$, ($\triangleleft$) $t_w = 6542s$. Les lignes pointillées sont obtenues à partir des meilleurs ajustements (voir le texte pour les détails). Dans l'encart, $C(t, t_w) - C(t_w, t_w)$ est tracé en fonction du temps pour plusieurs $tw = 250s$; $353s$; $503s$; $1120s$; $1624s$; $2583s$; $4200s$. Les fonctions de corrélation ont été superposées par une loi d'échelle en $t - t_w$ avec un temps caractéristique $t_o(t_w)$ qui est une fonction croissante de t_w.

3.2.4 Origine de la violation du TFD : le vieillissement est intermittent.

Pour comprendre l'origine de la forte violation du TFD, analysons directement le signal du bruit de la capacité. Il apparaît que des évènements intermittents très importants sont présents dans le signal, ce qui produit à basse fréquence un spectre proportionnel à $f^{-\alpha}$ avec $\alpha \simeq 2$. Deux signaux typiques pour $1500s < t_w < 1900s$ et $t_w > 75000s$ sont représentés sur la fig. 3.12. On voit clairement dans le régime initial de grands pics qui sont à l'origine des spectres de bruit discutés précédemment. Par contre, les pics ont totallement disparu du signal enregistré pour $t_w > 75000s$, lorsque le TFD n'est plus violé. La relaxation dans le temps de ces évènements n'a pas vraiment de sens, elle correspond uniquement au temps caractéristique du filtre utilisé pour éliminer la composante continue du signal.

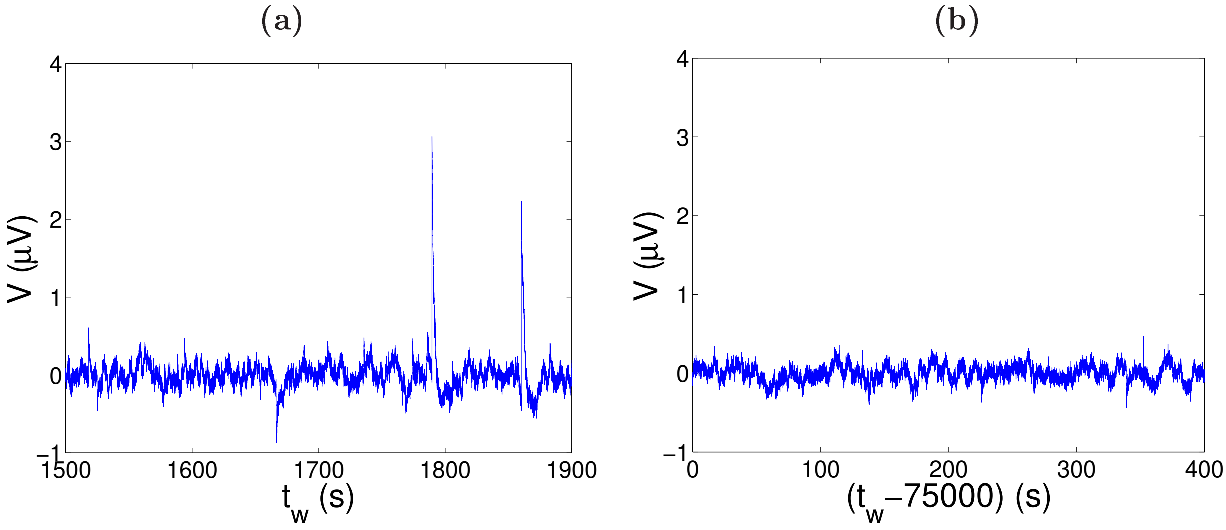


Fig. 3.12 – Signal typique du bruit à $T_f = 0.79T_g$ pour $1500s < t_w < 1900s$ (a) et $t_w > 75000s$ (b)

L'évolution des propriétés de cette intermittence peut être caractérisée en étudiant la densité de probabilité (PDF) du signal en fonction du temps. Les séries temporelles sont divisées en plusieurs intervalles et les PDF sont calculées pour chaque série. Les résultats de chaque expérience sont finallement moyennés. Comme l'illustre la fig. 3.13, les PDF mesurées initiallement, ont de très grandes ailes qui décroissent avec le temps. Au bout de 24 h, on retrouve le profil gaussien. Les PDF sont très symétriques dans leur partie gaussienne, c'est-à-dire jusqu'à 3 déviations standards. Les queues de ces PDF ne sont pas bornées et décroissent en loi de puissance avec un exposant fixe qui vaut 2.5±0.5.

De façon plus quantitative, on peut calculer l'écart à la gaussianité E_g défini comme suit :

$$E_g(t_w) = \int P(V, t_w) - exp(-\frac{V^2}{2 < V^2(t_w) >})dV \qquad (3.3)$$

La gaussienne dans le terme de gauche de l'éq. 3.3 est estimée à partir des données

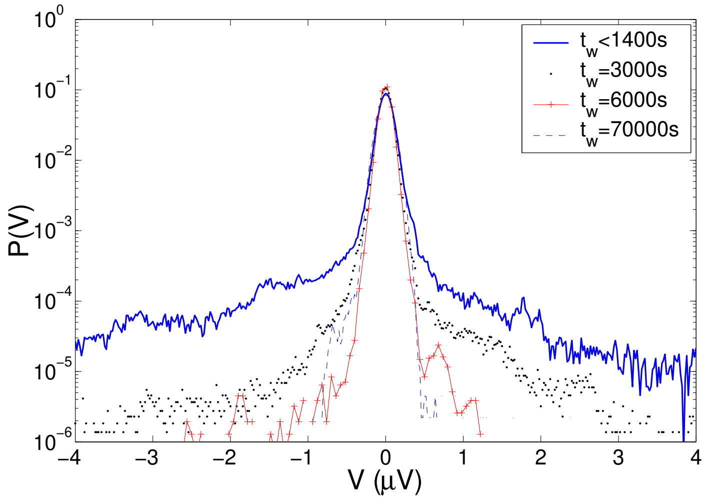


Fig. 3.13 – PDF typiques du signal de bruit à $T_f = 0.79T_g$ mesurées à différents t_w.

expérimentales, notamment $< V^2(t_w) >$. Les bornes d'intégration correspondent au nombre de déviations standards, par rapport à la gaussienne, que l'on souhaite étudier. Dans notre cas, E_g est calculé pour 50 déviations standards. Si $P(V, t_w)$ est une gaussienne, E_g vaut 0 pour tous les t_w. E_g doit être une grandeur négative dans notre cas intermittent, on observe qu'il dépend logarithmiquement de t_w, plus précisément : $E_g = (0.019 \pm 0.001)\ln(t_w) - (0.25 \pm 0.05)$ avec t_w en seconde (voir fig. 3.14).

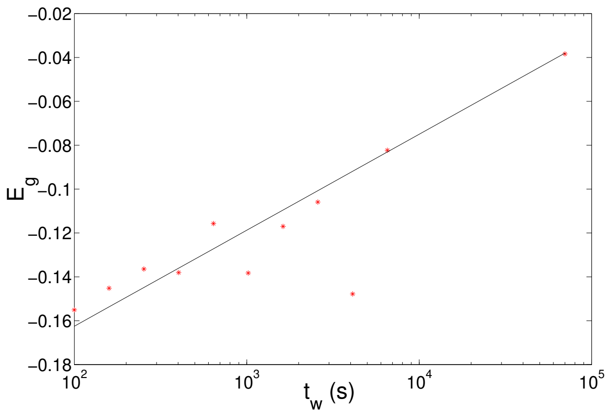


Fig. 3.14 – **Analyse statistique du bruit à $T_f = 0.79T_g$.** Ecart à la gaussiannité en fonction de t_w : E_g relaxe logarithmiquement vers 0, valeur de E_g pour une gaussienne (voir texte pour plus de détails).

Etudions finalement la distribution $\psi(\tau, t_w)$ des intervalles de temps τ entre deux sauts successifs. Pour cela, nous sélectionnons d'abord les fluctuations du signal avec une amplitude supérieure à un seuil fixé, qui a été choisi entre 3 et 4 déviations standard par rapport au bruit d'équilibre, c'est-à-dire le bruit prédit par le TFD. On mesure alors les intervalles de temps τ entre 2 évènements successifs. Les PDF $\psi(\tau, t_w)$ calculées pour $t_w < 1200s$ et pour $1200s < t_w < 7000s$ sont tracées sur la figure 3.15. Ces PDF ne sont pas normalisées, ceci permet de quantifier le nombre d'évènements à cette température. On voit clairement que $\psi(\tau, t_w)$ est une loi de puissance, plus particulièrement :

$$\psi(\tau) \propto \frac{1}{\tau^{1+\mu}} \tag{3.4}$$

avec $\mu \simeq 0.4 \pm 0.1$.

Nos résultats sont en accord avec une des hypothèses du modèle en pièges [30] qui présente une violation non triviale du TFD associée à une dynamique intermittente. Dans le modèle en piège, τ est une quantité distribuée en loi de puissance avec un exposant $1 + \mu$ qui, dans la phase vitreuse, est plus petit que 2. La valeur de μ est ici assez loin de l'hypothèse $\mu = T/T_g = 0.79$. Il y a des différences importantes entre la dynamique de notre système et celle du modèle en piège. En effet, dans ce modèle, on trouve des τ longs et courts pour tout t_w ce qui est en opposition avec notre système car la probabilité de trouver des τ courts semble décroître en fonction de t_w. Mais cet effet peut être une conséquence du seuil imposé. Il semble qu'il n'y ait pas de corrélation entre les τ et l'amplitude des sauts associés. Finalement, la distance maximum τ_{max} entre deux pulses successifs augmente comme une fonction logarithmique de t_w, $\tau_{max} = [10 + 152\ ln(t_w/300)]s$ pour $t_w > 300s$. Cette relaxation lente du nombre d'évènements par unité de temps montre que l'intermittence est liée au vieillissement.

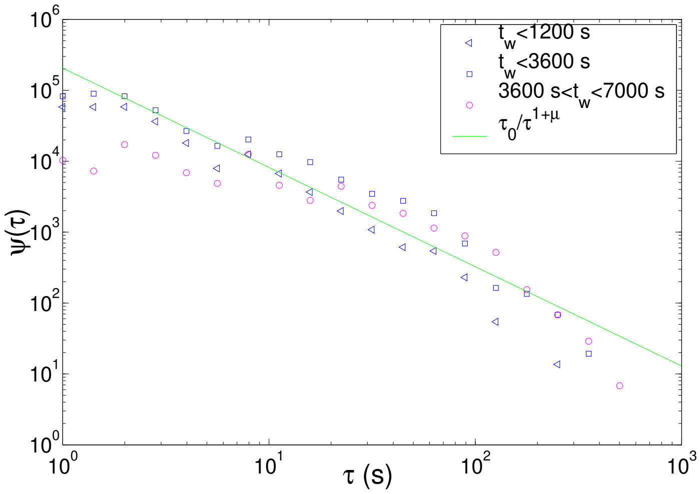


FIG. 3.15 – Distribution des temps de piégeage à $T_f = 0.79\ T_g$ pour différents temps d'attente. On voit que pour des temps d'attente longs il est possible de trouver des sauts très espacés dans le temps.

Cette dynamique très intermittente est en accord avec l'intermittence observée dans les mesures locales des propriétés diélectriques d'un polymère [49], dans la dynamique relaxationnelle lente d'un gel colloïdal [51, 53] et des fluctuations de position intermittente d'un polymère en 1+1 dimension [39].

Si c'est bien l'activation thermique le moteur essentiel du passage d'un piège à un autre alors en augmentant la température d'arrêt on devrait avoir des sauts moins importants mais plus nombreux. La dynamique également devrait être plus rapide. C'est ce que nous allons essayer de déterminer dans le prochain paragraphe.

3.3 Influence de la température d'arrêt sur l'intermittence.

3.3.1 Mesures à T_f=393K $(0.93\ T_g)$.

Vieillissement de la réponse fréquentielle.

La démarche suivie pour la mesure de $T_{eff}(f, t_w)$ pour une température d'arrêt $T_f = 0.93\ T_g$ est la même que précédemment, en utilisant la même vitesse de trempe. Sur la figure 3.16, on a représenté le vieillissement de la résistance R mesurée à $1Hz$. Il est plus important qu'à $T_f = 0.79\ T_g$: il est ici de 37% pendant la première heure après la trempe. Le vieillissement de R en fonction de t_w est logarithmique pour t_w>1000s. La dépendance en fréquence de R est de la forme : $R = R_0(t_w)\ f^{-\alpha(t_w)} G\Omega$ avec $R_0(t_w) = 9(1 \pm 0.05)$ et $\alpha(t_w)$ qui vieillit de -0.95 ± 0.05 à 0.85 ± 0.05. C vieillit toujours très peu et ne dépend pas de la fréquence : $C = (21.05 \pm 0.05)nF$. Il faudra en tenir compte pour la détermination de T_{eff} du vieillissement de cette réponse.

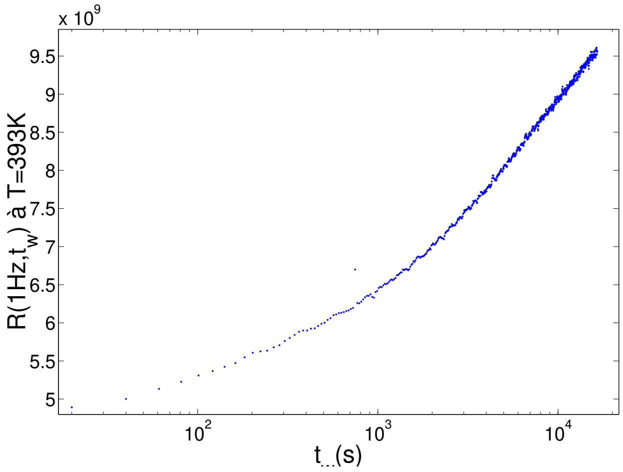


Fig. 3.16 – Vieillissement typique de la résistance en fonction de t_w mesurée à 1 Hz à $T_f = 393K$.

Température effective.

La figure 3.17 représente T_{eff} en fonction de la fréquence pour différents t_w. Comme précédemment, chaque T_{eff} est obtenue à partir des spectres moyennés sur une fenêtre temporelle démarrant à t_w et augmentant avec t_w, puis moyennés sur 8 trempes. La dynamique semble être plus rapide qu'à 333K : dès $t_w = 20000s$, le TFD est satisfait. Cette particularité mise à part, le comportement de T_{eff} est tout à fait comparable au cas précédent : le TFD est initialement violé sur toute la gamme de fréquence, puis T_{eff} relaxe vers T_f d'autant plus rapidement que f est élevée. On peut à nouveau approximer $T_{eff}(f, t_w)$ à l'aide de l'équation 3.1.

On trouve cette fois pour toutes les séries de données que $A(t_w) = 1$, donc le seul paramètre libre de l'équation. 3.1 est $f_o(t_w)$.

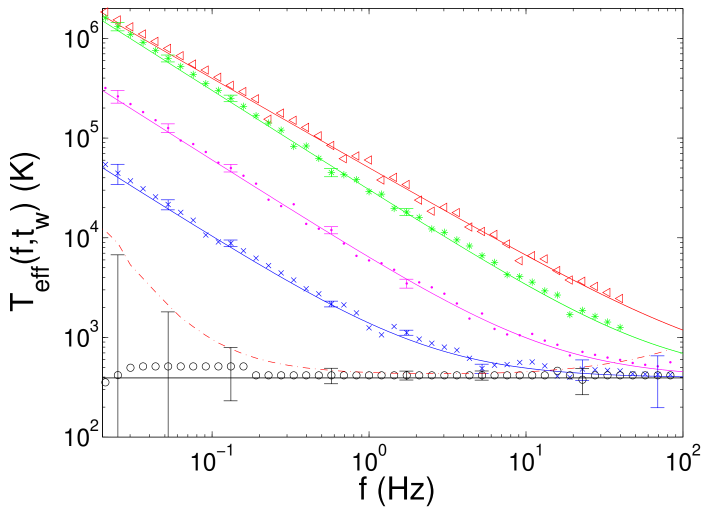


FIG. 3.17 – Température effective en fonction de la fréquence à $T = 0.93\ T_g$ pour différents t_w :($\lhd$) $tw = 145\ s$, ($*$) $tw = 300s$, $\bullet$ $tw = 1393s$, ($\times$) $t_w = 2958s$, ($\circ$) $t_w = 20000s$.

$f_o(t_w)$ est une fonction décroissante de t_w, mais ce n'est pas une dépendance simple comme on peut le voir sur la fig. 3.18. La ligne continue représente $f_o(t_w) \propto 1/{t_w}^{1,5}$ qui semble une approximation raisonnable pour ces données. L'exposant est plus important qu'à 0.79 T_g car la dynamique est plus rapide. Pour $t_w > 4,3\ 10^3 s$, on trouve que $f_o < 1Hz$. Ainsi, il devient difficile de suivre l'évolution de T_{eff} car la contribution du bruit expérimental devient trop important sur S_V, comme l'illustre (fig. 3.17) l'augmentation des barres d'erreurs pour $t_w = 20000s$ et pour $f < 0.1Hz$. La fig. 3.19 représente T_{eff} en

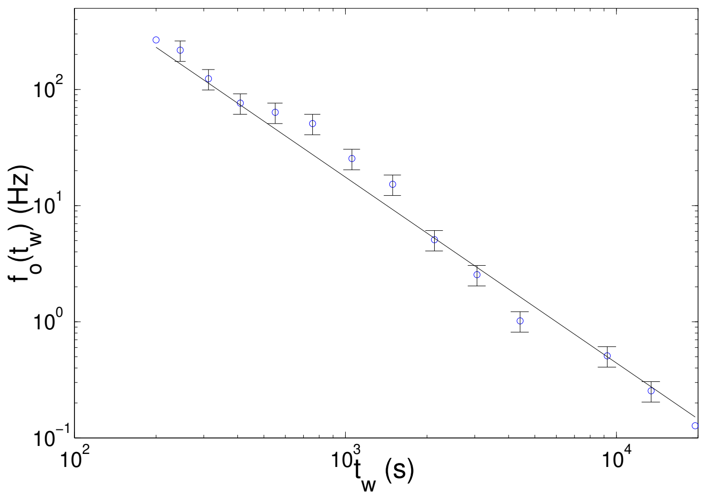


FIG. 3.18 – Evolution de f_0 en fonction de t_w à $T_f = 0.93\ T_g$. La ligne continue représente la meilleure tendance : $f_0 \propto 1/{t_w}^{1.5}$.

fonction de t_w à $2Hz$ et $7Hz$. On observe que la relaxation vers T_f suit remarquablement une loi de puissance en fonction de t_w : $T_{eff}(2Hz, t_w)$ est proportionnelle à $10^8/{t_w}^{1.4}$ alors que $T_{eff}(7Hz, t_w)$ est proportionnelle à $2.10^6/t_w$ (avec t_w en seconde et T_{eff} en Kelvin). L'amplitude de la violation augmente donc à basse fréquence.

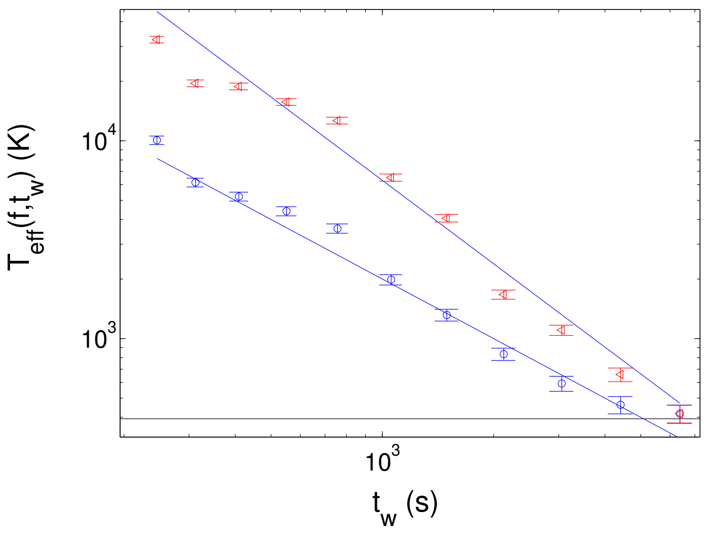


Fig. 3.19 – Evolution de T_{eff} en fonction de t_w pour deux fréquences à $T_f = 0.93\ T_g$: ($\circ$) 7Hz et ($\triangleleft$) 2Hz. On a superposé des ajustements en loi de puissance à ces courbes expérimentales.

Fonction de corrélation.

Comme précédemment, on peut tracer $R(t, t_w)$ en fonction de $(-C(t, t_w)+C(t_w, t_w))/k_B$ pour différents t_w (fig.3.20). La forme de la décroissance de $C(t, t_w)$ reste essentiellement la même : les données pour différents t_w peuvent être réajustées sur une même courbe maîtresse en traçant $C(t, t_w)$ en fonction de $(t - t_w)/t_o(t_w)$, où $t_o(t_w)$ est une fonction croissante de t_w : on a approximativement $t_o(t_w) \propto {t_w}^{1.5}$ pour $t_w > 500s$ (encart fig. 3.20).

Il est important de remarquer que $R(t, t_w)$ vieillit, contrairement aux mesures faites à 0.79 T_g. Mais même avec ce vieillissement, on ne trouve pas une courbe universelle indépendante de t_w pour le diagramme réponse corrélation : nous n'observons pas de régime asymptotique, si celui-ci existe.

Analyse statistique du signal.

L'origine de cette violation du TFD est due à la présence de pics dans le signal. On a tracé sur la figure 3.21 (a) les PDF du signal pour différents t_w. Les ailes sont plus importantes qu'à 0.79 T_g. Il y a donc plus d'évènements intermittents à cette température. Néanmoins la dynamique de relaxation vers la PDF d'équilibre, c'est-à-dire la gaussienne, est plus rapide. On a également tracé l'écart à la gaussienne E_g. Celui-ci est plus important que précédemment : il y a plus d'intermittences. E_g relaxe à nouveau suivant une loi logarithmique : $E_g = (0.2 \pm 0.01)\ ln(t_w) - (1.95 \pm 0.05)$ avec t_w en seconde.

On a tracé sur la figure 3.22 la distribution des temps τ entre deux sauts successifs. La distribution $\psi(\tau, t_w)$ de τ est calculée avec le même seuil que précédemment (entre 3 et 4 déviations standards par rapport au bruit d'équilibre). On retrouve une loi de puissance pour les PDF $\psi(\tau, t_w)$. La ligne continue correspond à $\psi(\tau) \propto \frac{1}{\tau^{1+\mu}}$ avec $\mu = 0.93 \pm 0.01$.

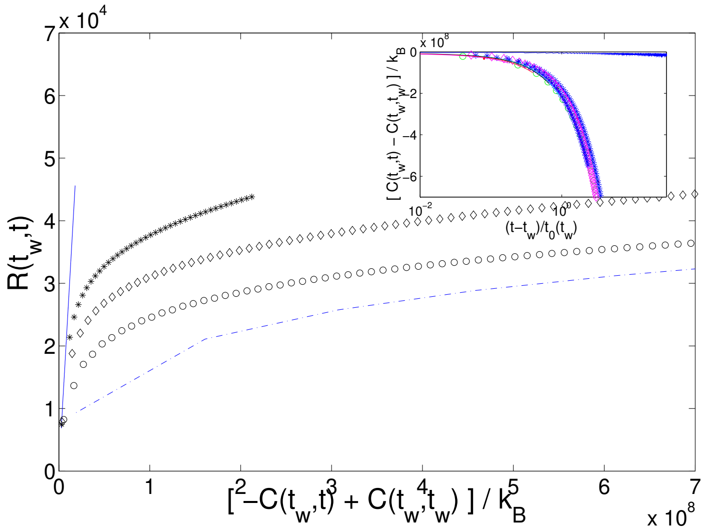


FIG. 3.20 – **Diagramme fluctuation réponse à** $0.93\ T_g$**.** La réponse intégrée $R(t,t_w)$ est tracée en fonction de $-C(t,t_w)+C(t_w,t_w)$ pour différents t_w. Les symboles correspondent aux données suivantes : ($\bullet$) $t_w = 145s$, ($\circ$) $t_w = 450s$, ($\Diamond$) $t_w = 2030s$, ($*$) $t_w = 4309s$. Dans l'encart, $C(t,t_w)-C(t_w,t_w)$ est tracé en fonction du temps pour plusieurs t_w : $145s$; $212s$; $309s$; $656s$; $956s$; $1393s$; $2030s$; $4309s$. Les fonctions de corrélation ont été superposées par une loi d'échelle en $(t-t_w)/t_0(t_w)$ avec un temps caractéristique $t_o(t_w)$ qui est une fonction croissante de ${t_w}^{1.5}$.

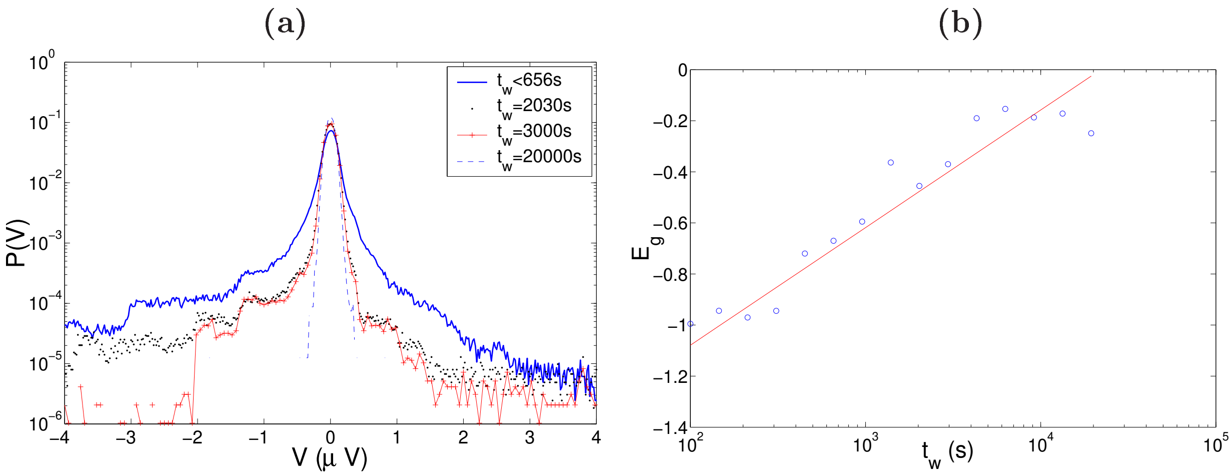


FIG. 3.21 – **Distribution des fluctuations à** $T_f = 0.93\ T_g$**.** (a) Evolution des PDF du signal pour plusieurs t_w. (b) Ecart à la gaussiannité en fonction de t_w.

Par rapport au modèle en pièges, τ continue à être distribué en loi de puissance avec un exposant plus petit que 2. La valeur initiale de μ est même assez proche de l'hypothèse $\mu = T/T_g = 0.93$. Néanmoins, la distribution pour les τ courts semble diminuer avec le vieillissement du système, même s'il y a une nette augmentation avec t_w des grands τ. Le nombre global d'évènements a augmenté par rapport à $T_f = 0.79\ T_g$, c'est la raison pour laquelle T_{eff} a augmenté à $0.93\ T_g$ et que les ailes des PDF à cette température sont plus importantes.

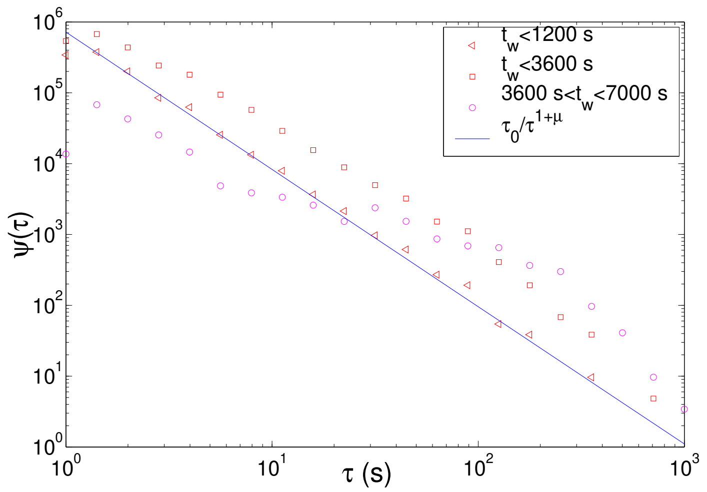


FIG. 3.22 – Distribution (non normalisée) des temps de piégeage à $T_f = 0.93\ T_g$ pour différents temps d'attente. On a superposé la prédiction donnée par le modèle en pièges de Bouchaud ; on peut voir que cette prédiction est bonne pour les 20 premières minutes après la trempe.

3.3.2 Mesures à T_f=413K $(0.98T_g)$

Mesure de la réponse fréquentielle

La température de travail est proche de T_g (98% de T_g), nous utilisons la circulation d'air pour mieux stabiliser la température de travail. Il faut que celle-ci ne soit pas trop forte pour ne pas perturber nos mesures. Nous n'utilisons pas les vapeurs d'azote pour refroidir l'échantillon car le saut en température que nous souhaitons réaliser est faible. Si on injectait des vapeurs d'azote avec notre dispositif relativement simple, on descendrait trop en-dessous de T_f. Par conséquent, la régulation en température est entièrement contrôlée à l'aide du PID qui a une réponse lente pour limiter l'"overshoot". La vitesse de trempe est donc plus lente : $\frac{\partial T}{\partial t} = -3.6K/min$. La reproductibilité des mesures de réponse fréquentielle est parfaite : elle est du même ordre que l'erreur de mesure, on ne peut donc pas faire mieux.

Les mesures de réponse fréquentielle à 413K sont représentées sur la fig. 3.23. On peut voir par exemple que la résistance vieillit de 51% à 1Hz pendant la première heure. A cette température, comme l'illustre la fig. 3.4, l'hystérésis est très grand. Le vieillissement est également très important, bien plus qu'aux autres températures. Des mesures à 0.1Hz, 1Hz, 5Hz, 10Hz, 20Hz, 90Hz ont été réalisées de façon précise à l'aide des détections synchrones. Pour chaque fréquence, il est nécessaire de faire une correction en température de la forme :

$$R_{mesure}(t_w, f) = R_{vieillissante}(t_w, f) - \frac{\partial R(f)}{\partial T} * (T_f - T_r) \qquad (3.5)$$

où $\frac{\partial R(f)}{\partial T}$ ne dépend que de la fréquence d'excitation. T_f représente la température de consigne ici 413K et T_r représente la température réelle de l'échantillon. Cet effet est à prendre en compte ici car nous sommes très près d'un point critique (voir la courbe d'hystérésis 3.4). Enfin, une mauvaise réinitialisation en-dessous de T_α donne une reproductibilité médiocre : 50% de différence d'une mesure à l'autre.

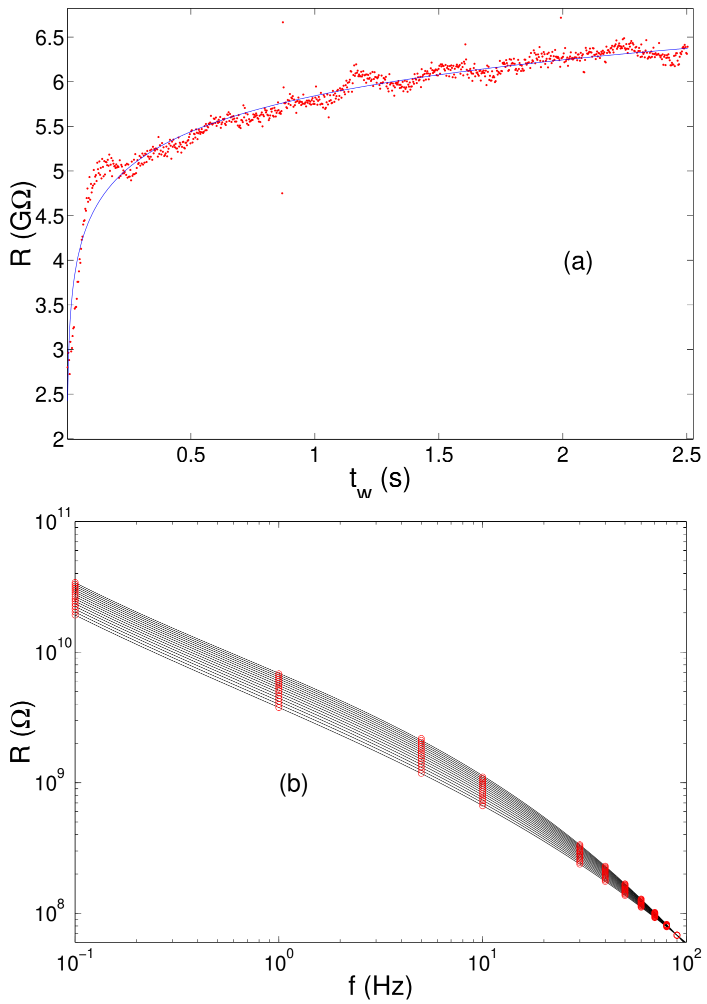


FIG. 3.23 – (a) Résistance en fontion de t_w mesurée à 1Hz pour $T_f = 0.98\ T_g$. On a superposé en ligne continue un simple ajustement logarithmique. (b) Résistance en fonction de la fréquence pour différents t_w répartis logarithmiquement entre 100s et 4 heures en 15 valeurs de t_w. Les lignes continues représentent le meilleur ajustement et les cercles représentent les points de mesures.

La résistance à 1Hz est tracée en fonction de t_w sur la fig.3.23 (a). Le comportement de la résistance sur la gamme fréquentielle [0.1Hz-100Hz] est du même type. On en déduit que $R(t_w) = R_0 log(t_w) + R_1$ avec t_w en seconde.

On a représenté sur la fig. 3.23 (b) la résistance en fonction de la fréquence pour différents t_w, soit 4 heures de vieillissement. Pour chaque t_w, on effectue un ajustement polynômial du troisième ordre du logarithme de R en fonction du logarithme de f pour bien ajuster la résistance sur toute la gamme fréquentielle à cette température.

Cet ajustement n'a pas de justification théorique, mais l'erreur que l'on fait n'est que de 5% maximum au-dessus de 20Hz et elle n'est que 3% entre [0.1Hz-20Hz]. La résistance vieillit sur toute la gamme fréquentielle : même entre 30Hz et 90Hz contrairement aux autres températures de travail où le vieillissement observé est bien moins important. Une autre différence importante est que l'ajustement en loi de puissance n'est plus satisfait.

La capacité en parallèle à cette résistance vieillit très peu : 2% à 0.1Hz, c'est-à-dire à la fréquence où le vieillissement est le plus important. Sa dépendance en fréquence est très faible : 0.8% de variation entre 0.1Hz et 30Hz.

Mesures de bruit thermique

Comme nous l'avons vu précédemment, la réponse fréquentielle vieillit beaucoup, bien plus qu'à 0.79 T_g ou à 0.93 T_g. Il faut donc être très vigilant pour calculer la prédiction donnée par le TFD. Nous avons représenté sur la fig. 3.24 cette prédiction pour la densité spectrale de bruit thermique en prenant en compte le vieillissement de la partie imaginaire de la réponse fréquentielle. On voit une diminution de la densité spectrale de bruit pour chaque fréquence lorsque t_w augmente. La fig. 3.24 (b) représente deux exemples des données expérimentales mesurées auxquelles on a superposé la prédiction donnée par le TFD. S'il y a une violation du TFD, elle est très inférieure à celle que l'on a mesurée à 0.79 T_g et à 0.93 T_g. On a représenté sur la fig. 3.25 T_{eff} en fonction de t_w moyennée sur la bande fréquentielle [1Hz-10Hz]. Le fait de moyenner sur une bande de fréquences permet de réduire l'erreur statistique. La violation est de faible amplitude : 22% au début de la trempe. On peut remarquer que pour $t_w = 100s$, T_{eff} n'est que 8.5% au-dessus de la température du bain thermique. En effet, l'erreur statistique est assez importante puisque les spectres sont obtenus sur une fenêtre temporelle de seulement 100s. La relaxation vers la température du bain thermique est plus rapide que précédemment : le TFD est validé au bout de 4 heures contre 70 heures à 0.79 T_g et 5h40 à 0.93 T_g. On peut ajuster les données expérimentales sur la gamme de fréquence [1Hz-10Hz] par :

$$T_{eff}(t_w) = T_f \ (1.4 \pm 0.05 - (0.035 \pm 0.005) \ ln(t_w)) \tag{3.6}$$

avec $T_{eff}(t_w)$ en Kelvin et t_w en seconde.

Analyse statistique du signal

La fig. 3.26 (a) représente les PDF du signal pour différents t_w. L'intermittence est faible, mais existe comme l'illustre l'écart à la gaussiannité E_g reporté fig. 3.26 (b). Globalement, on conserve une relaxation lente vers la gaussienne, mais un ajustement logarithmique serait très mal défini. Il serait sans doute nécessaire d'améliorer la statistique puisque l'on fait la différence entre deux quantités relativement proches.

On peut également calculer à partir des données expérimentales la distribution non normalisée $\psi(\tau)$ pour différents t_w ; c'est ce que représente la fig. 3.27, le seuil de détection des pics est choisi entre 3 et 4 déviations standards comme précédemment. Le comportement est différent de celui à 0.79 T_g et 0.93 T_g. On voit qu'il n'y a pas de pics distants de plus de 2000s. La dynamique est donc moins corrélée sur les temps longs. Les données expérimentales sont plutôt en désaccord avec la prédiction théorique donnée par le modèle en pièges. On peut remarquer qu'il y a une courbure lorsque l'on se rapproche des petits τ. Cette courbure n'a pas réellement de sens physique. Elle dépend surtout du seuil de détection des pics que l'on choisit. Pour être plus précis, il

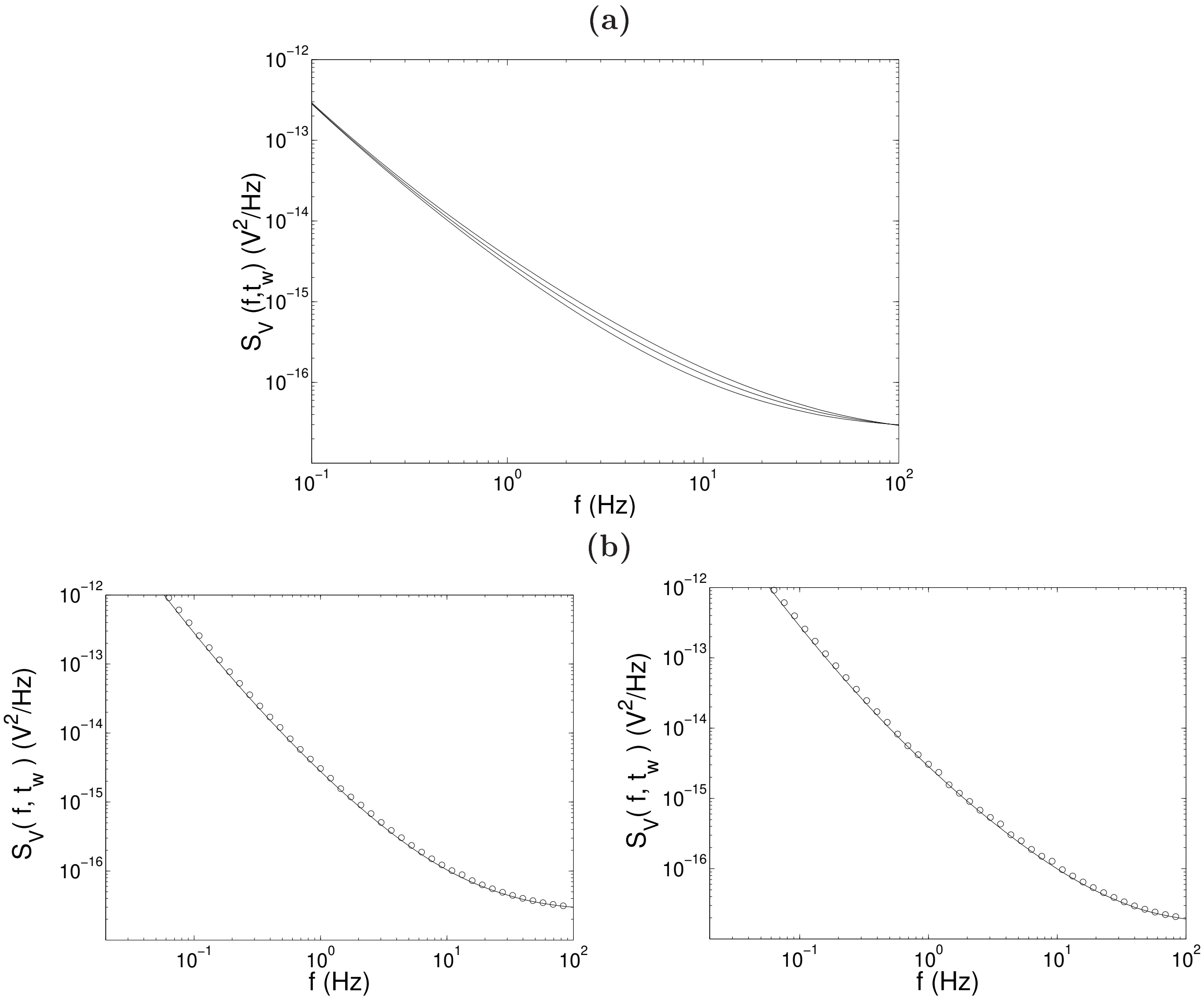


Fig. 3.24 – Densité spectrale de puissance du bruit $S_V(f, t_w)$ estimé à partir de l'éq. 2.8 à $T_f = 0.98\ T_g$ et pour différents t_w avec de haut en bas t_w=200s, t_w= 11 minutes, t_w= 2 heures. (b) A gauche, $S_V(f, 200s)$ ($\circ$), la ligne continue représente l'estimation donnée par le TFD à $T_f = 0.98\ T_g$ au bout de 200s ; A droite, $S_V(f, 2heures)$ ($\circ$).

faudrait développer un programme de reconnaissance de forme pour savoir s'il existe des pics en-dessous du seuil choisi. Mais ce travail est assez hardu, il faudrait sans doute une autre thèse...

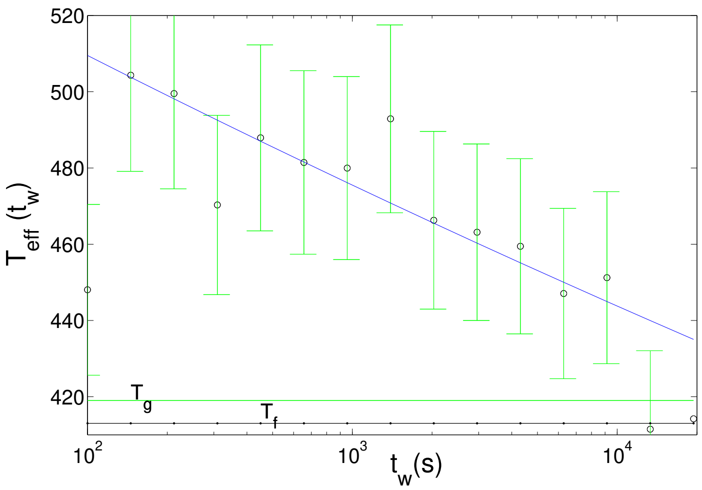


FIG. 3.25 – Température effective en fonction de t_w sur la bande [1Hz-10Hz] pour 0.98 T_g. Les données expérimentales sont les cercles. On a superposé : les barres d'erreur de la mesure, un ajustement proportionnel à $ln(t_w)$, T_f et T_g.

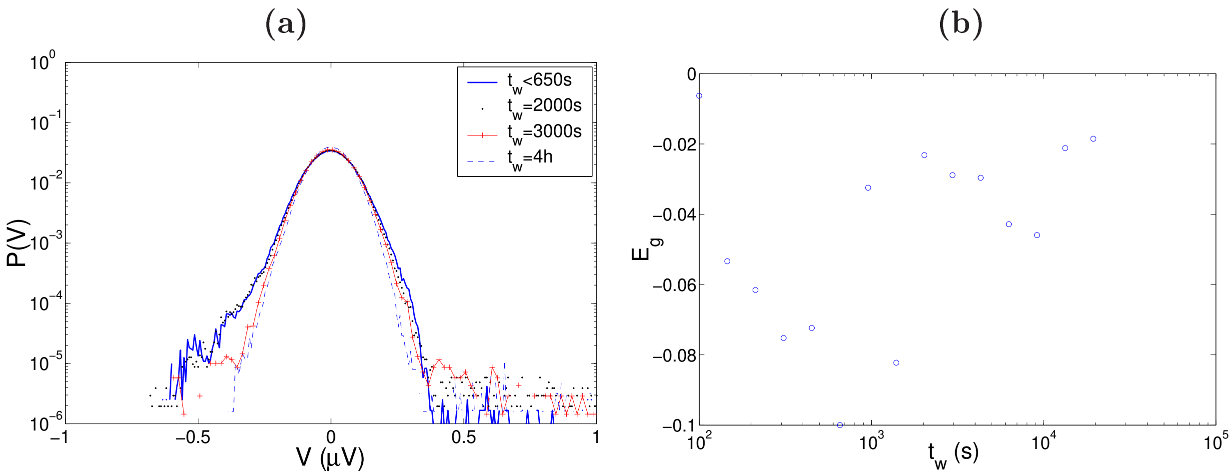


FIG. 3.26 – **Propriétés statistiques du signal à $T_f = 0.98\ T_g$.** (a) Evolution des PDF du signal pour plusieurs t_w. On peut voir qu'il y a très peu d'intermittence. Le bruit thermique est gaussien pour tous les t_w. (b) Ecart à la gaussiannité en fonction du temps d'attente.

3.3.3 Effet de la vitesse de trempe.

Nous avons observé une différence de comportement entre 0.93 T_g et 0.98 T_g. Dans le premier cas, la trempe est très profonde et très rapide ($50K/min$), on obtient une dynamique fortement intermittente. Dans le second cas, la trempe est moins profonde, plus lente ($3.6K/min$) et la dynamique est moins intermittente. On peut donc se demander si cette intermittence n'est pas reliée à la vitesse de trempe. Nous avons donc réalisé une trempe à 0.93 T_g à une vitesse de $3.6K/min$ plutôt qu'à T_f/T_g. La fig. 3.28 (a) reporte les PDF du signal de bruit thermique mesurées dans ce cas : le comportement intermittent a fortement diminué par rapport à la trempe rapide. Nous avons

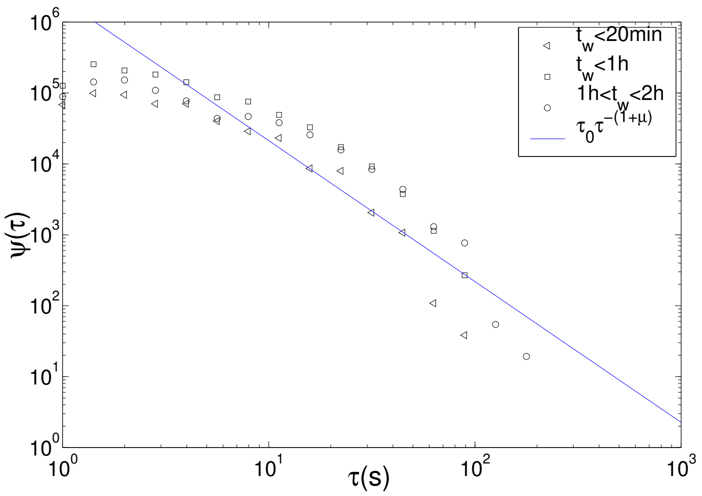


FIG. 3.27 – Distribution des temps de piégeage à $T_f = 0.98\ T_g$ pour t_w. La ligne continue est la prédiction théorique, $P(\tau) \propto \tau^{1+T_f/T_g}$.

également tracé $\psi(\tau)$ pour différents t_w. Le comportement de $\psi(\tau)$ devient similaire à celui estimé pour $0.98\ T_g$: il y a moins d'évènements pour les grands t_w. Lors d'une trempe lente, le système a le temps de relaxer vers des états plus stables, la dynamique est alors plus douce. Par contre, on observe moins d'évènements aux temps courts à $0.93\ T_g$ qu'à $0.98\ T_g$.

Il faudrait maintenant réaliser des mesures de réponse fréquentielle avec cette vitesse de trempe pour pouvoir déterminer également la température effective. Il doit normalement y avoir une forte diminution de T_{eff}. Ce sont malheureusement des mesures assez longues puisqu'il faut les faire fréquence par fréquence à l'aide des détections synchrones et ce travail n'a pu être mené à terme au cours de cette thèse.

3.4 Résumé des principaux résultats et discussion.

Comparaison des réponses fréquentielles.

On a montré expérimentalement que le comportement du vieillissement de la réponse fréquentielle n'est pas le même selon la température d'arrêt. Plus on est proche de la transition vitreuse plus le vieillissement est important. A basse température ($0.79\ T_g$), la résistance dépend de la fréquence selon une loi de puissance $R = R_0\ f^{-\alpha}$ avec $R_0 = 10^{10}(1 \pm 0.05)\ \Omega$ et $\alpha = -1.05 \pm 0.01$ et le vieillissement de R est très faible : 13% à 1Hz en 1 heure. A $0.93\ T_g$, le vieillissement est de l'ordre de 37% à 1Hz en 1 heure et α baisse : il passe à -0.95 ± 0.05, en plus il diminue pendant le vieillissement. Plus près de T_g, la résistance change de comportement fréquentiel : une simple loi de puissance ne suffit plus. La plage fréquentielle de vieillissement est plus large. Pour chaque température, à toutes les fréquences, le vieillissement de la résistance est logarithmique.

Par contre, le comportement fréquentiel de la capacité ne change pas avec la température : elle reste constante en fréquence. Elle vieillit très peu : environ 0.6% par exemple à $0.93\ T_g$ à 1Hz en 25000s.

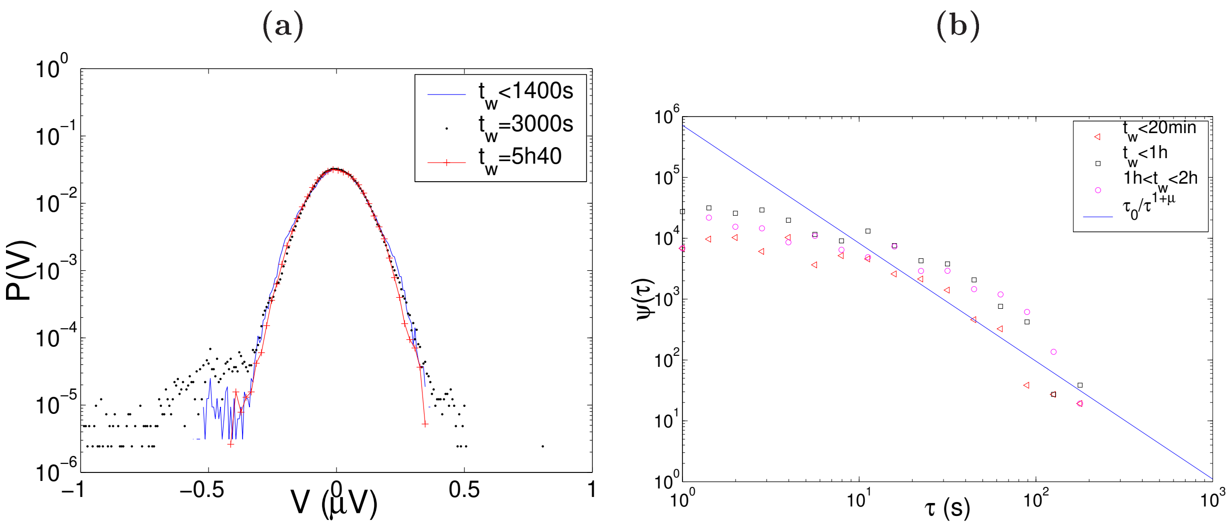


Fig. 3.28 – **Propriétés statistiques à** $0.93\ T_g$ **après une trempe lente** $(-3.6K/min)$**.** (a)Evolution des PDF du signal pour plusieurs t_w. On peut voir qu'il y a très peu d'intermittence. Le bruit thermique est gaussien pour tous les t_w.(b) $\psi(\tau)$ pour différents t_w.

Comparaison des températures effectives.

Nous avons montré que la RFD est modifiée pour chaque température d'arrêt choisie. Deux comportements semblent être à distinguer : les trempes rapides et les trempes lentes.

Dans le premier cas, le système semble tomber dans des états fortement métastables. La dynamique est entièrement dominée par des pics intermittents. Ceci donne des températures effectives très importantes qui suivent des lois de puissances du type : $T_{eff}(f, t_w) = T_f\ [\ 1\ +\ (\frac{f}{f_o(t_w)})^{-A(t_w)}\ ]$ avec $A(t_w) = 1.2$ à $0.79\ T_g$ et $A(t_w) = 1$ à $0.93\ T_g$.

Dans le second cas, il serait nécessaire de faire une étude plus approfondie pour améliorer la statistique des trempes à $0.98\ T_g$ et $0.93\ T_g$ à une vitesse de trempe de $3.6K/min$.

Le TFD est plus rapidement vérifié à haute température qu'à basse température. Ceci est cohérent avec le fait que le vieillissement de la réponse est plus important à haute température qu'à basse température : la dynamique s'accélère en augmentant T_f.

On peut comparer ces résultats expérimentaux aux précédentes expériences faites sur la violation du TFD [43, 44, 46]. Les mesures réalisées lors de la formation d'un gel de Laponite [44] offrent une similarité importante avec nos observations : il existe une très grande violation à basse fréquence et temps court, avec T_{eff} jusqu'à 1000 fois plus importante que la température du thermostat. Néanmoins, il est difficile d'aller au delà de ce simple constat dans la comparaison, le verre colloïdal n'ayant ni température de transition vitreuse T_g, ni vitesse de trempe associée à la formation du verre.

Israeloff et Grigera [43] ont réalisé une expérience dans le glycérol à une fréquence unique de 7Hz pour T_f/T_g=92%. La vitesse de trempe est lente ($1K/min$) et les premières données sont mesurées après $t_w > 1000s$. La violation observée est très faible, de l'ordre de 4% pour les premiers temps accessibles. Pour pouvoir comparer, traçons l'évolution temporelle de T_{eff} à cette même fréquence de 7Hz pour $T_f = 0.93\ T_g$ (fig. 3.29). Comme dans l'expérience de la ref.[43], nous confirmons le fait que la violation est observée même pour $ft_w \gg 1$. La violation la plus importante s'observe pour les temps courts après la trempe où T_{eff} est de façon surprenante très grande : environ 20000K à 7Hz et $t_w = 300s$ pour $T_f = 0.93\ T_g$ et $\partial T/\partial t = 50K/min$. Ainsi si l'on considère seulement $t_w > 1000s$, on trouve des résultats assez différents de ceux de la réf. [43]. Par contre si l'on prend des vitesses de trempe plus faibles de l'ordre de $3.6K/min$ à T_f/T_g=98%, alors la violation est de l'ordre de 10% par rapport à la température du bain thermique pour $t_w > 1000s$. Ainsi en tenant en compte la vitesse de trempe , les violations relatives du TFD à 7Hz sont probablement assez proches dans le polycarbonate et dans le glycérol.

(a) **(b)**

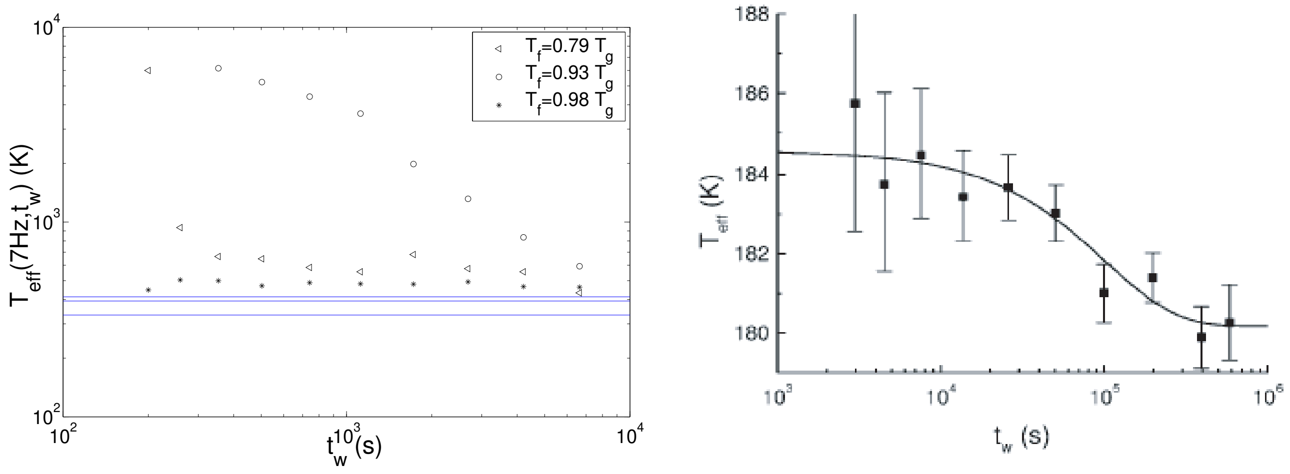


FIG. 3.29 – (a) Température effective à $7Hz$ ($\circ$) mesurée en fonction de t_w pour différentes vitesses de trempe et différents T_f : ($\triangleleft$) $50K/min$ pour $T_f = 0.93\ T_g$, ($\circ$) $50K/min$ pour $T_f = 0.93\ T_g$ et ($*$) $3.6K/min$ pour $T_f = 0.98\ T_g$. (b) Evolution de la température effective en fonction de t_w dans le gycérol. Cette mesure est de portée limitée puisqu'elle n'est réalisée qu'à 7.7Hz et qu'à une seule température [43].

Dans un verre de spins, la violation du TFD augmente avec T_f : pour $T_f/T_g = 0.9$ avec une vitesse de trempe de $9K/min$, $T_{eff}(q_{min}) = 7\ T_g$. Si l'on compare à nos mesures à $T_f = 0.79\ T_g$ et $T_f = 0.93\ T_g$, pour une même vitesse de trempe de $50K/min$, on trouve un résultat similaire; c'est ce que représente la fig. 3.29 (a). $T_{eff}(7Hz)$ est maximum aux temps courts, $T_{eff}/T_g = 3$ pour $T_f = 0.79\ T_g$ et $T_{eff}/T_g = 20$ pour $T_f = 0.93\ T_g$. Par contre, on ne connaît pas l'effet de la vitesse de trempe sur le comportement de T_{eff} dans le cas des verres de spins.

On peut résumer l'ensemble des résultats expérimentaux existants sur une même figure 3.30.

L'auto-similarité des fonctions $C(t, t_w)$, observée dans les données diélectriques, est une caractéristique de la représentation universelle du vieillissement [21, 25, 28]. Elle a aussi été observée dans l'expérience sur les verres de spins [46], ou sur les fonctions de structure d'un gel colloïdal mesurées par diffusion dynamique de lumière [51]. Ainsi,

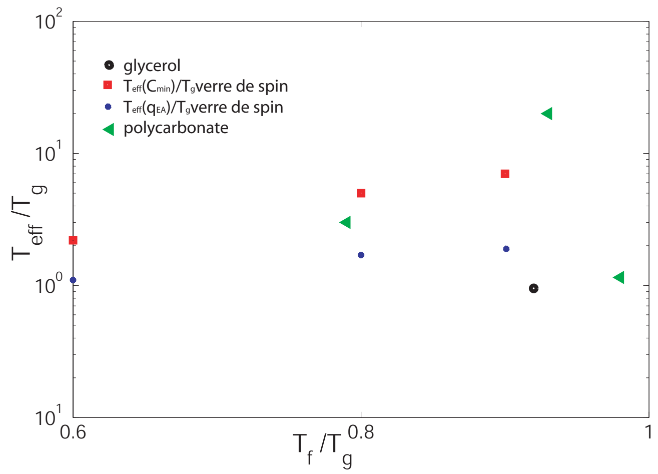


Fig. 3.30 – Températures effectives expérimentales pour différents types de verre : pour les verres de spins $(*)$ pour la température effective calculée au départ du régime vieillissant $(T_{eff}(q_{EA})/T_g)$ et $(\square)$ pour $T_{eff}(q_{min})/T_g$, pour le glycérol $(\circ)$ (T_{eff} mesurée à 7Hz), pour le polycarbonate $(\triangleleft)$ (T_{eff} mesurée à 7Hz). Nous n'avons pas représenté la température effective mesurée pour la Laponite puisque T_g n'est pas définie.

nos résultats confirment la validité de cette représentation du vieillissement dans le cas de mesures diélectriques sur les polymères.

Remarquons pour finir que les diagrammes réponse corrélation montrent une dépendance avec t_w dans nos mesures. On peut donc supposer que l'on n'a pas encore atteint le régime limite. Il faudrait pour cela faire des mesures à bien plus basses fréquences, ce qui semble irréaliste d'un point de vue technique.

Comparaison des PDF.

Les PDF à 0.93 T_g et 0.79 T_g sont assez similaires et caractérisent un comportement fortement intermittent alors qu'à plus haute température, 0.98 T_g, cette intermittence semble nettement diminuer. Néanmoins, le temps de relaxation de T_{eff} vers T_f diminue lorsque T_f se rapproche de T_g. Proche de T_g, l'amplitude des pics est moins importante. Cette dynamique très intermittente est semblable à celle observée dans d'autres expériences : dynamique relaxationnelle lente d'un gel colloïdal [51, 53] ou encore dynamique des hétérogénéités dans une suspension de sphères dures colloïdales [50]. Néanmoins, à l'inverse des PDF mesurées lors du vieillissement d'un gel colloïdal [52] ou des PDF calculées par simulations numériques [36], les PDF mesurées sont symétriques pour toutes les T_f choisies. Le comportement est plutôt similaire aux PDF mesurées par microscopie confocale [55].

Notons également l'analogie aux mesures locales des propriétés diélectriques réalisées entre 0.5Hz et 5Hz sur du poly-vinyl-acétate (PVAc) montrent que les séries temporelles de la polarisation mesurées sur 50s ont la forme d'un signal télégraphique [49]. Cette intermittence diminue avec t_w ou lorsque la température est augmentée de 1K : la durée de vie des hétérogénéités diminue avec T_f. C'est ce que nous observons également mais sur des t_w plus longs. En effet, la dépendance en température du vieillissement de nos PDF confirme ce comportement : une accélération de la dynamique avec l'augmentation de T_f.

Une interprétation possible de nos mesures

Nos mesures diélectriques confirment l'image classique de la formation d'un verre : la dynamique de tout le système est réduite au mouvement d'une particule évoluant dans le paysage énergétique compliqué dans l'espace des configurations. Ce paysage est constitué de vallées ou pièges séparés de barrières que le système peut seulement sauter par activation thermique. La présence de nos pics intermittents serait donc la signature de cette activation thermique, caractérisée notamment par des sauts moins importants mais plus nombreux lorsque T_f augmente.

Un article théorique récent précise que pour les trempes rapides le système doit explorer des régions du paysage d'énergie potentielle distinctes de celles explorées à l'équilibre thermique [69]. Ceci pourrait expliquer la différence de comportement intermittent à 0.93 T_g pour une trempe lente et une trempe rapide, illustrée par la fig. 3.31 : elle représente la distribution du nombre d'évènements $\psi(\tau)$ pour $T_f = 0.93\ T_g$ à deux vitesses de trempe différentes. Pour une trempe rapide il y a globalement plus de pics intermittents : autant pour les petits τ que pour les grands τ.

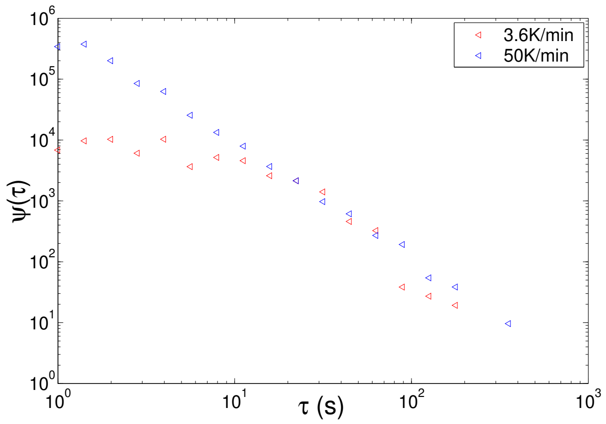


FIG. 3.31 – Distribution du nombre d'évènements ψ en fonction de τ pour $T_f = 0.93\ T_g$ et $t_w < 20min$, à deux vitesses de trempe différentes.

Cet article théorique [69] propose en réalité une interprétation théorique de l'effet Kovacs [67]. Rappelons les expériences réalisées par Kovacs [67] en 1958 sur les polymères vitreux. Considérons deux expériences de vieillissement simple effectuées à deux températures différentes T_1 et T_2 avec $T_1 < T_2 < T_g < T_0$. Mesurons le volume libre, $V_{T_i}(t_w)$, du système polymérique vitreux au cours du temps. Une représentation schématique est donnée figure 3.32. Une courbe de référence de $V_{T_2}(t_w)$ est d'abord obtenue en effectuant une trempe depuis T_0 vers T_2. On note $V_{eq}(T_2) = V_{T_2}(t_{w_{eq}})$ le volume pour lequel on peut considérer que le système est à l'équilibre à la température T_2 à l'instant $t_{w_{eq}}$. La seconde expérience consiste à effectuer une trempe rapide de T_0 à T_1 et de laisser vieillir le matériau jusqu'à $V_{T_1} = V_{eq}(T_2)$. Puis le matériau est rapidement réchauffé de T_1 jusqu'à T_2. On pourrait alors penser qu'il ne se passe rien pour

$V(t)$. Or, le volume d'abord augmente, atteint un maximum et décroît pour atteindre à nouveau le volume $V_{eq}(T_2)$.

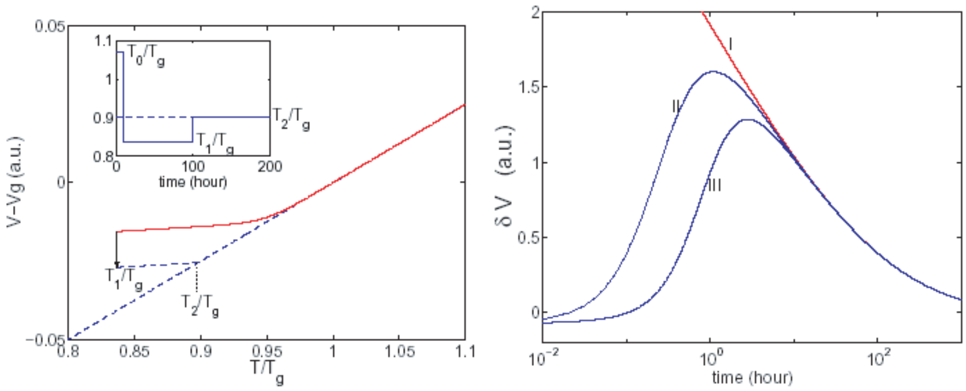


FIG. 3.32 – **Expérience de Kovacs** (a) Volume de l'échantillon en fonction de la température pendant une trempe depuis une température T_o à une température $T_1 < T_g$. L'échantillon vieillit pendant 100 heures à T_1 et le volume décroît jusqu'à $V_{eq}(T_2)$. Puis la température est augmentée jusqu'à T_2, température à laquelle $V_{eq}(T_2)$ est le volume d'équilibre. Dans l'insertion est représentée l'histoire thermique de l'échantillon. (b) Evolution temporelle de $\delta V = V - V_{eq}(T_2)$ lorsque l'échantillon est directement trempé de T_o à T_2 (courbe I) et lorsque la température est changée de T_1 à T_2 (courbe II et III) pour différentes T_1. L'amplitude du pic augmente avec $T_2 - T_1$.

Dans le papier original de Kovacs, on peut lire : *"Si l'on refroidit brusquement un échantillon à partir de T_0 à une température $T_1 < T_g$ (trempe directe), on observe d'abord une contraction rapide pendant l'établissement de l'équilibre des températures, qui est suivie d'une contraction isotherme dont la vitesse décroît constamment."* C'est sans doute la dynamique de cette contraction isotherme que nous observons pour les trempes rapides à $50K/min$ à $T_f = 0.93\ T_g$, $0.79\ T_g$: la contraction du polymère doit frotter localement sur les électrodes et créer des accumulations de charges qui donnent naissance aux pics intermittents présents dans le bruit thermique. C'est pour cela qu'au début de la trempe les pics intermittents de grandes amplitudes sont plus nombreux et que leur fréquence d'apparition décroît constamment avec t_w.

Ceci peut laisser penser que le phénomène physique sous-jaçant à la dynamique que nous mesurons est analogue à celui de l'effet Kovacs même si le protocole de trempe n'est pas le même. En effet, nous avons montré la cohérence de nos mesures avec le modèle en piège qui permet également de décrire l'effet Kovacs [68]. Qualitativement, l'effet Kovacs reflète l'hétérogénéité du système et l'existence de fluctuations locales que nous nous mesurons.

3.5 Perspectives

En dehors des perspectives déjà citées précédemment à propos de l'effet sur le bruit thermique de la vitesse de trempe, sur la détection des pics intermittents, etc., il reste plusieurs points à développer :

Effet mémoire.

Il serait intéressant de regarder s'il y a un effet mémoire sur le bruit thermique. L'expérience la plus simple serait la suivante : effectuer une trempe rapide à 333K par exemple. Attendre que le bruit thermique relaxe et qu'il n'y ait plus d'intermittence. Puis réchauffer jusqu'à 393K et voir si l'intermittence recommence ou non. Une expérience préliminaire semble aller dans ce sens.

Effet d'une polarisation de la capacité.

Nous avons vu que les polymères diélectriques sont des molécules polarisées comportant des dipôles. Il serait donc intéressant de voir si l'application d'un champ électrique constant polarise les polymères et si la dynamique de relaxation du bruit thermique se trouve changé ou non. On pourrait ainsi savoir si les pics intermittents sont causés par des déplacements de dipôles à la surface des électrodes.

Effet triboélectrique

On pourrait également penser que cette intermittence est due à un effet triboélectrique qui correspond à la production de charges par frottement du polycarbonate sur les électrodes. Des mesures acoustiques ont été réalisées. Mais la sensibilité n'était pas suffisante pour pouvoir entendre des relaxations locales.

Effet de la vitesse de trempe.

Il serait intéressant d'un point de vue théorique et dans les simulations numériques de faire varier la vitesse de trempe et de voir comment la RFD est modifiée.

Chapitre 4

Autres systèmes vitreux : la Laponite et le PMMA

4.1 La Laponite

Suite aux travaux de L. Bellon durant sa thèse [87], il était important de comprendre l'origine d'une température effective si importante : $10^5 K$ à 1Hz pour $t_w = 0.3h$. Nous avons donc réalisé des mesures directes du bruit thermique durant le vieillissement de la Laponite. Nous pouvons ainsi tester l'hypothèse d'un comportement intermittent similaire pendant le vieillissement du polycarbonate et de la Laponite.

4.1.1 Préparation et propriétés

La Laponite RD (Laporte Ltd.) est un argile minéral synthétique relativement monodisperse. Il est composé de SiO_2 à 66.2%, MgO à 30.2%, Na_3O à 2.9%, et Li_2O à 0.7%. Nous étudions des concentrations de $1wt\%$ à $3wt\%$ (1 à $3g$ de Laponite pour $100g$ d'eau). En solution aqueuse, les particules sont des disques de diamètre moyen $2R = 30nm$ et d'épaisseur $2H = 1nm$ avec une charge négative sur chaque face [76]. Lors de la préparation, des mesures de diffusion de lumière faites par Nicolaï et Cocard [83] ont montré qu'il y a d'abord une séparation des disques d'argile qui dure entre 2 heures et 4 heures puis une formation d'agrégats. Le fait d'ajouter ou non du NaOH pour stabiliser le pH de la solution à 10 semble changer radicalement le comportement à partir de 4 heures de vieillissement pour une solution à $2wt\%$ [83] : en-dessous d'un pH égal à 9, la Laponite commence à se dégrader [72] :

$$Si_8Mg_{5.45}Li_{0.4}H_4O_{24}Na_{0.7} + 12H^+ + 8H_2O \rightarrow 0.7Na^+8Si(OH)_4 + 5.45Mg^{2+} + 0.4Li^+. \tag{4.1}$$

Mode de préparation : La suspension aqueuse de Laponite est préparée en ajoutant la Laponite (poudre blanche) à une eau dé-ionisée à $2M\Omega$. On obtient ainsi une solution de pH=9.8. La préparation est agitée pendant un quart d'heure pour une complète dissolution. Une mesure en mélangeant pendant 1 heure laisse inchangé les résultats sur les mesures électriques. La préparation se fait sous azote pour prévenir de l'acidification de l'échantillon causé par le CO_2 atmosphérique [74] qui perturberait le vieillissement. On remplit alors la cellule de mesure avec une seringue, en filtrant

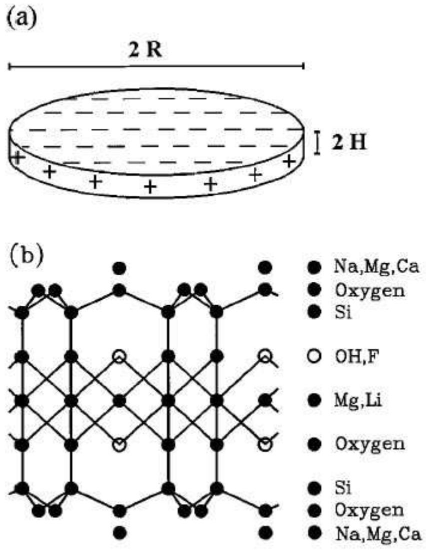


FIG. 4.1 – (a) Forme du disque de Laponite (b) Structure d'une particule de Laponite. La distribution de charge montrée en (a) résulte de la dissolution des ions attachés sur la surface Na, Ca et Mg dans le solvant.

la solution à travers un filtre de pore $1\mu m$ pour casser les gros agrégats de particules. L'âge de l'échantillon est mesuré à partir de cet instant. La cellule est ensuite scellée pour éviter toute pollution ou évaporation du solvant.

Propriétés : Selon la concentration, la Laponite va vieillir plus ou moins vite [74, 75]. Pour une suspension à $1wt\%$, la solution reste liquide pendant environ 170 jours, la transition sol-gel se fait après. Pour une solution à 3%, une transition sol-gel aura lieu entre 4 heures et 50 heures : Mourchid et Levitz ont montré que cette transition sol-gel dépend notamment de la concentration en Mg^{2+} dans la solution, et donc du pH initial (voir éq.4.1) et de la teneur en CO_2. C'est pour éviter cette source d'erreur que nous travaillons sous atmosphère neutre d'azote. Le vieillissement de nos préparations est ainsi assez bien reproductible d'une expérience sur l'autre.

4.1.2 Violation du TFD dans la Laponite

Pour une meilleure lecture, ce chapitre rappelle au lecteur les principaux résultats obtenus lors de la thèse de L.Bellon [87]. Ces expériences ont été refaites durant ma thèse : nous avons modifié la cellule pour mieux adapter la résistance de coeur de la cellule et supprimer les effets dûs à la couche de Debye comme nous allons le voir. Nous avons utilisé l'amplificateur qui m'a servi pour faire les mesures diélectriques sur le polycarbonate.

Les électrodes de la cellule sont connectées à notre système de mesure, où l'on enregistre alternativement l'impédance électrique de la cellule $Z(t_w, \omega)$ et la densité de bruit en tension $S_Z(t_w, \omega)$ (voir la Fig.4.2). Comme pour le polycarbonate (éq. 2.4), la température effective de la solution de Laponite s'exprime en fonction du temps d'attente et de la fréquence par :

$$T_{eff}(t_w, \omega) = \pi S_Z(t_w, \omega)/2k_B Re\left[Z(t_w, \omega)\right] \qquad (4.2)$$

L'impédance électrique de l'échantillon est la somme de deux effets : le coeur est purement conductif, les ions de la solution suivent le champ excitateur, alors que l'interface entre la solution et les électrodes donne un effet capacitif dû à la présence de la couche de Debye [77]. Ce comportement a été validé en utilisant une technique à quatre électrodes à potentiel statique [78] pour s'assurer que l'effet capacitif est uniquement dû à la surface.

Pour tester uniquement les propriétés du coeur, la géométrie de la cellule est conçue pour repousser la contribution de la surface à très basse fréquence. Plus spécifiquement, la cellule est composée par deux grands réservoirs en contact avec les électrodes qui ont une aire de $25cm^2$. Les réservoirs sont connectés par un tube rigide (voir la Fig.4.2) dont la section et la longueur donne la principale contribution à la résistance électrique de coeur. Ainsi en changeant les dimensions du tube, la résistance de coeur peut être variée de 300Ω à $100K\Omega$. Nous vérifions que la dynamique du système ne dépend pas de la valeur de la résistance de coeur. Pour une résistance de coeur d'environ $10^5\Omega$, la fréquence de coupure du circuit R-C équivalent (composé par les séries des couches de Debye plus la résistance de coeur) est d'environ $0.02Hz$. En d'autres termes au-dessus de cette fréquence la partie imaginaire de l'impédance de la cellule est négligeable. Dans ce cas, les bruits en tension et en courant de l'amplificateur sont négligeables par rapport au bruit thermique mesuré même lorsque le TFD est satisfait.

Mesure de la RFD

Sur la Fig. 4.3 (a), nous avons tracé la partie réelle de l'impédance comme une fonction de la fréquence f, pour une expérience typique et pour deux temps d'attente différents. L'évolution temporelle de la résistance de l'un de nos échantillon est tracée sur la Fig. 4.3 (b) : il est encore en train de décroître de façon non triviale après $24h$, ceci montre que notre échantillon n'a pas encore atteint l'équilibre. Le vieillissement est de 16% en 16 heures. Ce vieillissement est consistant avec ce qui a été observé dans les expériences de diffusion de lumière [79].

Comme la partie dissipative de l'impédance $Re(Z)$ est faiblement dépendant du temps et de la fréquence, on peut supposer à partir de la formule de Nyquist que cela sera aussi le cas pour la densité de bruit en tension S_Z. Mais, comme on peut le voir sur la Fig. 4.4, la RFD doit être fortement violée pour les plus basses fréquences et les temps courts dans notre expérience : S_Z change de plusieurs ordres de grandeurs en amplitude entre les plus grandes valeurs et les queues à hautes fréquences. [1] Cette violation est clairement illustrée par le comportement de la température effective dans la Fig. 4.5.[2] Pour les temps plus longs et les fréquences plus élevées, le TFD se maintient

[1]Ce bruit à basses fréquences ne peut pas être confondu avec le bruit standard en $1/f$ observé dans de nombreux appareils électroniques. Nous rappelons que le $1/f$ apparaît seulement lorsque un courant externe produit par un potentiel externe passe à travers l'appareil. Dans notre cellule, il n'y a pas de potentiel externe appliqué.

[2]La représentation usuelle de la température effective dans les simulations numériques est la pente du tracé de la réponse en fonction de la corrélation, mais cela n'est pas pratique pour nos données expérimentales : le système étant seulement dissipatif, la fonction de réponse est proche d'une distribution delta, ainsi la RFD est seulement un point dans cette représentation.

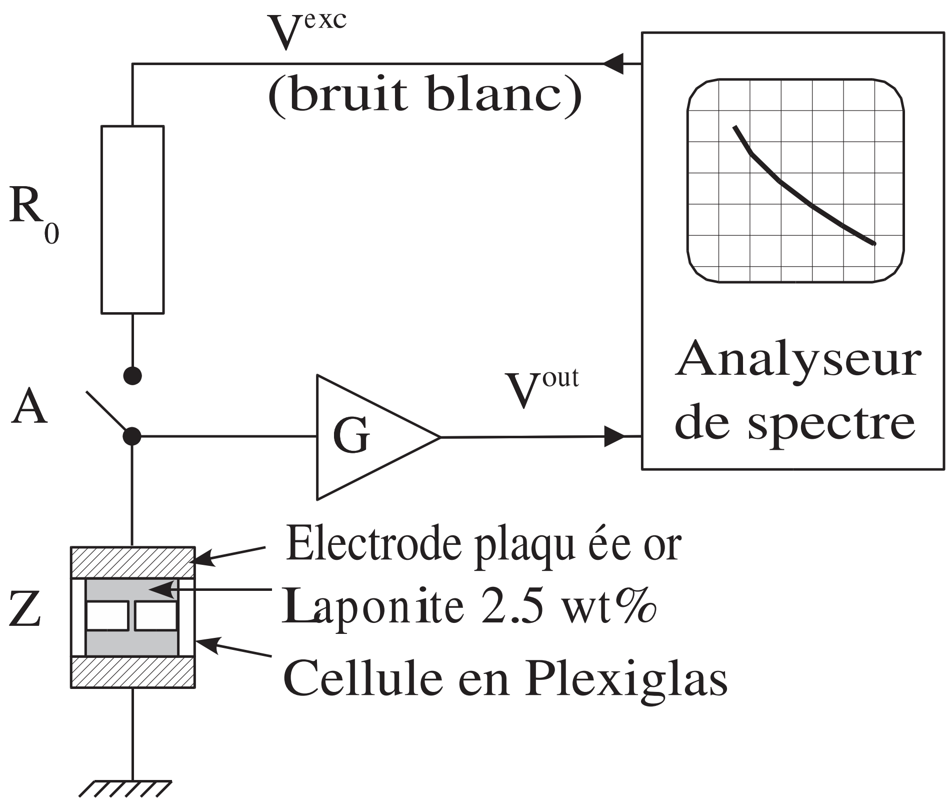


FIG. 4.2 – **Montage expérimental.** L'impédance testée Z est une cellule (diamètre $7cm$, épaisseur $3cm$) remplie avec une solution de Laponite de $2.5wt\%$. Les électrodes de la cellule sont recouvertes d'or pour éviter l'oxydation. Une de ces deux électrodes est à la masse alors que l'autre est connectée à l'entrée de l'amplificateur en tension faible bruit caractérisé par une amplification G. Avec l'analyseur de spectre, on peut mesurer en alternance la réponse fréquentielle $FR(\omega) =< V^{out}/V^{exc} >$ (en fermant l'interrupteur A) et le spectre $S(\omega) \propto< |V^{out}|^2 >$ (en ouvrant l'interrupteur A). La tension d'entrée V^{exc} est un bruit blanc, ainsi à partir de $FR(\omega)$, on peut dériver l'impédance $Z(\omega)$ en fonction de ω, ce qui donne $Z(\omega) = R_0/(G/FR(\omega)-1)$; alors qu'à partir de $S(\omega)$, on peut estimer le bruit en tension de Z : $S_Z(\omega) = [S(\omega) - S_a(\omega)]/G^2$ où $S_a(\omega)$ est la densité spectrale de bruit de l'amplificateur.

et la température mesurée est celle de la pièce ($300K$) ; alors que pour les temps initiaux T_{eff} monte jusqu'à 3.10^3K à $1Hz$. De plus, nous n'avons pas trouvé dans les échantillons testés de preuve de la saturation de cette température effective dans notre gamme de mesure. Pour être sûr que la violation observée n'est pas due à un artefact de notre procédure expérimentale, nous avons rempli la cellule avec une solution électrolytique au pH proche de celle de la solution de Laponite telle que l'impédance électrique de la cellule soit la même. Plus spécifiquement, nous avons rempli la cellule avec une solution de $NaOH$ dans de l'eau à concentration 10^{-3} $mol.l^{-1}$. Les résultats des mesures de T_{eff} sont montrés sur la fig.4.6 à deux instants différents après la préparation de l'échantillon. Dans ce cas, nous n'avons pas observé de violation du TFD quelque soit le temps d'attente.

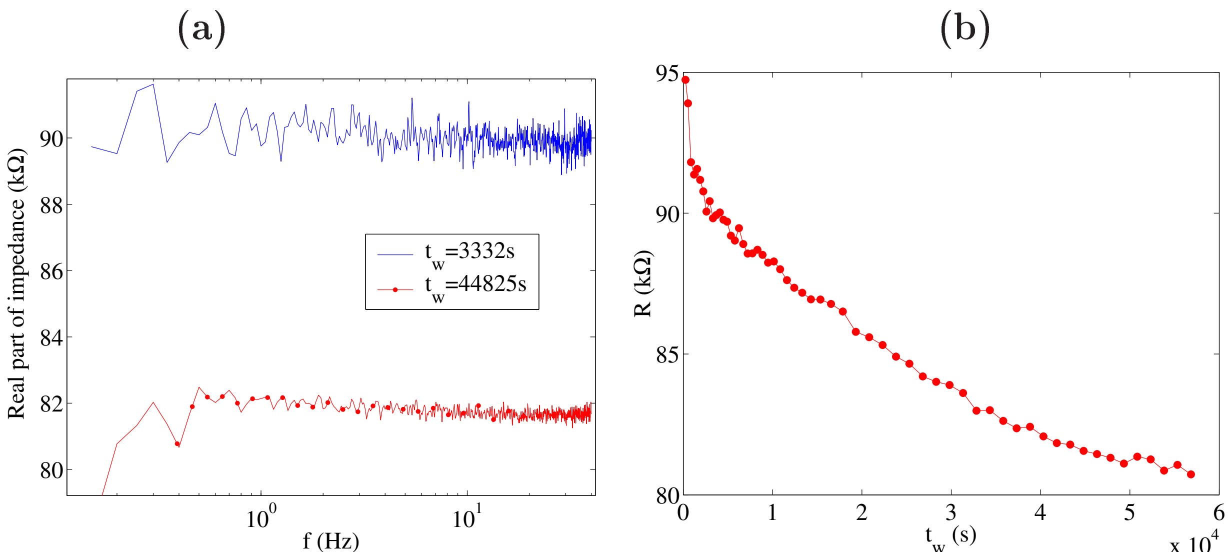


Fig. 4.3 – **La fonction réponse pour une concentration de** $3wt\%$**.** (a) Dépendance en fréquence de l'impédance de l'échantillon pour deux temps d'attente différents : (-) $t_w = 3332s$; ($\bullet$) $t_w = 44825s$.(b) Evolution temporelle de la résistance. Cette longue évolution temporelle est la signature du vieillissement de la solution. Malgré la décroissance de la mobilité des particules de Laponite dans la solution pendant la formation du gel, la conductivité électrique augmente.

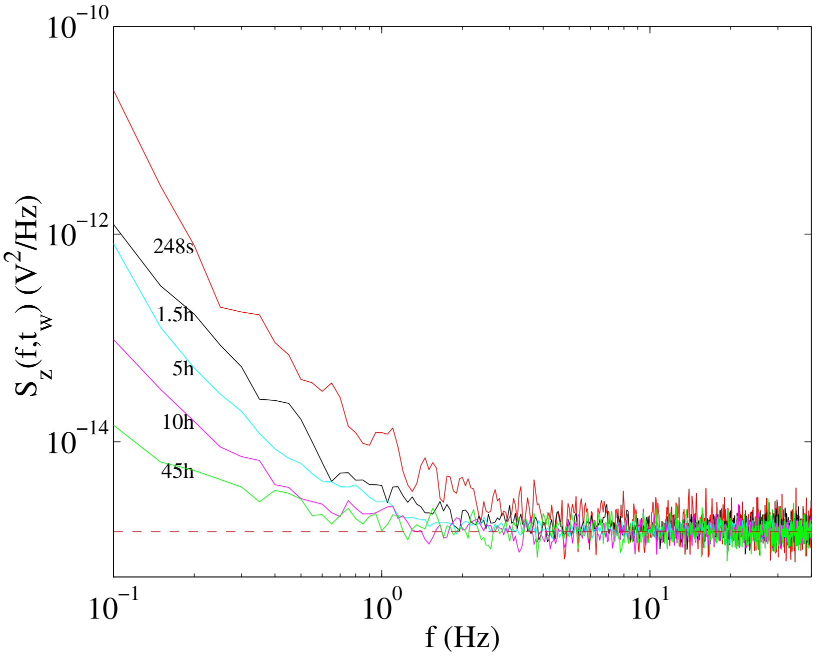


Fig. 4.4 – **Fluctuations.** Densité de bruit en tension de notre échantillon (pour une concentration de $3wt\%$) pour différents temps d'attente. La ligne horizontale pointillée est la prédiction du TFD.

4.1.3 Origine de la violation dans la Laponite

Pour tester l'existence d'une dynamique intermittente comme dans le polycarbonate, et mieux comprendre les travaux de thèse de L.Bellon qui avait mesuré des T_{eff}

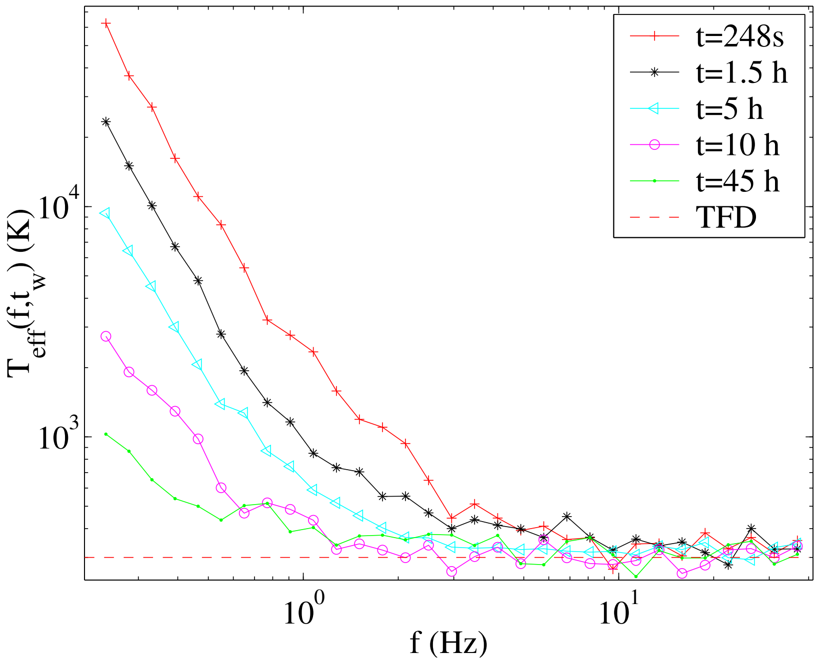


FIG. 4.5 – **Température effective de la Laponite.** Température effective en fonction de la fréquence pour différents âges du système. Comme S_Z dans la Fig.4.4, T_{eff} augmente fortement et atteint de très hautes valeurs pour les basses fréquences et les temps de vieillissement courts.

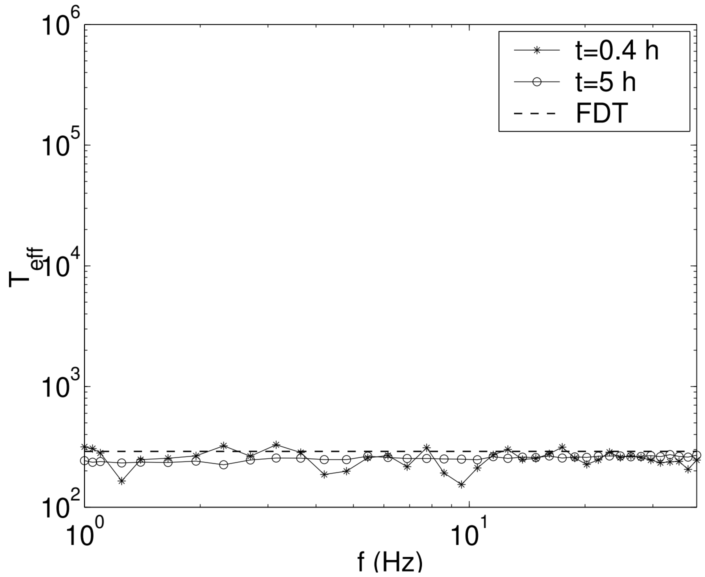


FIG. 4.6 – **Température effective d'une solution de $NaOH$ dans de l'eau.** La température effective est tracée en fonction de la fréquence pour deux temps différents après la préparation. Cette solution a un pH proche de celle de Laponite, mais aucune violation n'est observée dans ce cas pour chaque temps de vieillissement.

très importantes lors de la transition sol-gel dans la Laponite [41], nous avons aussi analysé directement le bruit en tension aux bornes de la cellule de Laponite.

Sur la fig. 4.7 (a), on a tracé le signal typique mesuré $2h$ après la préparation du gel, lorsque le TFD est fortement violé. Le signal de la fig. 4.7 (b) a été mesuré lorsque le système a relaxé et le TFD est satisfait sur toute la gamme de fréquence. En comparant les deux signaux, on voit immédiatement qu'il y a de très importantes différences. Le signal de la fig. 4.7 (a) est interrompu par des pics de grande amplitude qui sont responsables de la forte augmentation du bruit sur les spectres à basse fréquence (voir fig. 4.4). Lorsque le temps s'écoule, l'amplitude des pics se réduit et le temps entre 2 pics consécutifs devient de plus en plus long. Finallement, ils finissent par disparaître comme on peut le voir sur le signal de la fig.4.7(b) enregistré après $50h$ lorsque le TFD est satisfait.

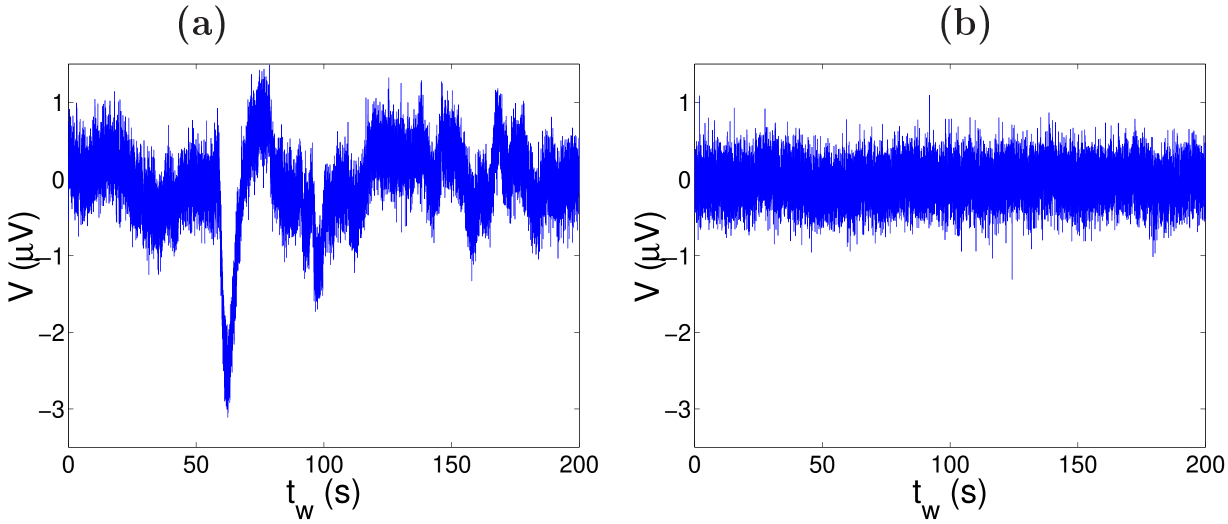


Fig. 4.7 – **Signal direct de bruit (concentration** $3wt\%$**).** (a) Signal du bruit, 2 heures après la préparation de la Laponite, lorsque le TFD est violé. (b) Signal typique du bruit lorsque le TFD n'est plus violé ($t_w = 50h$)

On peut également tracer les PDF du signal en fonction du temps d'attente t_w pour la Laponite. Les PDF calculées pour différents temps sont tracées fig. 4.8. On voit que pour les t_w petits les distributions présentent de grandes ailes qui disparaissent petit à petit. Finallement, une forme gaussienne est retrouvée pour $t_w \geq 16h$. Cette évolution des PDF indique clairement que le signal est très intermittent au tout début et relaxe vers un bruit gaussien aux temps longs.

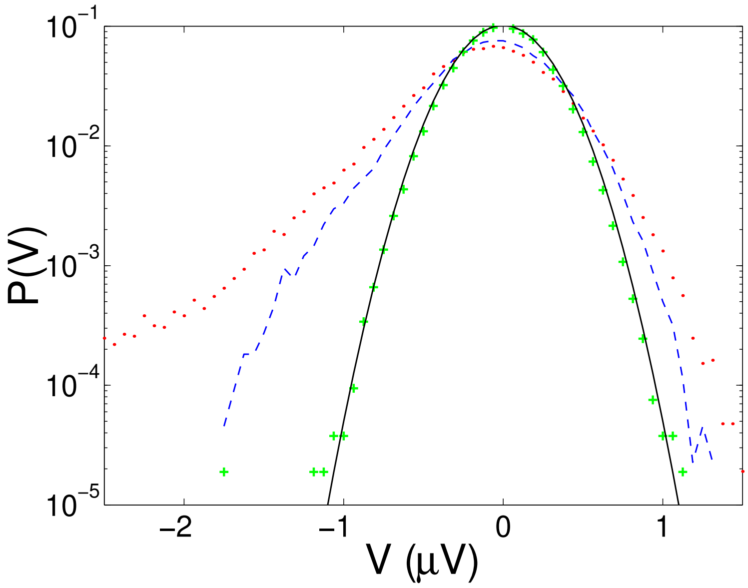


FIG. 4.8 – **PDF du bruit**. PDF typique du signal de bruit à différents temps après la préparation (concentration de $3wt\%$), avec du haut vers le bas : $(...)t_w = 1h$, $(--)t_w = 2h$, $(+)t_w = 50h$. La ligne continue est obtenue à partir de la prédiction du TFD.

4.1.4 Influence de la concentration sur la violation du TFD

Pour approfondir l'origine de la violation du TFD dans le cas de la Laponite, nous avons réalisé une série d'expériences en faisant varier la concentration de Laponite : $1wt\%$, $2wt\%$ et $3wt\%$. Le protocole expérimental reste le même que précédemment.

On a représenté sur la fig. 4.9 la résistance aux bornes de la cellule de Laponite avec une concentration de $2wt\%$. On peut voir que le vieillissement est très faible : de l'ordre de 1% sur les 5 premières heures. Il n'y a a priori pas de transition sol-gel d'après le diagramme de transition [74]. De plus à la fin de l'expérience, la viscosité de la solution de Laponite n'a pas changé : elle est toujours très proche de celle de l'eau. On peut aussi remarquer qu'à plus faible concentration la résistance électrique de la solution est plus importante : 103kΩ contre 90kΩ à 3%. Dans ce cas aussi le TFD est violé comme on peut le voir sur la fig. 4.10. L'amplitude de la violation est du même ordre de grandeur que précédemment, lorsque la transition sol-gel a lieu. On peut également superposer toutes ces données sur une courbe maîtresse en traçant les données en fonction de ft^b avec $b = 0.5 \pm 01$ [44].

Des résultats similaires ont été mesurés pour une concentration de 1% de Laponite en solution. Dans ce cas, la résistance mesurée est de 200kΩ et présente en 16 heures un vieillissement de 1%. Dans ce cas aussi, on mesure une violation du même ordre de grandeur que précédemment. On peut également superposer les données sur une courbe unique en traçant les données en fonction de ft^b, avec $b = 0.5 \pm 0.1$

L'interprétation de ces résultats est délicate. Plusieurs hypothèses sont envisageables.

Le fait que la conductivité augmente lorsque l'on prépare la solution de Laponite est soit due à une dissolution de la Laponite qui augmenterait le nombre d'ions en

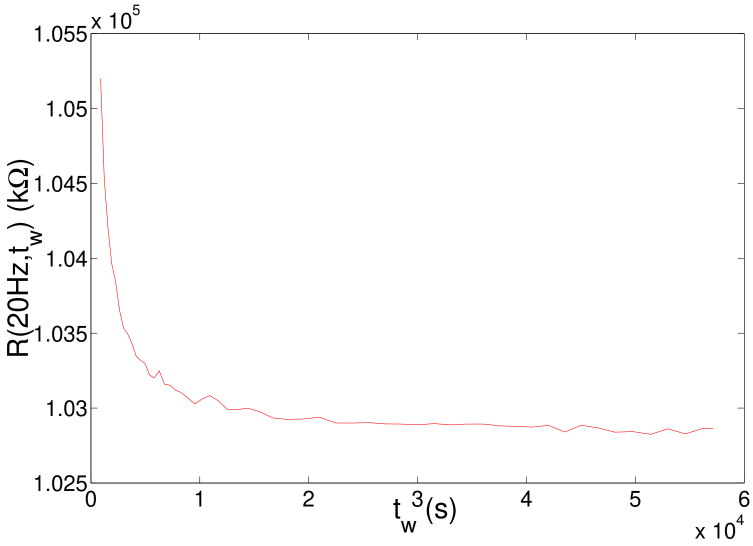


Fig. 4.9 – **Fonction réponse de la Laponite à $2wt\%$.** Evolution temporelle de la résistance. Il n'y a pas de transition sol-gel à cette concentration. Néanmoins on observe un léger vieillissement de 1% pendant les 5 premières heures.

solution, soit due à la réorganisation des particules de Laponite qui faciliterait la circulation des ions déjà présents en solution. Mais la dynamique de dissolution de Laponite serait très particulière puisque très lente et très intermittente, contrairement à une solution ionique de $NaOH$ où rien ne se passe. L'intermittence serait la signature du détachement de certains ions des plaquettes de Laponite. Si c'est le cas, il serait intéressant de faire des mesures de concentration des différentes espèces ioniques présentes en solution pour différents temps d'attente. Il serait peut-être nécessaire de faire des expériences à concentration encore plus faible que 1% et coupler ces mesures à des mesures rhéologiques précises.

4.1.5 Perspectives

De nombreuses expériences sont en préparation. Une première mesure consiste à vérifier que l'intermittence observée sur les mesures diélectriques est corrélée à des réarrangements locaux. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer une mesure de diffusion de lumière en utilisant la technique TRC (Time Resolved Correlation) [51, 52] et en parallèle sur la même cellule remplie de Laponite de faire une mesure diélectrique du bruit thermique. La corrélation d'évènements (ou son absence) entre les deux mesures serait une indication sur l'origine microscopique des fluctuations (électriques) intermittentes. Cette mesure très délicate est en cours de réalisation.

Une seconde idée d'approche consiste à réaliser une mesure locale de la RFD. En effet, de nombreux travaux théoriques prédisent une modification de la RFD localement ([57, 56]). Pour cela un microscope a été construit par A.Petrosyan. La difficulté de la mesure réside surtout dans la mesure de la réponse fréquentielle. Pour cela, nous pensons utiliser de petites billes magnétiques.

Une troisième expérience consisterait à rajeunir la Laponite avec des ultrasons pour

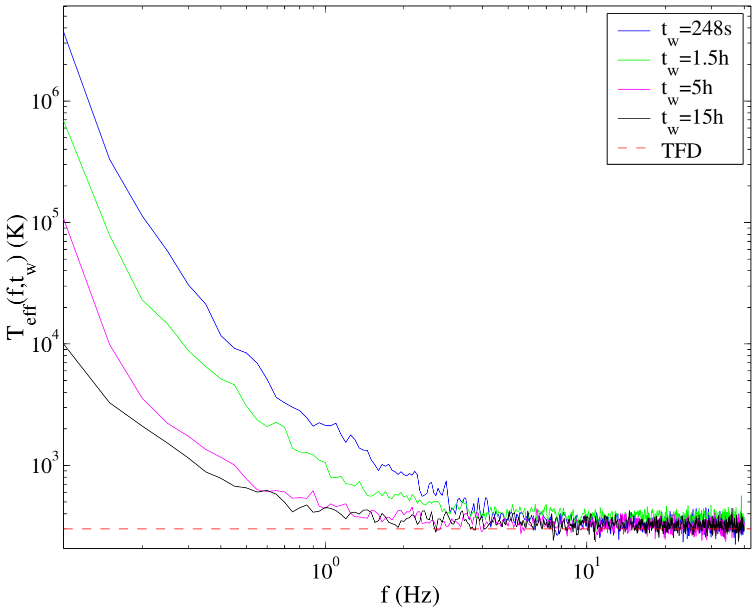


Fig. 4.10 – **Température effective de la Laponite à** $2wt.\%$. T_{eff} en fonction de la fréquence pour différents temps de vieillissement.

être sûr de bien cisailler dans le coeur et de vérifier que le TFD est à nouveau violé. Durant ma thèse, j'ai réalisé des expériences préliminaires qui semblent montrer cet effet. Néanmoins la réponse a un comportement assez étrange après rajeunissement de la Laponite. Il serait sans doute nécessaire d'effectuer des mesures de concentration en ions Mg^{2+} pour savoir précisément où l'on se trouve sur le diagramme de transition sol-gel établi par Mourchid et Levitz[74].

4.2 PMMA

Historiquement par rapport au déroulement de ma thèse, ce fut la première expérience sur laquelle j'ai travaillé.

Une première tentative expérimentale de mesure du TFD dans un verre polymérique avait été faite par L.Bellon durant sa thèse [41]. Le système qu'il avait choisi était le polyméthyl méthacrylate (PMMA, plus connu sous le nom de plexiglas), il s'agissait de mesurer le bruit Johnson d'un condensateur contenant ce matériau. Il s'était heurté à un certain nombre de problèmes expérimentaux : choix du matériau, géométrie de la capacité, système de régulation thermique, conception de l'amplification.

4.2.1 Propriétés du polymère

Le PMMA est un matériau très bien caractérisé et très courant [88]. Il a déjà fait l'objet de nombreuses études : mesures diélectriques [86], mesures calorimétriques, mesures mécaniques [63].

Suite aux travaux de L.Bellon sur l'effet mémoire [87] qui confirmaient déjà une similitude entre verres de spins et verres de polymères, nous souhaitions savoir si il était possible d'observer une violation du TFD pour ce matériau en faisant des mesures diélectriques.

La formule chimique du PMMA est la suivante :

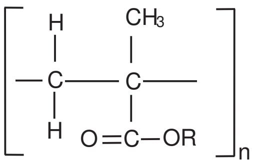


Fig. 4.11 – Formule chimique du polymethyl methacrylate.

Sa température de transition vitreuse est de 388K, et la plage de vieillissement est limitée : au mieux 50K en-dessous de T_g. On doit donc travailler très proche de la température de transition vitreuse. La température de travail est $T_f = 343K$. La transistion α à cette température est à $10^{-4}Hz$ et la transition β est à 7Hz. De récents travaux expérimentaux ont montré pour le PMMA et le PVAc une dépendance de T_α et de T_β en fonction de l'épaisseur de la couche mince [89]. Par exemple, pour une épaisseur de $1\mu m$, la transition β à T_f vaut 1kHz.

4.2.2 Dispositif expérimental

Dans notre montage, l'échantillon utilisé est un disque d'épaisseur $e = 6\mu m$ et de rayon 25 mm. Il est placé entre deux électrodes en cuivre. Le bon contact avec les électrodes est assuré à l'aide d'une colle conductrice. Les électrodes sont placées à l'intérieur d'une cage en PEEK qui elle-même est blindée par une cage en laiton. Le système est mécaniquement très stable. Le seul inconvénient d'un tel montage est qu'il conserve la chaleur : la trempe de $T_{max} = 413K$ à $T_f = 343K$ $(0.89\%T_g)$ se fait en 8.6 minutes, soit $7K/min$. La reproductibilité des trempes reste très bonne (moins de 1% de variation d'une mesure à l'autre). A chaque expérience on chauffe pendant 4 heures à $T_{max} = 413K$ pour réinitialiser l'histoire thermique de l'échantillon. L'origine des temps est prise lorsque la température de l'échantillon passe par T_g.

4.2.3 Vieillissement de la constante diélectrique

Comme nous l'avons vu précédemment, l'impédance du diélectrique à basse fréquence peut être modélisée par une résitance R en parallèle à une capacité C. Pour la mesurer, on utilisait à l'époque un analyseur de spectre HP3562A . On fait la réponse sur la gamme de fréquence [0.2Hz-40Hz] (à l'époque nous ne pouvions pas aller à plus basses fréquences).

La fig. 4.13 représente le vieillissement de la résistance sur 13 heures en fonction de t_w pour différentes fréquences. A 1 Hz, le vieillissement est faible : 18% en 13 heures dont 10% pendant la première heure. On peut facilement trouver une loi de vieillissement en :

$$R(T_f, f, t_w) = R^0(T_f, f, 1s) - R^1(T_f, f) log(t_w) \tag{4.3}$$

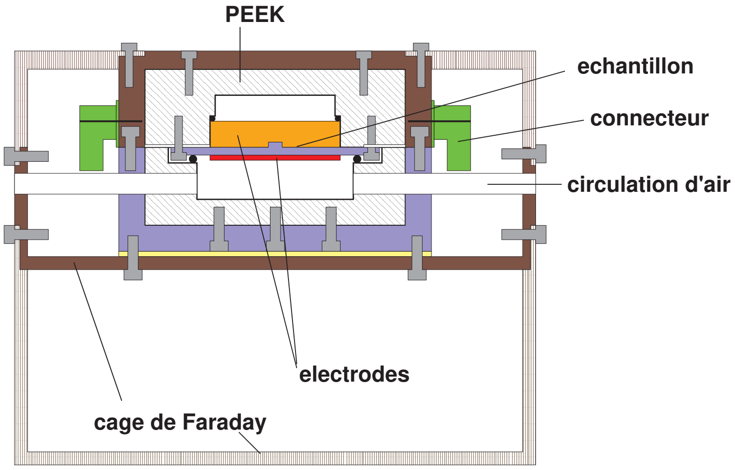


FIG. 4.12 – Plan de l'expérience réalisé sur une couche mince de PMMA.

avec t_w en seconde.

On peut superposer toutes ces données avec une loi du type :

$$R(T_f, f, t_w) = \frac{A}{f^{\alpha(t_w)}}(1 + Bln(t_w)) \tag{4.4}$$

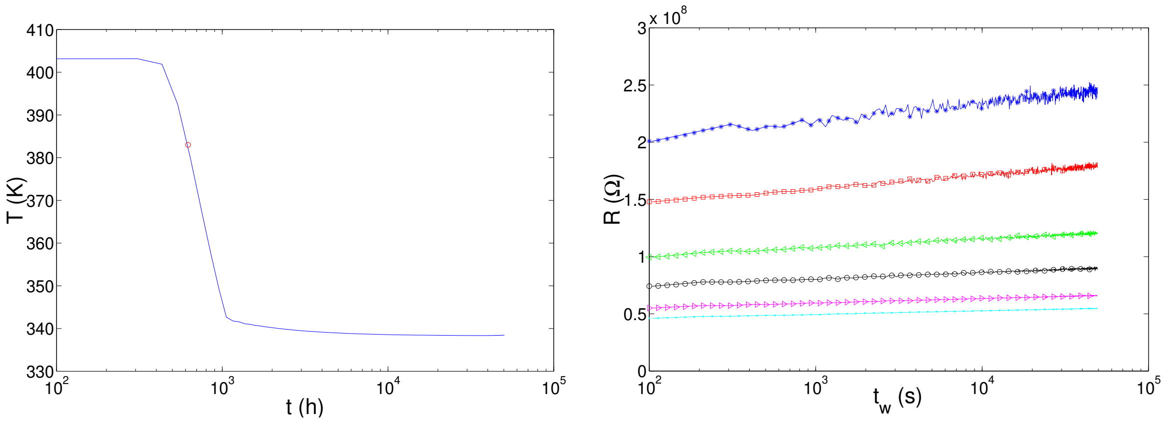


FIG. 4.13 – (a)Histoire thermique typique de l'échantillon étudié. (b) Evolution de la résistance pour plusieurs fréquences en fonction du temps t_w pour le PMMA à 343K avec ($*$) 1Hz,($\square$) 2Hz,($\triangleleft$) 5Hz,(o) 10Hz,($\triangleright$) 20Hz,($\cdot$) 30Hz. Il est possible de superposer toutes ces données sur une courbe maîtresse (voir texte pour plus de détails).

La fig. 4.14 représente les valeurs de R et de C en fonction de f à T_f pour t_w = 8 minutes et t_w = 13 heures. Des données tracées sur la fig. 4.14 a) on trouve que $R = R(1Hz, 8min)f^{-0.44\pm0.005}$ et $R = R(1Hz, 13heures)f^{-0.43\pm0.005}$, et $C = (C(1Hz, 8min) - C_0)f^{-0.57\pm0.005} + C_0$ et $C = (C(1Hz, 13heures) - C_0)f^{0.60\pm0.001} + C_0$.

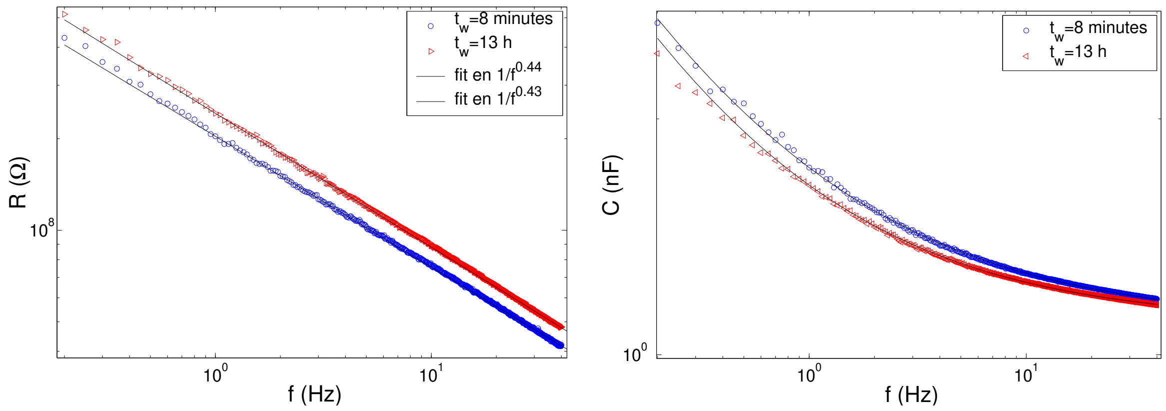


Fig. 4.14 – (a) Evolution de la résistance en fonction de la fréquence pour le PMMA à $T_f = 343K$, b) Evolution de la capacité en fonction de la fréquence pour le PMMA à T_f =343K. On a superposé en ligne continue leur ajustement en loi de puissance (voir le texte pour plus de détails).

On peut voir que la capacité évolue très peu au cours du temps (6% en 13 heures à 1Hz).

On observe comme dans le cas des verres de spin que l'amplitude de relaxation, dans la fenêtre de temps expérimentale fixée, augmente lorsque la fréquence diminue. Par contre, une loi d'échelle en ft n'est pas compatible avec ces données expérimentales.

4.2.4 Vérification du TFD

La fig. 4.15 (a) représente le spectre de bruit de notre impédance complexe $S_Z(f, t_w)$. Ces mesures ont été réalisées à l'aide de notre préamplificateur différentiel polarisé avec une résistance de 1GΩ. Dans cette expérience, le signal de sortie est directement acquis par un analyseur de spectre HP3562A. La figure représente l'évolution de $S_Z(f, t_w)$ après une trempe. On ne voit pas de dépendance en fonction du temps. L'erreur statistique reste trop importante pour observer une déviation au TFD bien qu'il y ait 100 moyennes sur chaque spectre. Des mesures directes du bruit thermique avec la carte d'acquisition NI4472 sont donc nécessaires car avec l'analyseur de spectre nous limitons la gamme de mesures en rejetant toutes les données supérieures à la sensibilité en entrée choisie.

Bien que le PMMA ait une grande dispersion, le rapport signal sur bruit à l'époque où ont été faites ces mesures n'était pas suffisant comme on peut le voir sur la fig. 4.15 (b)

4.3 Conclusion

Nous avons considérablement augmenté le rapport signal sur bruit par rapport aux travaux initiés pendant la thèse de L.Bellon en améliorant le préamplificateur, le système de protection électromagnétique et en adaptant la géométrie de l'échantillon

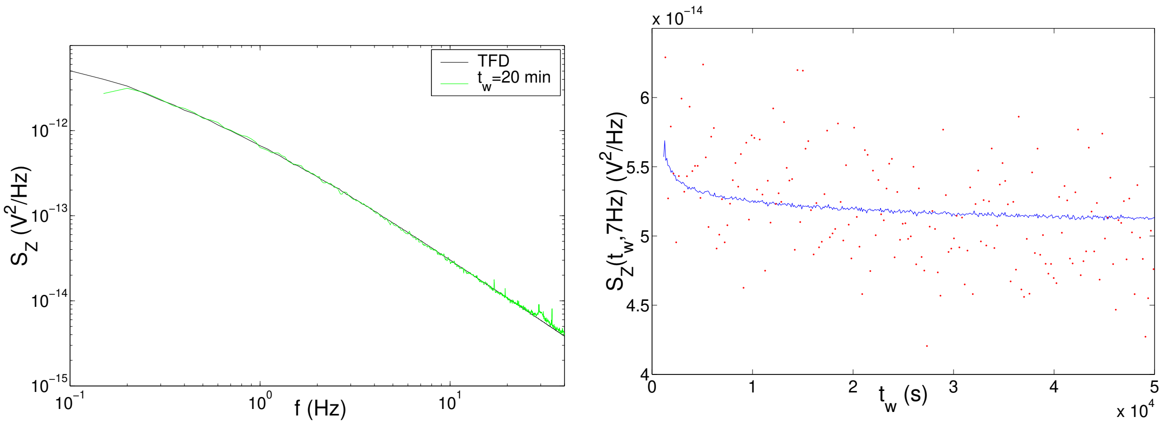


Fig. 4.15 – (a) Bruit thermique du PMMA mesuré à $T_f = 343K$ en fonction de la fréquence à $t_w = 20$ minutes. On a superposé en noir la prédiction donnée par le TFD calculé à partir de la réponse fréquentielle en supposant que $T_{eff} = T_f$. (b) Bruit thermique du PMMA à 7 Hz en fonction de t_w. La ligne continue représente le bruit thermique à 7Hz donné par le TFD à partir des mesures de réponse fréquentielle en considérant que $T_{eff} = T_f$. Le comportement à plus basse fréquence est similaire.

de PMMA utilisé. Mais, on ne peut pas conclure à une violation du TFD. Plusieurs soucis en sont la cause : la trempe est très lente $7K/min$, le matériau utilisé vieillit peu et la plage de vieillissement est trop petite. Les mesures à l'analyseur de spectre manquent de résolution fréquentielle et dynamique.

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus sur le polycarbonate à $0.93\%T_g$, on voit que le comportement dynamique est similaire à celui observé dans le cas de la trempe lente : pour le PMMA trempé à une vitesse de $7K/min$, il n'y a pas d'intermittence donc T_{eff} est très proche de T_f, tellement proche que l'on n'a pas pu les distinguer à l'époque avec notre système expérimental. Il serait donc intéressant de réaliser sur le PMMA deux types d'expérience : refaire des mesures directes du bruit thermique en tension aux bornes de la capacité avec la carte NI4472 (qui a une résolution numérique de 24 bits contre 16 bits de résolution pour l'analyseur de spectre) et d'augmenter la vitesse de trempe pour vérifier si une dynamique de relaxation intermittente apparaît ou non.

Chapitre 5

Mesures mécaniques dans le polycarbonate

5.1 Principe de la mesure

5.1.1 Pourquoi faire une telle mesure ?

Comme nous l'avons vu en introduction, si T_{eff} est une vraie température, elle ne doit pas dépendre de l'observable que l'on mesure. Néanmoins, dans le cadre de la théorie des modèles en piéges [33], [34], [35], de récents travaux prédisent une dépendence de T_{eff} avec le couple d'observables mesurées, comme une conséquence de l'activation thermique. De plus, une mesure du rapport fluctuation-dissipation a été réalisée sur les propriétés rhéologiques de la Laponite [45]. Cette mesure ne montrait pas de violation du TFD au delà des barres d'erreurs, contrairement aux mesures diélectriques [44]. Quelle est donc la dépendance de T_{eff} par rapport à l'observable mesurée dans le cas du polycarbonate ? Nous présentons ici une mesure mécanique de T_{eff} pendant le vieillissement du polycarbonate. La réalisation expérimentale est d'une grande difficulté technique, plusieurs configurations ont été testées. La première idée fut de mesurer les fluctuations thermiques d'une languette de polycarbonate verticale à l'extrémité de laquelle un miroir était fixé. Mais le poids du miroir tordait la languette et on perdait l'alignement du système de mesure optique. Les mesures semblaient irréalistes. Nous avons ensuite opté pour un montage avec un pendule de torsion freiné par une languette fixée sur le bord du pendule. Nous n'avions alors pas suffisament de sensibilité. Le montage choisi en définitive est constitué d'une languette de polycarbonate dont les dimensions et le poids du miroir ont été fortement réduits par rapport au premier montage ; la languette oscille dans le plan horizontal pour s'affranchir de son poids.

5.1.2 Ordre de grandeur dans le cas du polycarbonate

Il s'agit d'étudier les propriétés viscoélastiques d'un polymère amorphe, le polycarbonate, sous l'effet d'une contrainte mécanique (le bruit thermique) pendant son vieillissement. Le mouvement est de faible amplitude, il est donc supposé parfaitement élastique (sans déformation plastique). On suppose que le matériau est isotrope (c'est le cas d'un polymère amorphe non orienté). Les constantes élastiques se réduisent à G

(module de cisaillement) et E (module de Young). Pour le polycarbonate, $E = 2.2GPa$ et $G = 827MPa$. Ici, le comportement également visqueux est caractérisé par un G complexe. Selon le domaine de température et de fréquence, on aura un comportement du type solide (module de l'ordre du GPa à basse température), en augmentant T les effets de relaxation secondaire se manifestent (mouvements localisés et thermiquement activés d'atomes ou de groupes d'atomes). Près de la transition vitreuse les mouvements deviennent plus coopératifs et les effets viscoélastiques plus importants.

Pour estimer l'oscillation du pendule visqueux constitué de la tige de polycarbonate soumis à une excitation thermique F_{ext}, on écrit la relation fondamentale de la dynamique. On considère que les oscillations sont de très faible amplitude. La raideur du polycarbonate crée une force de rappel de type $-(k + i\eta)x\mathbf{u}$.

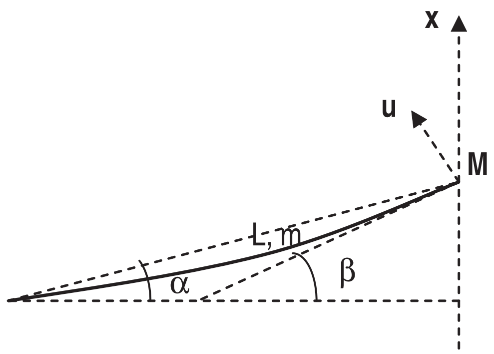


FIG. 5.1 – Oscillation d'un pendule visqueux : $\mathbf{u}$ est tangent à la trajectoire. On s'intéresse à la variable x (abscisse de la masse m) pour décrire l'état du pendule.

Dans le cas d'une barre en flexion faible [92], on a la relation suivante : $k = \frac{Eae^3}{4L^3}$, où a est la largeur de la tige, e l'épaisseur de la tige et L sa longueur. On considère que dans le polycarbonate η est de l'ordre de $0.01k$ [88]. La gravité est négligeable si la tige est horizontale. La masse du miroir est M , la masse effective de la tige est m. On considère que ces masses sont ponctuelles et concentrées au bout de la tige, puisque c'est la position du centre de gravité qui importe. On obtient :

$$(m + M)\ddot{x} = F_{ext} + F_{materiau} \tag{5.1}$$

La réponse du déplacement par rapport à une force extérieure s'écrit alors :

$$\chi_{xF_{ext}} = \frac{x}{F_{ext}} = \frac{1}{k - (M + m)\omega^2 + j\eta} \tag{5.2}$$

La RFD étendue à l'observable x s'écrit :

$$S_x = \frac{4k_BT_{eff}}{\omega} Im(\frac{x}{F_{ext}}) = \frac{4k_BT_{eff}}{\omega} \frac{\eta}{(k - (M + m)\omega^2)^2 + \eta^2} \tag{5.3}$$

Estimons les fluctuations thermiques de la languette de polycarbonate à l'aide de l'éq. 5.3, avec $E = 2.2GPa$, $\nu = 0.33$, $e = 125\mu m$, $a = 3mm$, $L = 28mm$, $m =$

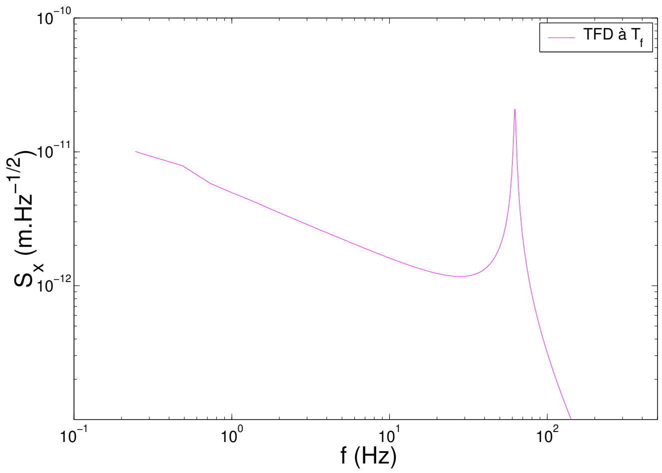


Fig. 5.2 – Estimation du bruit thermique de la languette de polycarbonate, en supposant que $T_{eff} = T_f = 333K$.

$1.1550e-005kg$ (échantillon) et $M = 1.2000e-005kg$ (miroir). On observe sur la fig. 5.2 qu'à 1Hz et $T_f = 333K$, $S_x \sim 10^{-11}m/\sqrt{Hz}$; soient 2 ordres de grandeur plus faibles que pour l'étude menée par L.Bellon dans la Laponite [45]. Néanmoins, une oscillation aussi faible doit pouvoir être détectée à l'aide de l'interféromètre différentiel construit à cette occasion en améliorant le système d'isolation mécanique.

5.2 Amélioration de l'interféromètre différentiel

5.2.1 Principe

Le montage optique utilisé est basé sur l'interféromètre de Nomarski [93]. Cette technique permet de mesurer une distance avec une très haute précision, de l'ordre de $10^{-13}m/\sqrt{Hz}$. On ne cherche qu'à mesurer les fluctuations rapides de la distance.

Le système de mesure illustré sur la fig. 5.3 comporte trois parties : la source lumineuse, la zone de mesure et la détection des interférences.

La source lumineuse est contituée d'un laser He-Ne ($\lambda = 633nm \pm 10^{-15}m$) stabilisé en fréquence à 1MHz, de faible puissance (1.5 mW en moyenne). Un isolateur de Faraday permet d'éviter lors de la première réflexion un retour inverse de la lumière qui déstabiliserait le laser. Puis le faisceau est amené sur le montage par une fibre optique mono-mode à maintien de polarisation. Pour garder un maximum de luminosité, on doit faire converger le faisceau sur la tête de la fibre (d'un diamètre de $7\mu m$) à l'aide d'une lentille convergente. Pour atteindre la précision requise, la fibre est placée sur un support comprenant 3 vis micrométriques (une pour chaque axe). Deux polariseurs (un glanTaylor et un dichroïque) épurent le faisceau des fluctuations de polarisation en sortie de fibre. La polarisation rectiligne est suivant $\mathbf{x}+\mathbf{y}$. Le faisceau obtenu est très propre mais très divergent. On le refocalise sur le miroir à l'aide de la lentille L_c.

Après la lentille, le faisceau entre dans une lame de calcite dont les axes neutres sont orientés à 45° par rapport à la polarisation de l'onde. On a ainsi deux faisceaux en sortie séparés de 4mm, l'un se réfléchit sur un miroir fixé sur la languette de polycarbonate et l'autre sur un miroir fixe. C'est à ce niveau du montage qu'un déphasage φ est induit entre les deux faisceaux, correspondant à leur différence de chemin optique : $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}\delta$. Ainsi, en connaissant la phase modulo 2π et l'indice constant du milieu, on peut remonter à la distance entre les deux miroirs. Puis les faisceaux réfléchis sont alors recombinés par la calcite, puis amenés par deux cubes séparateurs jusqu'au dispositif d'analyse.

Dans notre montage, la zone d'analyse est différente d'un interféromètre de Nomarski classique et est composée de deux bras identiques. Sur chaque bras, la lumière est séparée en deux faisceaux de polarisation orthogonale par un prisme de Wollaston, dont l'axe optique est orienté à 45° par rapport à celui de la calcite. Les intensités A et B de chaque rayon sont fonction de la différence de phase entre les deux polarisations croisées et peuvent être enregistrées par les photodiodes, le contraste de A et B est une fonction sinusoïdale de φ. Dans le second bras d'analyse, une lame quart d'onde est ajoutée avant le prisme de Wollaston pour pouvoir soustraire $\pi/2$ à la différence de phase entre les deux polarisations croisées. On détecte ainsi directement le cosinus de φ à l'aide du contraste entre les 2 photodiodes. Le déphasage φ est ainsi complètement déterminé, puisque l'on connaît son sinus et son cosinus.

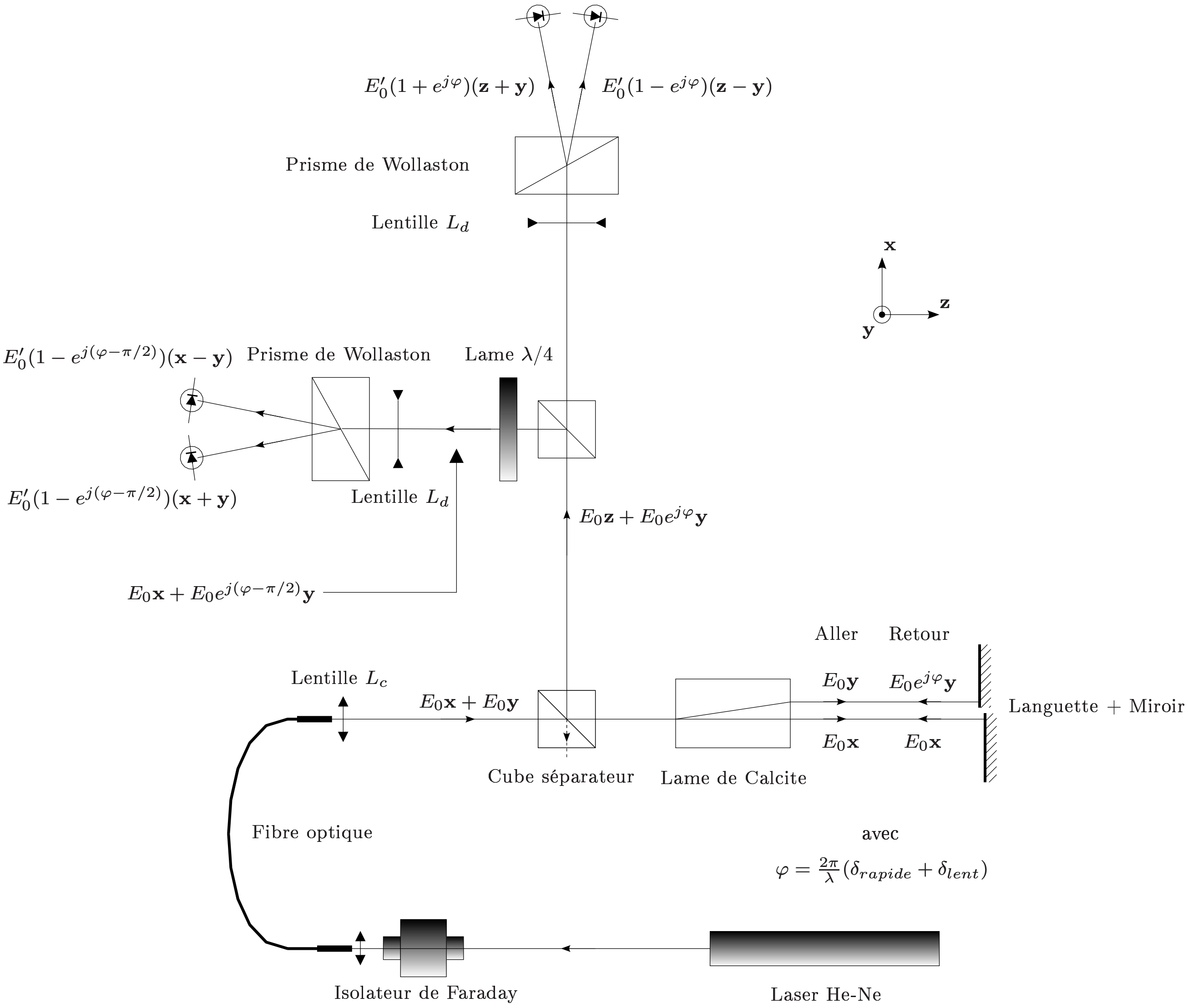


FIG. 5.3 – **Interféromètre différentiel.** Le prisme de calcite sépare la lumière incidente en deux rayons parallèles de polarisation croisée. Ces deux rayons sont recombinés par le même composant optique après réflexion sur le miroir et le miroir fixé sur la languette. Le décalage de phase φ entre les deux polarisations conserve la différence de chemin optique dans la zone de mesure. L'analyse de ce rayon est fait à l'aide d'un prisme Wollaston, orienté à 45° par rapport à la calcite. La lentille divergente L_d permet de ne placer sur la photodiode que la frange centrale d'interférence. Le contraste entre les deux intensités collectées par les photodiodes est une fonction sinusoïdale de φ. Un second bras d'analyse, sur lequel a été ajouté une lame quart d'onde, permet une complète détermination de φ, puisque l'on peut mesurer simultanément le cosinus et le sinus de l'angle. Le δ_{lent} correspond à la dérive thermique des miroirs et de leur support, alors que le δ_{rapide} est la donnée qui nous intéresse.

5.2.2 Réalisation expérimentale

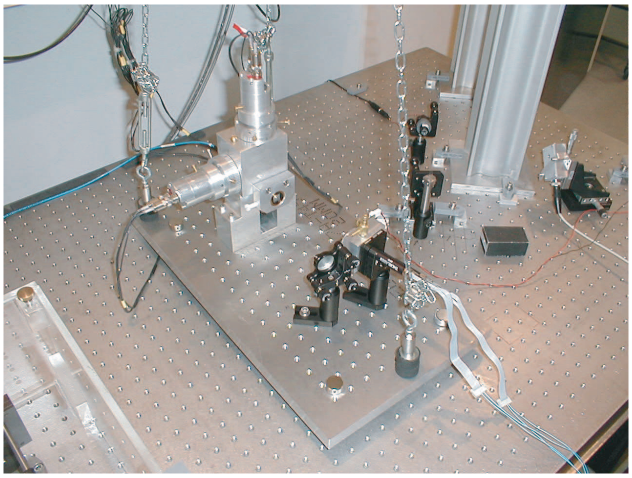


Fig. 5.4 – Vue de l'interféromètre différentiel à deux bras.

La figure 5.4 est une photographie de l'interféromètre. Historiquement, le montage réalisé par H.Boubaker et L.Guyon a été choisi très compact ce qui offre des inconvénients et des avantages [94]. Pour une meilleure sensibilité de l'interféromètre, il faut que l'intensité lumineuse soit élevée. Malheureusement, les éléments optiques engendrent une perte de luminosité :

- Laser He-Ne (Melles Griot 05STP903) : intensité initiale de $1.5mW$.
- Isolateur de Faraday (ConOptics 711/720s) : 4%(réglage imparfait du champ magnétique qui n'engendre pas une rotationde 45° du faisceau).
- Entrée en fibre : 12% (on ne peut pas être totalement sur le point focal, d'autant plus que la précision des vis micrométriques est insuffisante)
- Séparateurs de faisceau (Melles Griot 03BSL043) : 87.5% (50% à chaque passage, un aller-retour dans le premier cube et un aller simple dans le second).
- Prisme de calcite (Melles Griot 03PPD012).
- Prismes de Wollaston (Melles Griot 03PPW003) : 50%.
- Lentilles divergentes (Newport KPC040) : 4% (elles ne sont pas traitées anti-reflet).
- Photodiodes avalanches (Hamatsu S5344) : 20% (tout le faisceau n'éclaire pas la photodiode).
- Carte d'acquisition (National Instrument PCI-MIO-16XE-10).

En prenant $I_l = 1.5mW$, l'intensité moyenne du laser, chaque photodiode collecte : $I_0 \approx 0.06mW$, soit 4% seulement de l'intensité initiale. C'est pour cela qu'on utilise des photodiodes à avalanche, qui permettent d'augmenter nettement le gain intensité électrique sur intensité lumineuse, et donc réduisent le bruit de fond l'interféromètre.

5.2.3 Apports du nouveau montage : séparation des variables rapides et des variables lentes

L'intensité mesurée sur chaque bras est A_i et B_i dans les deux bras d'analyse peut s'écrire comme :

$$A_i = I_0(1 + cos(\varphi + \psi_i)) \tag{5.4}$$

$$B_i = I_0(1 - cos(\varphi + \psi_i)) \tag{5.5}$$

où I_0 est l'intensité du rayon lumineux incident et $\psi_1 = 0$ (sans la lame quart d'onde) $\psi_2 = \pi/2$ (avec la lame quart d'onde). A l'aide d'une électronique de conditionnement, on peut calculer analogiquement le contraste pour chaque bras :

$$C_i = \frac{A_i - B_i}{A_i + B_i} = cos(\varphi + \psi_i) \tag{5.6}$$

Concrètement, les photodiodes fournissent une intensité électrique proportionnelle à l'intensité lumineuse reçue. La carte de l'atelier d'électronique transforme alors ces intensités électriques en tension V_+ et V_- avec un gain modulable (il faut avoir une tension $V_+ + V_-$ comprise entre 2.5V et 10V pour que le diviseur fonctionne correctement).

De cette façon, on s'affranchit des fluctuations de l'intensité du laser et on peut avoir une détermination complète de l'angle φ. L'éq. 5.6 peut se réécrire :

$$e^{j\varphi} = cos(\varphi) + jsin(\varphi) = C_1 + jC_2 = C. \tag{5.7}$$

L'avantage de cette technique [94] est d'avoir une détermination complète de la phase φ (modulo 2π) : dans le plan (C_1,C_2), une mesure se positionne sur le cercle unité et son angle polaire est le déphasage φ. D'habitude, pour avoir une bonne précision sur φ, on est obligé de placer le contraste près de 0 pour linéariser l'éq. 5.6 : c'est-à-dire là où la sensibilité $|\partial C_1/\partial\varphi|$ est maximum. Donc les variations importantes de la phase ne pouvaient pas être étudiées. En plus, les variations lentes de φ devaient être réajustées constamment à 0 avec un compensateur de Soleil-Babinet par exemple. Au contraire, ici, la précision est indépendante de l'angle φ puisque $|\frac{\partial C}{\partial \varphi}| = 1$.

Il est possible de séparer les variations rapides et les variations lentes (dues notamment aux dilatations thermiques du montage) de la phase. On a $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}(\delta_{lent} + \delta_{rapide})$. Notons $\varphi = \varphi^r + \varphi^l$ où $\varphi^r \ll 1$. Décomposons alors le contraste complexe C en :

$$C = e^{j(\varphi^l + \varphi^r)} \simeq e^{j\varphi^l} + je^{j(\varphi^l)}\varphi^r \tag{5.8}$$

De même, le contraste C_i peut être écrit comme $C_i = C_i^l + c_i$, où C_i^l et c_i sont respectivement les composantes lente et rapide, avec $c_i \ll 1$. Expérimentalement on effectue une double acquisition de chaque contraste pour obtenir chaque composante : C_i est filtré par un passe-bas pour obtenir C_i^l et est filtré par un passe haut et amplifié pour obtenir c_i. En utillisant l'éq.5.7 et l'éq.5.8, dans le cas où $c_i << 1$ le déplacement rapide est tel que :

$$\varphi^r = -j\frac{c_1 + jc_2}{C^l} = -j\frac{c}{C^l} \tag{5.9}$$

Ainsi le rapport entre les contributions rapide et lente donne une complète détermination de φ avec un très bas bruit de digitalisation. Une analyse complète du traitement des imperfections et de l'extraction du chemin optique de C est donnée dans la réf. [94].

Pour mieux se rendre compte de l'efficacité d'un tel dispositif, on peut réaliser l'expérience suivante : on envoie à la sortie de la calcite les deux faisceaux sur un miroir unique. Ainsi, on mesure le bruit de fond de l'ensemble du montage. Ce bruit comprend le bruit de l'électronique de conditionnement, le bruit de polarisation du laser, le bruit du noir des photodiodes, et le bruit mécanique des éléments optiques. La ligne de base est très bonne puisque le bruit de fond est à $8.10^{-14} m/\sqrt{Hz}$ au-dessus de 4Hz. En-dessous de 4Hz, on peut remarquer sur la figure 5.5 un pic à 1.5Hz et une bosse entre 3Hz et 5Hz qui sont les fréquences de résonance mécanique de la table. A plus basse fréquence, encore on note le bruit en 1/f de l'électronique.

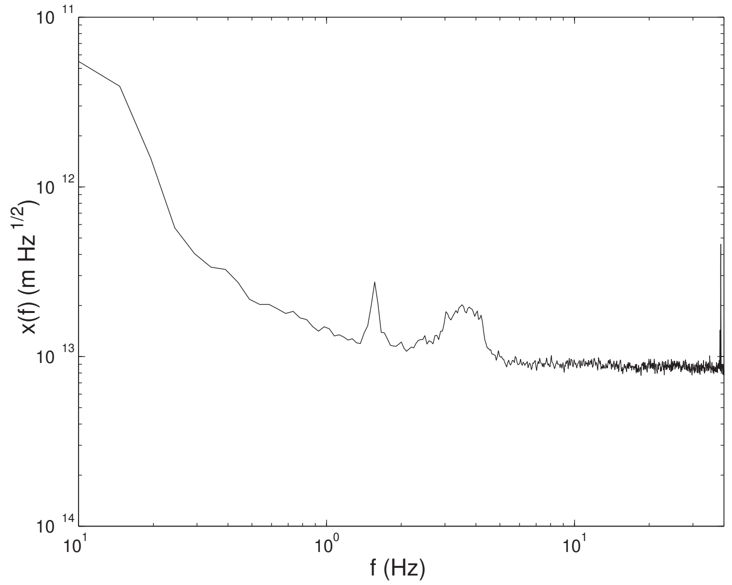


FIG. 5.5 – Bruit de fond de l'interféromètre en fonction de la fréquence en terme de différence de chemin optique. Cette mesure a été réalisée avec un miroir unique fixe sur lequel se réfléchissent les deux faisceaux. Les différents pics correspondent aux fréquences de résonance mécanique de la table.

5.2.4 Système d'isolation

S'affranchir du bruit de l'environnement à basse fréquence reste assez complexe mais essentiel. En effet, le site de l'ENS Lyon est assez défavorable : c'est une zone industrielle, des nappes phréatiques se trouvent sur le site de Gerland et de nombreuses pompes sont en fonctionnement permanent, sans compter le métro à proximité. C'est sans doute pour cette raison qu'une dalle d'une tonne coulée sous les fondations de l'école et reposant sur du sable reste totalement inefficace. Mais la principale source de bruit reste sur l'Ecole elle-même puisque depuis septembre 2002, des travaux d'aggrandissement ont vu le jour. Un nouveau système de circulation d'air (obligatoire pour raison de sécurité) a également été mis en place : depuis ce jour, rien ne va plus.

Il a donc été nécessaire de changer de table optique. Puis de concevoir un ensemble de pendules mécaniques fortement inspiré par les travaux sur l'antenne gravitationnelle VIRGO ([96] et références internes). Comme l'illustre fig. 5.6, on a d'abord un pendule inversé constitué par trois poutres en acier puis un pendule de flexion, puis un pendule classique avec trois chaînes qui supportent un plateau sur lequel est fixé l'interféromètre et le système étudié. Le plateau étant lui-même amorti à l'aide d'aimants, ce qui évite les frottements solides.

Chose étonnante également, la position de l'interféromètre par rapport au bâtiment soit dans l'axe, soit perpendiculaire est essentielle pour ne pas sentir les vibrations du bâtiment !

Enfin, on peut voir sur la fig. 5.6 que l'entrée en fibre et l'isolateur de Faraday sont placés sous une cage en plexiglas pour empêcher la poussière de couper le faisceau, nuisant ainsi à la qualité de la mesure.

Fig. 5.6 – Dispositif expérimental de réduction du bruit environnemental.

Ces nombreux efforts ont permis une baisse du bruit à vide de l'interféromètre et de s'affranchir des pics de résonances de la table optique. Il reste à s'affranchir de l'accélération de la table qui est susceptible d'exciter le pendule de polycarbonate. Pour cela, F.Douarche et A.Petrosyan ont mis au point une technique simple consistant à mesurer l'accélération de la table et à la soustraire en prenant en compte la réponse viscoélastique du polycarbonate.

5.3 Résultats préliminaires.

5.3.1 Mesure de la réponse fréquentielle

Pour rester dans la gamme de sensibilité de l'interféromètre, la force d'excitation doit rester très petite. Pour se faire, on utilise une interaction électrostatique [95] : un carré d'une feuille d'aluminium est fixé derrière la languette de polycarbonate, cela constitue une première électrode. Cette électrode est reliée au reste du circuit par un fil de cuivre suffisamment fin ($50\mu m$ de diamètre) pour ne pas modifier sensiblement la raideur du système. En vis-à-vis est placée une seconde électrode fixé sur le montage. Ainsi, on a une capacité. En appliquant une tension $\delta v = v_B - v_A$ entre elle, on crée une force attractive entre chaque électrode. La capacité résultante est de l'ordre de

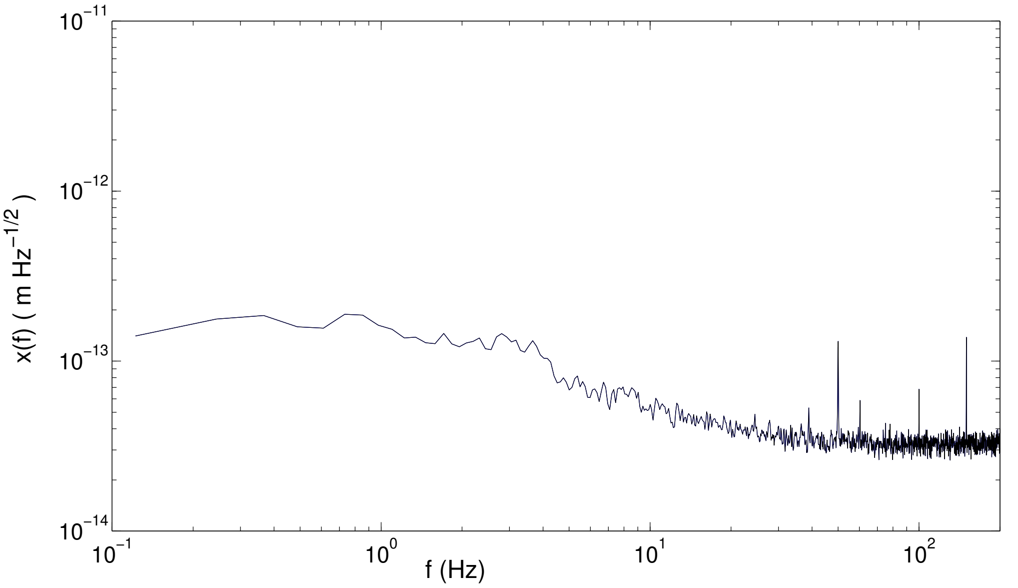


FIG. 5.7 – Effet du système d'isolation sur le bruit de fond de l'interféromètre en fonction de la fréquence. On peut voir la disparition des pics de résonance de la table.

quelques pF. L'excitation est optimale lorsque δv est un bruit blanc d'amplitude peak-peak de quelques dizaines de volts. La fig. 5.8 schématise la mise en oeuvre de cette technique. La languette est placée dans une enceinte à vide qui permet d'éviter les mouvements de convection de l'air qui pourrait perturber nos mesures de bruit. Une résistance chauffante servant de bain thermique est placée proche de la languette pour éviter les gradiants de température le long de celle-ci. La difficulté technique se situe au niveau des connections électriques de petite taille sachant que l'on travaille sous vide et à haute température. L'ensemble de l'enceinte à vide est placé sur une platine optique.

Connaître la valeur de la force appliquée en fonction de la tension, de la géométrie et de la distance entre les électrodes est trop compliqué. Mais on sait que la force exercée sur l'oscillateur est proportionnelle au carré de la tension δv entre les deux électrodes. Dans le cas idéal, où d est la distance entre les deux électrodes et S leur surface :

$$F = \frac{\varepsilon_0 S}{d^2} \delta v^2 \tag{5.10}$$

Pour obtenir un déplacement de 10nm pour deux électrodes distantes de 5mm et de surface $1cm^2$ pour un oscillateur de raideur $k = 0.2N.m^{-1}$, il faut une tension de l'ordre de la dizaine de volts. Ne connaissant pas la géométrie exacte, on écrit simplement :

$$F \propto B\delta v^2 \tag{5.11}$$

où B est une constante de proportionnalité qui peut être déterminée par une procédure de calibration inertielle [95]. On cherche à mesurer la réponse fréquentielle $\chi_{xF_{ext}}$ à un forçage externe F_{ext}. Pour de petits déplacements rapides, δx est simplement proportionnel à la variation raide de chemin optique détectée par l'interféromètre, c'est-à-dire au déphasage rapide φ_r . Etant donné que F_{ext} est proportionnelle à δv^2, alors dans

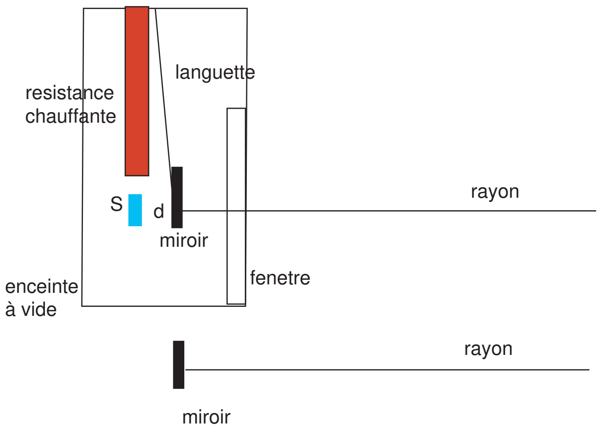


FIG. 5.8 – Dispositif expérimental de l'enceinte à vide qui contient la languette. Les électrodes servant à la réponse fréquentielle sont schématisées. L'ensemble du montage est très compact pour faciliter la thermalisation et pour le placer sur une platine de X-Y qui n'est pas représentée ici.

l'espace de Fourier, $\chi_{xF_{ext}}$ est juste proportionnelle à la fonction de transfert $\chi_{\varphi_r v^2}$. En utilisant les éq.5.6 et 5.11

$$\chi_{xF_{ext}} = \frac{\delta x(f)}{F_{ext}(f)} = \frac{A}{B}\frac{\varphi_r(f)}{\Delta(f)} = P_c\ \chi_{\varphi_r v^2} \tag{5.12}$$

où $\Delta(f)$ est l'amplitude à la fréquence f de la transformée de Fourier de δv^2.

La constante de proportionnalité $P_c = \frac{A}{B}$ dans l'éq. 5.12 peut être mesurée en utilisant une calibration inertielle de la mesure : à partir de l'éq. **??**, on voit que $Re(1/\chi_{xF_{ext}}) = k - (m + M)\omega^2$ est une parabole dont le coefficient quadratique est (m+M). Or il est très facile de mesurer la masse m de la languette de polycarbonate et la masse M du miroir avec une excellente précision. Ensuite on se sert de ces valeurs pour calibrer les mesures. De l'éq. 5.12, on trouve que :

$$Re(\frac{1}{\chi_{\varphi_r v^2}}) = P_c\ (k - (m + M)\omega^2) \tag{5.13}$$

Pour déterminer P_c, il suffit de faire un ajustement de la partie réelle de l'inverse de la fonction de transfert $1/[\chi_{\varphi_r v^2}(f)]$ avec une parabole : le coefficient du terme quadratique est simplement le produit de $P_c\ (m + M)$.

La technique de calibration inertielle permet ainsi une détermination précise de la force appliquée, et une détermination complète de la fonction de réponse $\chi_{xF_{ext}}$.

En pratique, on acquiert simultanément avec la carte 16 bits la tension d'excitation (bruit blanc) δv et les différents contrastes. Puis on calcule par ordinateur δv^2 et finallement $\chi_{xF_{ext}}$.

Le principe expérimental de cette technique a déjà été validé [95]. Pour divers problèmes techniques, la réalisation expérimentale dans le cas d'une languette, à haute température et sous vide, n'a pas encore abouti.

5.3.2 Mesure du bruit thermique

Vérification du TFD à l'équilibre

La fig. 5.9 représente une première mesure du bruit thermique. La languette est réchauffée à une température $T_f = 393K$. Dans ce cas, la languette n'a pas subi de trempe, il n'y a donc pas de vieillissement. On a superposé au spectre mesuré l'ajustement donné par l'éq. 5.3 en supposant que $T_{eff} = T_f$, c'est-à-dire lorsque que le TFD est vérifié. On voit que notre mesure est très bien ajustée par le TFD. Les pics résiduels que nous observons proviennent du bruit environnemental.

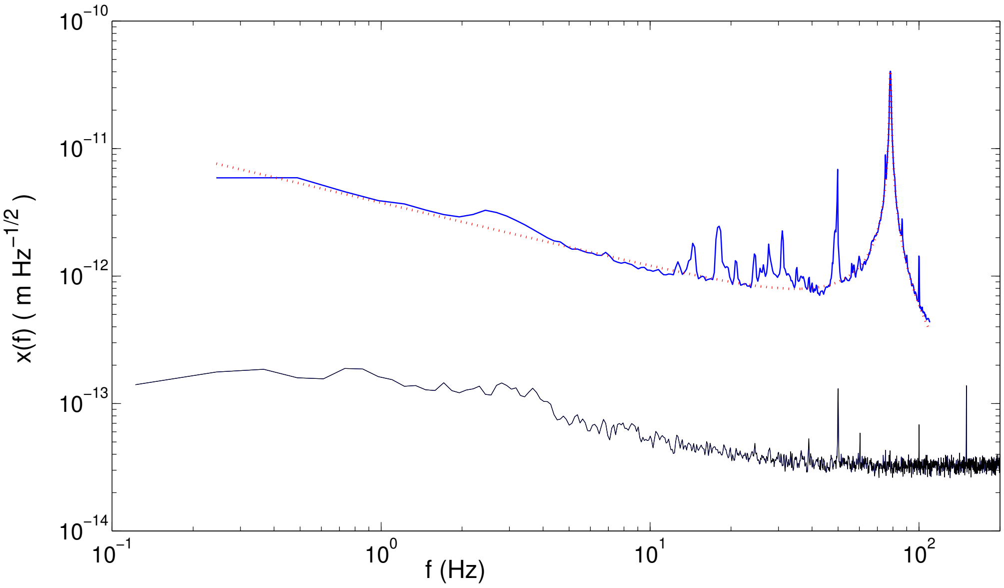


FIG. 5.9 – Bruit thermique d'une languette de polycarbonate. Les fluctuations thermiques du polycarbonate semblent être en bon accord avec la prédiction théorique du TFD pour $T_f = 393K$.

Evolution du bruit thermique pendant le vieillissant.

Pour des raisons techniques, l'histoire thermique pour l'instant n'est pas équivalente à celle des mesures diélectriques. La languette est d'abord recuite dans un four à $T_{max} = 453K$ pendant $30min$. Puis elle est trempée en la plongeant dans de l'eau froide à 288K. La vitesse de trempe est de $128K/min$. La languette est ensuite placée dans la zone de mesure du montage optique. Enfin on réchauffe la languette jusqu'à $T_f = 393K = 0.93\ T_g$. L'origine des temps est prise lorsque la température du bain thermique est égale à T_f. La fig. 5.10 représente l'évolution des spectres de bruit. Les spectres ont été moyennés sur une fenêtre glissante dont la largeur augmente avec t_w.

Pour les fréquences supérieures à 20Hz, les spectres ne présentent pas d'évolution temporelle. Par contre, à basse fréquence, la queue des spectres relaxe lentement vers une valeur d'équilibre. L'origine de ces queues est due à la présence dans le signal réel de fluctuations intermittentes. Une analyse plus complète du signal n'a pas encore été réalisée.

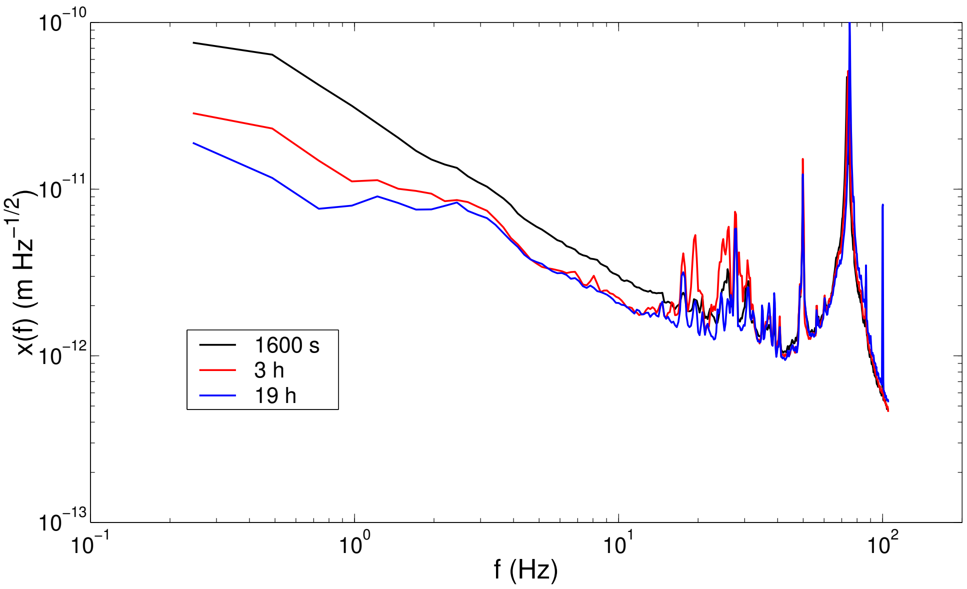


Fig. 5.10 – Densité spectrale de puissance du bruit $x(f)$ mesurée à $T_f = 0.93\ T_g$ pour différents t_w.

Il reste maintenant à mesurer la réponse fréquentielle pour pouvoir extraire T_{eff} et savoir si il y a ou non une violation du TFD.

De plus, il est nécessaire de valider le protocole expérimental de trempe par des mesures diélectriques : est-ce que le temps passé à basse température influe sur le vieillissement du bruit thermique à plus haute température ? Autrement dit, y a-t-il un effet mémoire sur le bruit thermique ?

5.4 Conclusions et perspectives.

Un nouvel interféromètre différentiel à deux bras a été mis au point. Il permet de suivre les dérives de phase sans compensateur de Babinet. L'isolement par rapport au bruit de l'environnement a été fortement amélioré grâce à la superposition de plusieurs pendules. Il reste également à mettre au point les mesures de réponse fréquentielle et de tester leur reproductibilité, car pour travailler proche de T_g, il faut être capable d'avoir une reproductibilité de l'ordre de 1%. Les premières mesures mécaniques de bruit thermique ont été possibles. L'intermittence observée pendant le vieillissement par nos mesures diélectriques est également présent dans les mesures mécaniques. Une étude statistique plus approfondie du signal reste à réaliser.

D'autres techniques sont en cours d'étude. Notamment, un microscope a été construit pour mesurer localement le TFD sur d'autres systèmes veillissants tels que la Laponite ou d'autres gels.

Conclusion et perspectives

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié, au moyen de mesures délicates de fluctuations spontanées et de susceptibilités alternatives, la dynamique hors équilibre de plusieurs systèmes vitreux : deux verres polymériques et un verre colloïdal. Nous avons ainsi pu tester la cohérence de nos résultats avec d'autres expériences et tester la généralité de récents travaux théoriques basés sur les verres de spins.

Nous avons d'abord montré qu'il était possible de mesurer le rapport fluctuation dissipation (RFD) dans un verre de polymère, le polycarbonate, en étudiant ses propriétés électriques dans l'espace fréquentiel. Les mesures ont mis en évidence une modification du RFD pendant le vieillissement de ce verre pour différentes températures d'arrêt. Nous avons ensuite analysé ces premiers résultats à l'aide du concept de température effective, bien que la limite de séparation des échelles de temps ne soit pas accessible. L'amplitude importante de la violation du théorème fluctuation dissipation (TFD) nous a conduit à analyser directement les fluctuations thermiques dans l'espace temporel,où un comportement fortement intermittent a été observé pendant le vieillissement. Le traitement des données révèle des résultats proches du modèle en piège. Nous avons également montré que l'amplitude de la violation du TFD ainsi que le comportement intermittent diminue lorsque l'on baisse la vitesse de trempe.

Ceci nous a permis de comprendre les différences et les analogies avec d'autres systèmes vitreux. Ainsi nous avons montré que cette intermittence est également présente dans les mesures électriques des fluctuations thermiques de la Laponite pendant son vieillissement, expliquant ainsi la forte violation du TFD déjà observée lors d'une précédente thèse. Nous avons également pu comprendre pourquoi nous n'avons pas observé de violation du TFD dans un autre verre de polymères, le PMMA : la vitesse de trempe était trop faible et l'incertitude de mesure trop importante.

La dernière étude a porté sur une détermination indépendante du RFD par des mesures mécaniques du bruit thermique d'une languette de polycarbonate pendant son vieillissement. Nous avons d'abord présenté un nouveau système de mesure basée sur un interféromètre de Nomarski à deux bras, et le développement d'un système pendulaire servant à réduire le bruit mécanique environnemental, en soulignant les grandes difficultés techniques d'une telle mesure. Nous avons donc présenté un résultat certes préliminaire, mais néanmoins encourageant puisqu'il met en évidence une évolution des fluctuations mécaniques d'origine thermique d'un verre de polymères dans son régime vieillissant. Cette dernière mesure confirme le comportement intermittent déjà observé lors des mesures électriques.

Ces résultats posent un certain nombre de questions : quelle est l'origine microscopique de cette intermittence dans le polycarbonate et dans la Laponite ? Y a-t-il localement également une violation du TFD ? Comment d'un point de vue théorique la vitesse de trempe modifie la RFD et l'intermittence ?

De nombreuses autres questions ont été posées le long du manuscript. La complexité physique des verres de polymères, des verres colloïdaux, des verres de spins mais aussi leurs surprenantes analogies dynamiques montrent que leur étude est loin d'être aboutie.

Annexe A

Schéma de l'électronique

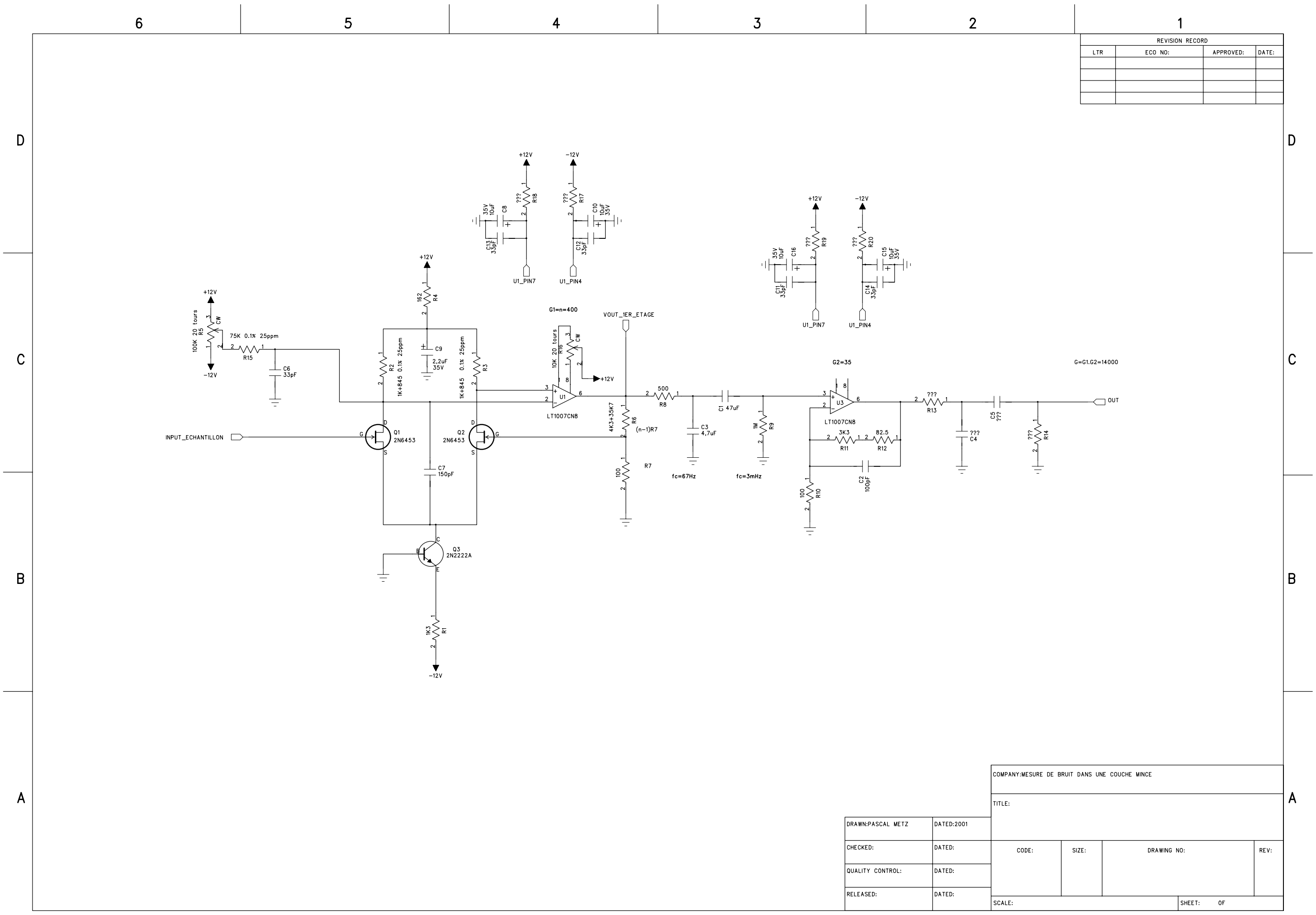


FIG. A.1 – Amplificateur différentiel faible bruit (réalisé par P.Metz). La simplicité du circuit permet d'obtenir un buit instrumentale très faible. On peut le décomposer en deux parties : le préamplificateur différentiel basé sur des JFET et un second étage d'amplification. Les deux amplificateurs sont séparés par des filtres : un passe-haut à 30mHz et un passe-bas à 10kHz.

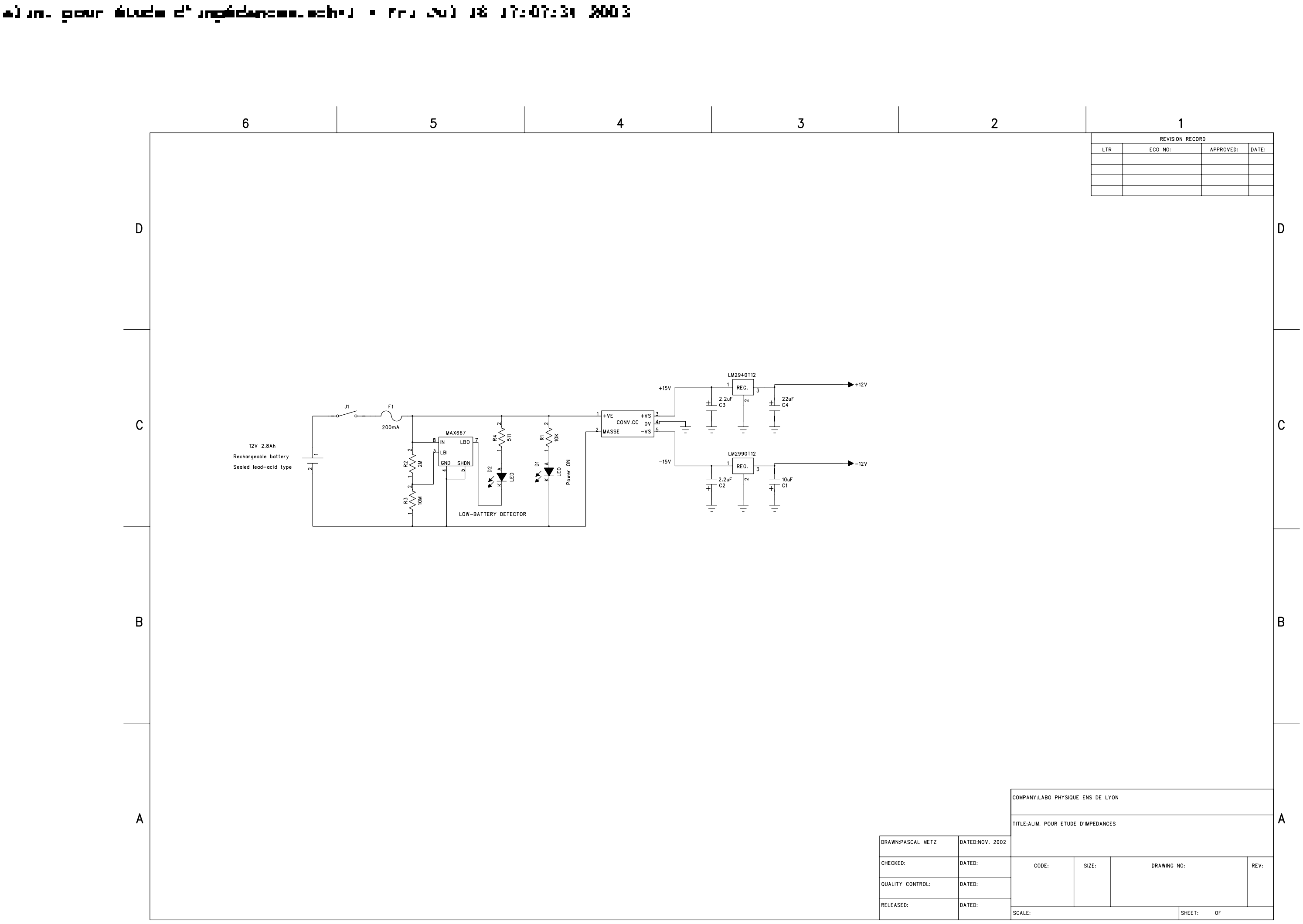


Fig. A.2 – Alimentation de l'amplificateur (réalisée par P.Metz).

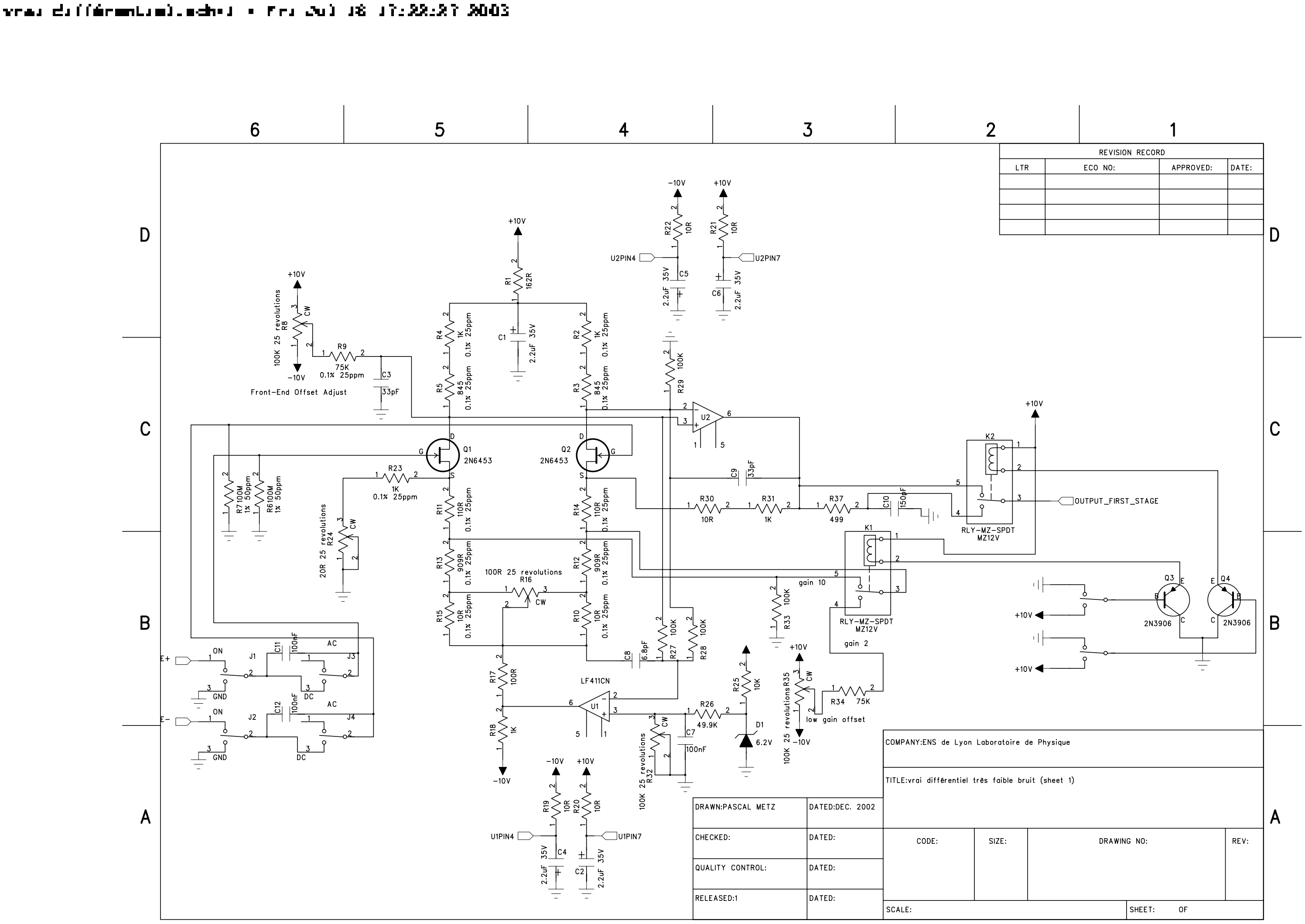


FIG. A.3 – Amplificateur différentiel faible bruit réalisé par P.Metz. Ce circuit est plus complexe que le précédant. Le bruit en courant et en tension sont plus importants. On ne peut donc pas l'utiliser pour nos mesures de bruit.

Bibliographie

[1] L.C. Struick, *Physical aging in amorphous polymers and other materials* (Elsevier, Amsterdam, 1978).

[2] J. de Nobel, J.F. du Chatenier. *Specific Heats of dilute alloys of manganese in silver and copper at low temperatures and in magnetic fields*, Physica, **25**, p.969-979, (1959).

[3] L.Bellon, S.Ciliberto, C.Laroche *Advanced Memory effects in the aging of a polymer glass*, Eur.Phys.J.B., **25**, p.223, (2002).

[4] K.Jonason, E.Vincent, J.Hamman, J.P. Bouchaud *Memory and chaos effects in spin glasses*, Phys. Rev. Lett., **81**, p.3243, (1998).

[5] C.A. Angell, *Formation of Glasses from liquids and biopolymers*, Science, **267**, p.1924, (1995).

[6] S.Etienne, L.David, *Introduction à la physique des polymères*, Dunod, (2002).

[7] G.Tarjus, D.Kivelson, *The viscous slowing down of supercooled liquids and the glass transition : phenomenology, concepts, and models*, Cond-mat/0003368, (2000).

[8] Leheny RL, Nagel SR, *Frequency-domain study of physical aging in a simple liquid*, Physical Review B, **57 (9)** , p.5154-5162, (1998).

[9] J.Hammann, E.Vincent, V.Dupuis, M.Alba, M.Ocio and J.P.Bouchaud, *Comparative review of aging properties in spin glasses and disordered materials*, J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A **69**, p.206-211, (2000). (voir aussi *Cond-mat/9911269*).

[10] S.Ciliberto, *Experimental analysis of aging*, Lecture notes in Slow Relaxation and non equilibrium dynamics in condensed matter, Les Houches Session 77 July 2002 J-L Barrat, J Dalibard, J Kurchan, M V Feigel'man eds.

[11] A.K. Doolittle, *Studies in newtonian flow.II.The dependence of the viscosity of liquids on free space*, J. Appl.Phys., **22**, p.1471-75, (1951).

[12] M.H. Cohen, D. Turnbull, *The mechanical behaviour of polymers under high pressure*, Phil. Mag., **24**, p.451-467, (1971).

[13] S. Sastry, F.H. Stillinger, P.G. Debenedetti *Signatures of distinct dynamical regimes in the energy of a glass-forming liquid*, Nature, **393**, p.554-557, (1998).

[14] S.F.Edwards, P.W.Anderson, *Theory of spin glasses*, J.Phys F., **5**, p.965, (1975).

[15] Kirkpatrick, Sherrington *Solvable model of a spin glass*, Phys.Rev.Lett, **35**, p.1792, (1975).

[16] B.Derrida, *Random energy model : limit of a family of disordered models* , Phys.Rev.Lett., **45**, p.79, (1980).

[17] L. Cugliandolo, J. Kurchan, *Analytical Solution of the Off Equilibrium Dynamics of a Long Range Spin Glass Model*, Phys. Rev. Lett., **71**, p.173, (1993).

[18] L. Cugliandolo, J. Kurchan, L. Peliti, *Energy flow, partial equilibration and effective temperatures in systems with slow dynamics*, Phys. Rev. E **55**, p. 3898 (1997).

[19] L.F.Cugliandolo, J.Kurchan *On the out-of-equilibrium relaxation of the Sherrington-Kirkpatrick model*, J.Phys.A, **27**, p.5749 (1994).

[20] L.F.Cugliandolo, D.S.Dean, *Full dynamical solution for spherical spin-glass model*, J.Phys.A, **28**, p.4213, (1995).

[21] J.P. Bouchaud, L. F. Cugliandolo, J. Kurchan, M. Mézard, *Out of equilibrium dynamics in Spin Glasses and other glassy systems*, in *Spin Glasses and Random Fields*, ed A.P. Young (World Scientific, Singapore 1998). (also in cond-mat/9702070)

[22] L. Cugliandolo, *Effective temperatures out of equilibrium*, to appear in *Trends in Theoretical Physics II*, eds. H Falomir et al, Am. Inst. Phys. Conf. Proc. of the 1998 Buenos Aires meeting, cond-mat/9903250

[23] L. Cugliandolo, J. Kurchan *Weak ergodicity breaking in mean-field spin glass models*, Philos. Mag. B, **71**, p.501, (1995).

[24] S.R. de Groot, P. Mazur, *Non equilibrium thermodynamics*, (Dover, 1984)

[25] W. Kob, J. L. Barrat, *Aging effects in a Lennard Jones Glass*, Phys. Rev. Lett., **78**, p.4581 (1997) ;

[26] J. L. Barrat, W. Kob, *Fluctuation dissipation ratio in an aging Lennard-Jones* Europhys. Lett., bf 46, p.637 (1999).

[27] G. Parisi, *Off-Equilibrium Fluctuation-Dissipation Relation in Fragile Glasses* Phys. Rev. Lett., **79**, p.3660 (1997).

[28] L. Berthier, J. L. Barrat, J. Kurchan, *Two-times scales, two temperature scenario for nonlinear rheology*,Phys. Rev. E,**61**, 5464 (2000).

[29] A. Barrat, *Monte-Carlo simulations of the violation of the fluctuation-dissipation theorem in domain growth processes*, Phys. Rev., **E57**, p. 3629 (1998).

[30] J.P.Bouchaud, *Weak ergodicity breaking and aging in disordered systems*, J.Phys. I France, **2**, p.1705, (1992).

[31] C.Monthus, J.P.Bouchaud *Models of traps and glassy phenomenology*, J.Phys. A, **29**, p.3847-3869, (1996).

[32] A.Barrat, M.Mézard, *Phase space diffusion and low temperature aging*, Journal de physique I, **5**, p.941-947, (1995).

[33] S. Fielding, P.Sollich, *Observable dependence of fluctuation-dissipation relations and effective temperatures*, Phys. Rev. Lett., **88**, p.50603, (2002).

[34] P.Sollich, S. Fielding, P.Mayer *Fluctuation-dissipation relations and effective temperatures in simple non mean-field systems*, J.Phys : Cond. Matt., **14**, p.1683-96, (2002).

[35] F.Ritort, *Universal dependence of the fluctuation-dissipation ratio on the transition rates in trap models*, Cond-mat/0303445.

[36] A.Crisanti, F.Ritort *Intermittency of glassy relaxation and emergence of a non-equilibrium spontaneous measure in aging regime*, cond-mat/0307554.

[37] W.Götze, *Aspects of structural glass transition, Liquids, freezing and glass transition*, J.P.Hansen, D.Levesque, and J.Zinn-Justin, North Holland, (1991).

[38] J.P.Bouchaud, L.F.Cugliandolo, J.Kurchan, M.Mézard *Mode-coupling approximations, glass theory and disordered systems*, Physica A, **226**, p.243-273, (1996).

[39] H.Yoshino, *Off equilibrium dynamics of 1+1 dimensional directed polymer in random media*, J.Phys. A, **29**, p.1421, (1996).

[40] A. Pérez-Madrid, D.Reguera, J.M. Rubi *Origin of the violation of the fluctuation-dissipation theorem in systems with activated dynamics*, Cond-mat/0210089.

[41] L. Bellon, *Vieillissement des systèmes vitreux et rapport fluctution-dissipation* Phd thesis ENS de Lyon,(2001).

[42] A. Barrat, *Quelques aspects de la dynamique hors équilibre des verres de spin* Phd thesis université Paris VI, (1996).

[43] T. S. Grigera, N. Israeloff, *Observation of Fluctuation-Dissipation-Theorem Violations in a Structural Glass*, Phys. Rev. Lett., **83**, p.5038 (1999).

[44] L. Bellon, S. Ciliberto, C. Laroche, *Violation of fluctuation dissipation relation during the formation of a colloidal glass*,Europhys. Lett.,**46** (5), 637 (1999).

[45] L.Bellon, S.Ciliberto, *Experimental study of fluctuation-dissipation relation during the aging process*, Physica D, **168**, p.325, (2002).

[46] D. Hérisson, M. Ocio, *Fluctuation-dissipation ratio of a spin glass in the aging regime*, Phys. Rev. Lett., **88**, 257202 (2002). (voir aussi *cond-mat/0112378*).

[47] D. Hérisson, *Mesures de relations de fluctuation-dissipation dans un verre de spin*, Ph.D. thesis, Université de Paris XI, (2002).

[48] E. Marinari, G. Parisi, F. Ricci-Tersenghi, J. J. Ruiz-Lorenzo, *Violation of the Fluctuation Dissipation Theorem in Finite Dimensional Spin Glasses*, J. Phys. A : Math. Gen.,**31**, p.2611 (1998)

[49] E. Vidal Russel, N. E. Israeloff, *Direct observation of molecular cooperativity near the glass transition*, Nature, **408**,695 (2000).

[50] W.K.Kegel, A.van Blaaderen *Direct observation of dynamical heterogeneities in colloïdal hard-sphere suspensions*, Science, **287**, p.290, (2000).

[51] L. Cipelletti, H. Bissig, V. Trappe, P. Ballestat, S. Mazoyer, *Direct observation of dynamical heterogeneities in colloïdal hard-sphere suspensions*, J. Phys : Condens. Matter, **15**, p.S257, (2003).

[52] H. Bissig, V. Trappe, S. Romer, Luca Cipelletti, *Intermittency and non-Gaussian fluctuations in the dynamics of aging colloidal gels*, submitted Phys.Rev.Lett.

[53] E.R.Weeks, D.A.Weitz *Properties of cage rearrangements observed near the colloidal glass transition*, Phys.Rev.Lett., **89**, p.95704, (2002).

[54] E.R.Weeks, R.E.Courtland *Direct visualisation of aging in colloidal glass*, J. Phys. Cond. Mat., **15**, p.S359-S365, (2003).

[55] E.R.Weeks, D.A. Weitz, *Subdiffusion and the cage effect studied near the colloïdal glass transition*, Chemical Physics, **284**, p.361, (2002).

[56] A. Montanari, F. Ricci-Tersenghi *A microscopic description of the aging dynamics : fluctuation-dissipation relations, effective temperature and heterogeneities*, cond-mat/0207416

[57] H.E. Castillo, C. Chamon, L. Cugliandolo, M. P. Kennett *Heterogenous aging in spin glasses*, cond-mat/0112272

[58] L.Berthier, *Yield stress, heterogeneities and activated processes in soft glassy materials.*, J. Phys. Cond. Mat., **15**, p.S933-S943, (2003).

[59] T.M. Madkour, *Polycarbonate*, Polymer data handbook, **Oxford University press**, p.363, (2003).

[60] C.G. Robertson, G. L. Wilkes,*Long term volume relaxation of bisphenol A polycarbonate and atactic polystyrene*, Macromolecules **33**, 3954 (2000).

[61] U.Schneider, R.Brand, P.Lunkenheimer, A.Loidl, *The Excess Wing in the Dielectric Loss of Glass-Formers : A Johari-Goldstein beta-Relaxation ?*, Phys.Rev.Lett., **84**, p.5560, (2000).

[62] L. Saviot, E. Duval, J.F. Jal, A.J. Dianoux,*Very fast relaxation in polycarbonate glass* Eur. Phys. J. B., **17** (4), 661, (2000).

[63] R. Quinson, *Caractérisation et modélisation de la déformation non élastique des polymères amorphes à l'état solide,Ph.D. thesis, (INSA), (1998).*

[64] L. Berthier, J. P. Bouchaud,*Geometrical Aspects of Aging and Rejuvenation in the Ising Spin Glass : A Numerical Study*, Physical Review B cond-mat/0202069v1

[65] L. Cipelletti, S. Manley, R. C. Ball, D. A. Weitz,*Universal aging features in the restructuring of fractal colloidal gels*, Phys. Rev. Lett., **84**, 2275 (2000).

[66] J.P. Bouchaud, D. S. Dean, *Aging on Parisi's tree*, J. Phys. I France, **5**, 265 (1995).

[67] A.J. Kovacs, *La contraction isotherme du volume des polymères amorphes*, Journal of polymer science, **30**, p.131-147, (1958).

[68] E.M.Bertin, J.P.Bouchaud, J.M.Drouffe, C.Godrèche *The Kovacs effect in model glasses*, Cond-mat/030689.

[69] S.Mossa, F.Sciortino, *Kovacs effects in aging molecular liquid*, Cond-mat/0305526.

[70] Laponite RD is a registered trademark of Laporte Absorbents, P.O Box 2, Cheshire, UK.

[71] R.J.F.Leote de Carvalho, E.Trizac, J.-P.Hansen, *Nonlinear Poisson-Boltzmann theory of a Wigner-Seitz model for swollen clays*, Phys. Rev., **E61**, p.1634 (2000).

[72] D.W.Thompson, J.T.Butterworth, *The nature of Laponite and its aqueous dispersions*, J. Colloid and Interface Science, **151**, p.236, 243 (1992).

[73] A.Mourchid, A.Delville, P.Levitz, *Sol-Gel transition of colloïdal suspensions of anisotropic particles of Laponite*, Faraday discussion, **101**, p.275-285, (1995).

[74] A.Mourchid, P.Levitz, *Long-term gelation of laponite aqueous dispersions*, Phys. Rev. E, **57**, p.4887-4890, (1998).

[75] A.Mourchid, A.Delville, J.Lambard, E.Lécolier, P.Levitz, *Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles : equilibrium properties, structure, and rheology of laponite suspensions*, Langmuir, **11**, p.1942-1950, (1995).

[76] M.Morvan, D.Espinat, J.Lambard, Th.Zemb, *Ultrasmall-and small-angle X-ray scattering of smectite clay suspension*, Colloids and surfaces A : Physicochem.Eng.Aspects, **82**, p.193-203, (1994).

[77] R. Hunter, *The foundation of colloid science*, (Oxford Science Publications, 1989)

[78] J.Koryta, L. Dvorak and L. Kavan, *Principles of Electrochemistry* - 2nd Ed. (Wiley, 1993).

[79] M.Kroon, G. H. Wegdam, R. Sprik, *Dynamic light scattering studies on the sol-gel transition of a suspension of anisotropic colloidal particles*, Phys. Rev. E, **54** , p.1, (1996).

[80] D.Bonn, H.Kellay, H.Tanaka, G.Wegdam, J.Meunier, *Laponite : What is the difference between a Gel and a Glass ?*, Langmuir, **15**, p.7534-36, (1999).

[81] D.Bonn, B.Abou, H.Tanaka, S.Tanase, J.Meunier, *Laponite : aging and shear rejuvenation of a colloidal glass*, Phys. Rev. Lett., **89**, p.15701-4, (2002).

[82] B.Abou, D.Bonn, J.Meunier, *Aging dynamics in a colloïdal glass of Laponite*, , , p.-, ().

[83] T.Nicolaï, S.Cocard, *Light Scattering of the dispersion of Laponite*, Langmuir, **16**, p.8189-93, (2000).

[84] A.Knaebel, M.Bellour, J.P. Munch, V. Viasnoff, F.Lequeux, J.L.Harden. *Aging behaviour of Laponite clay particule suspensions*, Europhys. Lett., **52**, p.73-79, (2000).

[85] V. Viasnoff, S.Jurine, F.Lequeux. *How colloïdal suspensions that age are rejuvenated by strin application ?*, cond-mat/02100636, (2002).

[86] A.Faivre. *Etude des phénomènes de relaxation associés à la transition vitreuse*, PhD thesis, (1997).

[87] L. Bellon. *Vieillissement des systèmes vitreux et rapport fluctuation-dissipation* PhD thesis, 2001.

[88] N.G.McCrum, B.E.Read, G ;Williams *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, Dover, p.238-299, (1967).

[89] K.Fukac, S.Uno, Y Miyamoto, A.Hoshino, H.Miyaji, *Dynamics of α and β processes in thin polymer films : poly(vinyl acetate) and poly(methyl methacrylate)* , Phys. Rev. E, **64**, p.051807, (2001).

[90] H. Nyquist, *Thermal agitation of electric charge in conductors*, Phys. Rev., **32**, p.110-113, (1928).

[91] J.B. Johnson, *Thermal agitation of electricity in conductors*, Phys. Rev., **32**, p.97-109, (1928).

[92] L.Landau, E.Lifchitz, *Théorie de l'élasticité*, Phys. Rev., **7**, p.120, (1967).

[93] G.Nomarski, *Microinterféromètre différentiel à ondes polarisées*, Journal de physique, **16**, p.9S-13S, (1954).

[94] L.Bellon, S.Ciliberto, H.Boubaker, L.Guyon *Differential interferometry with a complex contrast*, Optics Communications, **207**, p.49-56, (2002).

[95] L.Bellon, L.Buisson, S.Ciliberto, F.Vittoz *Zero applied stress rheometer*, Review of Scientific Instrument, **73**, (2002).

[96] G.Losurdo, G.Calamai, E.Cuoco, L.Fabbroni, G.Guidi, M.Mazzoni, R.Stanga, F.Vetrano, L.Holloway, D.Passuello, G.Ballardin, S.Braccini, C.Bradaschia, R.Cavalieri, R.Cecchi, G.Cella, V.Dattilo, A.Di Virgilio, F.Fidecaro, F.Frasconi, A.Gennai, A.Giazotto, I.Ferrante, P.La Penna, F.Lelli, T.Lomtadze, A.Marin, S.Mancini, F.Paoletti, A.Pasqualetti, R.Passaquieti, R.Poggiani, R.Taddei, A.Vicere', Z.Zhang

Inertial control of the mirror suspensions of the VIRGO interferometer for gravitational wave detection, Rev.Sci.Instrum, **72** , p.3653-3661, (2001).

Résumé

Une étude expérimentale du vieillissement des matériaux vitreux, basée sur l'analogie entre verres de spin et verres structuraux, a été réalisée en introduisant une température effective T_{eff} pour ces systèmes faiblement hors équilibre. Cette nouvelle observable se mesure via le rapport fluctuation dissipation.

La mesure de T_{eff} sur les propriétés diélectriques d'un verre polymérique (polycarbonate) après une trempe sous la température de transition vitreuse montre que le théorème fluctuation dissipation est fortement violé. L'amplitude et la persistance dans le temps de cette violation sont des fonctions décroissantes de la fréquence. Autour de 1 Hz, elle persiste plusieurs heures. L'origine de la violation semble être due à une dynamique fortement intermittente caractérisée par de grandes fluctuations. Cette intermittence semble dépendre de la vitesse de trempe et de la température d'arrêt. Une interprétation théorique basée sur le modèle en piège permet de rendre compte de cette dynamique.

Un comportement intermittent très similaire a été observé pour un verre colloïdal (Laponite) pendant la transition de l'état liquide à l'état solide alors qu'aucune violation ou intermittence n'ont été observées après une trempe lente réalisée sur un autre verre polymérique, le poly(méthyl méthacrylate) (PMMA).

Nous présentons également une mesure mécanique préliminaire de la relation fluctuation dissipation sur une tige de polycarbonate à l'aide d'un interféromètre de Nomarski à deux bras.

Mots-clefs : Verre, vieillissement, polymère, intermittence, mesure de bruit, système hors équilibre, relation fluctuation dissipation, température effective, polycarbonate, PMMA, Laponite.

Abstract

An experimental study of aging in glassy material, based on the analogy between spin glasses and structural glasses, has been realized introducing an effective temperature T_{eff} of this weakly out of equilibrium systems. This new observable is measured with the fluctuation dissipation ratio.

The measurement of T_{eff} on the dielectric properties of a polymeric glass (polycarbonate) after a quench below the glass temperature transition shows that the fluctuation dissipation theorem is strongly violated. The amplitude and the persistence time of this violation are decreasing functions of frequency. At frequency larger than 1 Hz it persists for about 3 hours. The origin of this violation is a highly intermittent dynamics characterized by large fluctuations. This intermittency seems to depend on the cooling rate and the stop temperature. This dynamics seems to be in good agreement with a theoretical interpretation based on the trap model.

Similar intermittent behaviour has been measured for a colloidal glass (Laponite) during the sol-gel transition whereas no violation and no intermittency have been observed after a slow cooling rate quench realized on another polymeric glass, poly(methyl) methacrylate (PMMA).

We present also a preliminary mechanical measurement of the fluctuation dissipation relation on a polycarbonate rod via an original two arms Nomarski interferometer.

Key-words : Glass, aging, polymer, intermittency, noise measurement, out of equilibrium systems, fluctuation dissipation relation, effective temperature, polycarbonate, PMMA, Laponite.